



Photoassociation d'atomes de césium froids. Formation et caractérisation d'un nuage froid de molécules diatomiques de césium.

Cyril Drag

► To cite this version:

Cyril Drag. Photoassociation d'atomes de césium froids. Formation et caractérisation d'un nuage froid de molécules diatomiques de césium.. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paris Sud - Paris XI, 2000. Français. $\langle$ NNT: $\rangle$. $\langle$ tel-00600313 $\rangle$

HAL Id: tel-00600313

<https://theses.hal.science/tel-00600313v1>

Submitted on 14 Jun 2011

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.



HAL Authorization

Orsay

N° d'ordre :

UNIVERSITE PARIS XI
CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée pour obtenir

le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

par

Cyril DRAG

Titre :

Photoassociation d'atomes de césium froids.
Formation et caractérisation d'un nuage
froid de molécules diatomiques de césium.

Soutenue le 20 Juillet 2000 devant la Commission d'examen :

M. Christian BORDAS, *Rapporteur*

M. Christian CHARDONNET, *Rapporteur*

Mme Anne CRUBELLIER

M. Jean-Pierre GAUYACQ, *Président du jury*

M. Pierre PILLET, *Directeur de thèse*

M. Christophe SALOMON

Remerciements

Le travail qui fait l'objet de ce mémoire a été mené au Laboratoire Aimé Cotton. Je remercie son directeur, Christian Colliex, de m'y avoir accueilli.

Je tiens à remercier chaleureusement mon directeur de thèse, Pierre Pillet. Il a su diriger avec beaucoup de compétence, de patience et de disponibilité les travaux de cette thèse tant sous l'aspect expérimental que sous l'aspect théorique. J'ai beaucoup apprécié la richesse de ses idées scientifiques mais également sa gentillesse et sa sympathie.

J'ai pris un grand plaisir à travailler avec Andrea Fioretti, Daniel Comparat et Bruno Laburthe-Tolra, avec lesquels j'ai partagé l'engouement des expériences. Nos nombreuses conversations scientifiques et personnelles étaient toujours agréables et enrichissantes et j'ai beaucoup appris à leur côté. Je leur souhaite à tous trois bonne chance pour l'avenir.

La participation de Anne Crubellier à ce travail a été décisive pour son achèvement. Je la remercie pour ses nombreuses explications et la richesse de ces interprétations physiques. Je suis aussi très reconnaissant pour l'investissement personnel dont elle a fait part pour la rédaction du manuscrit et pour avoir accepté de faire partie de mon jury.

Que Christian Bordas et Christian Chardonnet trouvent ici toute ma reconnaissance pour avoir accepté le rôle de rapporteur. J'exprime aussi toute ma gratitude à Jean-Pierre Gauyacq et Christophe Salomon pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant de faire partie de mon jury.

Je remercie les collègues du groupe « atomes et molécules froids » : Claude Amiot, Sallah Boussen, Claude Dion, Olivier Dulieu, Samuel Guibal, Slava Kokoouline, Dan Marescaux, Françoise Masnou-Seeuws, Jacques Pinard, Laurence Pruvost, Benoît T'Jampens et Mihaela Vatasescu. Leur aide, aussi bien pour la compréhension théorique que pour les réalisations expérimentales m'a été précieuse et j'ai une pensée particulière pour ceux qui ont relu avec attention le manuscrit. Je souhaite beaucoup de réussite aux nouveaux arrivants, Nathalie Hoang, Philippe Pelligrini et Nicolas Vanhaecke.

Une multitude de personnes du laboratoire Aimé Cotton ont contribué au travail de cette thèse, que ce soit en mécanique, électronique, informatique, optique ou physique. A cet endroit, je leur exprime ma gratitude pour la qualité de leur travail.

Mes activités de recherche ont été ponctuées par des heures d'enseignement. Ce travail a été d'autant plus agréable que mes collègues, René-Jean Champeau, Jérôme Leygnier, Jean-Luc Raimbeau et Alain Sarfati, m'ont fait partager avec beaucoup d'enthousiasme et de sympathie leur approche pédagogique et leur expérience.

La rédaction étant un moment difficile pour le thésard, je remercie Loïc Ménager et Ivan Lorgeré pour avoir rendu les derniers mois de travail moins laborieux grâce à leur sourire et leur humour. Nos escapades hebdomadaires musicales étaient aussi des moments privilégiés.

Enfin, je pense à ma famille et à mes amis, et particulièrement à ma tendre Diane, pour son soutien et son dévouement tout au long de ces trois années de travail.

A mon père,

Chapitre 1

Des atomes froids aux molécules froides

Les atomes froids

La possibilité de manipulation, de piégeage et de refroidissement par laser d'atomes neutres a permis ces dernières années d'ouvrir de nouveaux champs de recherche. Il est maintenant courant, dans de nombreux laboratoires à travers le monde, de disposer d'échantillons d'atomes refroidis à une température de quelques μK , piégés avec des densités de l'ordre de 10^{11} atomes/ cm^3 . Ces techniques sont le fruit d'une recherche expérimentale et théorique intense durant ces vingt dernières années.

Le concept de pression de radiation a été introduit par Kepler en 1619 dans son traité intitulé *De Cometis*. Il a attribué l'orientation de la queue des comètes à la pression de radiation exercée par le rayonnement solaire. La première expérience montrant l'effet mécanique de la lumière sur les particules élémentaires est la déflexion d'un jet d'atomes de sodium par la radiation à haute intensité provenant d'une lampe au sodium, expérience effectuée par Frisch en 1933 [76]. L'apparition des lasers accordables, de largeur spectrale étroite, permet véritablement d'exploiter ce phénomène. En 1975, Hänsch et Schawlow [87] ainsi que Wineland et Dehmelt [197] proposèrent leur utilisation pour le refroidissement. Quelques années plus tard, l'utilisation du laser pour le piégeage d'atomes fût proposée par Ashkin [10]. Il fallut attendre encore environ dix ans pour voir apparaître d'importants résultats expérimentaux sur les atomes neutres : le premier ralentissement d'un jet thermique fût établi en 1982 [148], le premier refroidissement à 3 dimensions en 1985 [34] et le premier piège magnéto-optique (PMO) en 1987 [150]. Les premières expériences ont été effectuées sur les atomes alcalins, notamment sur le sodium mais désormais, près d'une vingtaine d'éléments, certains avec plusieurs isotopes, sont utilisés dans les expériences de refroidissement et de piégeage. L'importance des travaux concernant les atomes froids fut internationalement reconnue lors de l'attribution du prix Nobel de Physique à S. Chu, C. Cohen-Tannoudji et W.C. Phillips en 1997 pour "leurs travaux sur le refroidissement et le piégeage des atomes par lumière laser"¹.

¹cf. *Rev. of Mod. Phys.* 70, 685-741 (1998)

De nombreux développements, aussi bien théoriques qu'expérimentaux, ont été réalisés dans le domaine dit des "atomes froids". Des échantillons d'atomes piégés et refroidis ont ouvert la voie à de nombreux domaines de recherche. Parmi les études sur les atomes froids et leurs applications, on peut citer la possibilité de refroidissement par la lumière des atomes en dessous de la limite d'énergie de recul du photon (soit par le piégeage cohérent d'atomes sélectionnés en vitesse [11] soit par impulsions Raman [101]), la réalisation de piégeage dans un faisceau lumineux [35] ou dans un réseau optique périodique [183], le développement de l'interférométrie atomique [145]... Les atomes froids ont aussi permis d'effectuer de grand progrès en métrologie, citons par exemple le développement spectaculaire des horloges atomiques [36].

Par ailleurs, l'étude des collisions froides s'est beaucoup développée, permettant parallèlement d'optimiser les expériences de refroidissement et de piégeage par la compréhension des processus de collision. Ceux-ci peuvent par exemple introduire un caractère limitatif sur les densités atteignables à cause des pertes d'atomes dues aux collisions inélastiques. Leur rôle est aussi prépondérant pour la thermalisation d'un échantillon atomique piégé. Leur compréhension s'avère cruciale pour l'obtention d'un condensat de Bose-Einstein et pour la compréhension de sa dynamique.

A ces basses températures, l'idée que l'on peut se faire des collisions est radicalement différente des collisions à température ambiante [98]. La longueur de de Broglie thermique², caractéristique de l'extension de la fonction d'onde radiale de deux atomes libres, devient très grande, plus large que la portée de l'interaction entre les deux atomes. De plus, la barrière centrifuge, due à l'énergie de rotation des noyaux, suffit à empêcher les atomes de s'approcher l'un de l'autre. Les ondes partielles introduites pour décrire les collisions sont donc en nombre très restreint. On peut souvent se limiter à ne considérer que des ondes partielles s (de moment cinétique orbital $l = 0$). On peut aussi changer le processus collisionnel en modifiant l'énergie mise en jeu et en contrôler plus ou moins la dynamique.

Enfin, l'utilisation des processus de collisions élastiques d'atomes proches a abouti à une application très remarquable en 1995, l'obtention d'un condensat de Bose-Einstein dans un piège magnétique à l'aide de la technique du refroidissement évaporatif, pour les atomes de rubidium à Boulder [9], de lithium au Texas [27] et de sodium au M.I.T. [54]. Plus récemment, en 1998, la condensation de l'hydrogène fut obtenue au M.I.T. [75] mais dans une procédure quelque peu différente.

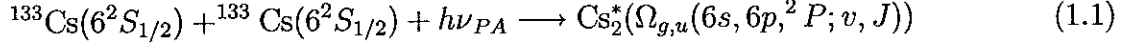
La photoassociation moléculaire d'atomes froids

La réalisation de spectroscopie moléculaire à très haute résolution [116] par photoassociation est une application intéressante des atomes froids. Elle a été rendue possible par l'utilisation d'atomes préalablement refroidis par laser. La photoassociation moléculaire d'atomes froids est une idée suggérée par H.R. Thorsheim, J. Weiner et P.S. Julienne en 1987 [173]. Il s'agit d'une collision froide assistée par laser. Lorsque deux atomes libres dans l'état fondamental absorbent de manière résonnante un photon de fréquence ν_L d'un faisceau laser durant leur collision, ils forment

$$^2\Lambda_{DB} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

une molécule électroniquement excitée dans un état de rotation-vibration bien défini.

Dans le cas du césium, la réaction est :



La fréquence du photon ν_{PA} est décalée en longueur d'onde vers le rouge par rapport aux limites asymptotiques $6S + 6P_{1/2,3/2}$ (cf. FIG. 1.1). On désigne par $\Omega_{g,u}$ un des états électroniques attractifs³ corrélés à l'une de ces limites de dissociation et par v, J les nombres quantiques de vibration et de rotation.

La photoassociation d'atomes froids a été observée pour la première fois avec des atomes de sodium [115] et de rubidium [133] en 1993, puis en 1995 pour le lithium [129], en 1996 pour le potassium [184] et en 1997 pour le césium [69]. En 1999, la réaction de photoassociation a également été observée [139] avec des atomes d'hydrogène polarisé ($f = 1, M_f = -1$). Ce processus a aussi été mis en évidence récemment pour l'hélium métastable [91] et se développe pour les alcalino-terreux, comme le calcium [202]. Enfin, des expériences préliminaires ont été réalisées avec le strontium [59].

La spectroscopie photoassociative

La réaction de photoassociation apporte des informations spectroscopiques originales, donnant des renseignements à la fois sur la structure des atomes et des molécules. Elle permet d'appréhender les processus collisionnels à température ultra-froide ($T \sim 1 \mu\text{K}$ à 1 mK). Un simple bilan énergétique permet d'apprécier l'intérêt d'utiliser une source d'atomes froids afin d'effectuer la réaction de photoassociation donnée par la relation 1.1.

Soit m_A la masse de l'atome A, m_B la masse de l'atome B, $\vec{v}_A$ et $\vec{v}_B$ leur vitesse respective, ν_L et $\vec{k}_L$ la fréquence et le vecteur d'onde du laser de photoassociation utilisé; soit $M = m_A + m_B$ la masse de la molécule formée et $\vec{v}$ sa vitesse; soit $E(nl)$ l'énergie de l'atome ayant un nombre quantique principal n et de nombre quantique orbital l et $E_{v,J}$ l'énergie de la molécule dans un état ro-vibationnel donné. D'après la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}m_A v_A^2 + \frac{1}{2}m_B v_B^2 + E(6S + 6S) + h\nu_L &= E_{v,J} + \frac{1}{2}Mv^2 \\ m_A \vec{v}_A + m_B \vec{v}_B + \hbar \vec{k}_L &= M \vec{v} \end{aligned}$$

En élevant au carré la deuxième relation et en divisant par $4m_A = 4m_B = 4m_{Cs}$, les atomes A et B étant identiques, on obtient la condition de résonance de la réaction :

$$\boxed{E_{v,J} - E(6S + 6S) - h\nu_L = E - E_{Doppler} - E_{Re}} \quad (1.2)$$

où $E = \frac{1}{4}m_{Cs} (\vec{v}_A - \vec{v}_B)^2$ est l'énergie cinétique relative de la collision. Le terme $E_{Doppler} = \frac{1}{2} (\vec{v}_A + \vec{v}_B) \cdot \hbar \vec{k}_L$ représente l'effet Doppler du 1^{er} ordre et le terme $E_{Re} = \frac{(\hbar k_L)^2}{2M}$ correspond à l'énergie de recul du centre de masse due à l'impulsion cédée à la molécule par le photon.

³On utilise la notation du cas (c) de Hund.

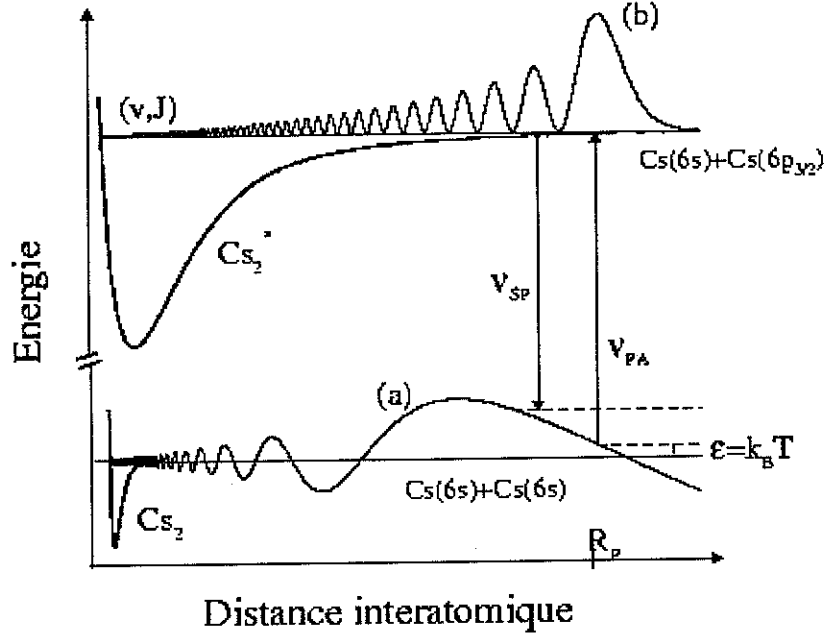


FIG. 1.1: Principe de la photoassociation moléculaire d'une paire d'atomes froids, d'énergie de collision ϵ . L'excitation a lieu au point R_P où le recouvrement des fonctions d'ondes radiales initiale et finale est important. La probabilité d'émission spontanée est elle aussi essentiellement importante à grande distance internucléaire. Après désexcitation radiative, l'énergie cinétique des atomes est augmentée. On a représenté ici le carré de la fonction d'onde radiale, $|\Psi_f|^2$, de l'état excité (fonction b) du niveau de rotation-vibration atteint par photoassociation. On représente aussi la fonction d'onde radiale, Ψ_i , de la paire initiale d'atomes en collision (fonction a). Ce schéma s'applique en particulier aux états notés spectroscopiquement 1_g et 0_u^+ corrélés à la limite de dissociation $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$.

La relation 1.2 met directement en évidence l'intérêt des atomes froids pour obtenir une collision résonnante assistée par laser. Pour une température typique (température Doppler⁴) d'un piège magnéto-optique de césium, de l'ordre de $125 \mu\text{K}$, E_{Doppler} et E_{Re} vont être négligeables :

$$E_{\text{Doppler}} \sim \langle v \rangle \hbar k_L \text{ est de l'ordre de } k_B \times 8 \mu\text{K} \sim h \times 0,2 \text{ MHz}$$

$$E_{\text{Re}} = \frac{(\hbar k_L)^2}{2M} \text{ est de l'ordre de } k_B \times 50 \text{ nK} \sim h \times 1,2 \text{ kHz}$$

Ainsi, l'équation 1.2 devient :

$$E_{v,J} - E(6S + 6S) - h\nu_L \approx E \quad (1.3)$$

⁴Cette limite en température est de l'ordre de $\frac{\hbar\Gamma}{2k_B}$ où k_B est la constante de Boltzmann et $\Gamma = 1/\tau$ où τ est la durée de vie de l'état radiativement excité.

Utilisant des atomes froids, la condition de résonance 1.3 est alors très étroite car la distribution statistique d'énergie de collision est très faible ($k_B \times 125 \mu K \sim h \times 2,6 \text{ MHz}$). Rappelons que dans le cas des collisions à température ambiante, la dispersion énergétique est d'environ 200 cm^{-1} . On peut donc effectuer une *spectroscopie à haute résolution* par photoassociation des états moléculaires excités. Lorsque l'on balaye la fréquence du laser autour de la résonance, on obtient une largeur de raie dépendant de la largeur naturelle du niveau atteint, de la largeur spectrale du laser et de l'énergie cinétique de collision, ce qui conduit à une résolution potentielle de 10 MHz . Remarquons aussi que l'énergie cinétique relative de la paire d'atomes est convertie durant la réaction en énergie interne de l'état moléculaire lié. L'énergie cinétique moyenne des molécules photoassociées est l'énergie cinétique moyenne du centre de masse des paires d'atomes en collision. Les molécules photoassociées sont donc des molécules froides. Leur durée de vie est liée à l'émission spontanée, soit de quelques dizaines de nanosecondes.

Des molécules de grande élongation

Une autre particularité de la spectroscopie photoassociative réside dans la nature des états excités qu'elle permet d'étudier. Les atomes contenus dans un piège magnéto-optique constituent un milieu très dilué, leur densité est typiquement de l'ordre de $10^{11} \text{ atomes/cm}^3$. La densité de paires d'atomes proches séparés d'une distance R variant comme R^2 , on attend que la photoassociation présente une meilleure efficacité à grande distance. En d'autres termes, les probabilités d'excitation optique de la paire initiale du continuum en collision vers un état lié sont plus favorables pour des distances élevées, allant typiquement dans nos expériences de 30 à $200 a_0$ (a_0 étant le rayon de Bohr, égal à environ $0,0529 \text{ nm}$). Les niveaux de vibration atteints par photoassociation sont a priori de grande élongation, habituellement peu observés. En effet, la spectroscopie moléculaire "traditionnelle" entre états liés, en raison du principe de Franck-Condon qui n'autorise que des transitions radiatives à distance internucléaire fixe, ne permet d'atteindre que des niveaux de vibration de faible élongation⁵.

Par contre, la spectroscopie photoassociative donne accès aux propriétés des *molécules de grandes élongations*. Elle permet d'étudier la partie asymptotique des potentiels excités à très grande distance internucléaire. Dans le cas des dimères alcalins (Li_2 , Na_2 , K_2 , Rb_2 et Cs_2), l'interaction interatomique varie à longue distance principalement en $-C_3/R^3$, il s'agit d'une *interaction de type dipôle-dipôle*. Un tel comportement asymptotique est différent du comportement de type Van der Waals en $-C_6/R^6$ de l'état fondamental et ne se retrouve pas pour les systèmes hétéro-nucléaires. Il permet l'existence de molécules excitées de grande élongation et a pour conséquence de rendre particulièrement efficace le processus de photoassociation pour les diatomes homonucléaires. On montre que l'on peut déduire certaines propriétés des atomes, comme par exemple leur durée de vie [53], des données de spectroscopie photoassociative moléculaire. Il est intéressant de noter qu'une expérience de physique atomique permet de déterminer des données de spectroscopie moléculaire qui elles-mêmes conduisent à des données très précises de physique atomique.

⁵Nous évoquerons au chapitre 5 des techniques multiphotoniques développées par exemple par le groupe de Tieman à Hanovre, permettant à partir de molécules stables du fondamental, d'exciter des états à longues distances.

De plus, étant proche de la limite de dissociation, les états moléculaires étudiés exhiberont souvent des structures hyperfines complexes, habituellement négligées et de plus rarement observées expérimentalement.

La photoassociation permet aussi d'étudier un type de molécules très particulier et extrêmement intéressant, les *molécules purement longue distance* dont l'existence a été prédite théoriquement en 1978 par W.C. Stwalley, Y.-H. Uang et G. Pichler [166]. Le potentiel électronique de ces molécules possède une forme très particulière en double puits, avec un puits externe dont le minimum se trouve à grande distance internucléaire. Dans le cas du dimère de césium, ces puits externes se situent à environ $30 a_0$ (cf. le potentiel excité en double puits de la FIG. 1.4). On montrera que l'existence de ces puits se comprend en tenant compte des interactions multipolaires et des interactions de structure fine [53][141]. Aux longues distances, de tels puits de potentiels peuvent supporter des états liés de rotation et de vibration. La liaison ne fait alors aucunement intervenir le recouvrement des électrons (liaison de valence), et seule l'interaction multipolaire suffit à expliquer la cohésion de la molécule excitée.

La structure nodale

Le processus de photoassociation permet d'avoir accès à de nombreuses informations sur les collisions froides. Les données expérimentales permettent de sonder la structure radiale et la structure angulaire de la fonction d'onde de l'état initial, associée à la description de deux atomes en collision. D'une part, les règles de sélection concernant les moments angulaires, pour des transitions radiatives entre deux atomes libres et un état moléculaire rotationnel défini, donnent très précisément accès aux *ondes partielles* intervenant dans la collision. D'autre part, les spectres de photoassociation, sont un excellent moyen de sonder l'amplitude de la fonction d'onde radiale des deux atomes en collision en fonction de la distance internucléaire. L'efficacité de la photoassociation dépend en effet du module au carré de l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde radiales initiale (deux atomes) et finale (une molécule). De la figure 1.1, on comprend intuitivement que cette intégrale est proportionnelle au carré de la fonction d'onde radiale initiale prise au point tournant classique du niveau de rotation-vibration final, $|\Psi_i(R_P)|^2$. Ce résultat est pratiquement exact pour des niveaux de grand nombre quantique de vibration v [149]. De l'intensité des raies de photoassociation obtenues en peuplant différents niveaux de rotation-vibration, on peut déduire la forme radiale de la fonction d'onde initiale (cf. FIG. 1.1 et 1.4). L'exploitation de la position des noeuds de cette fonction permet en particulier de déduire des paramètres collisionnels importants tels que la longueur de diffusion. Rappelons que cette grandeur physique est cruciale pour appréhender la faisabilité et la stabilité d'un condensat de Bose-Einstein [154]. La connaissance de la *structure nodale* de la fonction d'onde de l'état initial est une application très importante de la photoassociation.

Difficulté de l'extension aux molécules du refroidissement par laser

On a vu que la photoassociation moléculaire d'atomes froids permet de former des molécules excitées, dont la température doit être de l'ordre de la température atomique initiale. En général

ces molécules se dissocient par émission spontanée donnant deux atomes chauds.

Avant d'aller plus loin, rappelons de manière très succincte le mécanisme à la base du refroidissement d'atomes par laser : la force de pression de radiation. Cette force est le résultat d'échanges de quanta d'impulsions entre les atomes et la lumière lors de cycles "d'absorption-émission spontanée". L'émission spontanée qui suit l'absorption du photon par l'atome s'effectue de manière aléatoire dans l'espace, il s'exerce sur l'atome une force dissipative dans la direction du faisceau laser incident (cf. FIG. 1.2).

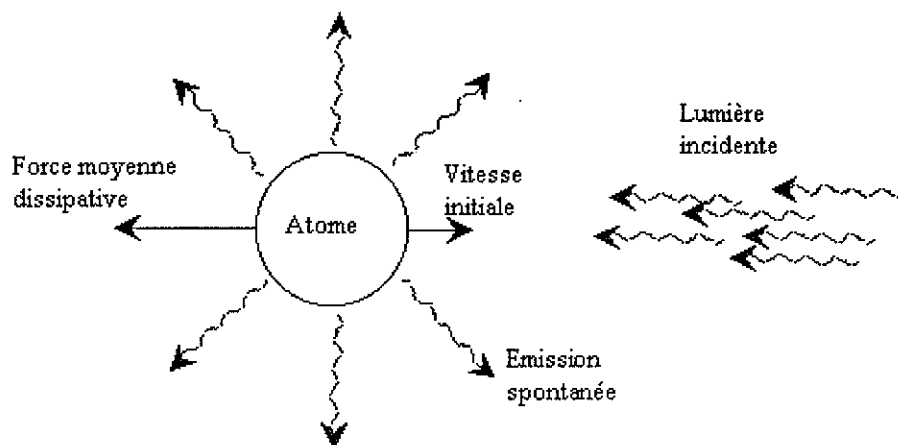


FIG. 1.2: *Force dissipative. La force dissipative est exercée par une lumière incidente résonnante sur une transition atomique.*

Pour exercer de manière efficace une telle force et l'utiliser dans les configurations de mélasse optique par exemple, il est impératif de pouvoir considérer une *transition fermée* résonnante. Les atomes présentent de telles transitions. Un ou quelques faisceaux laser dits de repompage permettent d'éliminer les éventuelles pertes d'atomes lors des processus. Le refroidissement par laser s'est avéré d'une efficacité spectaculaire, qui ne se généralise malheureusement pas aisément à d'autres systèmes plus complexes comme les molécules.

Le nombre de degrés de liberté internes d'une molécule est beaucoup plus important que celui d'un atome. L'interaction électromagnétique est plus complexe ; elle met en jeu deux coeurs et les électrons de valence. Les noyaux eux-mêmes, liés par interactions électroniques, peuvent de plus tourner et vibrer. Le mouvement relatif des constituants de la molécule se traduit par un très grand nombre de niveaux énergétiques correspondant pour chaque état électronique aux énergies de vibration et de rotation. Un système moléculaire ne comporte pas de transition fermée. Les possibilités pour le niveau excité de la transition considérée de ne pas se désexciter dans le niveau de départ sont nombreuses. Il en résulte un rapide dépeuplement du niveau initial par pompage optique (cf. FIG. 1.3). A cela s'ajoute la distribution thermique des molécules, telle que plusieurs niveaux de rotation et vibration de l'état fondamental sont peuplés. Seule une faible partie des molécules peut alors être excitée par un laser de largeur spectrale étroite vers un niveau excité défini. Même si cela n'est pas totalement exclu, il semble actuellement techniquement très difficile

d'utiliser des mécanismes similaires à ceux conduisant au refroidissement et au piégeage des atomes [14]. L'addition de lasers de repompage n'est pas ici raisonnable. D'autres méthodes doivent donc être employées pour obtenir des molécules froides ; l'une est la photoassociation.

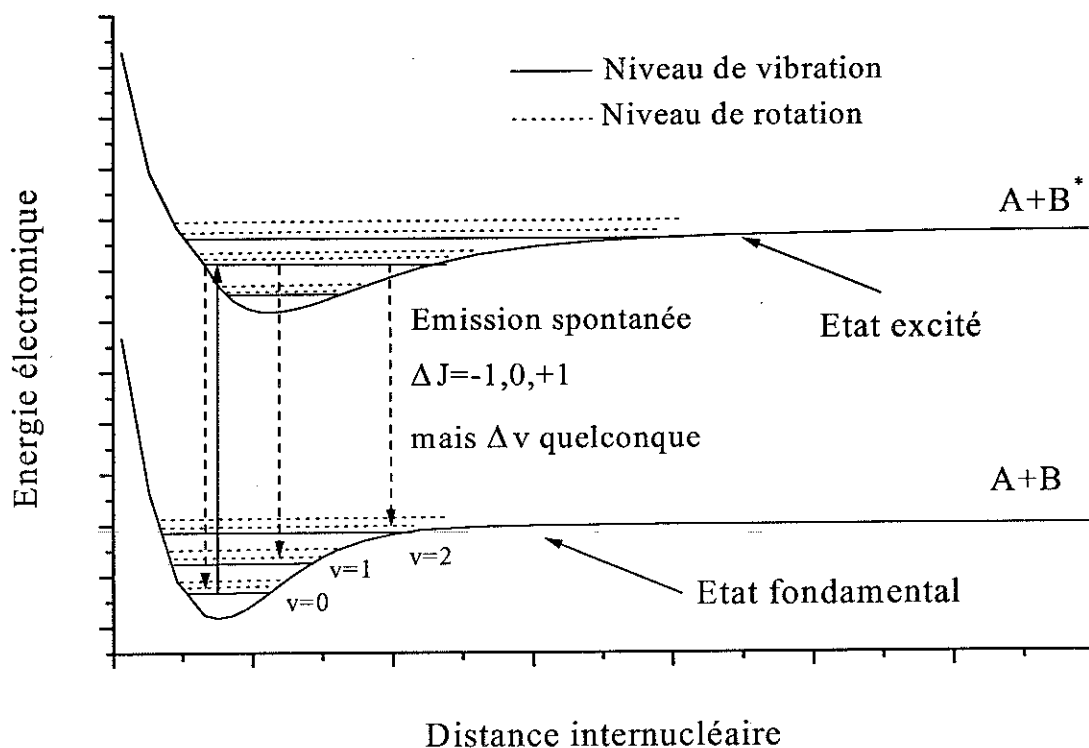


FIG. 1.3: *Pompage optique pour les molécules. Pour simplifier le problème, nous considérons que l'état moléculaire de départ n'est constitué que de molécules dans l'état $v = 0$, $J = 0$ du fondamental et que le laser piégeant ne peuple qu'un seul état excité de nombres quantiques v' , $J' = 1$. Par émission spontanée, l'état final pourra être un état de nombre quantique v'' très différent de v et de nombre quantique de rotation $J'' = J'$, $J' \pm 1$.*

Formation de molécules froides

Afin de produire des molécules froides dans leur degré de liberté de translation, on peut penser utiliser une source d'atomes préalablement refroidis et transformer ces atomes en dimères stables. Pour cela, il faut enlever de l'énergie cinétique à la paire d'atomes en collision, la réaction de photoassociation est un moyen très efficace pour réaliser ce processus. Considérons un état moléculaire de grande élongation excité par photoassociation. Différents phénomènes peuvent se produire après émission spontanée⁶ :

1. La molécule se dissocie en deux atomes libres (cf. FIG. 1.1). En général, les deux atomes acquièrent, durant leur mouvement de vibration dans le potentiel excité, une énergie cinétique

⁶Nous omettons ici les transitions moléculaires non-adiabatiques conduisant à la prédissociation et l'éventuel absorption d'un deuxième photon conduisant à l'ionisation.

suffisante pour quitter le piège magnéto-optique (ou autre) dans lequel ils se trouvent⁷.

2. La molécule se désexcite vers un état lié du fondamental. Ce *processus est rare* en raison du principe de Franck-Condon. La molécule photoassociée est créée dans des niveaux de vibration d'énergie proche de la limite de dissociation à la distance $R_P \sim 50$ à $200 a_0$ pour le césium (cf. FIG. 1.1 et 1.4). Le mouvement de vibration des noyaux, dans un tel niveau, correspond la majeure partie du temps à une grande distance internucléaire. L'émission spontanée se produit essentiellement en laissant deux atomes trop éloignés pour former une molécule dans l'état stable. Par contre, lorsque l'on considère les états à double puits de la figure 1.4, la situation est radicalement différente. La probabilité pour obtenir une désexcitation dans un état lié du fondamental est maintenant non négligeable à courte distance. Sur la figure 1.4, on voit qu'il existe un point de Condon, c'est-à-dire une distance où la probabilité de transition entre états moléculaires liés est importante, à distance internucléaire courte (ou intermédiaire) $R_C \sim 10$ à $20 a_0$. La désexcitation de la molécule photoassociée produit des molécules dans l'état fondamental stable⁸.

Dans le cas du césium, l'excitation des molécules dans les niveaux de vibration des puits externes des potentiels 0_g^- et 1_u corrélés à la limite asymptotique $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$ conduit après émission spontanée à la formation de molécules froides dans l'état fondamental. La *formation de molécules ultra-froides* a ainsi été réalisée pour la première fois au laboratoire Aimé Cotton [69]. Les molécules stables ainsi formées ont une température similaire à celle de l'échantillon atomique initial, de l'ordre de quelques dizaines de microkelvins. La mise en évidence de ces molécules est réalisée en les photoionisant à l'aide d'un laser à colorant pulsé et en détectant, par une méthode de temps de vol, les ions Cs_2^+ ainsi produits. Ces résultats ont été repris par la presse⁹ "grand public".

La formation de molécules froides par photoassociation est un processus efficace qui a été repris, depuis sa mise en évidence par notre groupe, par d'autres équipes [14]. Le piégeage de molécules de césium a été observé dans le groupe de Knize [169]. Le groupe de Stwalley a réalisé à son tour la production de molécules froides par photoassociation d'atomes de potassium ([143] et [144]). Plus récemment, des molécules froides de rubidium ont été aussi formées avec cette méthode [77]. Signalons que d'autres voies ont été explorées pour produire des molécules froides autrement que par l'utilisation de source lumineuse. Citons en particulier la technique du refroidissement "par

⁷ Ainsi, en général, après la collision résonnante, le nombre d'atomes restant dans le piège diminue. Une méthode couramment utilisée pour détecter des résonances de photoassociation est donc de mesurer le nombre d'atomes restant dans le piège.

⁸ On parle ici de molécules stables, il peut s'agir de molécules dans l'état fondamental singulet de Cs_2 ou dans l'état métastable triplet. De plus, ces molécules ne sont généralement pas dans l'état de vibration de plus basse énergie.

⁹ Science (10 avril 1998 p.200), Science News (30 mai 1998 p.342), Le Monde (14 juillet 1998 p.18), Le Nouvel Observateur (20 août 1998 p.57), Pour la Science (août 1998 p.22), Science et Avenir (septembre 1998 p.16), Photonics (novembre 1998 p.46), Science & Vie (décembre 1998 p.22), La Recherche (mars 1999 p.44) et Euréka (juillet 1999 p.25).

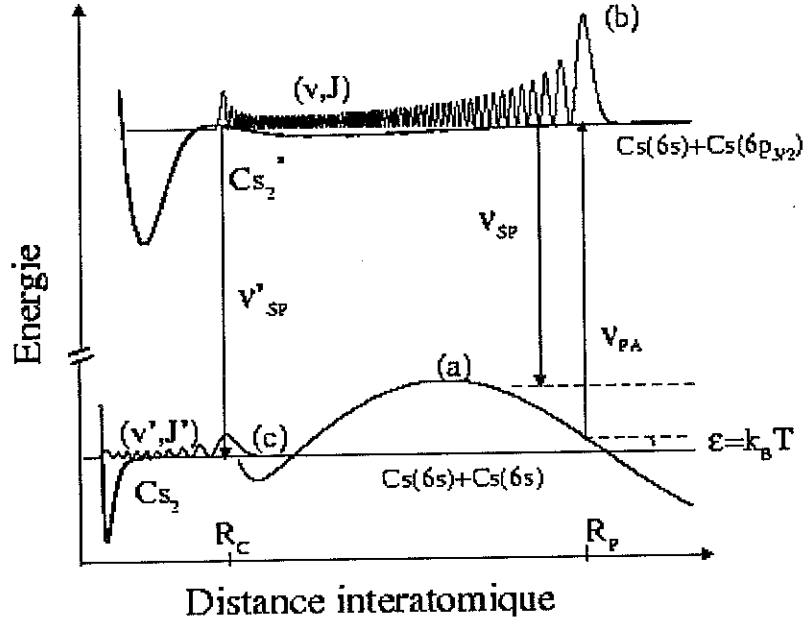


FIG. 1.4: Principe de la formation de molécules froides par photoassociation. La photoassociation a lieu au point R_P où le recouvrement des fonctions d'onde radiales est important. La probabilité d'émission spontanée vers des états liés du fondamental est importante au point R_P mais aussi au point R_C . On a représenté ici le carré des fonctions d'onde radiales des niveaux vibrationnels liés (fonction b et c) et la fonction d'onde radiale de la paire d'atomes (fonction a). Ces schémas s'appliquent aux états des potentiels en double puits, comme ceux notés spectroscopiquement 0_g^- ou 1_u corrélés à la limite $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$.

sympathie" dans un piège magnétique avec un gaz tampon d'hélium refroidi cryogéniquement [194].

Plan de la thèse

Replaçons cette thèse dans son contexte. Je suis arrivé dans l'équipe "atomes froids" de Pierre Pillet au laboratoire Aimé Cotton durant mon stage de DEA en Avril 1997. Durant ce stage, les premiers résultats expérimentaux étaient obtenus en collaboration avec Daniel Comparat et Andrea Fioretti. J'ai collaboré avec le groupe ainsi constitué durant une année. Ensuite, Bruno Laburthe-Tolra a rejoint notre expérience. Nous avons collaboré ensemble durant une nouvelle année.

Le montage expérimental que j'ai utilisé a donné lieu à plusieurs publications et à quelques travaux de thèse. Tout d'abord Anthony Bleton a réalisé au cours de sa thèse le piège magnéto-optique et a entrepris des expériences très préliminaires de photoassociation. L'étude théorique du processus de photoassociation a en particulier permis de dégager les critères de faisabilité des travaux futurs [20]. Igor Mourachko a effectué avec le piège magnéto-optique des expériences sur les atomes de Rydberg. Il a notamment mis en évidence des effets à N-corps qui se produisent dans un "gaz de Rydberg gelé" [140]. Daniel Comparat a présenté dans sa thèse [43] les premières

expériences de photoassociation permettant la formation de molécules froides. Il rapporte dans son manuscrit la spectroscopie de l'état 0_g^- corrélé à la limite asymptotique $6^2S_{1/2} + 6^2P_{3/2}$. Les effets de forces à longue portée de type dipôle-dipôle qui s'exercent entre atomes froids, lors de la photoassociation mais également entre atomes de Rydberg froids, sont aussi décrits dans sa thèse.

L'interprétation des résultats expérimentaux a été réalisée en collaboration, au laboratoire, avec C. Amiot, A. Crubellier, O. Dulieu et F. Masnou-Seeuws. Deux thèses ont été soutenues en 1999 sur ce sujet, celle de Mihaela Vatasescu [180] et celle de Viatcheslav Kokoouline [106]. Des méthodes numériques et des outils théoriques permettant d'interpréter des résultats expérimentaux sur la réaction de photoassociation et la formation de molécules froides ont été développés dans leurs travaux. Une autre thèse théorique est en cours de réalisation, celle de Benoît T'Jampens.

Mon travail de thèse est avant tout un travail expérimental. Cependant, j'ai aussi pris part à l'interprétation théorique des résultats. Le plan de cette thèse se déroule comme suit. Je rappelle au chapitre 2 les éléments de base de la physique moléculaire et de la théorie des collisions froides. J'expose ensuite au chapitre 3 les éléments théoriques pour décrire le processus de photoassociation. Je rappelle un schéma efficace, pour le césium, de formation de molécules froides par photoassociation. Je décris un modèle [149] permettant de calculer l'efficacité de la réaction de photoassociation et de production de molécules froides. Au chapitre 4, je décris le montage expérimental : le piège magnéto-optique, les techniques utilisées pour produire par photoassociation les molécules excitées et aussi les dispositifs permettant de détecter les résonances de photoassociation et la formation de molécules froides.

Dans les chapitres 5, 6 et 7, j'aborde plusieurs applications de la photoassociation et expose les résultats originaux de la thèse. Au chapitre 5, j'interprète les spectres de photoassociation effectués sous les limites de dissociation $6^2S_{1/2} + 6^2P_{3/2}$ et $6^2S_{1/2} + 6^2P_{1/2}$ en peuplant des états de rotation-vibration près des limites de dissociation. J'analyse les propriétés physiques des molécules photoassociées de grande elongation. Je montre en particulier l'existence de molécules excitées dites *molécules purement longue distance*, comme celle correspondant à l'excitation de l'état 1_u corrélé à la limite $6^2S_{1/2} + 6^2P_{3/2}$. La spectroscopie photoassociative permet d'accéder à des informations précises que j'exploite dans ce chapitre : les couplages radiaux, l'influence de la structure hyperfine, la détermination de la durée de vie de l'état atomique $6P$. Est aussi décrite, dans ce chapitre, la progression des niveaux de vibration dans le potentiel excité 0_g^- corrélé à la limite asymptotique $6^2S_{1/2} + 6^2P_{1/2}$ dont la forme asymptotique est particulière, variant en $-C_6/R^6$.

Une autre application importante de la photoassociation est abordée au chapitre 6. La spectroscopie photoassociative permet d'accéder à des informations sur la structure nodale de la fonction d'onde radiale de la paire d'atomes en collision. L'analyse des données permet de déterminer la *longueur de diffusion* correspondant à l'état *triplet* et d'appréhender la forme asymptotique du potentiel du fondamental où l'interaction dominante est de type *Van der Waals*, en $-C_6/R^6$. Pour cela, il faut réaliser la photoassociation avec des atomes polarisés $f = 4$, $M_f = +4$ du césium. Je détaille la méthode expérimentale qui permet d'obtenir et de photoassocier des *atomes polarisés*. La relation entre les ondes partielles intervenant dans les collisions et les structures rotationnelles

des états moléculaires excités est étudiée.

Au chapitre 7, j'étudie les processus de *formation de molécules froides*. Je développe des points complémentaires des travaux déjà réalisés et je présente deux nouveaux mécanismes de formation de molécules froides par photoassociation. L'analyse du nuage de molécules, sa température et la distribution des mouvements de vibration et de rotation, est exposée. Les paramètres expérimentaux qui caractérisent la réaction de photoassociation sont étudiés. Le but est de comprendre dans les processus physiques le rôle de la température, l'influence de l'intensité et de la fréquence du laser de photoassociation. La mesure des *taux de photoassociation et de formation de molécules froides*, effectuée suivant plusieurs procédures, est comparée aux taux théoriques. Les extensions possibles de ces mécanismes, notamment pour les systèmes hétéronucléaires, sont discutées.

Nous concluons au chapitre 8. Les perspectives de notre montage expérimental et, d'une manière plus générale, les directions futures de recherche autour du thème des molécules froides sont envisagées.

Finalement, en annexe A, je décris des expériences préliminaires réalisées afin d'étudier la faisabilité d'un *piège dipolaire* à molécules froides, constitué par un faisceau laser continu YAG : Nd^{3+} . La théorie des pièges dipolaires est rappelée. Je montre qu'il est difficilement envisageable de piéger les molécules froides de césium que nous formons avec cette fréquence laser. J'explique quels sont les mécanismes qui empêchent ce piégeage. Je montre cependant qu'il est possible de réaliser expérimentalement la photoassociation moléculaire et la production de dimères stables dans ce type de piège.

Chapitre 2

Eléments de physique moléculaire et de collisions froides : cas de l'atome de césium et de son dimère

2.1 Introduction

Au cours de ce chapitre, nous introduisons les outils théoriques permettant d'interpréter les expériences réalisées. Après avoir présenté succinctement l'atome de césium, nous effectuons de brefs rappels de physique moléculaire. Ces éléments nous sont utiles à la fois pour décrire les états excités que nous photoassocions et les molécules froides stables que nous produisons. Cette description nous permet aussi de comprendre les mécanismes d'ionisation intervenant pour la détection. Nous décrivons dans cette partie le rôle important que jouent les interactions hyperfines en particulier en ce qui concerne la partie asymptotique des potentiels. Nous rappelons aussi les bases du formalisme théorique pour décrire les collisions froides. Les caractéristiques des collisions à basse température sont dégagées.

Le but des ces rappels, issus pour la plupart des livres de mécanique quantique comme ceux de C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë [38] et de Landau et Lifchitz [110], est en premier lieu de fixer les notations. Ils permettent surtout de comprendre comment sont construites les courbes de potentiels moléculaires que nous utilisons et que nous présentons dans ce chapitre :

- la figure 2.3 schématise, en fonction de la distance internucléaire, quels sont les termes dominants de l'interaction entre les deux atomes et les bases de fonctions d'onde adaptées à la description des ces interactions ;
- les figures 2.5 et 2.6 représentent les courbes de potentiels moléculaires des états corrélés aux limites $6S + 6P$. Sur la figure 2.7 sont représentés les potentiels corrélés à la limite $6S + 6S$;

- le croisement évité, important dans le cas du césium, entre l'état $|^3\Pi_{0,u}^{\sigma=+1}\rangle$ et l'état $|^1\Sigma_{0,u}^+\rangle$ est représenté sur la figure 2.8 ;
- les potentiels avec interaction hyperfine sont représentés sur les figures 2.9 et 2.10 ;
- enfin, le potentiel effectif à longue distance du fondamental, incluant l'attraction de Van der Waals et les énergies centrifuges, est représenté sur la figure 2.11.

Comme nous serons amenés assez souvent à traiter du couplage radiatif entre état atomique ou moléculaire, nous indiquons dans le tableau 2.1 les définitions des quantités physiques¹ utilisées dans ce manuscrit.

Quantité	Symbole	Définition	Unités (S.I.)	Raie D2 du ^{133}Cs
Champ électrique	E		V.m^{-1}	-
Elément matriciel du dipôle électrique	d_{bh}	$e \langle b \vec{r} h \rangle$	C.m	$3,7955 \times 10^{-29}$
Pulsation de Rabi	Ω	$-\frac{Ed_{bh}}{\hbar}$	rad.s^{-1}	-
Longueur d'onde	λ		m	$852,12 \times 10^{-9}$
Vecteur d'onde	k	$\frac{2\pi}{\lambda}$	m^{-1}	$7,374 \times 10^{-6}$
Fréquence angulaire	ω	$2\pi\nu$	rad.s^{-1}	-
Largeur naturelle	Γ	$\frac{1}{\tau}$	rad.s^{-1}	$(2\pi) \times 5,2184 \times 10^6$
Durée de vie radiative	τ		s	$30,499 \times 10^{-9}$
Dispersion en énergie	$\Delta\nu$	$\frac{\Gamma}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\tau}$	Hz	$5,2184 \times 10^6$
Décalage en fréquence angulaire	δ	$\omega_1 - \omega_2$	rad.s^{-1}	-
Paramètre de saturation	s	$\frac{\Omega^2/2}{\delta^2 + \Gamma^2/4}$	sans dimension	-
Intensité de saturation	I_s	$\frac{4\pi^2\hbar c\Gamma}{6\lambda^3}$	W.m^{-2}	-
Intensité	I	$\frac{1}{2}\varepsilon_0 c E^2 = 2\frac{\Omega^2}{\Gamma^2} I_s$	W.m^{-2}	-

TAB. 2.1: Définition des quantités physiques relatives à l'interaction matière-rayonnement. Nous indiquerons ces quantités de manière ad hoc tout au long du manuscrit. Par exemple, l'indice L se référera à un laser, PA au laser de photoassociation, 0 à la transition atomique, etc. Nous indiquons certaines valeurs de ces grandeurs concernant la raie D2 du césium (transition $6S_{1/2} \rightarrow 6P_{3/2}$). Ces valeurs, arrondies, sont issues de la référence [164].

¹Les fréquences propres des atomes ou du champ sont systématiquement repérées par les pulsations ω correspondantes. Etant donné l'usage peu courant de ce dernier terme, nous utilisons parfois le mot fréquence pour les désigner.

2.2 L'atome de césium

L'atome de césium est un alcalin lourd ($m = 2, 207.10^{-25} kg$) qui possède un seul isotope stable, le césium 133. La structure électronique de cet élément est, comme pour tous les alcalins, assez simple. On considère l'interaction entre un coeur constitué du noyau et des électrons internes avec un électron périphérique dit électron de valence. Cet atome contient 55 électrons et sa structure est celle du Xénon (gaz rare) à laquelle on ajoute l'électron de valence dans l'orbitale 6s. Cet élément est solide à température ambiante mais sa température de fusion est de $28.4^\circ C$.

Sa structure électronique est perturbée par des interactions fines et hyperfines importantes (voir le chapitre XII de [38] abordant le problème de la structure fine et hyperfine de l'hydrogène). Nous indiquons dans le tableau 2.2 la définition des moments angulaires qui sont utilisés et les opérateurs qui leur sont associés. Puis pour chacun de ces opérateurs, on donne la valeur propre de sa norme et la valeur propre de sa projection sur un axe fixe. Le spin de l'électron de valence

Moment angulaire	Opérateur Vectoriel $\vec{O}$	Val. propre de $\vec{O}^2$	Val. propre sur l'axe fixe OZ
Spin nucléaire d'un noyau A	$\vec{I}_A$	$\frac{7}{2}(\frac{7}{2} + 1)$	M_{I_A}
Spin d'un électron i	$\vec{s}_i$	$\frac{3}{4}$	$\pm \frac{1}{2}$
Electronique orbital de l'électron i	$\vec{l}_i$	$l_i(l_i + 1)$	M_{l_i}
Total électronique de l'électron i	$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$	$j_i(j_i + 1)$	M_{j_i}
Spin électronique total	$\vec{S}_A$	$S_A(S_A + 1) = \frac{3}{4}$	$M_{S_A} = \pm \frac{1}{2}$
Total électronique orbital	$\vec{L}_A$	$L_A(L_A + 1)$	M_{L_A}
Total sans spin nucléaire	$\vec{J}_A = \vec{L}_A + \vec{S}_A$	$J_A(J_A + 1)$	M_{J_A}
Total	$\vec{F}_A = \vec{L}_A + \vec{S}_A + \vec{I}_A$	$f_A(f_A + 1)$	M_{f_A}

TAB. 2.2: Table des moments angulaires atomiques. Les valeurs propres sont indiquées en omettant la constante $\hbar$. Ce tableau fixe les notations utilisées dans tout ce manuscrit.

produit un doublet pour chaque valeur du moment orbital angulaire L ; lorsque $L \neq 0$, l'interaction de spin-orbite conduit à une levée de dégénérescence de ces doublets. Cette interaction peut être représentée par un hamiltonien effectif, $H_{SO} = \Delta E_{sf}(L) \vec{L} \cdot \vec{S}$ et on définit le moment total $\vec{J}$ afin de résoudre l'effet de cette perturbation. Les états atomiques obtenus sont notés $n^{2S+1}L_J$, les diverses valeurs de L se désignent par des majuscules latines avec la correspondance S pour $L = 0$, P pour $L = 1$, ... Les premiers états excités, représentés sur la figure 2.1, sont les états $6^2P_{1/2}$ et $6^2P_{3/2}$ et sont reliés au niveau fondamental $6^2S_{1/2}$ par les deux transitions optiques les plus intenses du césium, il s'agit des raies D1 et D2. L'écart énergétique entre ces raies est l'intervalle

de structure fine $\Delta E_{sf}(P) = 554,04 \text{ cm}^{-1}$.

Le spin nucléaire du césium vaut $\frac{7}{2}$ et la perturbation hyperfine engendre une nouvelle levée de dégénérescence. Le niveau fondamental se sépare en deux niveaux hyperfins dont le moment angulaire total, $\vec{f} = \vec{I} + \vec{J}$ prend les valeurs $f = 3$ et $f = 4$. La fréquence de la transition micro-onde entre ces deux niveaux est fixée; cet écart énergétique est utilisé pour la définition de l'unité de temps dans le système international.

Sur la partie droite de la figure 2.1, on a indiqué la position des sous-niveaux Zeeman M_f dans un champ magnétique faible. Pour un sous-niveau M_f , l'écart énergétique est proportionnel au champ statique $\vec{B}$, orienté par exemple suivant l'axe OZ , cet écart vaut $\Delta E = M_f g_f \mu_B B_Z$ où μ_B est le magnéton de Bohr et g_f est le facteur de Landé.

Remarques :

- le calcul des probabilités d'excitation et de désexcitation radiative se fait au prorata des forces de raies. Ce calcul dépend des nombres quantiques atomiques considérés. On peut par exemple calculer la force de la transition entre deux sous-niveaux hyperfins qui est proportionnelle à $\langle FM_F | q_e \vec{r} | F' M_{F'} \rangle$ ou dans un autre exemple, simplement entre deux sous-niveaux de structure fine, proportionnelle à $\langle JM_J | q_e \vec{r} | J' M_{J'} \rangle$. Dans tous les cas de figure, il faut, pour calculer les éléments de matrice, séparer la dépendance angulaire en utilisant le théorème de Wigner-Eckart et les exprimer en fonction de l'élément de matrice réduit $d_{6p,6s} = \langle 6p | q_e z | 6s \rangle$ qui correspond au moment dipolaire électronique de la transition (cf. équation 5.11 page 137). Ces calculs sont détaillés dans la référence [164] ou dans l'annexe A de la thèse d'Igor Mourachko [140]. On gardera à l'esprit qu'ils dépendent en général de la polarisation p du photon ;
- la détermination du taux d'émission spontanée $\Gamma_{spont.}$ d'une transition est donnée par la règle d'or de Fermi (complément D_{XIII} de [38]). On le calcule en incluant les différentes forces de raies (à cause des dégénérescences éventuelles) notées S_{bh} (h pour le(s) niveau(x) du "haut" et b pour le(s) niveau(x) du "bas"). Soit g_h et g_b les dégénérescences des niveaux et ν_{hb} la fréquence de transition, le taux d'émission spontanée est :

$$\Gamma_{spont.} = A_{h \rightarrow b} = \frac{16\pi^3 \nu_{hb}^3}{3h\epsilon_0 c^3} \underbrace{\frac{1}{g_h} \sum_{g_b} \sum_{p=X,Y,Z} |\langle h | q_e \vec{r} \cdot \vec{\epsilon}_p | b \rangle|^2}_{S_{bh}} \quad (2.1)$$

La durée de vie de l'état du haut s'écrit alors

$$\tau = \sum_b \frac{1}{A_{h \rightarrow b}} \quad (2.2)$$

2.3 Eléments de physique moléculaire : application au dimère de césium

Nous nous contentons ici d'effectuer des rappels de physique moléculaire concernant les molécules diatomiques homonucléaires. Nous illustrons toujours notre propos par des applications à la

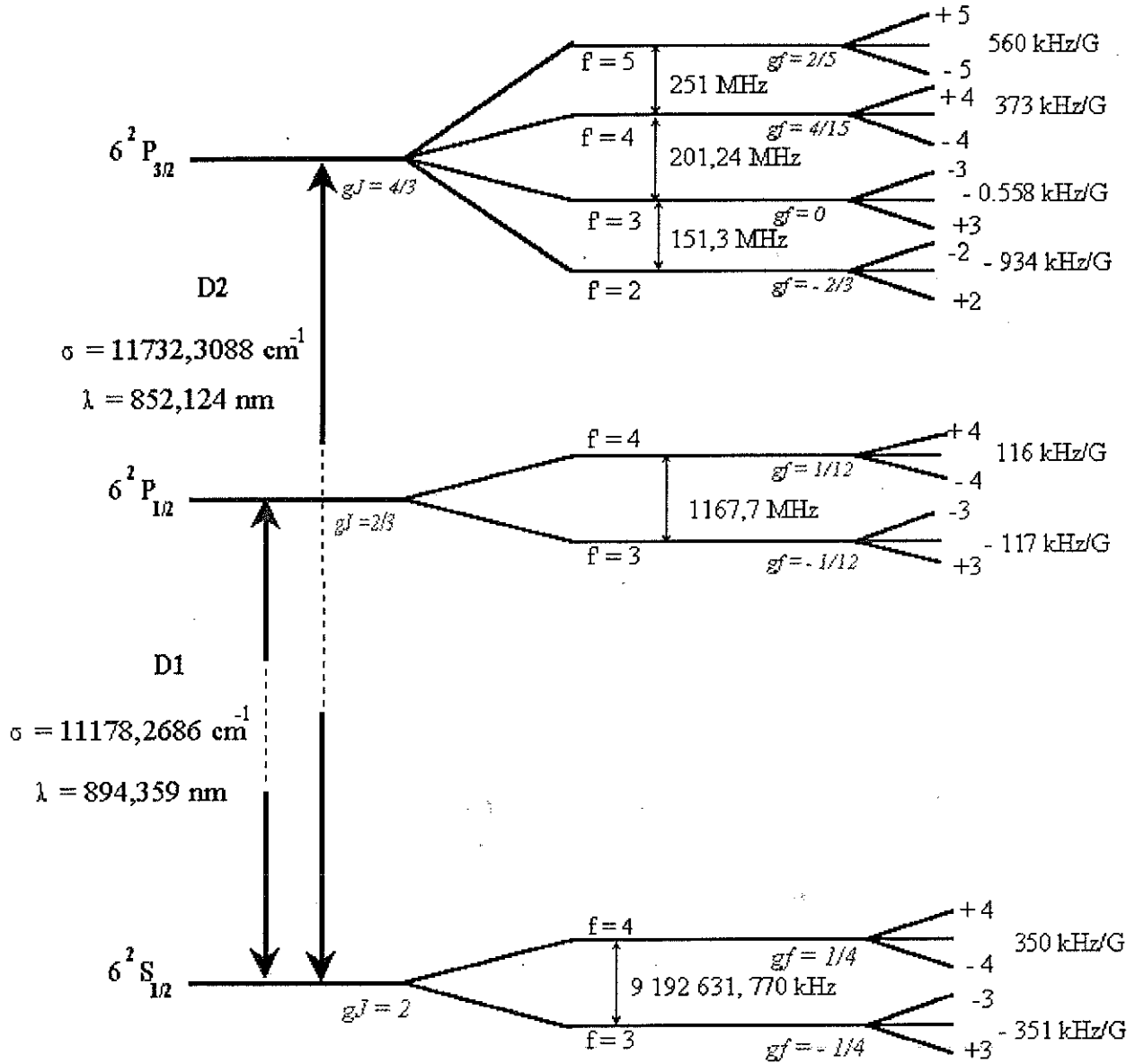


FIG. 2.1: Diagramme des premiers niveaux d'énergies du césium. Transitions des niveaux hyperfins et fréquences Zeeman des sous-niveaux hyperfins. Les longueurs d'onde des raies D1 et D2 sont données dans l'air et les nombres d'onde dans le vide. Les valeurs indiquées sont issues des références [178] et [164]. La référence [164] est un article de revue dans lequel est présenté une grande variété de résultats physiques et optiques concernant la transition D2 du césium (fréquence atomique, force de raie, pompage optique, effet Zeeman, etc.).

molécule Cs_2 . Après avoir établi le hamiltonien non relativiste du système, nous étudions les termes électroniques, c'est-à-dire les solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour les électrons. Pour ce faire, nous passons en revue les symétries moléculaires. Celles-ci jouent un rôle important dans la classification des états et dans la symétrisation des fonctions d'onde. Puis dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, nous présentons les courbes de potentiels évaluées dans la référence [163]. Ensuite, nous établissons les énergies relatives aux mouvement des noyaux, l'énergie de rotation et l'énergie de vibration avant de prendre en compte dans le hamiltonien une première correction relativiste, l'interaction spin-orbite. Du fait de cette interaction nous sommes amenés à introduire une autre base pour décrire les états, et à nous placer dans le cas (c) de Hund. Nous examinons les couplages importants qui peuvent exister et nous discutons de la validité de l'approximation de Born-Oppenheimer. Ensuite, nous introduisons les effets hyperfins ainsi que leur conséquence très importante, sur les symétries moléculaires et nous exposons les calculs effectués par Anne Crubellier au laboratoire Aimé Cotton. Nous rappelons pour conclure les règles de transitions radiatives entre états moléculaires.

Ces rappels de physique moléculaire peuvent être trouvés dans les livres de Herzberg [92] et Lefebvre-Brion [111]. En ce qui concerne les problèmes d'interactions hyperfines et de symétrisation des fonctions d'ondes totales, nous renvoyons aussi à l'article de Bo Gao [78].

2.3.1 Le hamiltonien "interne" d'une molécule diatomique homonucléaire

a. Position du problème et hamiltonien

On considère l'interaction électrostatique entre deux atomes, constitués de deux noyaux A et B, de masse m et de charge Z_A et Z_B , et comprenant chacun Z électrons indicés i de masse m_e et de charge q_e . Dans le référentiel du laboratoire, on définit un repère fixe noté $\mathcal{R}^{fixe}$, lié au centre de gravité de la molécule, d'axes $(\vec{e}_X, \vec{e}_Y, \vec{e}_Z)$ de centre G (centre de masse du système) et un repère tournant lié à la molécule noté $\mathcal{R}^{mol}$ de centre G et d'axes $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ avec $\vec{e}_z$ dirigé de B vers A (voir la FIG. 2.2). On ne s'intéresse pas à la translation de la molécule², on considère donc G fixe.

On note $\vec{R}_A(X_A, Y_A, Z_A)$, $\vec{R}_B(X_B, Y_B, Z_B)$ et $\vec{R}_i(X_i, Y_i, Z_i)$ les coordonnées des noyaux A, B et du $i^{ème}$ électron dans $\mathcal{R}^{fixe}$. La distance entre le $i^{ème}$ électron et le noyau A ou B est notée r_{Ai} ou r_{Bi} et la distance entre deux électrons i et j est notée r_{ij} . On note aussi R la distance entre les noyaux A et B ($\vec{R} = \vec{R}_A - \vec{R}_B$). L'énergie d'interaction électrostatique entre ces particules ne dépend que de leur distance relative. Le potentiel d'interaction $U(R, \vec{r}_i)$ s'écrit en posant

²Avec cette hypothèse, on néglige dans le hamiltonien le terme de polarisation de masse qui est très faible.

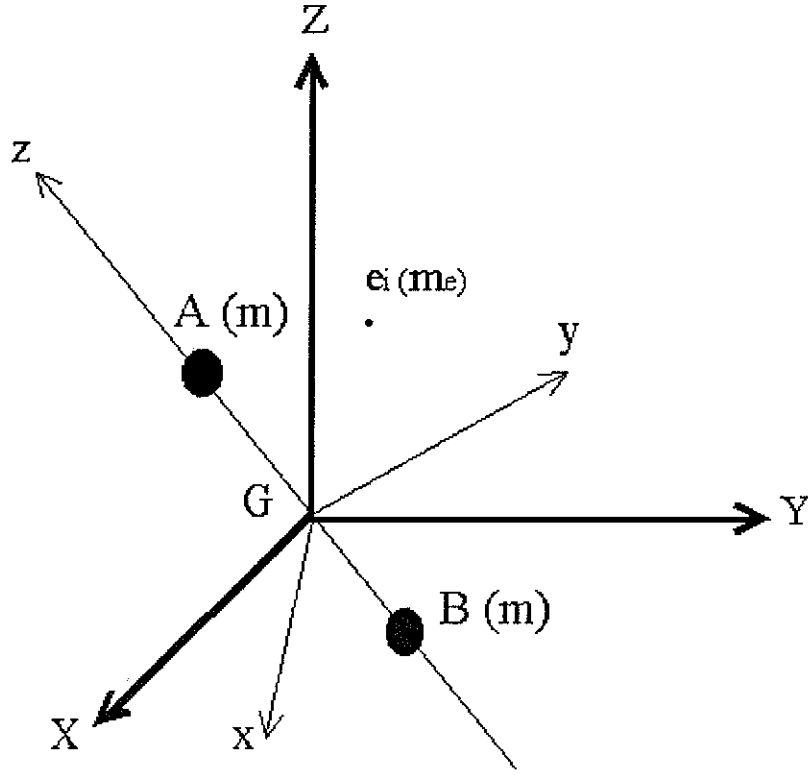


FIG. 2.2: Repérage des particules.

$$e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} :$$

$$U(R, \vec{r}_i) = \underbrace{\frac{e^2 Z_A Z_B}{R}}_{V^{NN}(R)} - \underbrace{\sum_{i=1}^Z e^2 \left(\frac{Z_A}{r_{Ai}} + \frac{Z_B}{r_{Bi}} \right)}_{V^{eN}(\vec{r}_i, R)} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}}}_{V^{ee}(\vec{r}_i)}$$

Dans cette relation, $V^{NN}(R)$ représente la répulsion coulombienne entre les noyaux A et B, $V^{eN}(\vec{r}_i, R)$ l'interaction attractive entre un des électrons et les noyaux et $V^{ee}(\vec{r}_i)$ la répulsion entre électrons.

Comme la masse des électrons est beaucoup plus faible que celle des noyaux, ceci étant d'autant plus vrai dans le cas de l'atome de césium qui est constitué d'un grand nombre de nucléons ($Z_{A,B}=133$), on effectue l'hypothèse d'assimiler le centre de masse du système G au centre de masse des noyaux³. On étudie alors le mouvement des noyaux en coordonnées réduites (chapitre VII de [38]). On définit $\mu = \frac{m}{2}$ et $M = 2m$ les masses réduite et totale des noyaux. L'énergie cinétique des noyaux $T_N(\mathfrak{R}^{fixe}) = \frac{1}{2}m \left(\frac{\partial \vec{R}_A}{\partial t} \right)^2 + \frac{1}{2}m \left(\frac{\partial \vec{R}_B}{\partial t} \right)^2$ devient, $T_N(\mathfrak{R}^{fixe}) = \frac{\vec{P}_G^2}{2M} + \frac{\vec{P}^2}{2\mu}$ où l'impulsion totale du système $\vec{P}_G = \vec{0}$ car nous ne nous intéressons pas au mouvement de translation⁴ de la molécule. L'impulsion relative de la particule fictive équivalente est donnée par $\vec{P} = \mu \frac{\partial \vec{R}}{\partial t}$. On utilise les coordonnées cylindriques (R, θ, φ) pour repérer la particule équivalente.

³On néglige les oscillations du centre de masse des noyaux du fait du mouvement des électrons.

⁴Le cas échéant, on établira le mouvement du centre de masse de la molécule.

D'après la figure 2.2, on définit les angles $\varphi = (\widehat{\vec{e}_Y, \vec{e}_y})$ et $\theta = (\widehat{\vec{e}_Z, \vec{e}_z})$. On obtient l'expression suivante de l'énergie cinétique des noyaux : $T_N(\mathfrak{R}^{fixe}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\vec{l}^2}{2\mu R^2}$ où $\vec{l}$ est l'opérateur moment cinétique de rotation des noyaux.

Afin de faire apparaître plus aisément les propriétés de symétries du système, on repère les coordonnées des électrons de la molécule dans le repère tournant lié à la molécule $\mathfrak{R}^{mol}$. Les coordonnées cartésiennes du $i^{ème}$ électron sont $\vec{r}_i(x_i, y_i, z_i)$. Dans ce repère, le hamiltonien non relativiste à l'ordre 0 en $\frac{m_e}{m}$ s'écrit :

$$H^{non\ relat.}(\mathfrak{R}^{mol}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\vec{l}^2}{2\mu R^2} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2}{m_e}}_{H^{e, non\ relat.}} + U(R, \vec{r}_i) \quad (2.3)$$

où $\vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$. La solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps relative à cet hamiltonien (2.3) est la fonction d'onde totale de la molécule $\Psi^{Molec}(G, R, \theta, \varphi, \{\vec{r}_i\}, spins)$ et nous cherchons donc à résoudre :

$$H^{non\ relat.}(\mathfrak{R}^{mol}) \Psi^{Molec}(G, R, \theta, \varphi, \{\vec{r}_i\}, spins) = E \Psi^{Molec}(G, R, \theta, \varphi, \{\vec{r}_i\}, spins).$$

b. Revue des moments angulaires du problème

De nombreux moments angulaires interviennent dans la description des états moléculaires, que ce soit des moments intrinsèques de spin ou des moments orbitaux. Nous indiquons dans le tableau 2.3 les moments intervenant pour une molécule constituée de deux atomes A et B . On y fait apparaître la valeur propre de la projection des opérateurs soit sur l'axe internucléaire, soit sur un axe fixe.

c. Etude des symétries

Les symétries jouent un rôle très important en physique moléculaire. On recherche les opérateurs qui commutent avec le hamiltonien $H^{non\ relat.}$ (cf. équation 2.3) et dont les valeurs propres sont des "bons nombres quantiques". Ainsi, les vecteurs propres de ces opérateurs sont aussi vecteurs propres de $H^{non\ relat.}$ ce qui simplifie considérablement la résolution de l'équation de Schrödinger. Les symétries sont importantes aussi pour établir les règles de sélection de couplage entre états moléculaires. Ces couplages se produisent par l'intermédiaire d'un champ extérieur ou par des interactions dont l'effet a été négligé dans un premier temps. Les propriétés de symétries sont importantes aussi pour obtenir la bonne symétrie de la fonction d'onde totale, que nous utilisons si besoin est. Ainsi, nous considérons les spins nucléaires et électroniques dans l'étude des symétries. Nous recensons ici celles données par Herzberg [92] mais nous utilisons les notations de Gao [78]. Lors de l'étude des interactions hyperfines, nous mettrons en évidence que certaines symétries peuvent être brisées.

Lorsque nous parlons de permutation, c'est au sens de l'opérateur P_{12} défini au chapitre XIV de [38], c'est-à-dire $P_{12} |1 : u_i; 2 : u_j\rangle = |2 : u_i; 1 : u_j\rangle = |1 : u_j; 2 : u_i\rangle$. Suivant la nature des

Moment angulaire	Opérateur Vectrotiel $\vec{A}$	Val. propre de $\vec{A}^2$	Val. propre sur l'axe inter. Gz	Val. propre sur l'axe fixe GZ
Spin nucl. d'un noyau	$\vec{I}_A$	$I_A(I_A + 1)$		M_{I_A}
Spin d'un électron i	$\vec{s}_i$	$\frac{3}{4}$	σ_i	$\pm \frac{1}{2}$
Electr. orbital de l'électron i	$\vec{l}_i$	$l_i(l_i + 1)$	$ m_{l_i} = \lambda_i$	M_{l_i}
Total électr. de l'électron i	$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$	$j_i(j_i + 1)$	$\omega_i = \lambda_i + \sigma_i$	M_{j_i}
Spin électr. total	$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i = \vec{S}_A + \vec{S}_B$	$S(S + 1)$	Σ	M_S
Total électr. orbital	$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i = \vec{L}_A + \vec{L}_B$	$L(L + 1)$	$ m_L = \Lambda$	M_L
Rot. de la molécule	$\vec{l}$ ou $\vec{R}$		0	
Spin nucléaire total	$\vec{I} = \vec{I}_A + \vec{I}_B$	$I(I + 1)$	m_I	M_I
Total	$\vec{F} = \vec{L} + \vec{S} + \vec{I} + \vec{l}$ ou $\vec{F} = \vec{f}_A + \vec{f}_B + l$	$F(F + 1)$		M_F
Total sans spin nucl.	$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} + \vec{l}$	$J(J + 1)$	$\Omega = \Lambda + \Sigma$	M_J
Total sans spins	$\vec{N} = \vec{L} + \vec{l}$	$N(N + 1)$		M_N
Total sans rotation	$\vec{F}_T = \vec{f}_A + \vec{f}_B$	$F_T(F_T + 1)$	m_{F_T}	M_{F_T}
Somme des $\vec{J}$	$\vec{j} = \vec{J}_A + \vec{J}_B$		Ω cas (c)	M_j

TAB. 2.3: Table des moments angulaires moléculaires. Les valeurs propres sont indiquées en omettant la constante $\hbar$. Ce tableau fixe les notations utilisées dans tout ce manuscrit.

particules, nous symétrisons leur fonction d'onde par l'application de l'opérateur $S = \frac{1}{2}(1 + P_{12})$ ou nous l'antisymétrisons avec $A = \frac{1}{2}(1 - P_{12})$.

Symétries concernant le hamiltonien non relativiste

- *Permutation des deux noyaux identiques* : opérateur P^N .

L'application de l'opérateur P^N sur la fonction $\Psi^{Moléc}(G, \vec{r}_A, \vec{I}_A, \vec{r}_B, \vec{I}_B, \{\vec{r}_i\}, \vec{S})$ où $\vec{I}_A$ et $\vec{I}_B$ sont les spins nucléaires des atomes A et B, laisse le hamiltonien invariant. L'application de P^N donne :

$$P^N [\Psi^{Moléc}(G, \vec{r}_A, \vec{I}_A, \vec{r}_B, \vec{I}_B, \{\vec{r}_i\}, \vec{S})] = \Psi^{Moléc}(G, \vec{r}_B, \vec{I}_B, \vec{r}_A, \vec{I}_A, \{\vec{r}_i\}, \vec{S}).$$

Cependant, comme les noyaux identiques sont des fermions (spin nucléaire demi-entier), la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par échange des noyaux, c'est-à-dire que la valeur propre de $P^N [\Psi^{Moléc}]$ doit être égale à -1.

- *Rotation de l'ensemble de la molécule autour d'un axe fixe* : opérateur $\vec{F}$

Le moment total de la molécule $\vec{F}$ est une constante du mouvement car $[\vec{F}, H^{non\ relat.}] = 0$.

Cependant, tant que l'on néglige les interactions hyperfines, le moment angulaire total sans spins nucléaires $\vec{J}$, est aussi une constante du mouvement. Dans ce cas, J et M_J sont de bons nombres quantiques. Remarque : $\vec{L}$ n'est pas une constante du mouvement à cause des interactions électrostatiques.

Symétries électroniques Nous nous intéressons à la partie du hamiltonien non relativiste qui concerne seulement les électrons. On définit ainsi le hamiltonien électronique $H^{e,non\ relativ.}$ exprimé dans $\mathfrak{R}^{mol}$:

$$H^{e,non\ relativ.}(R, \vec{r}_i) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_{\vec{r}_i}^2 + U(R, \vec{r}_i) \quad (2.4)$$

On établit les symétries électroniques en cherchant les opérateurs commutant avec $H^{e,non\ relativ.}$. On désigne par $\Psi_\alpha^e(\{r_i, \theta_i, \varphi_i\})$ en coordonnées sphériques les fonctions propres du hamiltonien (2.4) et on cherche les autres "bons nombres quantiques". L'indice α , qui peut être discret ou continu, permet de repérer les valeurs propres non déterminées.

- *Rotation orbitale électronique autour de Gz : opérateur L_z .*

La molécule présente une symétrie cylindrique autour de l'axe internucléaire Gz et la rotation des électrons autour de cet axe laisse le système inchangé. La projection du moment orbital électronique sur cet axe, $L_z = \frac{\hbar}{i} \sum_i \frac{\partial}{\partial \varphi_i}$, se conserve donc ($[L_z, H^{e,non\ relativ.}] = 0$). La valeur propre de L_z est indiquée dans le tableau 2.3. Ψ_α^e est désormais une fonction propre de H^e et L_z , et on la note $\Psi_{\alpha,\Lambda}^e$.

Remarques : on voit par exemple sur la figure 2.2 que $[L_x, H^{e,non\ relativ.}] \neq 0$ car une rotation des électrons suivant l'axe Gx ne laisse pas le système inchangé. On a donc $[L^2, H^{e,non\ relativ.}] \neq 0$ contrairement aux atomes où la symétrie est sphérique. D'autre part, la valeur propre de L_z est notée $\pm\Lambda\hbar$ (avec $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$) plutôt que $m_L\hbar$ (avec $m_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$).

- *Réflexion orbitale par rapport au plan xGz : opérateur $\hat{\sigma}_e$.*

On peut voir sur un dessin (FIG. 2.2) que $H^{e,non\ relativ.}$ est invariant par réflexion à travers tout plan contenant l'axe internucléaire (par exemple le plan xGz). Les valeurs propres de $\hat{\sigma}_e$, notées σ , sont ± 1 (parité de Krönig). Cependant, $\hat{\sigma}_e L_z = -L_z \hat{\sigma}_e$ donc $\hat{\sigma}_e \Psi_{\alpha,\Lambda}^e = \Psi_{\alpha,-\Lambda}^e$. Deux possibilités se présentent :

$\Lambda \neq 0$ alors l'état électronique est deux fois dégénéré $H^e \Psi_{\alpha,\Lambda}^e = \Psi_{\alpha,-\Lambda}^e$

$\Lambda = 0$, il n'y a pas de dégénérescence car $L_z \hat{\sigma}_e \Psi_{\alpha,\Lambda=0}^e = \hat{\sigma}_e L_z \Psi_{\alpha,\Lambda=0}^e = 0$

Ainsi pour les états tels que $\Lambda = 0$ exclusivement, Ψ_α^e devient $\Psi_{\alpha,\Lambda,\sigma}^e$.

- *Inversion des coordonnées de tous les électrons : opérateur $\hat{I}_e$.*

Lorsque l'on inverse les coordonnées de tous les électrons $[\vec{r}_i \rightarrow -\vec{r}_i]$, la molécule étant constituée de deux atomes identiques, le système reste inchangé. $[\hat{I}_e, H^e] = [L_z, \hat{I}_e] = 0$.

Comme $(\hat{I}_e)^2$ est égal à l'identité, les valeurs propres de $\hat{I}_e$ sont $\omega = \pm 1$. On obtient des

états dits g ou u (gerade ou ungerade) :

$$\begin{aligned}\hat{I}_e \Psi_{\alpha,\Lambda,\sigma}^e &= +\Psi_{\alpha,\Lambda,\sigma}^e \text{ état g} \\ \hat{I}_e \Psi_{\alpha,\Lambda,\sigma}^e &= -\Psi_{\alpha,\Lambda,\sigma}^e \text{ état u}\end{aligned}$$

La fonction Ψ_{α}^e s'écrit finalement $\Psi_{\alpha,\Lambda,\sigma,\omega}^e$.

– *Rotation des spins électroniques* : opérateur $\vec{S}$.

Comme le hamiltonien 2.4 n'agit pas sur les spins électroniques, on pourra écrire $\Psi_{\alpha}^e(spins) = \Psi^e(\alpha) \otimes |spins\rangle$.

Les valeurs propres de S^2 et S_z commutent entre elles. On écrira le vecteur propre commun à ces deux opérateurs $|S, \Sigma\rangle$. Soit $\Omega = \Lambda + \Sigma$ la somme des projections des moments de spin et orbitaux, Ω aussi est un bon nombre quantique.

Autres symétries (nucléaires)

– *Permutation des coordonnées des noyaux* : opérateur $\hat{X}_n$.

Dans un état électronique donné, le hamiltonien est invariant par permutation des coordonnées des deux noyaux identiques. Si la fonction d'onde totale ne change pas de signe durant cette permutation, l'état est dit symétrique (noté s), dans le cas contraire où la fonction d'onde change de signe, l'état est dit antisymétrique (noté a). Comme la molécule est symétrique par rapport au centre G, la permutation est égale à l'inversion des coordonnées nucléaires.

– *Inversion totale des coordonnées orbitales nucléaires et électroniques* : opérateur $\hat{P}_T$.

Les états sont dits positifs si $\hat{P}_T [\Psi^{Moléc}] = +1$ et négatifs si $\hat{P}_T [\Psi^{Moléc}] = -1$ où l'action de $\hat{P}_T$ sur $\Psi^{Moléc}$ s'écrit : $\hat{P}_T [\Psi^{Moléc}] = \Psi^{Moléc}(G, -\vec{r}_A, \vec{I}_A, -\vec{r}_B, \vec{I}_B, \{-\vec{r}_i\}, \vec{S})$. La valeur propre de cet opérateur sera notée p .

– *Permutation des spins nucléaires* : opérateur $\hat{P}^{IN}$.

Cet opérateur décrit le caractère ortho ou para d'un niveau de rotation d'une molécule.

– *Permutation des noyaux et de tous les électrons* : opérateur $\hat{P}$.

On échange par l'action de $\hat{P}$ les coordonnées de tous les électrons et des deux noyaux ainsi que tous les spins. L'état est dit symétrique si l'action de $\hat{P}$ sur la fonction d'onde a pour valeur propre $\varepsilon = +1$ et il est dit antisymétrique dans le cas contraire ($\varepsilon = -1$).

2.3.2 Approximation de Born-Oppenheimer. Etats et Energies électroniques

a. Approximation de Born-Oppenheimer

Une simplification importante dans la résolution de l'équation de Schrödinger relative au hamiltonien (cf. relation 2.3) est apportée par l'approximation de Born-Oppenheimer. Cette approximation est basée sur le fait que la masse des noyaux des atomes est très grande comparée à celle

des électrons. A cause de cette différence dans les masses, les vitesses des mouvements des noyaux dans la molécule sont petites en comparaison des vitesses des électrons⁵. Ceci permet de considérer le mouvement des électrons en supposant les noyaux immobiles à des distances données l'un de l'autre et de déterminer les niveaux d'énergies d'un tel système. Les énergies électroniques sont alors des fonctions dépendant d'un paramètre, la distance internucléaire R .

Pour simplifier l'écriture, nous séparons les variables de spins (nous ne considérons aucun effet relativiste pour le moment) des autres en posant, $\Psi^{Moléc}(\vec{R}, \vec{r}_i, spins) = \Psi(\vec{R}, \vec{r}_i) \otimes |spins\rangle$ puis nous découplons le mouvement nucléaire et électronique (séparation de Born-Oppenheimer) en écrivant :

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}_i) = \Psi_{\alpha}^e(R, \vec{r}_i) \times \Psi^{nucl}(\vec{R}) \quad (2.5)$$

avec $\Psi_{\alpha}^e(R, \vec{r}_i)$ la fonction d'onde électronique paramétrisée par la distance internucléaire R et $\Psi^{nucl}(\vec{R})$ la fonction d'onde relative au mouvement des noyaux.

Lorsqu'on applique le hamiltonien (2.3) à $\Psi(\vec{R}, \vec{r}_i)$ on trouve en considérant que les électrons suivent adiabatiquement le mouvement des noyaux (approximation de Born-Oppenheimer) :

$$\begin{aligned} H^{e,non\ relat.}(R, \vec{r}_i) \Psi_{\alpha}^e(R, \vec{r}_i) &= U_{\alpha}^{non\ relat.}(R) \Psi_{\alpha}^e(R, \vec{r}_i) \\ E_N \Psi^{nucl}(\vec{R}) &= \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \left\langle \Psi_{\alpha}^e \left| \frac{\vec{L}^2}{2\mu R^2} \right| \Psi_{\alpha}^e \right\rangle_{\vec{r}_i} + U_{\alpha}(R) \right] \Psi^{nucl}(\vec{R}) \end{aligned} \quad (2.6)$$

Remarque : comme nous avons introduit $V^{NN}(R)$ dans $H^{e,non\ relat.}$, $U_{\alpha}^{non\ relat.}(R)$ représente l'énergie totale de la molécule à configuration donnée des noyaux. On peut aussi remarquer que l'écriture de l'équation 2.6 n'est pas celle qu'on écrit habituellement dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Nous n'avons pas encore découplé le mouvement de rotation par rapport au mouvement électronique (cf. section 2.3.3.f).

b. Etats électroniques.

Il faut résoudre $H^{e,non\ relat.}(R, \vec{r}_i) \Psi_{\alpha}^e(R, \vec{r}_i) = U_{\alpha}^{non\ relat.} \Psi_{\alpha}^e(R, \vec{r}_i)$ dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer et pour cela nous allons utiliser l'étude des symétries électroniques réalisée précédemment qui nous a permis de recenser les opérateurs commutant avec $H^{e,non\ relat.}$, ainsi que leurs vecteurs propres et valeurs propres associées (cf. TAB. 2.3 pour les valeurs propres). Nous avons donc trouvé un jeu de "bons nombres quantiques" $\Lambda, \Sigma, \sigma, \omega$ et Ω , valeurs propres d'opérateurs commutant entre eux et avec $H^{e,non\ relat.}$. On écrira la fonction d'onde électronique $\Psi_{\alpha, \pm\Lambda, \Sigma, \pm\Omega, \sigma, \omega}^e(R, \vec{r}_i)$ ou $|\alpha, \pm\Lambda, S, \Sigma, \pm\Omega, \sigma, \omega; R\rangle$. Comme en physique atomique, on associe aux projections des moments angulaires orbitaux sur un axe une lettre (dans le cas des molécules, il s'agit de l'axe internucléaire). Pour la projection du moment orbital total, on écrit l'état $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ pour les valeurs de $\Lambda = |m_L| = 0, 1, 2, \dots$. La projection Ω du moment $\vec{J}$ sur l'axe

⁵On évalue grossièrement que pendant une révolution complète de la molécule, les noyaux exécutent environ 100 oscillations autour de leur position d'équilibre et les électrons effectuent environ 10 000 révolutions.

internucléaire est aussi notée positivement. On note usuellement ces états appelés multiplets : $^{2S+1}\Lambda_{\Omega(g,u)}^{(+,-)}$. La multiplicité du terme est donnée par $2S + 1$ où S est le moment de spin électronique total. Les atomes de césium ont chacun un spin électronique $\vec{S}_A = \vec{S}_B = \frac{1}{2}$, on formera des états moléculaires de spin 0 ou 1, $|S = 0, \Sigma = 0\rangle$ (états singulets) ou $|S = 1, \Sigma = -1, 0, +1\rangle$ (états triplets). Le choix de cette base électronique consiste à se placer dans le cas (a) de Hund.

c. Méthode LCAO

Pour déterminer les états électroniques d'une molécule, trois méthodes peuvent être utilisées :

1. On peut considérer l'atome fictif obtenu lorsque la distance internucléaire devient nulle et en déduire les états moléculaires de ceux de l'atome "uni".
2. On peut considérer individuellement les électrons de la molécule et déterminer l'état de chacun. On obtient les états moléculaires à partir des différentes configurations électroniques.
3. On peut enfin considérer la configuration dans laquelle les deux atomes sont très éloignés l'un de l'autre et construire les états de la molécule à partir de ceux des atomes séparés. Cette méthode s'appelle Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (LCAO en anglais).

Nous allons utiliser cette dernière méthode. La photoassociation s'effectuant à grande distance, une base bien adaptée aux fonctions d'ondes électroniques sera celle des atomes initialement éloignés.

A grande distance internucléaire, les états propres de l'approximation de Born-Oppenheimer seront donc des combinaisons linéaires de produits d'états atomiques $|L_A m_{L_A}\rangle \otimes |L_B m_{L_B}\rangle \otimes |S\Sigma\rangle$ où L_A et L_B sont les valeurs propres du moment orbital électronique de chaque atome et m_{L_A} et m_{L_B} leurs projections sur l'axe internucléaire. Comme nous l'avons rappelé, l'atome de césium ne possède qu'un électron de valence et c'est la mise en commun de ces électrons qui produira la liaison chimique de la molécule de Cs_2 . Deux contraintes sont imposées pour la construction de ces états, il faut construire des combinaisons antisymétriques des produits des fonctions d'ondes des deux électrons. L'opérateur de symétrisation dépend de l'opérateur de permutation, on rappelle que $P_{12} |n_1 L_1 m_{L_1}\rangle_A |n_2 L_2 m_{L_2}\rangle_B = |n_2 L_2 m_{L_2}\rangle_A |n_1 L_1 m_{L_1}\rangle_B$. Ces fonctions devront aussi être états propres de L_z et avoir les mêmes propriétés de symétrie que celles du cas (a) par rapport à $\hat{I}_e$ et $\hat{\sigma}_e$. Comme nous ne nous intéressons qu'aux états corrélés aux limites asymptotiques atomiques $nS + nS$ ou $nS + nP$, on peut montrer que les états moléculaires dans l'approximation de Born-Oppenheimer vont converger vers des états dits quasi-moléculaires de la forme :

$$\begin{aligned} |^{2S+1}\Sigma_{\Omega,\omega}^+(ns + ns); R\rangle &= |(ns + ns); L, m_L, S, m_S, \Omega = m_L + m_S; R\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|0\rangle_A |0\rangle_B + (-1)^S |0\rangle_B |0\rangle_A] \otimes |S, \Omega - \Lambda\rangle \end{aligned} \quad (2.7)$$

$$\begin{aligned}
|^{2S+1}\Lambda_{\Omega,\omega}^{(+)}(ns+np); R\rangle &= |(ns+np); L, m_L, S, m_S, \Omega = m_L + m_S; R\rangle \\
&= \left[\frac{1 + (-1)^S P_{12}}{\sqrt{2}} (|1 : n00\rangle_A |2 : n1\Lambda\rangle_B - \omega(-1)^S |1 : n1\Lambda\rangle_A |2 : n00\rangle_B) \right] \\
&\quad \otimes |S, \Omega - \Lambda\rangle
\end{aligned} \tag{2.8}$$

Remarques :

- Les fonctions de base ci-dessus, corrélées aux états $nS + nS$ ou $nS + nP$, sont inchangées sous l'action de $\widehat{\sigma}_e$, on n'obtiendra donc que des états Σ^+ . On peut trouver dans l'appendice du chapitre V.5 de la thèse de Sylvie Magnier [122] la décomposition de tous les états du cas (a) de Hund corrélés à la limite $S + P$, donnée par l'équation 2.8, en fonction des orbitales atomiques.
- On parle d'états quasi-moléculaires pour ces fonctions de base ; lorsque $R \rightarrow +\infty$, on obtient l'état de deux atomes séparés.
- Le calcul des énergies en utilisant ces états de base peut s'effectuer, dans le cas du dimère de césium, jusqu'à des distances de l'ordre de 20 u.a. environ.

Ces états de base (quasi-moléculaires) seront aussi très utiles pour décrire le phénomène de photoassociation car ils sont très proches des bases décrivant le mouvement de deux atomes libres mais dont les projections des moments sont quantifiées sur le repère fixe et non sur l'axe internucléaire. D'après l'article de Bo Gao [78] (relation 9), on trouve la relation entre ces deux bases :

$$\begin{aligned}
|(nl)_A (n'l')_B; L, m_L, S, m_S, \Omega = m_L + m_S; R\rangle &= \sum_{M_L, M_S} D_{M_L, m_L}^L(\varphi, \theta, 0) D_{M_S, m_S}^S(\varphi, \theta, 0) \\
&\quad |(nl)_A (n'l')_B; L, M_L, S, M_S, M_L + M_S; R\rangle.
\end{aligned} \tag{2.9}$$

Les opérateurs $D_{M_A, m_A}^A(\varphi, \theta, 0)$ sont les matrices de rotation de Wigner. Elles permettent de relier les projections d'un opérateur $\vec{A}$ sur l'axe fixe et sur l'axe moléculaire. Ces matrices sont définies avec les angles d'Euler (φ, θ, χ) pour amener le repère fixe $GXYZ$ vers le repère mobile $Gxyz$. On effectue une rotation d'angle φ autour de l'axe GZ puis une rotation d'angle θ autour de GY ; deux rotations suffisent ici, on prendra donc $\chi = 0$. Comme l'axe internucléaire est confondu avec l'axe Gz , les angles d'Euler utilisés pour le changement de repère sont égaux aux angles θ et φ des coordonnées sphériques qui repèrent les noyaux dans le repère fixe $GXYZ$ (cf. FIG. 2.2).

d. Énergies électroniques à courte distance internucléaire ($R \lesssim 20$ u.a.)

Le calcul des énergies électroniques est un calcul de chimie quantique que nous n'exposons pas dans cette thèse. La seule règle de construction que nous mentionnons est la règle des croisements évités (§70 de [110]). Elle s'énonce ainsi : pour une molécule diatomique, seuls peuvent se couper des états de symétries différentes, l'intersection d'états de même symétrie étant impossible.

La dépendance des énergies électroniques en fonction de la distance internucléaire est très importante. On schématise l'évolution des ces énergies sur un diagramme de corrélation (cf. FIG. 2.3). Nous y mentionnons aussi les bases utilisées et le rôle des interactions relativistes dans différentes régions internucléaires ; nous étudierons ces deux points aux paragraphes 2.3.4 et 2.3.7.

Le calcul de l'énergie électronique (voir par exemple le complément G_{XI} de [38] traitant de l'ion H_2^+ et illustrant la méthode LCAO) fait apparaître à courte distance internucléaire (région I de la figure 2.3), la somme de deux termes ΔE_C et ΔE_{Ech} dus à l'interaction de Coulomb et à l'interaction d'échange. L'énergie d'échange, responsable de la liaison chimique, résulte du recouvrement spatial des deux fonctions d'ondes des électrons de valence de chaque atome et elle décroît exponentiellement avec R comme ce recouvrement. Nous pouvons approximer cette énergie par $\Delta E_{Ech} = AR^\alpha e^{-\beta R}$ où A , α et β dépendent de l'état électronique considéré. Cette interaction est responsable, à courte distance, de la séparation des états dégénérés singulet-triplet (cf. FIG. 2.3). Par exemple, l'interaction d'échange engendre la levée de dégénérescence des états corrélés à la limite $6S+6S$, l'état $X^1\Sigma_g^+$ (fondamental) et $a^3\Sigma_u^+$ (métastable). Quant à l'énergie de Coulomb, elle reflète la valeur moyenne des interactions électrostatiques. Sa contribution décroît aussi exponentiellement en fonction de la distance internucléaire.

A très courte distance internucléaire, lorsque les deux noyaux sont très proches l'un de l'autre, la répulsion coulombienne s'exerçant entre eux est très forte et les potentiels électroniques présentent une très grande barrière répulsive.

e. Énergies électroniques à grande distance internucléaire ($R \gtrsim 20$ u.a.)

Lorsqu'à grande distance les fonctions d'ondes électroniques ne se recouvrent plus (région II de la figure 2.3), c'est-à-dire quand l'énergie d'échange ΔE_{Ech} est négligeable, l'effet prépondérant d'interaction entre les atomes neutres est l'interaction électrostatique entre leurs moments dipolaires électriques. Ces forces, dites forces de Van der Waals, sont de même nature que les forces responsables de la liaison chimique, le hamiltonien de base est toujours électrostatique. Pour les étudier, on se place à grande distance, c'est-à-dire aux distances $R \gg r_A + r_B$ où r_A et r_B sont les distances moyennes de chaque électron de valence à l'atome. LeRoy a fixé une borne R_{LR} (cf. FIG. 2.3) permettant de déterminer un domaine de validité pour le calcul approché des états électroniques⁶.

L'atome A crée au niveau de B un potentiel électrostatique avec lequel les charges de B interagissent, ce qui donne naissance à une énergie d'interaction. Le potentiel électrostatique créé par un atome A peut être calculé en suivant un développement multipolaire (Complément E_X de [38]) et, pour un atome neutre, la contribution la plus importante est celle du moment dipolaire électrique $\vec{D}_A$. L'atome B étant neutre également, le terme le plus important de l'énergie d'interaction provient de l'interaction entre le moment dipolaire $\vec{D}_B$ et le champ électrique de A provenant essentiellement de $\vec{D}_A$. Cette interaction est ainsi nommée "interaction dipôle-dipôle",

⁶Cette borne, $R_{LR} = 2(\sqrt{\langle nl|r^2|nl\rangle_A} + \sqrt{\langle nl|r^2|nl\rangle_B})$, est évaluée à 28,4 u.a. dans le cas du césium [123].

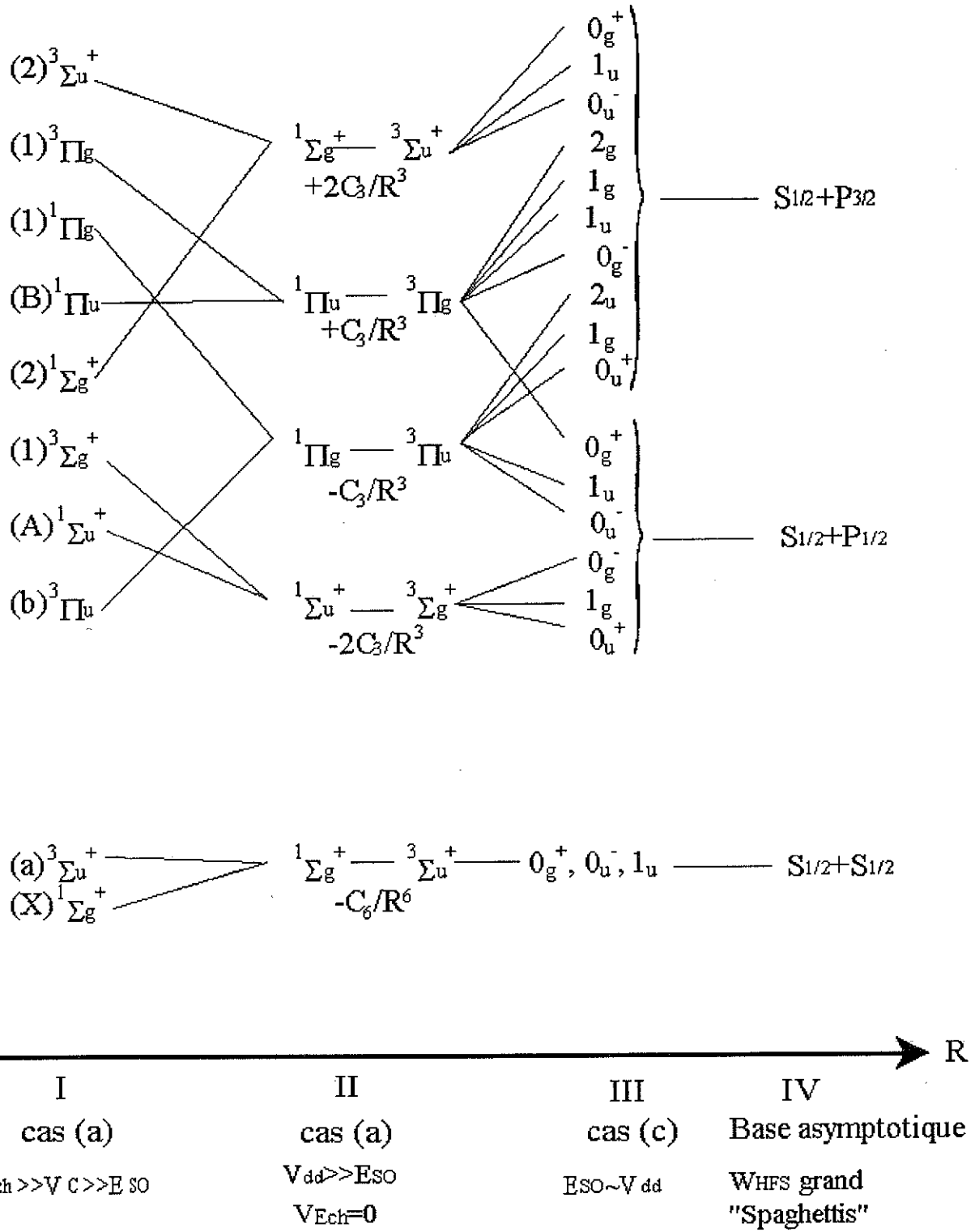


FIG. 2.3: Diagramme de corrélation pour les états électroniques se dissociant sous les limites ^{133}Cs ($6S_{1/2}+6S_{1/2}$, $6S_{1/2}+6P_{1/2}$ et $6S_{1/2}+6P_{3/2}$). On représente quatre régions où les interactions dominantes varient, ainsi que les bases bien adaptées. Les variations énergétiques en C_n/R^n sont évaluées dans la section 5.3.1 page 135.

les autres termes étant plus petits (dipôle-quadrupôle, quadrupôle-quadrupôle,...). On obtient, en désignant par $\vec{n}$ le vecteur unitaire de la droite joignant les deux atomes :

$$\begin{aligned} V_{dd} &= \frac{e^2}{R^3} [\vec{r}_A \cdot \vec{r}_B - 3(\vec{r}_A \cdot \vec{n})(\vec{r}_B \cdot \vec{n})] \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} [\vec{D}_A \cdot \vec{D}_B - 3(\vec{D}_A \cdot \vec{n})(\vec{D}_B \cdot \vec{n})] \end{aligned} \quad (2.10)$$

Un calcul perturbatif permet de connaître l'influence de cette interaction, ΔE_{dd} , sur deux atomes neutres isolés (complément C_{XI} de [38]). On trouve finalement que l'on peut mettre l'énergie électronique sous la forme d'un développement en puissance inverse de la distance internucléaire R . Si on considère tous les termes du développement multipolaire :

$$\Delta E_{multipol} = D + \sum_n \frac{C_n}{R^n} \quad (2.11)$$

où D est la limite asymptotique de l'état moléculaire considéré et où les coefficients C_n dépendent évidemment de cet état. Plus particulièrement, on trouve que la correction à l'énergie des états moléculaires fondamentaux $^1\Sigma_g^+$ et $^3\Sigma_u^+$, composés de deux atomes dans l'état S, est nulle à l'ordre un des perturbations. Le premier terme du développement de ces états sera donc quadratique en V_{dd} comme l'indique la théorie des perturbations au deuxième ordre et, en poursuivant le développement, on obtiendra :

$$\Delta E_{multipol}(^1\Sigma_g^+, ^3\Sigma_u^+) = \frac{C_6}{R^6} + \frac{C_8}{R^8} + \frac{C_{10}}{R^{10}} + \dots \quad (2.12)$$

Pour les états se dissociant sous la limite asymptotique $6^2S + 6^2P$, la correction à l'ordre un des perturbations est non nulle et le développement multipolaire sera,

$$\Delta E_{multipol} = \frac{C_3}{R^3} + \frac{C_6}{R^6} + \frac{C_8}{R^8} + \frac{C_{10}}{R^{10}} + \dots \quad (2.13)$$

les C_n dépendant de l'état électronique considéré.

Ces coefficients ont beaucoup été étudiés ces dernières années, théoriquement et expérimentalement. Les valeurs théoriques que nous utiliserons, pour le césium, sont celles indiquées dans la table 5.5 page 138, dans laquelle sont recensées les valeurs les plus récentes. La spectroscopie photoassociative permet de déterminer expérimentalement certains de ces coefficients de façon très précise. Nous verrons au chapitre 5 comment le traitement de LeRoy-Bernstein permet déduire ces coefficients de manière analytique à partir de la position des niveaux vibrationnels. Nous verrons aussi au cours de ce chapitre des effets plus fins comme les effets de retards corrigeant le développement multipolaire.

Remarque : Lorsque l'interaction d'échange est négligeable, les états du cas (a) de Hund deviennent dégénérés en énergie, en effet, $E_{sans\ éch.}(^3\Lambda_{\Omega,u}^{(+)}(ns+np); R) = E_{sans\ éch.}(^1\Lambda_{\Omega,g}^{(+)}(ns+np); R)$ comme nous pouvons le voir sur le diagramme de corrélation (cf. FIG. 2.3). De plus, les fonctions d'onde ne se recouvrant plus spatialement, il sera alors inutile d'appliquer le postulat de

symétrisation pour la construction de la fonction d'onde électronique. Les états quasi-moléculaires (équation 2.8) s'écriront alors :

$$|\Lambda_{\tilde{s}, \tilde{a}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1 : n00\rangle_A |2 : n1\Lambda\rangle_B + \rho |1 : n1\Lambda\rangle_A |2 : n00\rangle_B] \quad (2.14)$$

où $\rho = -\omega(-1)^S$. L'état est $\tilde{s}$ si $\rho = -1$ et $\tilde{a}$ si $\rho = +1$ (les notations $\tilde{s}$ et $\tilde{a}$ sont personnelles). Le calcul perturbatif de l'énergie dipôle-dipôle peut s'effectuer dans cette base.

2.3.3 Structure oscillatoire et rotatoire. Cas (a) de Hund

Nous nous intéressons désormais au mouvement des noyaux pour un état électronique donné $\Psi_{\alpha, \Lambda, \Sigma, \Omega, \sigma, \omega}^e(R, \vec{r}_i)$ que l'on abrège $\Psi_{\beta}^e(R, \vec{r}_i)$, d'énergie propre $U_{\beta}^{non\ relat.}(R)$. La fonction d'onde $\Psi^{nucl}(\vec{R})$ relative au mouvement des noyaux est d'après l'approximation de Born-Oppenheimer solution de :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \left\langle \Psi_{\beta}^e(R, \vec{r}_i) \left| \frac{\vec{l}^2}{2\mu R^2} \right| \Psi_{\beta}^e(R, \vec{r}_i) \right\rangle + U_{\beta}^{non\ relat.}(R) \right] \Psi^{nucl}(\vec{R}) = E_N \Psi^{nucl}(\vec{R}) \quad (2.15)$$

Nous découplons maintenant les mouvements de rotation et de vibration des noyaux, ce qui permet d'écrire $\Psi^{nucl}(\vec{R}) = \Psi^{rot}(\theta, \varphi) \cdot \Psi^{vib}(R)/R$. On s'intéresse tout d'abord au mouvement de rotation.

a. Mouvement de rotation

D'après 2.15, le hamiltonien rotationnel s'écrit :

$$H_{Rot} = \left\langle \Psi_{\beta}^e(R, \vec{r}_i) \left| \frac{\vec{l}^2}{2\mu R^2} \right| \Psi_{\beta}^e(R, \vec{r}_i) \right\rangle$$

avec $\vec{l}^2 = (\vec{J} - \vec{L} - \vec{S})^2 = \vec{J}^2 - \vec{J} \cdot (\vec{L} + \vec{S}) + \vec{L} \cdot \vec{S} + (\vec{L}^2 + \vec{S}^2)$. Nous savons d'après l'étude des symétries que $H_{\beta}^{e, non\ relat.}$, J^2 , J_z commutent entre eux, la moyenne de $\vec{l}^2$ dans un état électronique peut alors s'écrire :

$$H_{Rot} = \frac{1}{2\mu R_e^2} (J^2 - 2J_z^2) + \text{termes diagonaux} + \text{termes non diagonaux} \quad (2.16)$$

L'énergie de rotation de la molécule E_{Rot} est donnée par le premier terme de 2.16. On rappelle que la fonction propre est proportionnelle aux fonctions de Wigner de rotation $D_{M_J \Omega}^{*J}(\varphi, \theta)$:

$$\begin{aligned} E_{Rot} &= B_e [J(J+1) - 2\Omega^2] \\ \Psi^{rot}(\theta, \varphi) &= \langle \theta, \varphi | J, \Omega, M_J \rangle = \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi}} D_{M_J \Omega}^{*J}(\varphi, \theta) \end{aligned} \quad (2.17)$$

avec $B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2}$ où R_e est la distance d'équilibre, supposée ici fixe, entre les deux noyaux.

Les autres termes diagonaux de l'équation 2.16 ne dépendent que de l'état électronique considéré et ils peuvent être inclus dans l'énergie électronique $U_{\beta}^{non\ relat.}$. Les termes non-diagonaux seront étudiés ci-dessous.

b. Cas (a) de Hund

En omettant les nombres quantiques relatifs aux symétries et en négligeant les couplages rotationnels, nous avons donc trouvé un jeu de bons nombres quantiques pour décrire l'état électronique et rotationnel de la molécule $|\alpha, \Lambda, S, \Sigma, J, \Omega, M_J; R\rangle$. Choisir ces nombres quantiques revient à se placer encore dans la base dite du cas (a) de Hund. Aux états électroniques, nous avons ajouté le mouvement de rotation. Nous avons schématisé leur couplage sur la figure 2.4, en utilisant le modèle vectoriel.

Ainsi que nous l'avons vu, le mouvement électronique est fortement couplé à l'axe internucléaire en raison des interactions électrostatiques. Comme l'illustre la partie gauche de la figure 2.4, la projection Ω du moment total électronique est bien définie et se couple avec le moment de rotation de la molécule $\vec{I}$ pour former le moment total $\vec{J}$. Ce moment $\vec{J}$ est constant en amplitude et en direction alors que Ω et $\vec{I}$ tournent autour de ce vecteur ; on appelle ce mouvement la nutation. Dans le même temps, la précession de $\vec{L}$ et $\vec{S}$ a lieu autour de l'axe internucléaire. Dans le cas (a) de Hund, les fréquences de précession sont beaucoup plus rapides que celle de nutation.

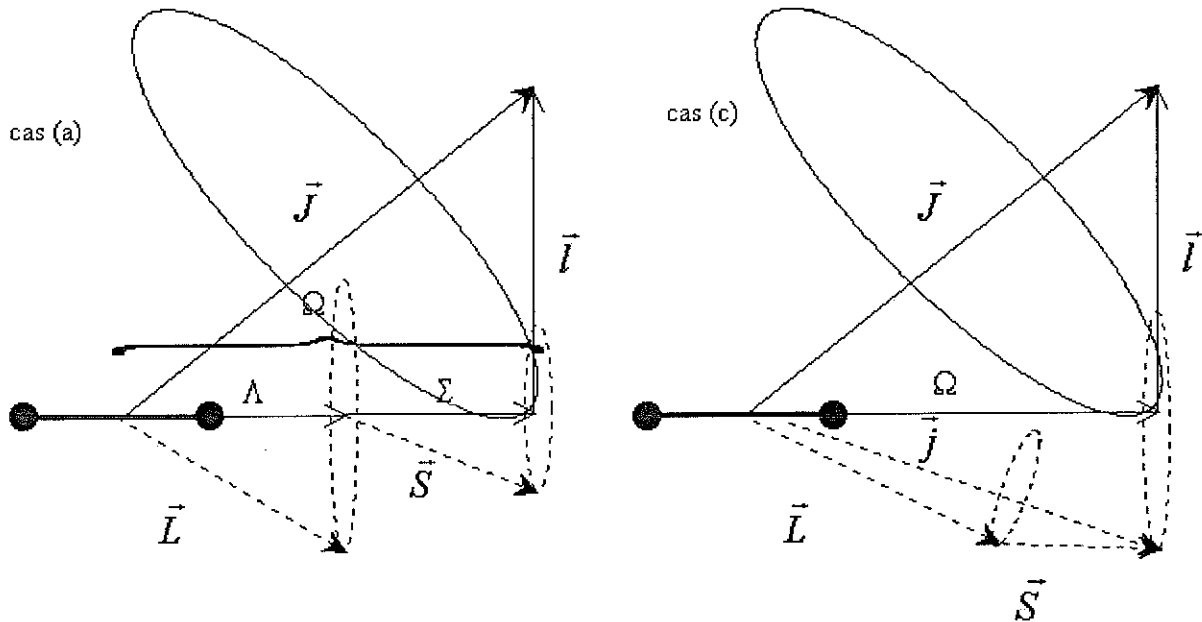


FIG. 2.4: Représentation vectorielle des cas de Hund. Le cas (a) : la précession rapide de $\vec{L}$ et $\vec{S}$ est indiquée par l'ellipse en pointillée. La nutation est indiquée par l'ellipse pleine. Le cas (c) : les précessions rapide de $\vec{L}$ et $\vec{S}$ autour de $\vec{j}$ et de $\vec{j}$ autour de l'axe internucléaire sont indiquées par les ellipses en pointillées. La nutation, comme pour le cas (a), est indiquée par l'ellipse pleine.

Remarque : Dans un état électronique tel que $\Omega = 0$, le moment angulaire total est égal au moment de rotation des noyaux $\vec{I}$. Ce moment de rotation de la molécule est alors perpendiculaire à l'axe internucléaire et on retrouve les valeurs propres et vecteurs propres (harmoniques sphériques) de rotation du modèle du rotateur rigide (cf. complément C_{VI} de [38]).

c. Couplages rotationnels.

Les termes non diagonaux du hamiltonien rotationnel (2.16) sont des perturbations rassemblées dans un terme générique appelé $H^{Coriolis}$. On donne les règles de sélection pour ces couplages dans le cas (a) de Hund dans le tableau 2.4. Il faut ajouter qu'aucune de ces interactions ne peut coupler des états de symétrie différente ($u \leftrightarrow g$ et $s \leftrightarrow a$).

Termes non diagonaux de H_{Rot}	Règles de sélection dans la base du cas (a)
$\frac{\vec{L}^2}{2\mu R^2}$	$\Delta J = 0; \Delta \Lambda = 0; \Delta S = 0$ $\Delta \Sigma = 0; \Delta \Omega = 0$
$\frac{1}{2\mu R^2} (\vec{L} \cdot \vec{S})$	$\Delta J = 0; \Delta \Lambda = 0, \pm 1; \Delta S = 0$ $\Delta \Sigma = 0, \pm 1; \Delta \Omega = 0$
$-\frac{1}{2\mu R^2} (\vec{J} \cdot \vec{S})$	$\Delta J = 0; \Delta \Lambda = 0; \Delta S = 0$ $\Delta \Sigma = 0, \pm 1; \Delta \Omega = 0, \pm 1$
$-\frac{1}{2\mu R^2} (\vec{J} \cdot \vec{L})$	$\Delta J = 0; \Delta \Lambda = 0, \pm 1; \Delta S = 0$ $\Delta \Sigma = 0; \Delta \Omega = 0, \pm 1$

TAB. 2.4: Termes non diagonaux de H_{Rot} .

d. Mouvement de vibration (approximation de l'oscillateur harmonique)

Le découplage des mouvements de vibration et de rotation conduit, en considérant le hamiltonien nucléaire (cf. équation 2.15), à l'équation du mouvement radial des noyaux, qui donne la fonction vibrationnelle $\Psi^{vib}(R)$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + U_{eff}(R) \right] \Psi^{vib}(R) = E_{vib}(R) \Psi^{vib}(R) \quad (2.18)$$

où $U_{eff}(R)$ est la somme des énergies de rotation et électronique. Le mouvement des noyaux est décrit par des oscillations petites autour de la position d'équilibre R_e . On effectue un développement limité de $U_{eff}(R)$ autour de cette position. Si on se limite à l'ordre deux du développement, l'équation 2.18 devient l'équation d'un oscillateur harmonique à une dimension. Cette méthode de résolution est très courante (voir par exemple le complément A_V de [38]). Les solutions de l'équation 2.18 font apparaître un nombre quantique v appelé nombre quantique de vibration, il résulte que :

$$\begin{aligned} E_{vib} &= \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_e \\ \Psi^{vib}(R) &= \langle R | v \rangle = \text{Pôlynomes d'Hermite} \end{aligned} \quad (2.19)$$

La constante ω_e représente la pulsation du mouvement de vibration.

e. Couplage rovibrationnel

On a trouvé l'énergie relative au mouvement des noyaux E_N comme étant la somme de l'énergie de rotation E_{Rot} et de l'énergie de vibration E_{vib} en découplant le mouvement des noyaux et en approximant le potentiel d'interaction des noyaux par un potentiel harmonique. Deux corrections sont généralement apportées à ces approximations :

1. pour la vibration des noyaux, si on considère des valeurs de R s'éloignant beaucoup de la position d'équilibre, le développement à l'ordre deux de $U_{eff}(R)$ n'est plus suffisant. Le potentiel est développé à des ordres plus élevés et l'équation 2.18 devient l'équation d'un oscillateur non harmonique;
2. la rotation de la molécule peut être couplée à la vibration. On calcule à l'aide de la théorie des perturbations les couplages dits rovibrationnels entre ces deux mouvements.

En résumé, on écrira l'énergie des noyaux E_N comme :

$$E_N = \hbar\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) + \hbar\omega_e x_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \quad (2.20)$$

$$+ B_v J(J+1) - D_v [J(J+1)]^2 + \dots$$

$$B_v = \langle v | B(R) | v \rangle = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left\langle v \left| \frac{1}{R^2} \right| v \right\rangle \quad (2.21)$$

$$D_v = \sum_{v' \neq v} \frac{\langle v | B(R) | v' \rangle \langle v' | B(R) | v \rangle}{E'_v - E_v} \quad (\text{distortion centrifuge}) \quad (2.22)$$

Remarque : en raison du faible nombre de niveaux rotationnels observés dans nos expériences, les effets de couplage rovibrationnel seront négligeables.

f. Validité de l'approximation de Born-Oppenheimer. Perturbations

Nous revenons dans cette section sur l'approximation de Born-Oppenheimer. Nous avons donc trouvé une fonction d'onde $|\Psi\rangle^{BO} = |\alpha\Lambda\Sigma\rangle |v\rangle |J\Omega M_J\rangle$ dans la base dite du cas (a) du Hund, solution des hamiltoniens $H^{e,non\,relat.}(R, \vec{r}_i)$ de valeur propre $U_{\alpha\Lambda\Sigma}^{non\,relat.}(R) = U_{\beta}^{non\,relat.}(R)$ et de H^N tel que :

$$H_N^{BO} = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\vec{J}^2}{2\mu R^2} + U_{\alpha\Lambda\Sigma}(R) \right]$$

de valeur propre $E_N^{BO} = E_{Rot} + E_{vib}$. Cette solution approximative correspond à ce que l'on appelle à proprement parler l'approximation de Born-Oppenheimer. Nous notons dorénavant $H^{BO} = H_N^{BO} + H^{e,non\,relat.}$.

Cette approximation est généralement bonne mais il va falloir désormais inclure toute une série de termes négligés qui sont de trois⁷ sortes :

⁷Nous omettons ici les couplages vibration-rotation dont la résolution a été esquissée précédemment.

- nous avons rencontré un premier type de couplage dit $H^{Coriolis}$ qui traduit les interactions entre le mouvement de rotation et le mouvement électronique (cf. TAB. 2.4) ;
- nous allons ajouter au hamiltonien non relativiste toute une série de termes traduisant les effets relativistes (structure fine et hyperfine), on parle alors de couplages électroniques ;
- il existe des autres couplages cinétiques que ceux faisant intervenir la rotation, qui sont des couplages radiaux. Nous les avons négligés pour établir l'équation 2.6. Ils sont de la forme, en posant $\beta = \alpha, \Lambda, S, \Sigma, \Omega$:

$$\begin{aligned}\langle \beta; v | H^{Cin.} | \beta; v' \rangle &= \langle \beta; v | -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} + 2\frac{\partial}{\partial R} \right) | \beta; v' \rangle \\ &= \langle \beta; v | H^{Cin.(2)} + H^{Cin.(1)} | \beta; v' \rangle\end{aligned}\quad (2.23)$$

Ces couplages vérifient les règles [111] : $u \leftrightarrow g, s \leftrightarrow a$ et $\Delta\Omega = 0$. On peut montrer que [92] :

$$\langle \Phi_\alpha | H^{Cin.(1)} | \Phi_\alpha \rangle = \langle \Phi_\alpha | \frac{\partial}{\partial R} \Phi_\alpha \rangle_{\mathcal{T}_i} = 0 \quad (2.24)$$

$$\langle \Phi_\beta | \frac{\partial}{\partial R} \Phi_\alpha \rangle_{\mathcal{T}_i} = \frac{\langle \Phi_\beta | \partial U_{\alpha\Lambda\Sigma} / \partial R | \Phi_\alpha \rangle_{\mathcal{T}_i}}{E_\alpha^{elec.} - E_\beta^{elec.}} \quad (2.25)$$

$$\langle \Phi_\alpha | \frac{\partial^2}{\partial R^2} \Phi_\alpha \rangle_{\mathcal{T}_i} = - \sum_{\beta \neq \alpha} \left[\frac{\langle \Phi_\alpha | \partial U_{\alpha\Lambda\Sigma} / \partial R | \Phi_\beta \rangle_{\mathcal{T}_i}}{E_\alpha^{elec.} - E_\beta^{elec.}} \right]^2 \quad (2.26)$$

où $\langle \rangle_{\mathcal{T}_i}$ désigne l'intégration sur les coordonnées électroniques. L'approximation de Born-Oppenheimer peut être légèrement améliorée en conservant les contributions diagonales des opérateurs cinétiques, on parle alors d'approximation adiabatique. Il convient de remarquer que les couplages radiaux sont d'autant plus forts que les deux courbes ont une différence d'énergie potentielle ($E_\alpha^{elec.} - E_\beta^{elec.}$) faible.

g. Equations couplées

L'approximation de Born-Oppenheimer consiste en fait à traiter le mouvement des noyaux dans chaque courbe de potentiel supposée bien isolée des autres. Le mouvement de vibration des noyaux s'adapte à la forme du potentiel en raison de la conservation de l'énergie totale et ceci de manière adiabatique. Lorsque l'énergie totale (E) moins l'énergie potentielle $U(R)$ croît, l'énergie cinétique augmente, les atomes sont accélérés l'un vers l'autre et vice-versa.

Cette approximation est généralement bonne, cependant, lorsque l'écart entre les courbes est trop faible, cette approximation peut être mise en défaut. Pour remédier à ce problème, on choisit une fonction d'onde totale $\Psi^{Moléc}$ combinaison des fonctions d'ondes de Born-Oppenheimer. On obtient ainsi des équations qui couplent les différents états électroniques. Généralement, d'après la référence [111], deux équations suffisent.

Soient les fonctions d'onde électroniques $|\Phi_1^{BO}\rangle$ et $|\Phi_2^{BO}\rangle$ associées aux courbes de potentiel $U_1(R)$ et $U_2(R)$, la fonction d'onde totale peut s'écrire :

$$\Psi_v^{Moléc}(\vec{R}, \vec{r}_i) = \frac{C_{v1}(\vec{R})}{R} \Phi_1^{BO}(\vec{r}_i; R) + \frac{C_{v2}(\vec{R})}{R} \Phi_2^{BO}(\vec{r}_i; R) \quad (2.27)$$

En introduisant les couplages cinétiques (angulaires et radiaux) et en utilisant l'orthogonalisation des fonctions d'ondes, on obtient deux équations couplées :

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + U_1(R) - E \right] C_{v1}(\vec{R}) \\ &= \left[\frac{\hbar^2}{2\mu} \langle \Phi_1^{BO} | \frac{\partial^2}{\partial R^2} \Phi_1^{BO} \rangle - \langle \Phi_1^{BO} | H^{Coriolis} | \Phi_1^{BO} \rangle \right] C_{v1}(\vec{R}) \\ &+ \left[\frac{\hbar^2}{2\mu} \langle \Phi_1^{BO} | \frac{\partial^2}{\partial R^2} \Phi_2^{BO} \rangle + \frac{\hbar^2}{\mu} \langle \Phi_1^{BO} | \frac{\partial}{\partial R} \Phi_2^{BO} \rangle \frac{\partial}{\partial R} - \langle \Phi_1^{BO} | H^{Coriolis} | \Phi_2^{BO} \rangle \right] C_{v2}(\vec{R}) \end{aligned}$$

et la même équation avec $1 \leftrightarrow 2$.

Ainsi, le mouvement de vibration des noyaux fait intervenir deux potentiels. Nous verrons un exemple de ce phénomène dans la section section 2.3.6.

2.3.4 Le hamiltonien effectif de structure fine. Cas (c) de Hund

Nous avons considéré jusqu'ici le hamiltonien du problème sans effets relativistes. A présent, nous introduisons certains de ces effets en considérant les interactions dites de structure fine et de structure hyperfine. Le hamiltonien total du problème devient :

$$H_T^{BO} = H^{BO} + H_{sf} + H_{shf} = H_N^{BO} + \underbrace{H^{e,non\ relat.} + H_{sf} + H_{shf}}_{U^{int}(R, \vec{r}_i)} \quad (2.28)$$

a. Structure fine des molécules diatomiques

Le hamiltonien de structure fine moléculaire peut s'écrire comme :

$$H_{sf} = \underbrace{H_{SO}}_{\text{spin-orbite}} + \underbrace{H_{SS}}_{\text{spin-spin}} + \underbrace{H_{SR}}_{\text{spin-rotation}} + \underbrace{H_{OR}}_{\text{orbite-rotation}} + \dots$$

L'énergie d'interaction spin-orbite est due aux champs magnétiques créés par le mouvement des électrons et à l'influence de ce champ sur les spins électroniques. L'hamiltonien spin-rotation est dû à l'interaction entre le champ magnétique créé par la rotation des noyaux et le moment magnétique des électrons. L'interaction d'orbite-rotation résulte quant à elle du moment magnétique d'une orbite d'un électron plongé dans le champ magnétique créé par la rotation des noyaux.

Afin d'étudier l'effet de ces interactions sur les états propres, il faut connaître leur ordre de grandeur et les états qu'ils peuvent coupler. Nous ne donnerons pas ici l'expression de chaque terme de H_{sf} , on pourra les trouver dans la référence [111]. Nous résumons dans le tableau 2.5 les termes non diagonaux de l'interaction de structure fine, les états couplés par ces interactions

dans le cas (a) de Hund et leur ordre de grandeur. Il s'agit ici que d'une estimation grossière de ces interactions, effectuée d'après les relations du chapitre 2 de la référence [111]. Aucune de ces interactions ne peut coupler des états de symétries différentes ($u \leftrightarrow g$ et $s \leftrightarrow a$).

Termes de H_{fs}	Règles de sélection	Estimation pour Cs_2
H_{SO}	$\Delta J = 0; \Delta \Lambda = 0, \pm 1; \Delta S = 0, \pm 1$ $\Delta \Sigma = 0, \pm 1; \Delta \Omega = 0$	$\simeq 550 \text{ cm}^{-1}$
H_{SS}	$\Delta J = 0; \Delta \Lambda = 0, \pm 1, \pm 2; \Delta S = 0, \pm 1, \pm 2$ $\Delta \Sigma = 0, \pm 1, \pm 2; \Delta \Omega = 0$	$\sim 0,1 \text{ cm}^{-1}$
H_{SR}	$\Delta J = 0; \Delta \Lambda = 0, \pm 1; \Delta S = 0, \pm 1$ $\Delta \Sigma = 0, \pm 1; \Delta \Omega = 0, \pm 1$	$\sim 10 \text{ MHz } (\times J)$
H_{OR}	$\Delta J = 0; \Delta \Lambda = 0, \pm 1; \Delta S$ $\Delta \Sigma = 0; \Delta \Omega = 0, \pm 1$	$\sim \text{MHz } (\times J)$

TAB. 2.5: Termes non diagonaux de H_{sf} .

b. Effet de la perturbation spin-orbite sur l'énergie électronique

Comme on peut le voir dans le tableau 2.5, la principale correction du hamiltonien de structure fine H_{sf} est due à l'interaction de spin-orbite H_{SO} d'énergie E_{SO} , qui est assez importante pour les molécules lourdes comme le dimère de césium. Cette correction à l'énergie de la molécule dépend bien évidemment fortement de R du fait de la grande variation des énergies électroniques en fonction de la distance internucléaire. A courte distance, l'écart entre les courbes de potentiels moléculaires est si important que les énergies seront insensibles (ou très peu, et dans ce cas de figure, nous utiliserons un calcul perturbatif) à l'interaction de spin-orbite H_{SO} . Par contre, à grande distance, les courbes se rapprochant les unes des autres, elles deviennent sensibles à cette perturbation à tel point que l'on ne peut plus utiliser une méthode de résolution approchée. On calcule exactement les nouveaux états propres et les nouvelles énergies propres en tenant compte du couplage. On peut se référer pour une approche du problème et pour sa résolution au chapitre IV de [38] traitant de l'exemple d'un système à deux niveaux. On en rappelle le résultat important : "l'effet du couplage est beaucoup plus important lorsque les deux niveaux non perturbés ont une énergie proche".

Remarque : l'interaction spin-orbite peut avoir un effet particulier sur les courbes de potentiel, celui d'induire un croisement évité. Cette situation se rencontre lorsque deux courbes se coupent en $R = R_C$ et qu'il y a en plus une interaction entre celles-ci. Nous reviendrons plus en détail sur ce phénomène dans la section 2.3.6. Ce phénomène peut se produire pour d'autres types de couplages (par exemple Coriolis).

c. Cas où l'énergie électronique est grande devant l'interaction de spin-orbite

A des distances internucléaires faibles, c'est-à-dire dans la région I de la figure 2.3, où $\Delta E_{Ech} \gg \Delta E_C \gg E_{SO}$, et dans la région II de cette même figure, où $\Delta E_{dd} \gg \Delta E_{Ech} \gg E_{SO}$, on peut traiter H_{SO} de manière perturbative dans la base du cas (a) de Hund. L'hamiltonien effectif d'interaction de spin-orbite s'écrit⁸ :

$$H_{SO} = A_{SO}(R) \vec{L} \cdot \vec{S} = A_{SO}(R) \left[L_z S_z + \frac{L^+ S^- + L^- S^+}{2} \right] \quad (2.29)$$

Dans un multiplet, on ne considère l'effet de H_{SO} qu'à l'ordre un, la correction à l'énergie est $E_{SO} = A_{SO}(R) \times \Lambda \Sigma$. Ainsi, $\Omega = \Lambda + \Sigma$ reste un bon nombre quantique et la base du cas (a) de Hund reste une bonne base.

d. Cas où l'énergie électronique est de l'ordre de l'interaction de spin-orbite. Cas (c) de Hund

A plus grande distance internucléaire, dans la région III de la figure 2.3, on a $E_{SO} \gtrsim \Delta E_{dd} \gg \Delta E_{Ech}$, et l'interaction de structure fine devient de l'ordre de grandeur de l'énergie électronique. Il faut diagonaliser la somme $H^{e,non\ relat.} + H_{SO}$ et, de ce fait, comme $[H_{SO}, L_z]$ et $[H_{SO}, S_z]$ ne sont pas nuls, Λ et Σ ne sont plus de bons nombres quantiques. La nouvelle base que l'on utilise alors est la base dite du cas (c) de Hund. Il existe d'autres types de base permettant de déterminer les "bons" nombres quantiques du problème. On choisit ces bases en cherchant quelles sont les énergies dominantes, c'est-à-dire que l'on cherche les bases dans lesquelles les éléments de matrice sont les plus diagonaux possibles. Une description des différentes bases qui correspondent aux autres cas de Hund peut être par exemple trouvée dans la référence [111]. Nous précisons simplement que dans tout notre travail, l'énergie de rotation est toujours considérée comme négligeable.

Comme on peut le voir sur le modèle vectoriel représentant le cas (c) (sur la partie droite de la figure 2.4), $\vec{L}$ et $\vec{S}$ sont couplés pour former un vecteur $\vec{J}$ de projection sur l'axe internucléaire Ω . Puis, comme dans le cas (a), la projection du moment électronique Ω et le moment de rotation des noyaux $\vec{I}$ se couplent pour former le moment total (sans spins nucléaires) $\vec{J}$.

La base électronique propre sera une combinaison linéaire des bases électroniques

$|\alpha, \Lambda, S, \Sigma, \Omega, \sigma, \omega\rangle$. Les règles de sélection du couplage sont celles indiquées dans le tableau 2.5 et on peut voir en effet que le couplage spin-orbite conserve les projections du moment angulaire total Ω du cas (a). On note les états du cas (c), $|\Omega|_{u,g}^{+,-}$, et ils sont des combinaisons linéaires d'états du cas (a) de Hund de même symétrie ω :

$$|\Omega|_{u,g}^{\sigma^c} = |\alpha, S, \Omega, \sigma^c, \omega; R\rangle = A |\alpha, \Lambda', S', \Sigma', \Omega, \sigma', \omega; R\rangle + B |\alpha, \Lambda, S, \Sigma, \Omega, \sigma, \omega; R\rangle + \dots \quad (2.30)$$

Nous prenons garde au chapitre 5, où nous déterminons ces coefficients, à la réflexion orbitale par rapport au plan xGz (opérateur $\hat{\sigma}_e$). En effet, à cause de l'interaction spin-orbite, $\hat{\sigma}_e$ ne commute

⁸Nous reviendrons au chapitre 5 sur la dépendance en R de la constante de spin-orbite $A_{SO}(R)$.

pas avec le hamiltonien. On définit alors l'opérateur rotation d'angle θ de spin par rapport à l'axe Oy : $R_{Oy}^{spin}(\theta) = \exp(\frac{i\theta S_y}{\hbar})$. Cette fois, l'inversion électronique par rapport au plan xGz s'écrit $\hat{\sigma}^c = \hat{\sigma}_e \times R_{Oy}^{spin}(\theta = \pi)$ de valeur propre $\sigma^c = \sigma \times (-1)^S$.

Nous pouvons à nouveau exprimer les fonctions de base du cas (c) par la méthode LCAO (voir les équations 2.7 et 2.8). En ce qui concerne la rotation, on obtient les mêmes énergies et les mêmes valeurs propres que dans le cas (a) de Hund (équation 2.17). Une partie du chapitre 5 est consacrée à la détermination des états du cas (c) dans une approche asymptotique.

Remarque : il est important de noter que la base du cas (c) de Hund est une base vérifiant l'approximation de Born-Oppenheimer. En effet, les mouvement nucléaires et électroniques sont toujours supposés découplés.

2.3.5 Courbes de potentiel de la molécule Cs₂

a. Calculs *ab initio*

Ces résultats sont issus de la référence [163]. Les courbes moléculaires du cas (c) sont obtenues en introduisant la perturbation spin-orbite. On représente celles corrélées aux limites asymptotiques $6^2S_{1/2} + 6^2P_{1/2}$ et $6^2S_{1/2} + 6^2P_{3/2}$ sur les figures 2.5 et 2.6. La figure 2.5 est consacrée aux états de symétrie ungerade (u) et la figure 2.6 est quant à elle relative aux états de symétrie gerade (g). Sur la figure 2.7 sont représentés les deux potentiels moléculaires corrélés à la limite $6S + 6S$ de la molécule Cs₂. Nous y indiquons aussi les corrélations au cas (c) bien qu'il n'y ait pas de couplage spin-orbite pour ces états. L'utilisation de cette base est simplement formelle mais permet d'établir les règles de sélections des transitions radiatives car les états excités par photoassociation sont exprimés dans la base du cas (c) de Hund.

b. Résultats expérimentaux concernant les états corrélés à la limite $6S + 6S$

Il existe peu de données expérimentales en ce qui concerne les états moléculaires du césium. Pour les deux états de plus basse énergie, les résultats, issus de la référence [191], sont synthétisés dans le tableau 2.6.

	$^1\Sigma_g^+$	$^3\Sigma_u^+$
D_e [cm ⁻¹]	3649,5 ± 0,8	290 ± 30
R_e [a ₀]	≈ 8.8	≈ 12,1
ω_e [cm ⁻¹]	≈ 42	≈ 11
ν_{Max}	154 ± 1	≈ 50

TAB. 2.6: Paramètres expérimentaux des potentiels moléculaires de l'état fondamental de la molécule Cs₂.

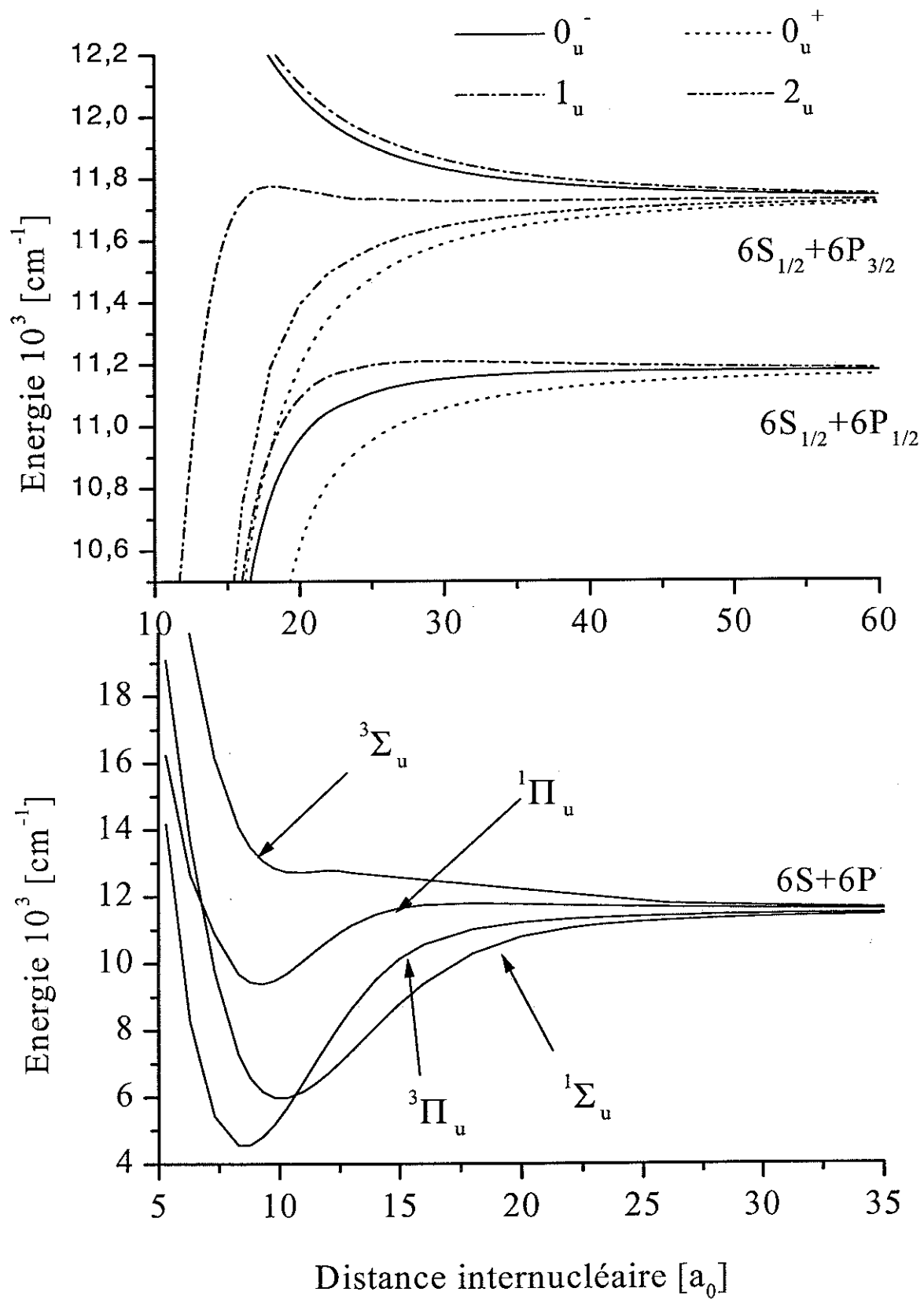


FIG. 2.5: Potentiels moléculaires des états de symétrie u , corrélés à la limite de dissociation $6S + 6P$. En bas, dans la base du cas (a) de Hund. En haut, dans la base du cas (c) de Hund.

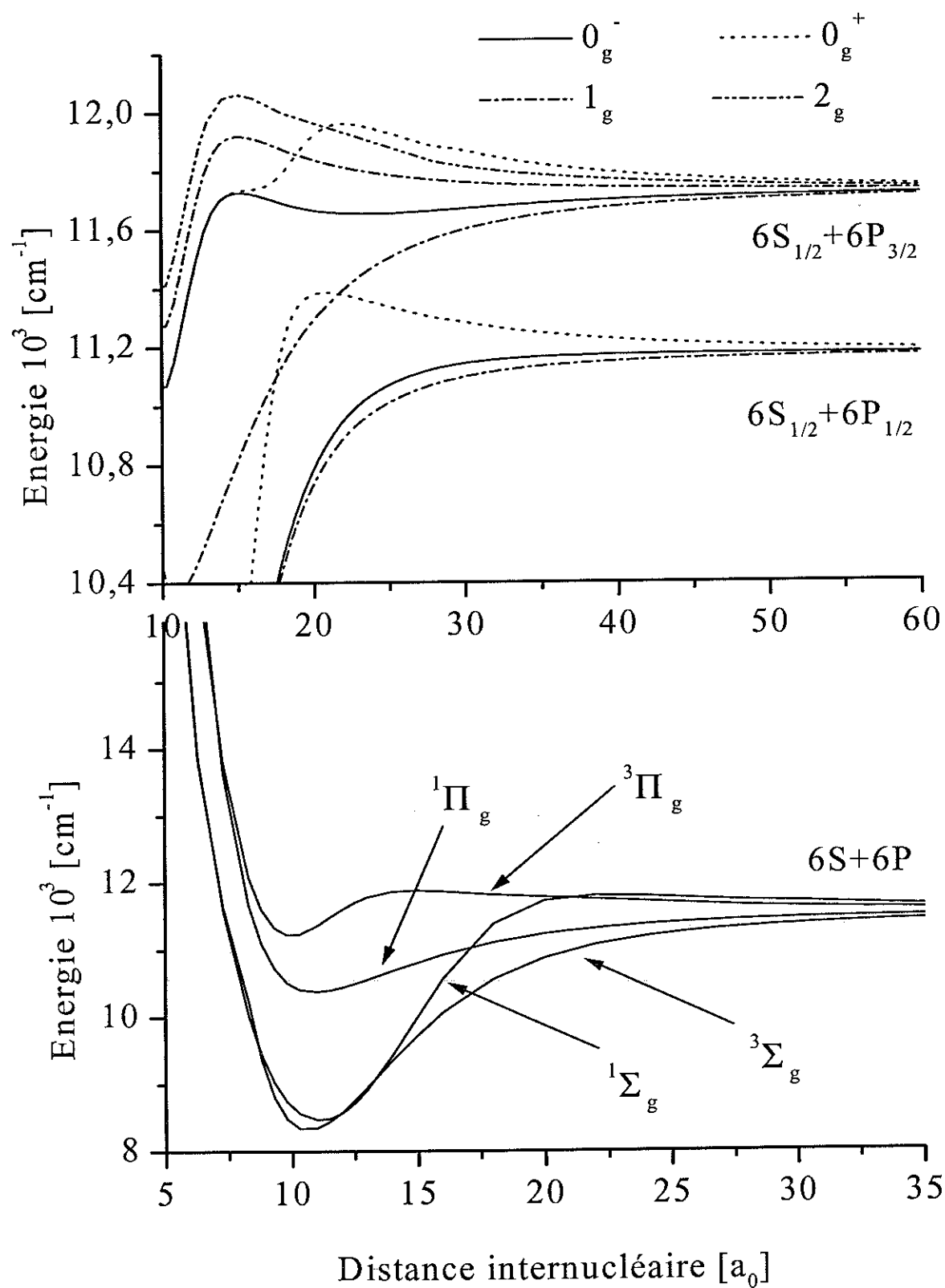


FIG. 2.6: Potentiels moléculaires des états de symétrie g , corrélés à la limite de dissociation $6S + 6P$. En bas, dans la base du cas (a) de Hund. En haut, dans la base du cas (c) de Hund.

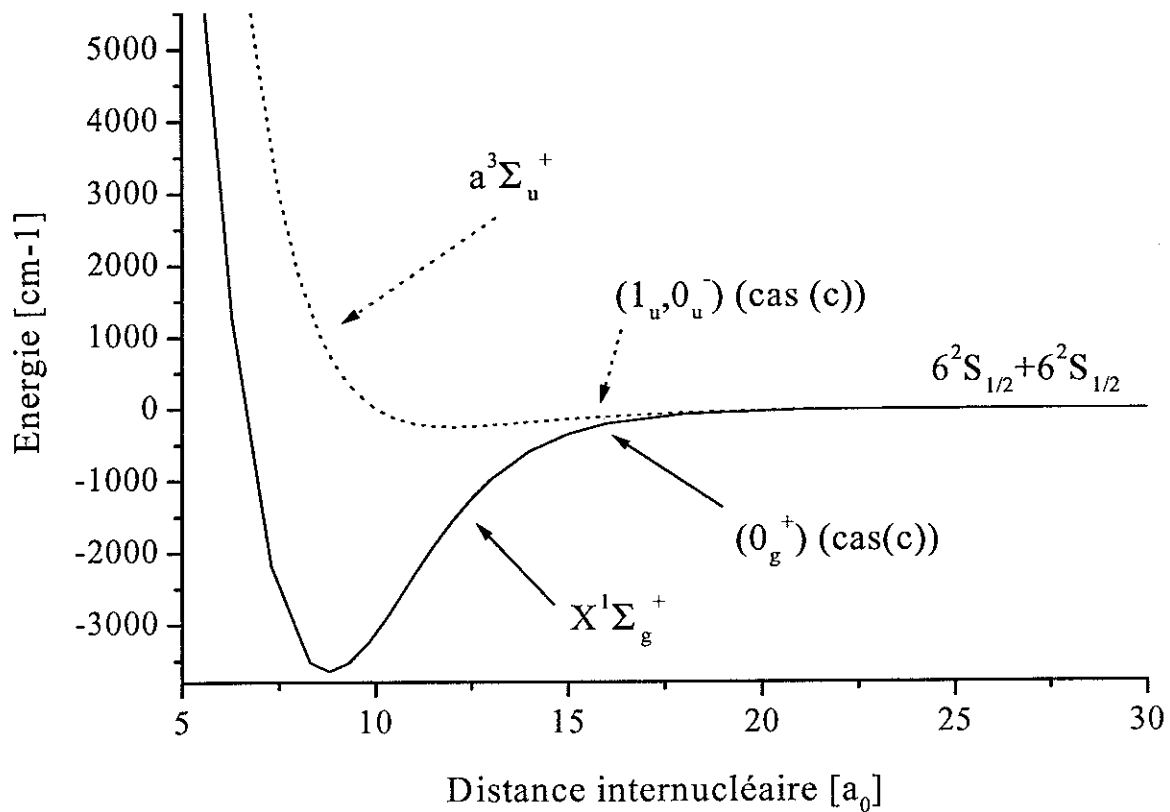


FIG. 2.7: Potentiels moléculaires de l'état fondamental du dimère de césium.

2.3.6 Croisements évités. Transition par changement de structure fine. Prédissociation

a. Position du problème

Les courbes de potentiel, comme celles représentées sur les figures 2.5 et 2.6, sont obtenues dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Dans cette approche, certains couplages ont été négligés. Ils peuvent conduire à des croisements évités. Les origines physiques sont très différentes : il peut s'agir de couplages radiaux, de couplages de type Coriolis, d'effet tunnel etc.. Nous étudions ici l'importance des couplages radiaux pour l'état 0_u^+ et nous mentionnons les autres couplages pouvant induire des transitions par changement de structure fine.

b. Le croisement évité. Passage adiabatique

De manière générale, lorsque des courbes couplées par une interaction se coupent en un point $R = R_C$, il y a un croisement évité. Nous nous limitons ici au croisement de deux courbes ce qui nous permet d'utiliser le formalisme du couplage entre deux niveaux (cf. Chapitre IV de la référence [38]).

On nomme $E_1^{elec.}(R)$ et $E_2^{elec.}(R)$ les courbes de potentiel moléculaire des états $|\Psi_1^{elec.}\rangle$ et

$|\Psi_2^{elec.}\rangle$. Ces courbes sont définies sur la figure 2.8.a qui représente le croisement évité entre les interaction états $^1\Sigma_u^+$ et $^3\Pi_u$ des potentiels corrélés à la limite $6S + 6P$ du dimère de césium. Les

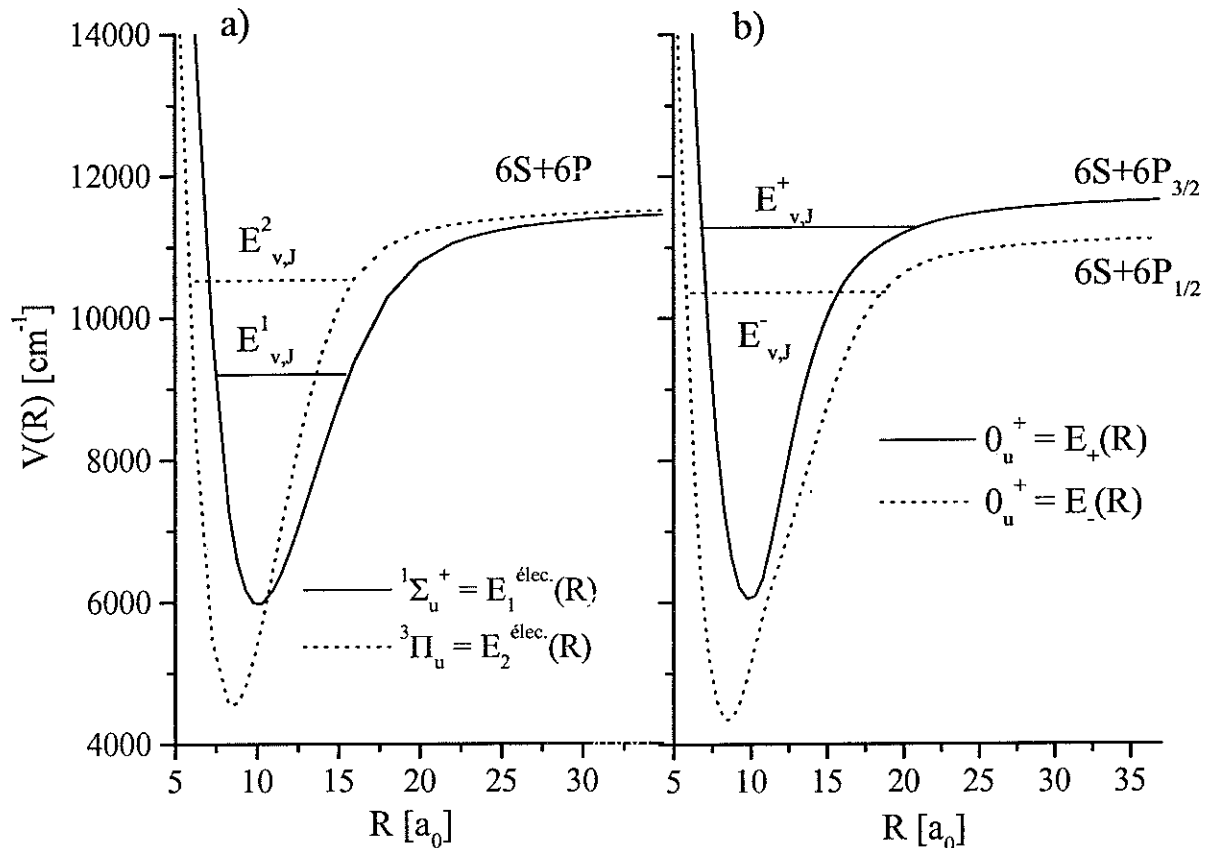


FIG. 2.8: Interaction spin-orbite entre les états $^1\Sigma_u^+$ et $^3\Pi_u$. A gauche, on représente les états propres non perturbés, dans la base du cas (a) de Hund. A droite, on représente dans la base du cas (c) de Hund les états propres incluant la perturbation. Ce sont les états de symétrie 0_u^+ .

fonctions moléculaires obtenues dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer s'écrivent de manière simplifiée :

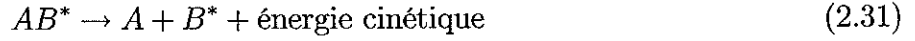
$$\Psi_1 = \Psi_1^{elec.} \Psi_1^{rot.} \frac{\Psi_1^{vib.}}{R} \text{ et } \Psi_2 = \Psi_2^{elec.} \Psi_2^{rot.} \frac{\Psi_2^{vib.}}{R}$$

Lorsque les énergies électroniques se croisent en $R = R_C$, le couplage entre états électroniques $W_{12}(R)$ conduit à de nouveaux états et à de nouvelles énergies que l'on note respectivement $|\Psi_+^{elec.}\rangle, |\Psi_-^{elec.}\rangle, E_+$ et E_- . D'une manière générale, un état initialement peuplé Ψ_1 peut évoluer au cours du temps vers un état Ψ_2 . La probabilité de la transition peut s'évaluer par le modèle de Landau-Zener (cf. relation (90,18) de [110]).

c. Réaction de prédissociation

La prédissociation est une transition non radiative entre un état moléculaire excité conduisant à deux atomes libres qui peuvent ainsi gagner de l'énergie cinétique. Cette réaction peut être la

conséquence d'un croisement évité entre deux potentiels ayant des limites de dissociation différentes. La situation physique est illustrée sur la figure 2.8.b. Soit un état rovibrationnel d'énergie $E_{v,J}^+$ dans le potentiel $E_+(R)$. Dans l'état électronique $E_-(R)$, cette énergie appartient au domaine du spectre continu. Lors de la transition de l'état 1 vers l'état 2 il y a désintégration spontanée de la molécule. Cette réaction s'écrit schématiquement :



Ce phénomène résulte donc d'une interaction entre un état rovibrationnel moléculaire lié $|\Psi_+^{v,J}\rangle$ avec, cette fois ci, un état du continuum $|\Psi_-^{E,J}\rangle$. La théorie relative à ce type de couplage (état discret, état du continuum) peut être trouvée dans le complément D_{XIII} de [38]. On peut aussi se référer au § 90 de [110] traitant de la prédissociation.

Remarque : une telle transition, telle que AB^* soit un état moléculaire corrélé à la limite $nS_{1/2} + nP_{3/2}$ et telle que l'état final atomique B^* soit $nP_{1/2}$, s'appelle une transition par changement de structure fine.

d. Conséquences expérimentales du croisement évité

Expérimentalement, les croisements évités peuvent être mis en évidence de différentes manières.

- après avoir produit des molécules excitées à partir de deux atomes du fondamental A on peut détecter des atomes excités dans l'état B^* à cause des transitions par changement de structure fine comme l'indique la réaction 2.31 ;
- on peut observer un élargissement des états moléculaires excités. Soit $|\Psi_1^{v,J}\rangle$ l'état lié de largeur naturelle $\Gamma_{Spont.}$ et d'énergie $E_{v,J}^1$ (cf. FIG. 2.8.a). Pour évaluer la durée de vie de cet état, il faut prendre en compte les durées de vie radiative (émission spontanée) et non radiative (prédissociation). Ainsi, on obtient :

$$\frac{1}{\tau_{vie}^1} = \frac{1}{\tau_{vie, rad.}^1} + \frac{1}{\tau_{vie, non rad.}^1}$$

Ce changement de durée de vie conduit à un élargissement de la raie d'absorption. Si le profil initial de la raie est Lorentzien, il devient :

$$\sigma(E) = \sigma_{Max} \frac{[\hbar(\Gamma_v^J + \Gamma_{Spont.})/2]^2}{(E - E_1)^2 + [\hbar(\Gamma_v^J + \Gamma_{Spont.})/2]^2} \quad (2.32)$$

- Supposons que l'on détecte des états rovibrationnels liés, $E_{v,J}^1$ et $E_{v,J}^2$, des potentiels $E_1^{elec.}(R)$ et $E_2^{elec.}(R)$ tels que $E_{v,J}^1 < E_2^{elec.}(R \rightarrow +\infty)$ et $E_{v,J}^2 < E_2^{elec.}(R \rightarrow +\infty)$ (cf. FIG. 2.8.a). Si en plus, $E_{v,J}^1 \simeq E_{v,J}^2 \simeq E_C$, on peut s'attendre à de fortes perturbations dans les positions en énergie des niveaux rovibrationnels. Comme la perturbation est d'autant plus forte que $E_1^{elec.}(R) \simeq E_2^{elec.}(R)$, elles seront très modifiées près du croisement.

e. Le croisement évité entre les états $^3\Pi_{0,u}^{\sigma^c=+1}$ et $^1\Sigma_{0,u}^+$. Etats 0_u^+ . Equations couplées.

En réalité, nous avons déjà rencontré un croisement évité, il s'agit du croisement entre les états $|^3\Pi_{0,u}^{\sigma^c=+1}\rangle$ et $|^1\Sigma_{0,u}^+\rangle$. Dans la base du cas (c) de Hund, ils conduisent aux états $0_u^+(6S + P_{1/2})$ et $0_u^+(6S + P_{3/2})$ (cf. FIG. 2.8.b). D'après les calculs *ab initio*, ce croisement est situé aux alentours de $11 a_0$ et à environ 4900 cm^{-1} en dessous de la limite $6S + 6P_{1/2}$. Il est de grande amplitude, dans le cas des alcalins lourds, en raison de la forte interaction spin-orbite.

Nous adoptons une vision du problème où l'on se place dans la représentation du cas (c). Les courbes de potentiel correspondant aux états 0_u^+ sont très proches l'une de l'autre sur des distances allant de 10 à $20 a_0$. Ainsi vont se produire des couplages radiaux très forts, en effet, nous avons vu qu'ils étaient importants lorsque deux courbes électroniques étaient proches l'une de l'autre (cf. équations 2.25 et 2.26) et qu'elles avaient la même symétrie u/g et la même valeur de la projection Ω . En raison de ces couplages importants entre le mouvement électronique et celui des noyaux, nous ne pouvons plus utiliser l'approximation de Born-Oppenheimer pour décrire les états moléculaires, alors que les états du cas (c) sont construits dans cette approximation. Les états sont décrits par les équations couplées. Soit $\Psi_v^{Moléc}(\vec{R}, \vec{r}_i)$ la fonction moléculaire du système, on écrit, de manière similaire à l'équation 2.27 :

$$\Psi_v^{Moléc}(\vec{R}, \vec{r}_i) = \chi_v^{1/2} |(6S + 6P_{1/2})0_u^+\rangle + \chi_v^{3/2} |(6S + 6P_{3/2})0_u^+\rangle$$

La résolution de ces équations couplées pour les états 0_u^+ a été effectuées par Viatcheslav Kokoouline au laboratoire dans son travail de thèse [106], par l'utilisation de la "méthode de représentation en grille de Fourier". Ces calculs ont permis de nombreuses interprétations des spectres d'alcalins lourds. Nous n'avons introduit ici que le concept de base, nous développerons dans la section 7.8.2 page 298 de quelle manière ces travaux théoriques ont permis, en outre, l'interprétation des spectres de photoassociation où nous avons rencontré ce type de couplage.

f. Autres couplages dans le cas (c) conduisant à des transitions par changement de structure fine

Pour les autres états du cas (c), les couplages radiaux sont faibles dans les régions asymptotiques, la variation du potentiel étant assez douce. D'après l'article de Julienne et Vigué [97] et la thèse d'Andrea Fioretti [70], nous pouvons citer les principaux couplages induisant des changements de structure fine en ce qui concerne les premiers états excités de la molécule de césium :

1. L'état attractif $1_g P_{3/2}$ est couplé par interaction de Coriolis à longue distance par :

(a) le terme de la perturbation de Coriolis en $\frac{J^- L^+ - J^+ L^-}{2}$ entre l'état attractif $1_g P_{3/2} (^1\Pi_{1,g})$ et l'état répulsif $0_g^+ P_{1/2} (^3\Sigma_{0,g}^+)$;

(b) le terme de la perturbation de Coriolis en $\frac{J^- S^+ - J^+ S^-}{2}$ entre l'état attractif $1_g P_{3/2} (^3\Pi_{1,g})$ et l'état répulsif $0_g^+ P_{1/2} (^3\Pi_{0,g})$

2. L'état attractif $0_u^+ P_{3/2}$ est couplé par :

- (a) le couplage H_{SO} à courte distance entre $0_u^+ P_{3/2}(^3\Pi_{0,u}^{\sigma=+1})$ et l'état $1_u(^3\Pi_{1,u})$. Ce couplage entre les différentes composantes $^3\Pi_{0,\pm 1,\pm 2,u}$ de l'état $^3\Pi_u$ peut aussi amener à des changements de structure fine à partir des états $1_u P_{3/2}$ et $2_u P_{3/2}$;
- (b) le terme de la perturbation de Coriolis en $\frac{J^- S^+ - J^+ S^-}{2}$ à longue distance entre $0_u^+ P_{3/2}(^3\Pi_{0,u}^{\sigma=+})$ et l'état $1_u P_{1/2}(^3\Pi_{1,u})$;
- (c) et bien sûr le couplage H_{SO} à courte distance entre l'état $0_u^+ P_{3/2}(^3\Pi_{0,u}^{\sigma=+1})$ et l'état $0_u^+ P_{1/2}(^1\Sigma_{0,u}^+)$ que nous avons détaillé précédemment.

2.3.7 La structure hyperfine

a. Structure hyperfine des molécules diatomiques

Le hamiltonien hyperfin moléculaire est très complexe. Il est dû à l'interaction entre les moments multipolaires électriques et magnétiques d'un noyau avec les champs électriques et magnétiques d'un autre noyau ou des électrons. On distingue alors les termes d'interactions entre les noyaux et les électrons $H_{shf}(A)$ ou $H_{shf}(B)$ et les termes d'interactions entre les deux noyaux $H_{shf}(A, B)$.

$$H_{shf} = H_{shf}(A) + H_{shf}(B) + H_{shf}(A, B) \quad (2.33)$$

Généralement, les effets de couplage dû à cet hamiltonien sont très faibles ($H_{shf} \ll H_{sf}$). Cependant, pour des distances internucléaires très grandes (environ 200 u.a), dans la région IV de la figure 2.3, ils ne sont plus négligeables. On obtient le même effet que l'interaction spin-orbite mais à une échelle de distances internucléaires différente. Les états électroniques du cas (c) de Hund se rapprochent en énergie lorsque la distance internucléaire augmente (cf. FIG. 2.6 et 2.5). Ces états seront d'autant plus sensibles à la perturbation hyperfine qu'ils sont proches. A grande distance internucléaire, on peut montrer (cf. référence [29]) que les effets perturbatifs de $H_{shf}(A)$ et $H_{shf}(B)$ sont plus importants que $H_{shf}(A, B)$.

b. Brisure de symétrie

Dans le cadre de nos expériences, nous sommes amenés très souvent à observer une brisure des symétries des opérateurs $\hat{I}_e$ (caractère u ou g) et P^{IN} (caractère ortho ou para), en raison des interactions hyperfines. Nous n'allons considérer que le hamiltonien hyperfin non relativiste atomique, dont les trois plus importantes contributions sont (cf. Chapitre XII de [38] pour l'atome d'hydrogène) données par les termes dipolaires magnétiques :

$$H_{hfs}(A) = \sum_{i=1}^Z \left\{ \underbrace{\alpha \frac{\vec{l}_i \cdot \vec{I}_A}{r_{Ai}^3}}_{H_{LI}(A)} + \underbrace{\beta \frac{1}{r_{Ai}^3} \left[3(\vec{s}_i \cdot \vec{n})(\vec{I}_A \cdot \vec{n}) - \vec{s}_i \cdot \vec{I}_A \right]}_{H_{SI}(A)} + \underbrace{\gamma \vec{I}_A \cdot \vec{s}_i \delta(r_{Ai})}_{H_{Fermi}(A)} \right\} \quad (2.34)$$

Ces effets sont engendrés par le déplacement des électrons dans le champ magnétique créé par le noyau. Le premier terme représente l'interaction du moment magnétique nucléaire $\vec{M}_{IA} = \gamma_I \vec{I}_A$ avec le champ créé par la rotation des électrons ayant chacun un moment orbital $\vec{l}_i$ et étant situé à une distance r_{Ai} , le deuxième terme représente l'interaction dipôle-dipôle entre les moments magnétiques de spin de chacun des électrons, $\vec{M}_{si} = \gamma_S \vec{s}_i$ et de spin nucléaire $\vec{M}_{IA}$. Le troisième terme est l'énergie d'interaction de contact de Fermi, il provient de la singularité en $r_{Ai} = 0$ du champ créé par le moment magnétique du proton.

Etudions les propriétés de symétrie de $H_{shf}(A)$ et $H_{shf}(B)$ vis-à-vis des opérateurs définis dans la section 2.3.1.c : P^N (permutation de deux noyaux identiques), $\hat{P}_T$ (inversion totale des coordonnées nucléaires et électroniques), $\hat{I}_e$ (inversion des coordonnées de tous les électrons), $\hat{X}_n$ (inversion des noyaux) et P^{IN} (permutation des spins nucléaires). En changeant le rôle des deux noyaux, on obtient $P^N H_{shf}(A) P^{N\dagger} = H_{shf}(B)$, et du fait de la parité des opérateurs H_{shf} , on a $\hat{P}_T H_{shf}(A) \hat{P}_T^\dagger = H_{shf}(A)$. L'origine étant au centre de symétrie G, on a $\hat{P}_T = \hat{I}_e \hat{X}_n$ et bien sûr, $P^N = \hat{X}_n P^{IN}$. D'après ces relations, on démontre que :

$\hat{I}_e P^{IN} H_{shf}(A) P^{IN\dagger} \hat{I}_e^\dagger = H_{shf}(B)$ mais que $P^{IN} H_{shf}(A) P^{IN\dagger}$ n'est égal ni à $H_{shf}(A)$ ou $H_{shf}(B)$ et de même $\hat{I}_e H_{shf}(A) \hat{I}_e^\dagger$ n'est égal ni à $H_{shf}(A)$ ou $H_{shf}(B)$. Le résultat très important est que le hamiltonien hyperfin n'est pas invariant vis-à-vis de la réflexion des coordonnées des électrons par rapport au centre de symétrie G. Ces interactions peuvent donc coupler des états électroniques u ou g , ω n'est plus un bon nombre quantique. Ce phénomène, peu courant en physique moléculaire, a été observé expérimentalement par exemple sur l'état fondamental du dimère de césium en 1986 [192]. Ces résultats ont été interprétés par des perturbations du cas (a) de Hund du fait de ces interactions d'après les études théoriques des références [29] et [30]. Nous verrons aussi que ces effets de brisure de symétrie interviennent de manière très importante dans nos expériences.

Remarque : les termes principaux du hamiltonien hyperfin atomique se mettent sous la forme d'un hamiltonien effectif. En considérant les moments angulaires relatifs à l'électron de valence, il s'écrit : $H_{hfs}(A) = C(nl_J) \vec{T}_A \cdot \vec{J}_A$.

c. Calculs asymptotiques dans la base des atomes séparés : "Base atomique hyperfine"

Les techniques de calcul utilisées par Anne Crubellier [44] pour prendre en compte la structure hyperfine des états moléculaires consistent à se placer dans la base des atomes séparés. Les projections des nombres quantiques ne sont pas évaluées sur un axe fixe mais sur l'axe moléculaire tournant. Nous reprendrons plus en détail la description de ces calculs dans la section 5.3.5 page 150 mais nous en donnons un bref aperçu ici. On construit cette base pour R tendant vers l'infini, on parle ainsi de calculs asymptotiques, nous l'appellerons la "base atomique hyperfine". Ces calculs adiabatiques satisfont à l'approximation de Born-Oppenheimer. Pour chaque atome A et B, le bon nombre quantique est $\vec{f}_{A,B} = \vec{L}_{A,B} + \vec{S}_{A,B} + \vec{T}_{A,B}$, puis on couple ces deux nombres pour obtenir le nombre quantique total $\vec{F}_T = \vec{f}_A + \vec{f}_B$ de projection sur l'axe internucléaire

m_{F_T} . Nous écrivons cette base⁹ : $|A : S_1 L_1 J_1 I_1 f_1, B : S_2 L_2 J_2 I_2 f_2 F_T m_{F_T}, \epsilon\rangle_{molec}$ où la rotation des noyaux n'est pas prise en compte.

La seule symétrie conservée à toute distance internucléaire est la parité totale $\hat{P}$ de valeur propre ϵ . La fonction d'onde totale est symétrique ($\epsilon = +1$) ou antisymétrique ($\epsilon = -1$) par permutation des noyaux et des électrons (coordonnées + spins). Dans cette base, les interactions de structure fine et hyperfine ($H_{hfs}(A) + H_{hfs}(B)$) sont diagonales et déductibles des valeurs atomiques expérimentales (cf. FIG. 2.1); on néglige les termes d'interactions entre les deux noyaux $H_{hfs}(A, B)$. Pour évaluer les termes non-diagonaux d'interaction dipôle-dipôle et les termes d'échange, il nous faut découpler tous les moments angulaires. Le résultat de ce découplage est indiqué au chapitre 5 dans la section 5.3.5.

La diagonalisation des interactions conduit à grande distance (région IV de la figure 2.3) à une levée de dégénérescence des courbes de potentiel : on obtient 24 (respectivement 854) courbes différentes pour les états $6^2S_{1/2} + 6^2S_{1/2}$ (respectivement $6^2S_{1/2} + 6^2P_{1/2,3/2}$) de la molécule de césium. On peut voir sur la figure 2.10 le résultat des calculs effectués pour les états des potentiels moléculaires corrélés à la limite $6S + 6S$. Pour les courbes relatives aux potentiels excités corrélés sous la limite $6^2S_{1/2} + 6^2P_{3/2}$ on se réfère à la figure 2.9. La levée de dégénérescence n'est pas complète, pour chaque nombre quantique F_T , il y a $2F_T + 1$ courbes dégénérées. On peut cependant calculer le nombre d'états, dégénérés ou non, corrélés aux premières limites asymptotiques. Le spin nucléaire d'un atome de césium étant $\vec{I} = \frac{7}{2}$, on obtient un grand nombre de courbes N :

$$N(6^2S_{1/2} + 6^2S_{1/2}) = (2I + 1)^2 \times (2S + 1)^2 = 64 \times 4 = 256;$$

$N(6^2S_{1/2} + 6^2P_{1/2,3/2}) = 2 \times (2I + 1)^2 \times (2L_A + 1) \times (2L_B + 1) \times (2S + 1)^2 = 1536$, le facteur 2 provenant du fait que l'excitation peut avoir lieu sur chaque atome. Il est très intéressant ensuite de calculer en fonction de la distance internucléaire, pour chaque état propre, le pourcentage gerade/ungerade de chaque courbe de potentiel, étant donné que $\hat{I}_e$ ne commute plus avec le hamiltonien en raison des interactions hyperfines. Nous indiquons par exemple sur la figure 2.10 le pourcentage de symétrie gerade en fonction de la distance interatomique pour les courbes de potentiel $6S_{1/2}(f_A = 3, 4) + 6S_{1/2}(f_B = 3, 4)$ ayant pour moment total sans rotation $F_T = 6$. Ces calculs sont expliqués dans la section 5.3.5 page 150 où nous retrouvons la valeur de ce pourcentage g/u à la limite asymptotique. Les conséquences très importantes de cette brisure de symétrie, concernant les résultats expérimentaux, sont détaillées aux chapitres 5 et 7.

Remarque : afin d'inclure la rotation, on considère le moment total $\vec{F}$, la nouvelle base s'écrit :

$|A : S_1 L_1 J_1 I_1 f_1, B : S_2 L_2 J_2 I_2 f_2 F_T m_{F_T} \epsilon; F m_F\rangle_{molec}$, $\vec{I}$ n'étant pas un bon nombre quantique dans la base moléculaire. L'inclusion de la rotation est aussi effectuée au chapitre 5.

⁹Nous utilisons une écriture redondante pour bien indiquer que les projections sont effectuées sur l'axe internucléaire.

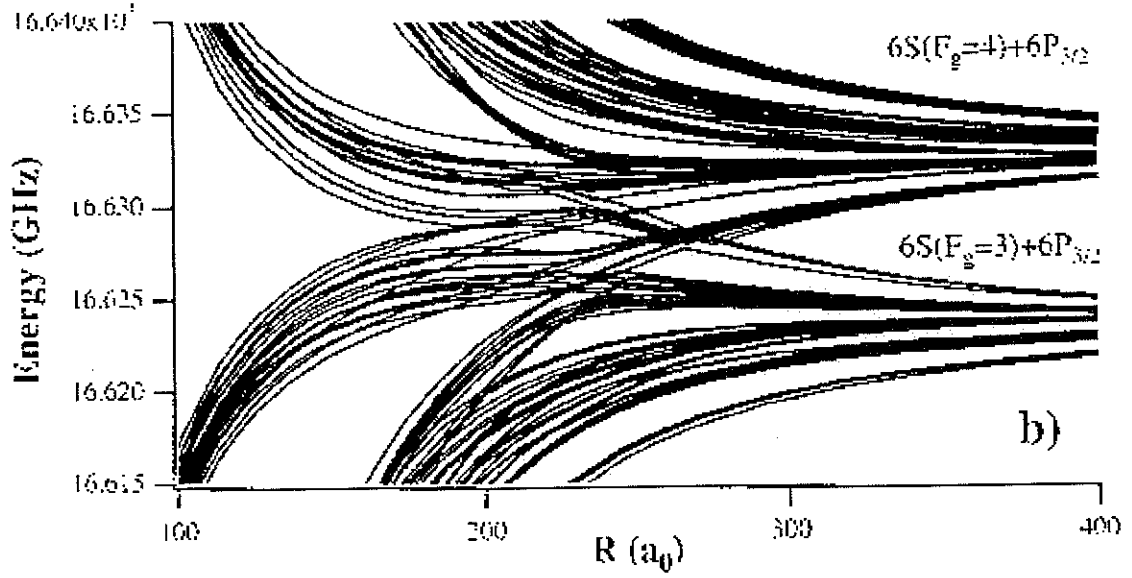


FIG. 2.9: Détail des potentiels moléculaires hyperfins corrélés sous les limites de dissociation $6S_{1/2}(f=3) + 6P_{3/2}$ et $6S_{1/2}(f=4) + 6P_{3/2}$.

2.3.8 Symétrisation des fonctions d'onde moléculaires

Nous avons trouvé la fonction d'onde totale $\Psi^{\text{Moléc}}(G, R, \theta, \varphi, \{\vec{r}_i\}, \text{spins})$, solution de l'équation de Schrödinger relative au hamiltonien total $H^{BO} = H^{\text{non rel.}} + H_{sf} + H_{shf}$. Quels que soient les états considérés, cette fonction doit avoir les "bonnes" propriétés de symétrie, tenant compte du caractère bosonique ou fermionique des particules. Et même dans des régions internucléaires où les interactions fines et hyperfines sont négligeables, les spins des noyaux auront une grande influence sur la symétrisation de la fonction d'onde totale. Des exemples seront étudiés par la suite.

2.3.9 Transitions radiatives. Principe de Franck-Condon

a. Probabilité d'interaction molécules-lumière

Nous ne nous intéressons pas dans cette partie aux effets de structure hyperfine. Le moment total de la molécule, constante du mouvement, est de nouveau $\vec{J}$.

Nous considérons les transitions radiatives en champ faible (absorption ou émission de lumière par la molécule) dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique. Soit $|\Psi_f\rangle$ l'état final de la molécule, $|\Psi_i\rangle$ l'état initial et P_{if} la probabilité de transition radiative par unité de temps est :

$$P_{if} \sim \left| \langle \Psi_i | \vec{E} \cdot \vec{\mu} | \Psi_f \rangle \right|^2 \quad (2.35)$$

avec $\vec{\mu} = \vec{\mu}_{\text{Noy}} + \vec{\mu}_{\text{elec}}$ le moment dipolaire de la molécule¹⁰ et $\vec{E} = E_0 \vec{e}$ le champ électrique

¹⁰On note $\vec{\mu}$ le moment dipolaire de la molécule et $\vec{D}$ celui de l'atome.

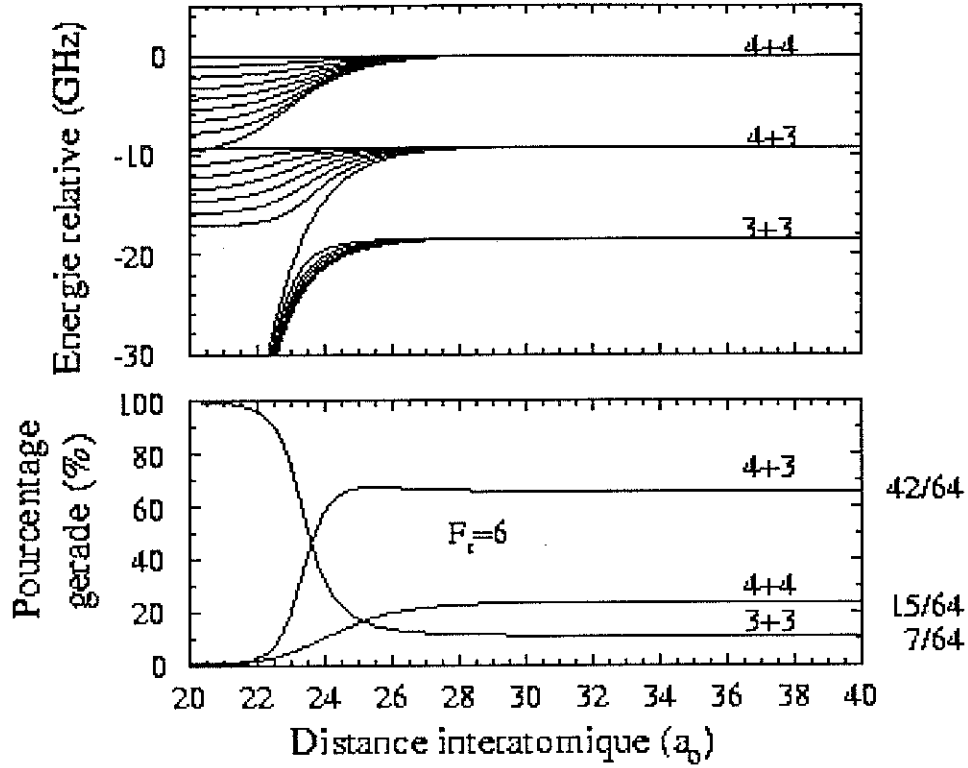


FIG. 2.10: *En haut* : Détail des courbes adiabatiques de potentiel, avec structure hyperfine, de l'état $6S_{1/2} + 6P_{1/2}$. L'énergie de la courbe la plus élevée ($F_T = 8$) est soustraite de toutes les courbes. *En bas* : On représente le pourcentage gerade dans le cas particulier d'un moment total $F_T = 6$. On indique la valeur asymptotique de ce pourcentage. Pour ces deux graphes, les asymptotes sont repérées par les valeurs de f_A et f_B .

de la lumière, de vecteur de polarisation $\vec{\epsilon}$. Le produit scalaire $\vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu}$ s'exprime dans le référentiel fixe $\mathcal{R}^{fixe}$ par $\vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu} = \epsilon_X \mu_X + \epsilon_Y \mu_Y + \epsilon_Z \mu_Z$, il faut donc calculer les composantes (μ_X, μ_Y, μ_Z) du moment dipolaire de la molécule en fonction des ces composantes (μ_x, μ_y, μ_z) dans le référentiel de la molécule $\mathcal{R}^{mol}$. Si on introduit les composantes irréductibles d'ordre 1 pour le moment dipolaire $\vec{\mu}$ de la molécule, $(\mu_0 = \mu_z; \mu_{\pm 1} = \mp(\mu_x \pm i\mu_y)\frac{1}{\sqrt{2}})$ et pour le vecteur de polarisation $\vec{\epsilon}$ ($\epsilon_0 = \epsilon_Z; \epsilon_{\pm 1} = \mp(\epsilon_X \pm i\epsilon_Y)\frac{1}{\sqrt{2}}$), on peut alors montrer que [179] :

$$\vec{\mu} \cdot \vec{\epsilon} = \sum_{p=0, \pm 1} \sum_{q=0, \pm 1} (-1)^p \epsilon_{-p} D_{pq}^*(\varphi, \theta, \chi = 0) \mu_q \quad (2.36)$$

où $D_{pq}^*(\varphi, \theta, 0)$ sont les fonctions de Wigner de rotation définies précédemment (2.1.3.b), p la polarisation du photon (si $p = 0, \pm 1$, le photon est polarisé $\pi, \sigma \pm$).

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, les mouvements électronique et nucléaire sont découplés. On a exprimé les fonctions d'onde dans le cas (a) de Hund comme $|\Psi_{i,f}\rangle = [|v\rangle |\alpha, \Lambda\rangle |S, \Sigma\rangle |J, |m_J| = \Omega, M_J\rangle]^{(i,f)}$, on montre alors en utilisant le théorème de Wigner-Eckart que :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_i | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu} | \Psi_f \rangle &= (-1)^{M_{J_i} + m_{J_i}} \sqrt{2J_i + 1} \sqrt{2J_f + 1} \sum_{p,q=0,\pm 1} (-1)^p \epsilon_{-p} \mu_q^{v_i, v_f} \\ &\times \begin{pmatrix} J_i & 1 & J_f \\ -m_{J_i} & q & m_{J_f} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_i & 1 & J_f \\ -M_{J_i} & p & M_{J_f} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.37)$$

avec $\mu_q^{v_i, v_f} = \langle v_i | \mu_q^{elect} | v_f \rangle$ où $\mu_q^{elect}(R)$ est le moment dipolaire électronique¹¹ et est égal à $\langle \alpha_i \Lambda_i | \mu_q | \alpha_f \Lambda_f \rangle$.

b. Règles de sélection des transitions radiatives

D'après les termes concernant les variables angulaires de l'équation 2.37, on établit les règles de sélection suivantes [92] :

1. Règles communes aux cas (a) et (c)

$\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1$ à l'exception de $J'' = 0 \rightarrow J' = 0$ qui est interdit

$+$ $\longleftrightarrow$ $-$, $+$ $\leftrightarrow$ $+$, $-$ $\leftrightarrow$ $-$ (changement de parité totale $\hat{P}_T$)

$s \leftrightarrow a$, $s \longleftrightarrow s$, $a \longleftrightarrow a$ (conservation symétrie $\hat{X}_n$)

$g \leftrightarrow u$, $g \leftrightarrow g$, $u \leftrightarrow u$ (changement de parité $\hat{I}_e$)

2. Règles pour le cas (a)

$\Delta \Lambda = \Lambda' - \Lambda'' = 0, \pm 1$ mais $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$

$\Delta S = 0$; $\Delta \Sigma = 0$

$\Delta \Omega = \Delta m_J = m_{J'} - m_{J''} = q = 0, \pm 1$

$\Delta M_J = M_{J'} - M_{J''} = p = 0, \pm 1$ (avec $p = 0, \pm 1$ suivant la polarisation du photon)

3. Règles relatives au cas (c)

$\Delta \Omega = \Delta m_J = m_{J'} - m_{J''} = q = 0, \pm 1$ avec $0^+ \longleftrightarrow 0^+$, $0^- \longleftrightarrow 0^-$, $0^+ \leftrightarrow 0^-$

c. Principe de Franck-Condon

Dans l'équation 2.37, relative à la probabilité de transition radiative, interviennent des termes du type $\mu_q^{v_i, v_f}$ où l'on a posé $\mu_q^{elect}(R) = \langle \alpha_i \Lambda_i | \mu_q | \alpha_f \Lambda_f \rangle$. Autour de la position d'équilibre R_e , on peut écrire avec un développement de Taylor,

$$\mu_q^{v_i, v_f} = \langle v_i | \mu_q^{elect} | v_f \rangle \simeq \mu_q^{elect}(R_e) \langle v_i | v_f \rangle \quad (2.38)$$

Il s'ensuit que l'intensité des raies est proportionnelle au facteur de Franck-Condon, $|\langle v_i | v_f \rangle|^2$, qui traduit le recouvrement des fonctions d'ondes vibrationnelles. Les transitions seront d'autant plus probables qu'elles auront lieu dans des régions correspondant à des amplitudes radiales importantes. Comme il apparaît dans la relation 2.38, on sous-entend ici que le moment dipolaire électronique ne varie pas avec la distance internucléaire.

¹¹Nous évaluons le moment dipolaire au chapitre 5.

Ces facteurs donnent une interprétation quantique au principe énoncé par Franck et Condon en 1925 que l'on peut énoncer ainsi : une transition électronique a lieu si rapidement que la distance internucléaire n'a pas le temps de changer durant la transition. Dans la suite du manuscrit nous appellerons point de Condon la distance à laquelle s'effectue la transition radiative.

d. Facteur de Hönl-London

Dans certaines conditions, le facteur angulaire de la transition moléculaire peut se simplifier. Nous posons les hypothèses qui conduisent au facteur dit de Hönl-London :

- la transition ne fait intervenir que deux états électroniques ;
- les sous-niveaux Zeeman, M_{J_i} et M_{J_f} sont équilibreux ;
- la lumière n'est pas polarisée.

Le facteur angulaire de la transition, entre les niveaux rotationnels J_i et J_f est alors :

$$\text{H.L.} = (2J_i + 1)(2J_f + 1) \left(\begin{array}{ccc} J_i & 1 & J_f \\ -\Lambda_i & q & \Lambda_f \end{array} \right)^2 \quad (2.39)$$

Cette relation nous permet, entre autres, de savoir dans quelles proportions des niveaux rotationnels J_f sont peuplés, par émission spontanée d'un niveau excité.

e. Fréquence de Rabi de la transition

La fréquence de Rabi d'une transition moléculaire se calcule à partir de la relation 2.37. En effet, par définition :

$$\Omega_1 = \frac{E_0}{\hbar} \langle \Psi_i | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu} | \Psi_f \rangle$$

Pour une estimation de cette grandeur, on peut effectuer quelques approximations (ce traitement est détaillé dans l'annexe de la référence [26]) :

- on simplifie la dépendance angulaire en prenant le facteur de Hönl-London ;
- on néglige la dépendance du moment dipolaire électronique en fonction de la distance internucléaire.

Cela revient à calculer une fréquence de Rabi moyenne, $\langle \Omega_1 \rangle$, de la transition :

$$\langle \Omega_1^2 \rangle = \left(\frac{E_0}{\hbar} \right)^2 \frac{1}{3} |\langle \alpha_i \Lambda_i | \mu_q | \alpha_f \Lambda_f \rangle|^2 \times \text{H.L.} \quad (2.40)$$

f. Région où la structure hyperfine est importante

En raison de la brisure de symétrie u/g à grande distance internucléaire, les règles de sélection des transitions radiatives étudiées ci-dessus ne sont plus valables. Afin d'établir les nouvelles règles, on considère $\vec{F}$ comme constante du mouvement. D'après le théorème de Wigner Eckart, la probabilité de transition entre deux états $|\Psi_{i,f}\rangle = |\alpha, F, m_F, M_F; v\rangle^{(i,f)}$ conduit à la même relation que l'équation 2.37 en remplaçant tous les nombres J par F . Les règles de sélection, qui dépendent de la polarisation du photon, sont $\Delta m_F = 0, \pm 1$, $\Delta M_F = 0, \pm 1$ et $\Delta F = 0, \pm 1$. Le moment dipolaire s'écrit désormais $\mu_q^{v_i, v_f} \simeq \mu_q^{elect}(R_e) \langle v_i | v_f \rangle$ où $\mu_q^{elect} = \langle \alpha_i, m_{Fi} | \mu_q^{(1)} | \alpha_f, m_{Ff} \rangle$.

2.4 Formalisme des collisions froides binaires

La photoassociation étant une collision résonnante assistée par laser entre atomes à température ultrafroide, c'est-à-dire inférieure au mK, la connaissance de la physique des collisions froides est indispensable à l'interprétation de nos résultats. De plus, les processus collisionnels limitant le nombre d'atomes dans les pièges magnéto-optiques, les caractéristiques de notre échantillon d'atomes en dépendent. Nous rappelons à nouveau dans cette partie des éléments théoriques largement connus, la littérature sur le sujet est très abondante, on peut citer comme articles de revue les références [168] et [193]. Notre échantillon atomique étant très peu dense, nous nous limitons aux collisions binaires en ce qui concerne ces rappels. Ces résultats sont aussi issus des livres de Joachain [94], de l'article de Bo Gao [78], des cours de Cohen-Tannoudji donnés au Collège de France durant l'année 1998/1999. Ayant travaillé sur les collisions froides entre atomes de césium dans un piège magnétique, les thèses de Guéry-Odelin [85] et de Maxime Ben-Dahan [17] effectuées au Laboratoire Kastler Brossel sont d'un intérêt particulier. Pour le problème des changements de bases, la thèse de Cristian Bahrim [15] est aussi très utile.

Après avoir établi le lien entre le hamiltonien de collision et les potentiels moléculaires, nous cherchons les solutions de l'équation de Schrödinger sous forme d'un développement en ondes partielles. Les solutions dépendent des interactions considérées et nous nous limitons aux collisions entre atomes dans l'état fondamental. Nous introduisons la notion d'équations couplées et nous illustrons le phénomène de collisions inélastiques par un exemple. Ensuite, nous rappelons la définition des sections efficaces et leur lien avec les ondes partielles. Pour finir, nous rappelons les caractéristiques des collisions à basse température et nous introduisons la notion de longueur de diffusion.

2.4.1 Collisions et potentiels moléculaires

On considère la collision entre deux particules, A et B, de masse m identique dans un référentiel du laboratoire de repère fixe noté $\mathcal{R}^{fixe}$ d'axe $(\vec{e}_X, \vec{e}_Y, \vec{e}_Z)$ de centre G (centre de masse du système). On note $\vec{R}_A(X_A, Y_A, Z_A)$, $\vec{R}_B(X_B, Y_B, Z_B)$ les coordonnées des noyaux A, B. On note aussi R la distance entre les noyaux A et B ($\vec{R} = \vec{R}_A - \vec{R}_B$). Ces deux particules interagissent

par un potentiel $U^{int}(R, \vec{r}_i)$, le hamiltonien de la collision est :

$$\begin{aligned} H^{collision}(\mathfrak{R}^{fixe}) &= \frac{\vec{P}_A^2}{2m} + \frac{\vec{P}_B^2}{2m} + U^{int}(R, \vec{r}_i) \\ &= \frac{\vec{P}_A^2}{2m} + \frac{\vec{P}_B^2}{2m} + H^{e,non\ relat.}(R, \vec{r}_i) + H_{sf} + H_{shf} \end{aligned} \quad (2.41)$$

On se ramène à l'étude de deux systèmes à un corps indépendants, en distinguant le mouvement du centre de masse qui est celui d'une particule libre de masse $M = 2m$ et l'évolution d'une "particule fictive" de masse réduite $\mu = \frac{m}{2}$ dans le potentiel $U^{int}(R, \vec{r}_i)$. Cette fois encore, nous ne nous intéressons pas au mouvement du centre de masse et nous obtenons pour le hamiltonien exprimé en coordonnées cylindriques de la particule fictive de fonction d'onde Ψ^{coll} :

$$H^{collision}(\mathfrak{R}^{fixe}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\vec{l}^2}{2\mu R^2} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2}{m_e}}_{U^{int}(R, \vec{r}_i)} + U(R, \vec{r}_i) + H_{sf} + H_{shf} \quad (2.42)$$

où $\vec{l}$ est le moment de rotation des noyaux.

Evidemment, le hamiltonien de collision 2.42 et le hamiltonien total (cf. équations 2.3 et 2.28) établi au cours des rappels de physique moléculaire sont identiques. En effet, les atomes sont soumis au potentiel d'interaction $U^{int}(R, \vec{r}_i)$. Il s'agit donc du même hamiltonien d'interaction mais il y a des différences importantes en ce qui concerne la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, c'est-à-dire dans l'étude du mouvement relatif des noyaux dans le potentiel :

1. dans le cadre de la physique moléculaire, nous avons travaillé avec un axe privilégié pour repérer le mouvement des électrons, l'axe internucléaire. Après avoir découplé le mouvement des électrons et des noyaux, nous avons recherché les solutions du mouvement angulaire en fonction du moment total de la molécule ($\vec{J}$ en omettant les interactions hyperfines). En effet, dans cette représentation, le moment $\vec{l}$ de rotation des noyaux, en raison des interactions électrostatiques, ne commute pas avec le hamiltonien total. Ensuite, nous avons résolu l'équation radiale du mouvement (cf. équation 2.18) dans un potentiel attractif et trouvé les valeurs propres discrètes E_N , d'énergies inférieures à l'énergie de la limite asymptotique du potentiel qui correspond à l'énergie interne des deux atomes séparés.
2. dans le cadre des collisions, l'axe privilégié est un axe fixe car l'état initial est composé de deux atomes très éloignés dont les moments sont quantifiés sur un axe fixe. A ces grandes distances, $\vec{l}$ est une constante du mouvement car les interactions électrostatiques sont négligeables. Le potentiel étant central, on développe alors les fonctions d'ondes électroniques sur la base des fonctions propres du moment de rotation des noyaux $\vec{l}$ (développement en ondes partielles). Puis nous rechercherons les solutions du mouvement radial d'états propres $G(R)$, mais ici avec des états d'énergie continue E supérieure à l'énergie asymptotique, proportionnelle à la température des atomes.

Comme nous connaissons les solutions de l'équation électronique de l'approximation de Born-Oppenheimer où les projections des moments sont effectuées sur l'axe moléculaire, il faut relier la base "atomique" à la base "moléculaire". Nous effectuerons ce travail dans le cas où nous négligeons les effets hyperfins et en nous limitant aux collisions entre atomes dans l'état fondamental. La généralisation de ces calculs peut être trouvée dans l'article de Bo Gao [78].

Remarque : nous noterons par la suite $V(R) = \langle U^{int}(R, \vec{r}_i) \rangle_{\vec{r}_i}$ où l'intégration sur les coordonnées électroniques a été effectuée. La forme de ce potentiel varie en fonction des interactions que l'on inclus dedans.

2.4.2 Développement en ondes partielles. Collisions entre atomes dans l'état fondamental

a. Sans structure interne (moments intrinsèques)

Pour fixer les idées, nous considérons dans un premier temps les collisions entre particules sans structure interne. Ce cas simplifié permet de décrire la collision entre deux atomes dans l'état fondamental (état $6S$ pour le césium) tant que l'on néglige les effets relativistes et les interactions d'échange. Dans ce cas, le hamiltonien collisionnel (2.42) se simplifie et le potentiel d'interaction peut être assimilé à un potentiel scalaire central $V(R)$. Afin de connaître le mouvement des noyaux, on sépare les composantes radiales et angulaires. D'après l'étude de la rotation des molécules, nous avons trouvé les vecteurs propres $Y_{l,M_l}(\varphi, \theta)$ et les valeurs propres $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R^2}$ de l'opérateur $\frac{T^2}{2\mu R^2}$. Chaque valeur propre de rotation est appelée onde partielle et on développe la fonction d'onde de collision sur la base dite des ondes partielles :

$$\Psi_E^{coll}(\vec{R}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{M_l=-l}^{+l} \frac{G_{E,l}(R)}{R} Y_{l,M_l}(\varphi, \theta) \quad (2.43)$$

Pour chaque valeur de l , l'équation radiale devient :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \underbrace{\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R^2}}_{\text{Energie centrifuge}} + V(R) \right] G_{E,l}(R) = E G_{E,l}(R) \quad (2.44)$$

où $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$ est l'énergie de la collision. L'énergie cinétique de rotation des noyaux conduit à créer une barrière centrifuge répulsive s'additionnant au potentiel attractif qui se résume à longue distance à l'interaction de Van Der Waals, variant en $\frac{C_6}{R^6}$ (cf. équation 2.12). On indique dans le tableau 2.7 la position et la hauteur de la barrière centrifuge pour les premières ondes partielles de l'atome de césium, où nous prenons comme valeur approximative de C_6 , -6510 u.a. (cette valeur est celle que nous avons déterminé expérimentalement, cf. le chapitre 6). Nous représentons les potentiels effectifs asymptotiques sur la figure 2.11 pour des distances allant de 50 à 500 a_0 et des ondes partielles ayant des valeurs de l comprises entre 0 et 6. Il faut remarquer qu'à grande distance

internucléaire, les potentiels $X^1\Sigma_g^+$ et $a^3\Sigma_u^+$ sont dégénérés car l'énergie d'échange est négligeable. L'état dit fondamental, à grande distance internucléaire, est indifféremment un de ces deux états électroniques. La barrière centrifuge joue un rôle très important en ce qui concerne les collisions

Valeur de l	Hauteur (μ K)	Hauteur (MHz)	R_{Max} (a_0)
0 (s)	0	0	$+\infty$
1 (p)	35	0.74	220
2 (d)	182	3.8	168
3 (f)	523	10,9	141
4 (g)	1103	23	124
5 (h)	2063	43	112
6 (i)	3406	71	103

TAB. 2.7: Barrière centrifuge. La hauteur de la barrière est $E_0 = 2 \left(\frac{l(l+1)}{3m} \right)^{3/2} \frac{\hbar^3}{\sqrt{C_6}}$ et la position du maximum $R_{Max} = \left(\frac{3mC_6}{l(l+1)\hbar^2} \right)^{1/4}$.

froides et la photoassociation d'atomes froids; à une température ultrafroide donnée (de l'ordre de 130μ K en ce qui concerne nos expériences), seules quelques ondes partielles, essentiellement s et p , franchissent ce potentiel répulsif.

Nous précisons la forme de la partie radiale de la fonction d'onde dans la section 2.4.3. Il s'avère qu'asymptotiquement, lorsque le potentiel à grande distance est négligé, on trouve que :

$$G_{E,l}(R) \underset{R \rightarrow +\infty}{\simeq} \sqrt{\frac{2\mu}{\pi\hbar^2 k}} \sin(kR - l\frac{\pi}{2} + \delta_l(E)) \quad (2.45)$$

Le potentiel $V(R)$ introduit, dans la fonction radiale, un déphasage $\delta_l(E)$ par rapport à celle relative à deux atomes libres. Ce déphasage dépend a priori de l'énergie.

b. Prise en compte des interactions électrostatiques : généralités

Nous considérons désormais les interactions électrostatiques, il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger suivante,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\vec{l}^2}{2\mu R^2} + H^{e,non\ relat.}(R, \vec{r}_i) + H^{relat} \right] \Psi_E^{coll}(\vec{R}, \vec{r}_i) = E \Psi_E^{coll}(\vec{R}, \vec{r}_i) \quad (2.46)$$

Nous allons utiliser pour la résolution de cette équation le travail déjà effectué précédemment, c'est-à-dire que l'on suppose connus les potentiels adiabatiques moléculaires. Nous faisons l'hypothèse que les effets hyperfins sont négligeables, $\vec{J}$ est la constante du mouvement et les spins nucléaires sont découplés des autres moments angulaires. La symétrie de l'état, par changement de coordonnées de tous les électrons et des deux noyaux ainsi que tous les spins, ε , est aussi conservée durant le mouvement quelle que soit la distance internucléaire.

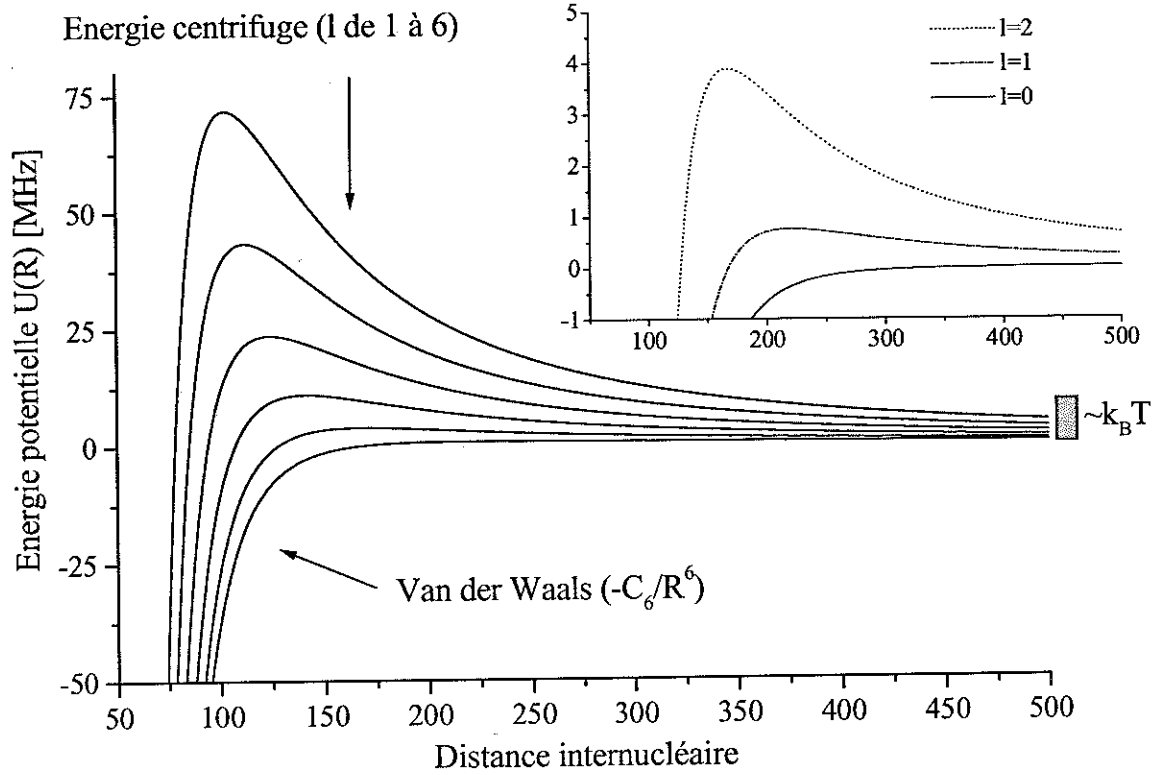


FIG. 2.11: *Potentiel effectif de l'état moléculaire fondamental.*

La base électronique adaptée au problème est celle où les moments angulaires sont projetés sur l'axe fixe, le hamiltonien ayant été établi dans le référentiel fixe. On note ces états électroniques $|\gamma, S, L, M_S, M_L; R\rangle_{atom} \otimes |I, M_I\rangle_{atom}$ où l'on a posé $\gamma = (S_A, S_B, L_A, L_B)$. Les nombres J, M_J sont des bons nombres quantiques. Il est à noter que cette base électronique n'est pas une base propre du hamiltonien de Born-Oppenheimer contrairement à celle du cas (a) de Hund.

Pour développer cette fonction sur la base dite des ondes partielles, il faut découpler les moments angulaires. On rappelle que $\vec{j} = \vec{L} + \vec{S}$ et que $\vec{J} = \vec{j} + \vec{I}$, le découplage s'écrit en fonction des Clebsch-Gordan C :

$$|\gamma, j, l; JM_J; R\rangle_{atom} = \sum_{ML, M_S} C_{LM_L, SM_S}^{jM_J} |\gamma, S, L; R\rangle_{atom} \sum_{M_j, M_I} C_{jM_j, lM_I}^{JM_J} Y_l^{M_I} \quad (2.47)$$

A partir de cette base, on construit la base complète prenant en compte aussi la partie radiale du mouvement des noyaux, et en posant $a = (\gamma, S, L, j, l)$:

$$\Psi^{coll}(\vec{R}, \vec{r}_i) = \sum_{J, M_J, \epsilon} \sum_a \underbrace{|a; JM_J, \epsilon; R\rangle_{atom}}_{\text{électronique+angulaire}} \underbrace{\frac{G_{a,E}^{J, M_J, \epsilon}(R)}{r}}_{\text{radial}} \otimes |I, M_I\rangle_{atom} \quad (2.48)$$

En appliquant cette fonction d'onde à l'équation 2.46, on obtient une série d'équations couplées

pour la fonction radiale,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R^2} - E\right) G_{a,E}^{J,M_J}(R) = - \sum_b \left[H_{ab}^{e,non\ relat.}(R) + H_{ab}^{relat}(R) + H_{ab}^{cinét}(R) \right] G_{E,b}^{J,M_J} \quad (2.49)$$

où par exemple $H_{ab}^{e,non\ relat.}(R) = {}_{atom} \langle a; JM_J; R | H^{e,non\ relat.}(R, \vec{r}_i) | b; JM_J; R \rangle_{atom}$. Les couplages cinétiques sont identiques à ceux de l'équation 2.23. On peut remarquer que les couplages de Coriolis ont disparu, car on a développé les fonctions sur les états propres de l'opérateur de rotation des noyaux $\vec{L}^2$.

Remarque : Le jeu de nombre quantique $|\alpha\rangle$ est ce que l'on appelle une voie de collision. Soit $|\alpha_i\rangle$ l'état initial de collision et $|\alpha_f\rangle$, l'état final ; on parle de collisions élastiques si $|\alpha_i\rangle = |\alpha_f\rangle$ et de collisions inélastiques si $|\alpha_i\rangle \neq |\alpha_f\rangle$.

c. Prise en compte des interactions électrostatiques : collisions entre atomes dans l'état $6S_{1/2}$

On prend en compte, ici, l'état interne de structure fine des atomes. Dans le traitement de la collision entre deux atomes dans l'état fondamental, comme $L_A = L_B = 0$, le problème du changement de base, entre la base atomique et moléculaire, est assez simple. On a en effet d'après l'équation 2.9,

$$|\gamma, L=0, M_L=0, S, M_S; R\rangle_{atom} = \sum_{m_S} D_{M_S, m_S}^{*S}(\varphi, \theta, 0) \left| {}^{2S+1}\Sigma_{\omega=(-1)^S}^+; R \right\rangle_{molec}$$

Ainsi, l'équation 2.47 dans ce cas de figure se réduit à :

$$|\gamma, j=S, l; JM_J; R\rangle_{atom} = \sum_{l,S} \sum_{M_S, M_J} C_{SM_S, lM_J}^{JM_J} Y_l^{Ml}(\theta, \varphi) D_{M_S, m_S}^{*S}(\varphi, \theta, 0) \left| {}^{2S+1}\Sigma_{\omega=(-1)^S}^+; R \right\rangle_{molec} \quad (2.50)$$

On peut montrer alors que [179] :

$$\langle \gamma, S=j, l; JM_J; R | H^{e,non\ relat.}(R, \vec{r}_i) | \gamma', S'=j', l'; JM_J; R \rangle_{atom} = \delta_{JJ'} \delta_{M_J M_{J'}} \delta_{ll'} \delta_{jj'} E_S^{el, BO}(R)$$

Ainsi, le nombre d'équations couplées de la relation 2.49 est réduit et se décompose en deux sous-espace, tels que $S=0$ ou $S=1$. Nous sommes amenés à considérer l'interaction des deux atomes initialement dans l'état $6S_{1/2}$, soit dans le potentiel singulet ${}^1\Sigma_g^+$, soit dans le potentiel triplet ${}^3\Sigma_u^+$ (cf. la figure 2.7). Si nous négligeons les autres couplages, hyperfins et radiaux, l'équation 2.49 devient :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R^2} + E_S^{el, BO}(R) - E\right) G_{a,E}^{J,M_J}(R) = 0$$

où $E_{S=0}^{el,BO} = V(1\Sigma_g^+)$ et $E_{S=1}^{el,BO} = V(3\Sigma_u^+)$. La forme asymptotique de la fonction d'onde radiale devient quant à elle :

$$G_{E,l}^S(R) \underset{R \rightarrow +\infty}{\sim} \sqrt{\frac{2\mu}{\pi \hbar^2 k}} \sin(kR - l\frac{\pi}{2} + \delta_l^S(E)) \quad (2.51)$$

d. Introduction "passive" des spins nucléaires. Symétrisation

Comme nous l'avons déjà précisé, même si on néglige les interactions dues aux spins nucléaires des atomes, ceux-ci ont une grande importance à cause du postulat de symétrisation . Nous établissons de deux façons équivalentes, dans cette section et la suivante, le lien entre les ondes partielles et les moments internes.

Les noyaux étant des fermions, il faut que la fonction d'onde totale soit antisymétrique sous l'effet de leur permutation (opérateur P^N). On établit que [78],

$$\begin{aligned} P^N [|\gamma, M_S, M_L; R\rangle \otimes |I, M_I\rangle_{atom}] &= (-1)^{S+I_A+I_B-I} |\gamma, M_S, M_L; R\rangle \otimes |I, M_I\rangle_{atom} \\ P^N [Y_l^{M_I}] &= (-1)^l Y_L^{M_L} \end{aligned}$$

On en déduit, d'après l'équation 2.47, que

$$P^N |\gamma, j = S, l; JM_J; R\rangle_{atom} = (-1)^{S+I_A+I_B-I} (-1)^l |\gamma, j = S, l; JM_J; R\rangle_{atom}$$

La fonction d'onde antisymétrisée s'écrit donc, pour $M_J \neq 0$,

$$|\gamma, j = S, l; JM_J; R\rangle_{atom}^{Sym} = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\gamma, j = S, l; JM_J; R\rangle_{atom} - P_N |\gamma, j = S, l; JM_J; R\rangle_{atom}]$$

il en découle que,

$$S + I + l \text{ est pair} \quad (2.52)$$

e. Interactions hyperfines. Symétrisation

Si on inclut toutes les interactions, nous savons que F, M_F sont de bons nombres quantiques du fait que $\vec{F}$ est une constante du mouvement, quelle que soit la distance internucléaire. La symétrie de l'état, ϵ , se conserve à nouveau. On écrira alors $\Psi_k^{coll}(\vec{R}) = \Psi^{F, M_F, \epsilon}$ et cette fonction d'onde sera développée sur la base des fonctions propres adiabatiques :

$$\Psi^{F, M_F, \epsilon} = \sum_a \sum_{F, M_F, \epsilon} \underbrace{\left| \overbrace{\beta, f_A, f_B, F_T l}^a; F M_F \epsilon; R \right\rangle}_{\text{électronique+angulaire}} \underbrace{\frac{G_{E,a}^{F, M_F, \epsilon}(R)}{R}}_{\text{radial}} \quad (2.53)$$

où l'indice a se réfère à une voie de collision. D'après la référence [78],

$$|\beta, f_A, f_B, F_T l; F M_F \epsilon; R\rangle_{atom} = \sum_{M_{F_T}, M_I, M_{f_A}, M_{f_B}} \sum_{M_{f_B}} C_{f_A M_{f_A}, f_B M_{f_B}}^{F_T M_{F_T}} C_{F_T M_{F_T}, l M_I}^{F M_F} Y_l^{M_I} |\beta_A, f_A, M_{f_A}\rangle |\beta_B, f_B, M_{f_B}\rangle \quad (2.54)$$

Dans cette base, les interactions fines et hyperfines sont diagonales, par contre, les interactions électrostatiques et les couplages radiaux conduisent comme précédemment à une série d'équations couplées concernant la partie radiale de la fonction d'onde. De plus, comme les calculs des courbes de potentiels adiabatiques ont été effectués dans le référentiel moléculaire (cf. section 2.3.7), il faut à nouveau utiliser une relation de changement de base. Ceux-ci s'effectuent par la matrice dite de changement de représentation W [15] :

$$|\gamma F t l; F M_F\rangle_{atom} = \sum W(F t, l, F, M_F) |\gamma F t m_{F_t} \epsilon, F m_F; R\rangle_{mol} \quad (2.55)$$

Afin de symétriser la fonction d'onde, il faut prendre en compte la nature bosonique des atomes. D'après l'équation 2.54,

$$|(f_A, f_B), F_T l M_{F_T} M_l\rangle_{(atome) 1, (atome) 2} = \sum_{M_{f_A} M_{f_B}} C_{f_A M_{f_A}, f_B M_{f_B}}^{F_T M_{F_T}} |f_A, M_{f_A}\rangle_{(atome) 1} |f_B, M_{f_B}\rangle_{(atome) 2} Y_l^{M_l}$$

L'effet de l'opérateur permutation s'évalue ainsi,

$$\begin{aligned} P_{12} |(f_A, f_B), F_T l M_{F_T} M_l\rangle_{1,2} &= |(f_B, f_A), F_T l M_{F_T} M_l\rangle_{1,2} \\ &= \sum_{M_{f_A} M_{f_B}} \langle F_T M_{F_T} | f_B M_{f_B} f_A M_{f_A} \rangle |f_B, M_{f_B}\rangle_1 |f_A, M_{f_A}\rangle_2 Y_l^{M_l}(\hat{R}) \\ &= (-1)^{F_T - f_A - f_B + l} |(f_A, f_B), F_T l M_{F_T} M_l\rangle_{2,1} \end{aligned}$$

Ainsi, si $f_A = f_B$, on obtient comme règle de sélection due au postulat de symétrisation, $(-1)^{l+F_T+f_A+f_B} = (-1)^{l+F_T} = +1$, soit :

$$f_A = f_B \quad \text{alors} \quad l + F_T \quad \text{est} \quad \text{pair} \quad (2.56)$$

De ce fait, lors de collisions entre atomes de césium d'état interne $6^2S_{1/2}(f=3) + 6^2S_{1/2}(f=3)$ ou $6^2S_{1/2}(f=4) + 6^2S_{1/2}(f=4)$, il correspondra à un moment total impair, $F_T = 1, 3, 5, (7)$ des ondes partielles impaires, et à un moment total pair $F_T = 0, 2, 4, 6, (8)$ des ondes partielles paires. Si $f_A \neq f_B$ et $M_{F_T} \neq 0$, alors :

$$|(f_A, f_B), F_T l M_{F_T} M_l\rangle_{1,2}^{sym} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |(f_A, f_B), F_T l M_{F_T} M_l\rangle_{1,2} + (-1)^{l+F_T+f_A+f_B} |(f_A, f_B), F_T l M_{F_T} M_l\rangle_{2,1} \right\}$$

f. Exemple de collisions inélastiques entre atomes dans l'état fondamental

Les collisions entre atomes de césium froids et, plus généralement, entre alcalins dans l'état fondamental ont été particulièrement étudiées expérimentalement et théoriquement ces dernières années [193]. Nous illustrons le mécanisme de collision inélastique par un exemple. A grande distance internucléaire, nous avons vu que l'interaction principale est due aux forces de van der Waals. Cependant, à courte portée, le potentiel dépend du spin électronique total des deux atomes

(énergie d'échange). Considérons alors un état initial de collision constitué de deux atomes dans une configuration donnée $|f_A, M_{f_A}\rangle$ et $|f_B, M_{f_B}\rangle$. On émet l'hypothèse, que durant la collision, les transitions s'effectuent instantanément. Le spin atomique va se projeter sur l'état singulet ou triplet moléculaire au prorata des coefficients Clebsch-Gordan. Les ondes évoluent indépendamment dans les potentiels singulets et triplets et après s'être réfléchies sur la barrière répulsive elles regagnent la zone de recouplage. Les états se recombinent dans les états atomiques hyperfins, toujours au prorata des coefficients Clebsch-Gordan. Cependant, comme les phases dues à la propagation dans le singulet et triplet ne sont pas identiques, les états hyperfins initiaux ne sont pas reconstruits, on obtient une combinaison linéaire des états hyperfins où la seule condition est que le moment total $\vec{F}$ soit conservé. Ce processus est connu sous le nom de relaxation de spin. Nous verrons lors au chapitre 6 le rôle important des collisions inélastiques en ce qui concerne l'atome de césium. D'autres processus que la relaxation de spin seront aussi envisagés.

2.4.3 Expression de la fonction d'onde radiale

Nous avons déjà évoqué précédemment les formes asymptotiques des fonctions d'ondes radiales, nous étudions plus précisément la forme de ces fonctions. On considère l'interaction dans un potentiel central, la décomposition en ondes partielles nous a conduit à une équation radiale de la forme (cf. équation 2.44 ou 2.51) :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R^2} + V(R) \right] G_{E,l}(R) = E G_{E,l}(R) \quad (2.57)$$

En introduisant $U(R) = \frac{2\mu V(R)}{\hbar^2}$ et $k^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2}$, cette équation devient,

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{l(l+1)}{R^2} - U(R) - k^2 \right] G_{k,l}(R) = E G_{k,l}(R)$$

avec $G_E = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{2\pi k}} G_k$. On introduit le paramètre α qui est le rayon d'action du potentiel, c'est-à-dire la distance au-delà de laquelle on peut négliger le potentiel $U(R)$ devant le terme d'énergie centrifuge. Dans la situation où le potentiel décroît plus vite que $1/R^2$ à l'infini, et à des distances R supérieures à α , la solution est une combinaison linéaire de fonctions de Bessel $j_l(kR)$ et des fonctions de Neumann $n_l(kR)$ sphériques (cf. Complément A_{VIII} de [38] ou [94]) :

$$G_{k,l}(R) \propto kR [\cos(\delta_l(k)) \times j_l(kR) + \sin(\delta_l(k)) \times n_l(kR)] \quad R > \alpha \quad (2.58)$$

et à des distances encore plus grandes, on peut négliger l'influence de la barrière de potentiel, la solution est du type,

$$\begin{aligned} G_{k,l}(R) &\underset{R \rightarrow +\infty}{\propto} \cos(\delta_l(k)) \times \sin(kR - l\frac{\pi}{2}) + \sin(\delta_l(k)) \times \cos(kR - l\frac{\pi}{2}) \\ &\underset{R \rightarrow +\infty}{\propto} \sin(kR - l\frac{\pi}{2} + \delta_l(k)) \end{aligned}$$

Par rapport au mouvement d'une onde libre, avec $U(R) = 0$, le potentiel introduit un déphasage $\delta_l(k)$.

2.4.4 Etats stationnaires de diffusion. Section efficace de collision

Nous rappelons de manière succincte des notions établies sur les collisions (cf. Chapitre VIII de [38]), comme les états stationnaires de diffusion et la longueur de diffusion. Le but des notions introduites est de mettre en avant les grandeurs physiques caractérisant les collisions. On relie les grandeurs théoriques définies aux mesures expérimentales qui consistent à déterminer le taux de collision, élastique ou inélastique et à les relier aux mesures expérimentales. Ce taux est noté β et il est exprimé en cm^3/s .

a. Définitions des états stationnaires de diffusion et du taux de collision

Bien que la collision dépende du temps, on se ramène à considérer des états représentant un fluide de probabilité en régime permanent et à étudier la structure de ces courants ¹². On imagine un flux de particules initialement libres, qui se mettent à interagir par l'intermédiaire du potentiel avant d'être diffusées dans l'espace. Au bout d'un certain temps, les particules sont suffisamment loin de la région d'interaction et peuvent être considérées à nouveau comme libres. On note $\vec{k}_i$ le vecteur d'onde initial et on s'intéresse aux états stationnaires de diffusion [94] :

$$|\Psi_k\rangle^{diff} \sim A \left[e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{R}} |\alpha_i\rangle + \sum_{\vec{k}_f, \alpha_f} f_{\alpha_f, \alpha_i}(\vec{k}_f, \vec{k}_i) \frac{e^{ik_f R}}{R} |\alpha_f\rangle \right] \quad R \rightarrow +\infty \quad (2.59)$$

où $f_{\alpha_f, \alpha_i}(\vec{k}_f, \vec{k}_i)$ est l'amplitude de diffusion et A un facteur de normalisation. Le sens de cet état de collision est clair, c'est la superposition d'une onde plane incidente de moment $\vec{k}_i$ et d'ondes sphériques diffusées dans des directions $\vec{k}_f$. Comme précédemment, $|\alpha_i\rangle$ et $|\alpha_f\rangle$ caractérisent les états internes atomiques.

Dans une assemblée d'atomes piégés, toutes les directions de collisions sont possibles, on relie l'amplitude de diffusion à la section totale de diffusion σ qui est le nombre de particules diffusées dans tout l'espace par unité de temps par :

$$\sigma(E, \alpha_i, \alpha_f) = \int \left| f_{\alpha_f, \alpha_i}(\vec{k}_f, \vec{k}_i) \right|^2 d\Omega$$

On obtient le taux de collision en moyennant la section efficace sur toutes les vitesses relatives v possibles.

$$\beta(T, \alpha_i, \alpha_f) = \langle \sigma(E, \alpha_i, \alpha_f) \times v \rangle_{\vec{k}_i, \vec{k}_f}$$

b. Section efficace de collisions élastiques et inélastiques

Nous rappelons le lien entre les états stationnaires de diffusion et les fonctions propres du hamiltonien de collision. Nous nous plaçons à nouveau dans le cas où l'état interne du système ne joue aucun rôle.

¹²Il existe d'autres traitements du problème comme la méthode des paquets d'ondes.

On considère tout d'abord les collisions élastiques et on développe la fonction propre asymptotique des états stationnaires de diffusion sur la base des ondes partielles. Ensuite, on compare les formes asymptotiques de l'état stationnaire de diffusion (cf. équation 2.59) et de la fonction propre asymptotique du hamiltonien collisionnel (cf. relations 2.45 ou 2.51). On obtient la section efficace de diffusion élastique :

$$\begin{aligned}\sigma^{el}(E, \alpha_i, \alpha_i) &= \sum_l \frac{4\pi}{k_i^2} (2l+1) \sin^2 \delta_l(k) = \sum_l \frac{\pi}{k_i^2} (2l+1) |e^{2i\delta_l(k)} - 1|^2 \\ &= \sum_l \frac{\pi}{k_i^2} (2l+1) |S_l(k) - 1|^2\end{aligned}\quad (2.60)$$

où $S_l(k)$ est appelée la matrice de diffusion. Lorsque la collision est inélastique, on aura des états tels que $|\alpha_i\rangle \neq |\alpha_f\rangle$, la section efficace est [94] :

$$\sigma^{inel}(E, \alpha_i, \alpha_f) = \sum_l \frac{\pi}{k_i^2} (2l+1) \left(1 - |S_{fi}^l(k)|^2\right)$$

Remarque : on constate que le déphasage $\delta_l(k)$ introduit dans les formes asymptotiques des fonctions d'ondes radiales G permet à lui seul de décrire l'effet du potentiel pour le processus de diffusion.

c. Atomes identiques polarisés

Les atomes de césium sont des bosons. Dans le cas où ces atomes sont polarisés, c'est-à-dire lorsqu'ils peuplent tous le même sous niveau Zeeman, on doit tenir compte de leur indiscernabilité. La section efficace de collision élastique devient alors :

$$\sigma^{el}(E, \alpha_i, \alpha_i) = \sum_{l \text{ pair}} \frac{8\pi}{k_i^2} (2l+1) \sin^2 \delta_l(k) \quad (2.61)$$

Seules les ondes partielles paires participeront à la collision, le facteur 2 dans la section efficace de collision d'atomes polarisés est un effet purement quantique (cf. Chapitre XIV de [38]).

2.4.5 Collisions à basse énergie

Les propriétés physiques des collisions à basse température sont particulières. Ce régime est intéressant car la longueur d'onde de de Broglie est alors grande devant la portée des interactions interatomiques. Des phénomènes purement quantiques interviennent, les collisions sont dominées par la diffusion en onde s ($l = 0$).

Nous avons déjà expliqué que lorsque l'énergie de collision est faible, la barrière centrifuge empêche les atomes de s'approcher l'un de l'autre. En effet, au fur et à mesure que le moment de rotation des noyaux l augmente, la particule aura besoin de plus d'énergie cinétique pour aller "sonder" le potentiel $V(R)$ (cf. équation 2.44).

Une autre interprétation de ce phénomène est donnée par les lois de seuil de Wigner. On montre (cf. §132 de la référence [110]) que lorsque l'énergie de collision tend vers zéro, alors le déphasage pour les ondes partielles ≥ 1 tend vers zéro. On montre que¹³ lorsque le potentiel varie plus vite que $1/R^3$:

$$\delta_l(k) \underset{E \rightarrow 0}{\sim} k^{2l+1} \quad \sigma_l^{el}(k) \underset{E \rightarrow 0}{\sim} k^{4l} \quad \sigma_l^{inel}(k) \underset{E \rightarrow 0}{\sim} k^{2l-1} \quad (2.62)$$

Cependant, lorsque $l = 0$, la limite de la section élastique de diffusion n'est pas nulle et tend vers une valeur finie. La collision est isotrope et est caractérisée par un seul paramètre, la longueur de diffusion a . On définit cette valeur par :

$$a = \lim_{k \rightarrow 0} \left(-\frac{\tan \delta_0(k)}{k} \right) \quad (2.63)$$

Elle a un rôle important dans les processus collisionnels et dépend des caractéristiques du potentiel d'interaction. Nous étudierons plus précisément les propriétés physiques de ce paramètre au chapitre 6. Chaque voie de collision possède une valeur de longueur de diffusion, celle associée à la voie $f = 4, M_f = +4$ est appelée longueur de diffusion triplet et est notée a_T . Nous consacrerons ce chapitre à sa détermination obtenue grâce aux spectres de photoassociation.

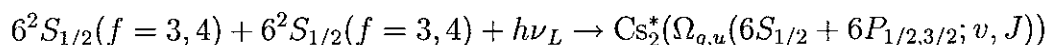
¹³On ne considère pas la possibilité de résonances de forme, cette éventualité est étudiée au chapitre 6.

Chapitre 3

Les processus de photoassociation et de formation de molécules froides

3.1 Introduction

La photoassociation consiste à former un état moléculaire excité durant la collision entre deux atomes froids avec absorption d'un photon laser. C'est le couplage radiatif entre les états collisionnel et moléculaire qui est responsable de ce processus. Dans le cas du césium, nous sommes amenés à effectuer la réaction :



Nous avons déjà vu au chapitre introductif qu'en raison de la faible température des atomes, la condition de résonance de cette réaction implique des largeurs de raies de l'ordre de 10 MHz.

Dans une première partie de ce chapitre, nous exposons le calcul du taux de photoassociation, c'est-à-dire l'efficacité de la réaction. Le calcul des processus de photoassociation a été réalisé par plusieurs équipes (cf. par exemple les références [174], [116], [45] [96] et [43]) et consiste à traiter cette réaction comme une collision inélastique assistée par laser. L'approche présentée ici consiste à évaluer la probabilité de transition radiative en utilisant le formalisme de la matrice densité. Des expressions analytiques approchées peuvent être obtenues [149]. Elles permettent de donner des ordres de grandeur des taux de photoassociation, de comparer les différentes expériences et d'indiquer des ordres de grandeur pour les expériences envisagées. Nous incluons ici quelques éléments très souvent non explicités comme le facteur angulaire, la prise en compte du moment dipolaire de la molécule, du rapport des tailles du volume de piégeage et du volume de photoassociation et ainsi que de l'émission spontanée. Cette description relativement exhaustive permettra de comparer les résultats expérimentaux aux calculs théoriques.

Dans une seconde partie, nous nous attachons à décrire le phénomène de production de molécules froides, c'est-à-dire de dimères stables ou métastables, après photoassociation et émission

spontanée [69]. Nous rappelons précisément un mécanisme de formation de tels dimères froids. Ensuite, nous définissons les taux¹ qui caractérisent l'efficacité de ce processus.

3.2 Théorie de la photoassociation

Le but de cette section est de calculer un paramètre important que l'on peut relier à l'expérience : le taux de photoassociation. Il représente le nombre de molécules que l'on excite par nombre d'atomes dans le piège magnéto-optique, dans le volume de la réaction, et par unité de temps. Nous exposons une théorie permettant de le calculer et nous détaillons les hypothèses effectuées. Après avoir établi l'efficacité de réaction, nous étudions quels en sont les paramètres physiques caractéristiques et comment relier ce taux à des mesures expérimentales. Puis, nous développons une propriété très importante de la réaction de photoassociation. En effet, nous démontrons pourquoi les intensités des raies de photoassociation renseignent sur la fonction d'onde de l'état fondamental.

Afin de préciser les notations de cette section, nous utilisons la figure 3.1 et les définitions suivantes :

$$\begin{aligned}\hbar\omega_A &= [E(6S) + E(6P)] - [E(6S) + E(6S)] \quad (\text{transition atomique}) \\ E_n &= \underline{E_n^{vf,Jf}} - [E(6S) + E(6S)] \quad (\text{énergie d'un niveau ro-vibrationnel}) \\ \delta_{PA} &= \omega_A - \omega_{PA} \quad (\text{désaccord du laser de photoassociation de fréquence } \nu_{PA}) \\ \hbar\omega_A &= E_n + \hbar\Delta_n \quad (\Delta_n > 0)\end{aligned}$$

Ainsi, la réaction de photoassociation sera résonnante si :

$$\begin{aligned}E + \hbar\omega_{PA} &= E_n \\ E + \hbar\Delta_n &= \hbar\delta_{PA}\end{aligned}$$

où E est l'énergie de collision, positive, définie par rapport à $[E(6S) + E(6S)]$.

Il convient aussi de mentionner ici les principales approximations de la théorie que nous développons :

1. l'état moléculaire excité est décrit en régime stationnaire. Cette hypothèse est valide car le temps caractéristique de vibration est plus grand que le temps caractéristique de l'émission spontanée ;
2. l'assemblée d'atomes est supposée être à l'équilibre thermodynamique. Le taux de photoassociation, qui décrit l'efficacité du processus, doit être inférieur aux temps de relaxation du nuage atomique ;
3. nous nous plaçons dans le régime du champ faible. Cette hypothèse du champ faible sera confirmée par l'analyse des données expérimentales et le calcul du taux d'absorption-émission stimulée (cf. section 7.6.1 page 274).

¹Les taux définis dans ce chapitre sont récapitulés dans le tableau 7.1 de la page 243.

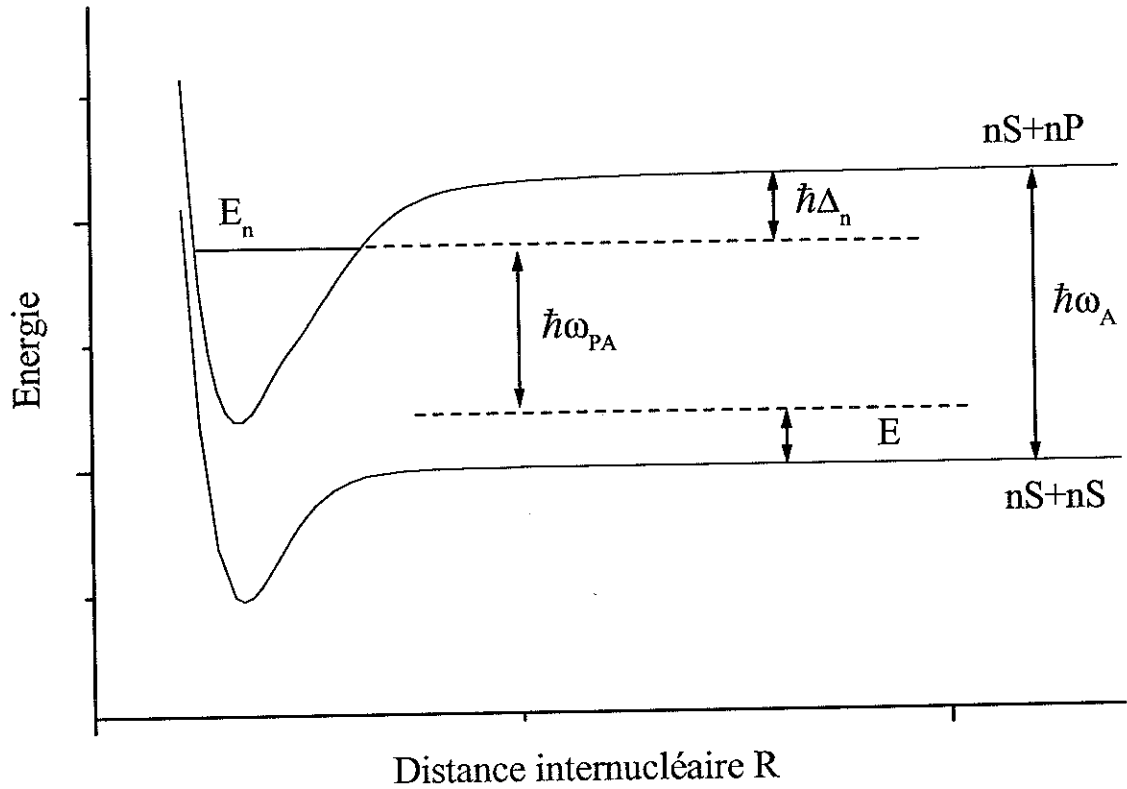


FIG. 3.1: Diagramme schématique des énergies et des transitions mises en jeu dans la réaction de photoassociation. Les échelles ne sont pas respectées.

3.2.1 Taux de photoassociation

a. Hamiltonien d'interaction et évolution du système

Le hamiltonien du système de deux atomes en interaction a été étudié précédemment. Nous avons séparé de manière formelle le cas des états moléculaires (cf. relation 2.3) et collisionnels (cf. relation 2.41).

Nous ne nous intéressons toujours qu'aux interactions binaires en raison de la très faible densité. On réécrit cet hamiltonien d'interaction sous une forme simplifiée, où l'on néglige les moments internes :

$$H_T = \frac{\vec{P}_A^2}{2m} + \frac{\vec{P}_B^2}{2m} + V(R_{AB}) = \frac{\vec{P}^2}{4m} + \underbrace{\frac{\vec{p}^2}{m}}_{H_0} + V(R) \quad (3.1)$$

Les rappels effectués précédemment nous ont permis de trouver les solutions de l'équation de Schrödinger du mouvement relatif décrit par le hamiltonien H_0 . Nous avons trouvé des états discrets que nous noterons $|\Psi_n\rangle$ d'énergie E_n et nous avons décrit l'interaction de deux atomes

libres, les états du continuum obtenus seront notés $|\Psi_E\rangle$ et leurs énergies E . Ainsi :

$$\begin{aligned} H_0 |\Psi_n\rangle &= E_n |\Psi_n\rangle \text{ et } H_0 |\Psi_E\rangle = E |\Psi_E\rangle \\ \int dE |\Psi_E\rangle \langle \Psi_E| &= 1 \text{ (fermeture)} \\ \langle \Psi_E | \Psi_{E'} \rangle &= \delta(E - E') \text{ (base orthornormée)} \\ \langle \Psi_E | \Psi_n \rangle &= 0 \end{aligned}$$

On considère le gaz atomique comme étant initialement à l'équilibre thermodynamique. Le laser de photoassociation va introduire un couplage radiatif entre ces états, nous introduirons les moments angulaires lors du calcul de ce couplage.

Le hamiltonien en présence de rayonnement s'écrit :

$$H = H_0 + W(t)$$

Le laser de photoassociation est un faisceau monochromatique dirigé suivant l'axe X. L'expression de son champ électrique est :

$$\vec{E}(X, t) = \vec{\epsilon}_{PA} E_0(\vec{r}) \cos(\omega_{PA} t - k_{PA} X)$$

On considère que chaque atome est éclairé de manière uniforme. Nous appliquons l'approximation dipolaire, $W(t)$ s'écrit $W(t) = -(\vec{E}(X, t) \cdot \vec{D}_A + \vec{E}(X, t) \cdot \vec{D}_B)$. Nous étendons cette approximation en considérant que la paire d'atomes libres est éclairée aussi par un champ uniforme. En effet, le processus de photoassociation s'effectue à des distances comprises entre 25 et 200 a_0 alors que la longueur d'onde optique utilisée est de l'ordre de 875 nm ce qui correspond en unités atomiques à 16500 a_0 . Le hamiltonien d'interaction atomes-champ devient :

$$W(t) = -\vec{\epsilon}_{PA} \cdot (\vec{D}_A + \vec{D}_B) \times E_0(\vec{r}) \cos(\omega t - k_{PA} X)$$

Afin de décrire l'évolution du système, nous utilisons le formalisme de la matrice densité et nous nous plaçons en représentation d'interaction. L'évolution temporelle obéit à l'équation :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \sigma(t) = [\widetilde{W}(t), \sigma(t)] \quad (3.2)$$

où $\rho(t) = \exp[-i\frac{H_0}{\hbar}t] \sigma(t) \exp[i\frac{H_0}{\hbar}t]$ et $W(t) = \exp[-i\frac{H_0}{\hbar}t] \widetilde{W}(t) \exp[i\frac{H_0}{\hbar}t]$. Par intégration, l'équation 3.2 devient :

$$\sigma(t) = \sigma(0) + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt_1 [\widetilde{W}(t_1), \sigma(t_1)]$$

soit d'après l'équation 3.2 :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \sigma(t) = [\widetilde{W}(t), \sigma(0)] + \frac{1}{i\hbar} \left[\widetilde{W}(t), \int_0^t dt_1 [\widetilde{W}(t_1), \sigma(t_1)] \right] \quad (3.3)$$

b. Equilibre thermodynamique

Lorsque le laser est éteint, les atomes dans l'état initial sont considérés comme étant à l'équilibre thermique à la température T du piège. A l'équilibre [60],

$$\rho = Z^{-1} \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) \quad \text{où} \quad Z = \text{Tr}(\exp(-\frac{H}{k_B T}))$$

On ne s'intéresse toujours pas au mouvement du centre de masse du système, l'énergie acquise par celui-ci durant la transition est égale à l'énergie de recul qui est très faible, déjà évaluée à une dizaine de Hz. Ainsi, nous nous intéressons à la matrice densité des particules fictives de masse $\mu = \frac{m}{2}$ et d'énergie relative $E = \frac{p^2}{2\mu}$. En considérant la fonction de partition² translationnelle de la particule fictive libre $Q_T = \left(\frac{2\pi\mu k_B T}{h^2}\right)^{3/2}$, la matrice densité de l'état initial des atomes dans un piège de volume V , que l'on assimile à une boîte est :

$$\rho(t=0) = (Q_T V)^{-1} \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) \quad (3.4)$$

On rappelle que si la fonction Ψ_a est vecteur propre d'un opérateur A , auquel est associée l'ensemble des valeurs propres a du spectre discret, on peut écrire l'opérateur comme :

$$A = \sum_a |\Psi_a\rangle \langle \Psi_a| \times \langle \Psi_a| A |\Psi_a\rangle$$

On peut généraliser cette décomposition de l'opérateur A sur les fonctions du continuum, on trouve finalement d'après l'équation 3.4 :

$$\rho(t=0) = (Q_T V)^{-1} \int dE \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) |\Psi_E\rangle \langle \Psi_E| \quad (3.5)$$

c. Approche perturbative de l'interaction

On considère que le nombre d'atomes photoassociés est faible et que le couplage radiatif l'est aussi. Cette dernière hypothèse sera vérifiée expérimentalement et numériquement (cf. section 7.6.1 du Chapitre 7). L'approche perturbative revient à remplacer $\sigma(t_1)$ dans l'équation 3.3 par $\sigma(0)$. Après intégration, on trouve :

$$\sigma(t) = \sigma(0) + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt_1 \left[\widetilde{W}(t_1), \sigma(0) \right] - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt_1 \left[\widetilde{W}(t_1), \int_0^{t_1} dt_2 \left[\widetilde{W}(t_2), \sigma(0) \right] \right] \quad (3.6)$$

La probabilité à l'ordre 1 que la paire d'atomes située en $\vec{r}_0$ soit photoassociée à un temps t est $\langle \Psi_n | \sigma(t) | \Psi_n \rangle_{\vec{r}_0}$. En utilisant les relations de fermeture et d'orthogonalité des fonctions du continuum $|\Psi_E\rangle$ et l'approximation du champ tournant, l'équation 3.6 devient, après intégration sur le temps :

$$\langle \Psi_n | \sigma(t) | \Psi_n \rangle_{\vec{r}_0} = \frac{1}{4\hbar^2} \int dE |w_n(E)|_{\vec{r}_0}^2 \frac{\exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)}{Q_T V} \frac{\overbrace{\sin^2 \left[\frac{(\omega_n - \omega - \omega_{PA})}{2} t \right]}^{F(t, \omega_n - \omega - \omega_{PA})}}{\left(\frac{\omega_n - \omega - \omega_{PA}}{2} \right)^2}$$

²Pour une température de 125 μK , on a $Q_T = 1,42 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$.

où $w_n(E) = \langle \Psi_n | \vec{\mu} \cdot \vec{E}(\vec{r}_0) | \Psi_E \rangle = \langle \Psi_f^{Molec} | \vec{\mu} \cdot \vec{E}(\vec{r}_0) | \Psi_i^{Coll}(E) \rangle_{\vec{r}_0}$ est le couplage radiatif entre l'état initial et l'état final. Le moment dipolaire électronique moléculaire $\vec{\mu}$ est la somme des moments électroniques des deux atomes, $\vec{D}_A + \vec{D}_B$.

On rappelle, en se référant à la figure 3.1, que :

$$\begin{aligned} E &= \hbar\omega \text{ est l'énergie de la collision} \\ E_{PA} &= \hbar\omega_{PA} \text{ est l'énergie du photon de photoassociation} \\ E_n &= \hbar\omega_n \text{ est l'énergie de l'état lié} \end{aligned}$$

On se place ensuite à des temps suffisamment longs, comparés au temps caractéristique de la variation du couplage optique, sachant que $\lim_{t \rightarrow +\infty} F(t, \omega_n - \omega - \omega_{PA}) = 2\pi t \delta(\omega_n - \omega - \omega_{PA})$, on trouve que :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_n | \sigma(t) | \Psi_n \rangle_{\vec{r}_0} &= \frac{\pi}{2\hbar^2} \int dE |w_n(E)|_{\vec{r}_0}^2 \frac{\exp(-\frac{E}{k_B T})}{Q_T V} \delta(\omega_n - \omega - \omega_{PA}) t \\ &= \frac{\pi t}{2\hbar} \left[|w_n(\hbar\omega)|_{\vec{r}_0}^2 \frac{\exp(-\frac{\hbar\omega}{k_B T})}{Q_T V} \right] \otimes \delta(\omega_n - \omega - \omega_{PA}) \end{aligned} \quad (3.7)$$

où le symbole $\otimes$ désigne ici un produit de convolution. On retrouve bien l'idée que la photoassociation consiste à transformer de l'énergie cinétique en énergie interne, la fonction δ traduisant la conservation de l'énergie dans le produit de convolution.

Afin de prendre en compte l'émission spontanée, on remplace la fonction δ du produit de convolution par un profil spectral lorentzien normalisé [40], centré en ω_0 et dont le coefficient Γ_n représente la largeur naturelle de l'état moléculaire excité Ψ_n :

$$L(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Gamma_n}{(\omega - \omega_0)^2 + (\frac{\Gamma_n}{2})^2}$$

Ainsi, la probabilité de photoassocier une paire d'atomes à l'instant t à $\vec{r}_0$ devient :

$$\langle \Psi_n | \sigma(t) | \Psi_n \rangle_{\vec{r}_0} = \frac{t}{4} \int_0^{+\infty} dE |w_n(E)|_{\vec{r}_0}^2 \frac{\exp(-\frac{E}{k_B T})}{Q_T V} \frac{\Gamma_n}{(E_n - E - E_{PA})^2 + (\hbar\frac{\Gamma_n}{2})^2} \quad (3.8)$$

Par unité de temps, on trouve simplement :

$$P_n(\vec{r}_0) = \frac{d \langle \Psi_n | \sigma(t) | \Psi_n \rangle_{\vec{r}_0}}{dt}$$

En considérant tous les atomes, on en déduit le taux de photoassociation $K_{PA}(\vec{r}_0)$, qui est la probabilité de photoassocier en $\vec{r}_0$ exprimée en $\text{m}^3/\text{s}/\text{atome}$:

$$\boxed{K_n(\vec{r}_0) = P_n(\vec{r}_0)V = \int_0^{+\infty} dE \frac{\exp(-\frac{E}{k_B T})}{4Q_T} \frac{\Gamma_n \times |w_n(E)|_{\vec{r}_0}^2}{(E_n - E - E_{PA})^2 + (\hbar\frac{\Gamma_n}{2})^2}} \quad (3.9)$$

On retrouve ainsi le résultat des autres théories de la photoassociation. Nous traiterons les moments internes par la suite.

d. Définitions des taux "expérimentaux"

Il faut relier le taux précédemment défini aux paramètres expérimentaux tels que la densité des atomes, le profil d'intensité du laser, etc. Nous définissons tout d'abord $n_{PA}(\vec{r}_0, t)$ la densité d'atomes photoassociés (et non de paires!!!) à un instant t au point $\vec{r}_0$. La variation de cette densité est proportionnelle au taux de photoassociation, $K_n(\vec{r}_0)$ défini ci-dessus. Soit $n_{at}(\vec{r}_0, t)$ la densité atomique, la variation de la densité d'atomes photoassociés pendant dt est :

$$\frac{dn_{PA}(\vec{r}_0, t)}{dt} = n_{at}^2(\vec{r}_0, t) K_n(\vec{r}_0)$$

Afin de prendre en compte la distribution d'intensité spatiale du laser, nous définissons le taux $\beta_{PA}(I_0^{PA})$ qui est proportionnel à l'intensité tant que l'on n'atteint pas la saturation. Il est exprimé lui aussi en $m^3/s/atomes$ et il est relié à $K_n(\vec{r}_0)$ par le rapport des intensités lumineuses au centre du faisceau I_0^{PA} et en un point $\vec{r}_0$, $I^{PA}(\vec{r}_0)$:

$$\frac{dn_{PA}(\vec{r}_0, t)}{dt} = n_{at}^2(\vec{r}_0, t) \beta_{PA}(I_0^{PA}) \frac{I^{PA}(\vec{r}_0)}{I_0^{PA}} \quad (3.10)$$

Généralement, la forme de la répartition des atomes dans un piège magnéto-optique est une gaussienne³ de largeur σ_r . En fonctionnement continu, la densité est indépendante du temps,

$$n_{at}(\vec{r}_0) = \frac{N_{at}}{(2\pi\sigma_r^2)^{3/2}} \exp\left(-\frac{x_0^2 + y_0^2 + z_0^2}{2\sigma_r^2}\right) \quad (3.11)$$

Il faut aussi prendre en compte le fait que la distribution d'intensité du laser de photoassociation est une gaussienne. Le laser est appliqué dans le piège le long d'une direction, que nous appelons X dans notre expérience (cf. FIG. 4.1 page 93), ainsi l'intensité de photoassociation s'écrit :

$$I^{PA}(\vec{r}_0) \simeq I_0^{PA} \exp\left[-\frac{2(y^2 + z^2)}{w_{PA}^2}\right] = \frac{2P_{PA}}{\pi w_{PA}^2} \exp\left[-\frac{2(y^2 + z^2)}{w_{PA}^2}\right] \quad (3.12)$$

où P_{PA} est la puissance utilisée et w_{PA} la taille du laser au niveau du piège, que l'on peut considérer comme à peu près constante si le point de focalisation n'est pas au centre de celui-ci. La zone de photoassociation est alors un cylindre, d'axe parallèle à l'axe X .

En intégrant l'équation 3.10 et en prenant en compte la variation de la densité atomique dans l'espace (équation 3.11) ainsi que la distribution de l'intensité laser (équation 3.12), on déduit le nombre d'atomes photoassociés $N_{PA}(t)$:

$$\begin{aligned} \frac{dN_{PA}(t)}{dt} &= \beta_{PA}(I_0^{PA}) \frac{n_{at}(\vec{r} = \vec{0})}{2^{3/2}} \overbrace{N_{at} \frac{w_{PA}^2}{2\sigma_r^2 + w_{PA}^2}}^{N_{at}^{PA}} \\ &\quad \text{Spatial} = f(w_{PA}, \sigma_r) \\ &= K_n(\vec{r}_0) \frac{I_0^{PA}}{I^{PA}(\vec{r}_0)} \bar{n}_{at} N_{at}^{PA}(t) = \Re_{PA} N_{at}^{PA}(t) \end{aligned} \quad (3.13)$$

³Nous discuterons au chapitre 4 concernant le montage expérimental la validité de cette hypothèse.

où $N_{at}^{PA}(t)$ est le nombre d'atomes dans la zone de photoassociation, N_{at} le nombre d'atomes dans le piège, $\bar{n}_{at}$ est la densité moyenne et $\mathfrak{R}_{PA}$ [s^{-1} /atome] est le nombre d'atomes photoassociés par atome dans la zone de photoassociation (N_{at}^{PA}) et par seconde. Le facteur spatial $f(w_{PA}, \sigma_r)$ décrit le recouvrement partiel du piège par le laser (cf. FIG. 7.10.a page 269). Cette intersection est la zone de réaction et le facteur spatial est donné par :

$$f(w_{PA}, \sigma_r) = \frac{w_{PA}^2}{2\sigma_r^2 + w_{PA}^2} \quad (3.14)$$

On en déduit que le taux de formation de molécules, par seconde et par atome dans la zone de photoassociation est :

$$\mathfrak{R}_{Moléc.} = \frac{1}{2} \mathfrak{R}_{PA} \quad (3.15)$$

Pour comparer les mesures et les calculs, on évalue le taux théorique $\mathfrak{R}_{Moléc.}^{th.}$ (ou $\mathfrak{R}_{PA}^{th.}$) en considérant que tous les atomes sont dans le champ du laser, et en prenant la densité⁴ et l'intensité du faisceau en $\vec{r}_0 = 0$. Le taux expérimental $\mathfrak{R}_{Moléc.}^{ex.}$ est issu d'une mesure du coefficient $\beta_{PA}(I_0^{PA})$. L'équation 3.13 nous permettra de faire le lien.

3.2.2 Couplage radiatif

a. Etat initial et final sans structure hyperfine, sélection angulaire

Au cours du processus de photoassociation, nous avons montré qu'un couplage radiatif s'effectue entre l'état initial du continuum et l'état final lié. Nous sommes amenés à calculer le terme $w_n(E)_{\vec{r}_0=0} = \langle \Psi_f^{Moléc} | \vec{\mu} \cdot \vec{E}(\vec{r}_0=0) | \Psi_i^{Coll}(E) \rangle$ décrivant cette interaction.

En ce qui concerne l'état initial, nous avons trouvé les fonctions de base décrites par l'équation 2.48 en supposant que les moments nucléaires sont découplés car nous négligeons la structure hyperfine. L'état électronique est décrit par la fonction $|^{2S+1}\Sigma_{\omega=(-1)S}^+; R\rangle$. La fonction initiale est donnée par l'équation 2.48 :

$$\begin{aligned} \Psi^{J,M_J} = & \sum_{I,l,SM_S,m_S,M_I} \sum C_{SM_S,lM_I}^{JM_J} Y_l^{M_I}(\theta, \varphi) D_{M_S,m_S}^{*S}(\varphi, \theta, 0) \\ & |^{2S+1}\Sigma_{\omega=(-1)S}^+; R\rangle \frac{G_E^{J,M_J}(R)}{R} |I, M_I\rangle \end{aligned} \quad (3.16)$$

La photoassociation s'effectuant à longue distance, nous décrivons l'état moléculaire final en utilisant le cas (c) de Hund. Nous faisons aussi l'hypothèse, que nous justifierons lors de l'analyse de nos spectres, que nous pouvons dans certains cas ne peupler qu'un seul état ro-vibrationnel d'un potentiel électronique, en raison de la faible largeur spectrale du laser de photoassociation : J_f , $m_{J_f} = \Omega$ et v_f sont alors déterminés. A nouveau, cette hypothèse revient à négliger la structure

⁴On néglige ici le fait que le laser de photoassociation peut perturber le piège, notamment sa densité. Nous évaluerons ce phénomène lors de l'étude expérimentale (cf. section 7.6.2.a page 278).

hyperfine de l'état excité, plus de précisions seront données dans la section 5.3.5 page 150. La fonction d'onde finale s'écrit, dans l'approximation de Born-Oppenheimer :

$$|\Psi_f^{Molec}\rangle_{J_f, m_{J_f}=\Omega}^{v_f} = \sum_{I_f, M_{I_f}, M_{J_f}} \underbrace{\Psi_{J_f, M_{J_f}, m_{J_f}=\Omega}^{Rot}(\theta, \varphi)}_{\text{équation 2.17}} \left| |\Omega|_{g,u}^{+,-}; R \right\rangle |I_f, M_{I_f}\rangle \underbrace{\frac{F_{J_f, M_{J_f}}^{J_f, M_{J_f}}(R)}{R}}_{\langle R|v_f\rangle} \quad (3.17)$$

On simplifie par la suite les notations des fonctions d'ondes radiales, on note l'état fondamental $G_E(R)$ et l'état excité $F_n(R)$. Durant la transition radiative, les spins nucléaires sont spectateurs, on obtient ainsi :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_f | \vec{\mu} \cdot \vec{E} | \Psi_i(E) \rangle &= \sum_{M_S, M_I, m_S, M_{J_f}} \sum_{C_{SM_S, l M_I}^{J M_J}} \times \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \underbrace{\Psi_{J_f, M_{J_f}, m_{J_f}=\Omega}^{*Rot}(\theta, \varphi)}_{(\theta, \varphi)} \underbrace{D_{M_S, m_S}^{*S}(\varphi, \theta, 0)}_{(\varphi, \theta, 0)} \underbrace{Y_l^{M_I}(\theta, \varphi)}_{(\theta, \varphi)} \\ &\times \int_0^{+\infty} F_n(R) \left\langle \alpha_f, |\Omega|_{g,u}^{+,-}; R \right| \vec{\mu} \cdot \vec{E} \left| {}^{2S+1}\Sigma_{\omega=(-1)^S}^+; R \right\rangle G_E(R) dR \quad (3.18) \end{aligned}$$

La suite du calcul s'effectue avec l'algèbre angulaire [179]. On évalue tout d'abord $\vec{\mu} \cdot \vec{E} = E \vec{\mu} \cdot \vec{\epsilon}$ comme nous l'avons effectué pour établir les règles de sélection radiative entre états moléculaires (équation 2.36), en prenant garde que $\vec{\mu}$ est exprimé dans $\mathcal{R}^{mol}$ et $\vec{\epsilon}$ dans $\mathcal{R}^{fixe}$. On note toujours p la polarisation du photon.

Finalement, le couplage radiatif devient en reliant le champ électrique à l'intensité du laser :

$$\left\langle \Psi_f^{J_f M_{J_f}} \right| \vec{\mu} \cdot \vec{E} \left| \Psi_i^{I, J, M_J} \right\rangle_{\vec{\tau}_0=0} = \sum_{m_S, p, q=0, \pm 1} \sum_{M_J, M_{J_f}} \sqrt{\frac{2I}{\epsilon_0 c}} S_n(E, q) A(p, q) \quad (3.19)$$

Dans cette équation, $A(p, q)$ est le facteur angulaire donné par :

$$\begin{aligned} A(p, q) &= A_{m_S, l, J, M_J}^{J_f M_{J_f}}(p, q) = \epsilon_{-p} \sqrt{2J_f + 1} \sqrt{2l + 1} \sqrt{2J + 1} (-1)^{q - M_J + l - S} \\ &\times \begin{pmatrix} J & 1 & J_f \\ -M_J & -p & M_{J_f} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 1 & J_f \\ -m_S & -q & m_{J_f} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S & l & J \\ m_S & 0 & -m_S \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.20)$$

L'expression détaillée de ce facteur, en fonction des différents états électroniques, sera établie dans la section 5.3.8 page 161. La dépendance radiale est contenue dans le terme $S_n(E, q)$, défini par :

$$S_n(E, q) = \int_0^{+\infty} F_n(R) \mu_q^{elect}(R) G_E(R) dR \quad (3.21)$$

Cette intégrale est très importante dans la théorie de la photoassociation, nous l'étudierons en détail dans la section suivante. Enfin, on rappelle que le moment dipolaire de la transition, $\mu_q^{elect}(R)$, est défini par :

$$\mu_q^{elect}(R) = \left\langle \alpha_f, |\Omega|_{g,u}^{+,-}; R \right| \mu_q \left| {}^{2S+1}\Sigma_{\omega=(-1)^S}^+; R \right\rangle \quad (3.22)$$

Nous calculons ce terme aussi au chapitre 5.

b. Taux d'absorption-émission stimulée

A partir du terme d'interaction, $w_n(E)_{\vec{r}_0=0}$, décrivant le couplage radiatif par photoassociation entre l'état initial du continuum et l'état final lié, on peut évaluer le taux d'absorption-émission stimulée que l'on note Γ_{PA} . Il faut prendre garde ici que la dimension de $w_n(E)$ est en $s^{-1/2} \cdot J^{-1/2}$ en raison de la dimension ($J^{-1/2}$) de la fonction d'onde radiale du continuum qui apparaît dans le calcul du recouvrement (cf. relation 3.21). Ainsi, le facteur Γ_{PA} est égal à (règle d'or de Fermi) :

$$\hbar\Gamma_{PA} = 2\pi \underbrace{|w_n(E)|^2}_{(\hbar\Omega_{PA})^2} \rho(E = E_r) \quad (3.23)$$

où $\rho(E = E_r)$ est la densité d'état du continuum, évaluée à l'énergie moyenne de collision E_r .

Nous avons exposé dans ce chapitre une théorie en champ faible de la photoassociation, mais nous développons actuellement au laboratoire un modèle général permettant de traiter ce couplage optique pour toute intensité laser utilisée. Le traitement théorique est basé sur l'approximation de Markov, c'est-à-dire que l'on considère un temps d'évolution suffisamment court afin de négliger l'éventuelle modification de la distribution des états du continuum sous l'effet du couplage radiatif (approximation de mémoire courte). On montre dans ce cadre l'absence d'effet de champ fort si $\Gamma_{PA} \ll \Gamma_n$ où Γ_n est la largeur de l'état moléculaire excité. Par contre, si $\Gamma_{PA} \gg \Gamma_n$, on prévoit notamment un élargissement des raies proportionnel à Γ_{PA} .

Nous présentons, dans nos conditions expérimentales, l'évaluation de $\hbar\Gamma_{PA}$ dans la section 7.6.1 page 274 et nous confirmerons la validité du traitement en champ faible (cf. FIG. 3.23 page 73).

3.2.3 Structure radiale

Nous exposons ici une propriété importante de la réaction de photoassociation. En utilisant différentes approximations, nous établissons que l'intensité des raies de photoassociation est proportionnelle à l'amplitude de la fonction d'onde radiale de l'état initial des deux atomes en collision.

a. Recouvrement des fonctions d'ondes radiales : approximation δ

La partie radiale de la probabilité d'excitation lors de la réaction de photoassociation (équation 3.21) fait intervenir le moment dipolaire électronique. Nous faisons tout d'abord l'hypothèse, que celui-ci ne varie pas en fonction de la distance interatomique⁵. Ainsi intervient dans le couplage radiatif l'intégrale de recouvrement entre les fonctions d'ondes radiales initiale et finale :

$$S_n(E, q) = \mu_q^{elect} \int_0^{+\infty} F_n(R) G_E(R) dR \quad (3.24)$$

⁵Dans la thèse de Mihaela Vatasescu [180], il est montré que le moment dipolaire est constant jusque $R \simeq 40 a_0$. Nous l'évaluerons dans cette approximation au chapitre 5.

Nous évaluons, ici, le recouvrement entre les fonctions d'ondes radiales dans l'approximation la plus simple, l'approximation δ . La fonction radiale de l'état excité correspond à la fonction propre de vibration d'une molécule. Comme nous peuplons généralement des niveaux vibrationnels élevés du potentiel, nous savons, par analogie avec l'exemple du potentiel harmonique, que les fonctions d'ondes sont très localisées sur les bords du puits et oscillent d'autant plus vite que le nombre v est grand (cf. section 5.4.1 page 165).

Ces deux points de localisation sont appelés points tournants classique interne et externe que l'on notera R_{int}^n et R_{ext}^n . Dans le cas des potentiels attractifs anharmoniques réels que nous considérons, de forme asymptotique variant principalement en $\frac{C_3}{R^3}$, les simulations numériques [149] montrent que l'amplitude au point tournant interne des fonctions d'onde est négligeable. Ainsi, la fonction d'onde vibrationnelle de l'état excité est très localisée au niveau du point externe (cf. FIG. 1.1 page 4) qui correspond à la valeur moyenne de la distance entre les deux noyaux. De ce fait, on nomme les molécules peuplant des niveaux vibrationnels très excités, des *molécules longue elongation*. On parle aussi d'*états de longue elongation*. Une partie importante du chapitre 5 est consacrée à la description des propriétés physiques de ces états.

De plus, le potentiel de l'état excité ($\frac{C_3}{R^3}$) varie à longue distance beaucoup plus que celui du fondamental ($\frac{C_6}{R^6}$). La fonction d'onde initiale oscille alors très peu comparé à la fonction d'onde excitée. Seule sa valeur au point R_{ext}^n sera à considérer dans le calcul de l'intégrale de recouvrement. Les oscillations de la fonction excitée aux autres distances internucléaires conduiront à une contribution nulle au facteur radial. Cette approximation s'appelle l'approximation δ . Le facteur de recouvrement devient :

$$S_n(E, q) = \mu_q^{elect} G_E(R_{ext}^n) \quad (3.25)$$

Ainsi, le taux de photoassociation est proportionnel au module carré de la fonction d'onde initiale évaluée au point tournant externe du potentiel moléculaire excité. Le processus de photoassociation permet ainsi de sonder la fonction d'onde radiale de l'état fondamental.

b. Fonction radiale du potentiel excité (fonction d'Airy)

L'approximation δ , explicitée dans la section précédente, peut être améliorée en décrivant de manière plus précise la fonction d'onde radiale de l'état excité. Elle peut être approximée par une fonction d'Airy, en linéarisant localement le potentiel asymptotique.

Le potentiel excité varie asymptotiquement en C_3/R^3 . Autour de la position d'un niveau d'énergie E_n , dont le point classique externe est situé en R_{ext}^n , on linéarise le potentiel de forme $V(R) = \hbar\omega_A + C_3/R^3$ (cf. FIG. 3.1) par :

$$V(R) = \underbrace{V(R_n)}_{E_n} + \left(\frac{dV}{dR} \right)_{R_{ext}^n} (R - R_{ext}^n) = \hbar\omega_A - \hbar\Delta_n + 3 \frac{C_3}{(R_{ext}^n)^4} (R - R_{ext}^n) \quad (3.26)$$

De plus, on établit avec ce potentiel simplifié que :

$$R_{ext}^n = \left(\frac{C_3}{-\hbar\Delta_n} \right)^{1/3} \quad (3.27)$$

En prenant $J_f = 0$, on obtient pour ce potentiel la fonction normalisée (cf. référence [4]) :

$$F_n(R) = \frac{\sqrt{\pi}}{(aR_{ext}^n)^{1/4}} \text{Airy}\left(\frac{R - R_{ext}^n}{a}\right) \quad \text{avec } a = \left(\frac{\hbar R_{ext}^n}{6\mu\Delta_n}\right)^{1/3} = \left(\frac{\hbar (R_{ext}^n)^4}{6\mu (C_3)^2}\right)^{1/3} \quad (3.28)$$

où le paramètre a , de la dimension d'une longueur, caractérise l'extension du dernier lobe de la fonction d'Airy au point R_{ext}^n . Cette fonction est explicitée par les équations 5.68 et 5.69 page 166.

c. Fonction d'onde initiale

En ce qui concerne la fonction initiale, la photoassociation s'effectuant à longue distance, nous utilisons aussi sa forme asymptotique, donnée par les équations 2.45 ou 2.51, pour une première estimation lorsque R tend vers l'infini. Le comportement de cette fonction d'onde, pour $l = 0$, sera plus amplement discuté au chapitre 6. En anticipant quelque peu, nous utilisons comme expression de $G_E(R)$ à basse énergie,

$$\begin{aligned} G_E^{l=0}(R) &\underset{R \rightarrow +\infty}{\simeq} \sqrt{\frac{2\mu}{\pi\hbar^2 k}} \sin[kR + \delta_{l=0}(E)] \\ &\underset{R \rightarrow +\infty}{\simeq} \sqrt{\frac{2\mu}{\pi\hbar^2 k}} \sin[k(R - A(E))] \underset{R \rightarrow +\infty; E \rightarrow 0}{\sim} \sqrt{\frac{2\mu}{\pi\hbar^2 k}} \sin[k(R - L)] \end{aligned} \quad (3.29)$$

où l'on note ici L la longueur de diffusion.

Pour des moments relatifs du mouvement des noyaux non nuls ($l \neq 0$), on suppose que les lois de seuil sont valides (cf. équation 2.62). A partir de l'équation 2.58, en faisant tendre δ_l vers zéro :

$$G_E^{l \neq 0}(R) \simeq \sqrt{\frac{2\mu}{\pi\hbar^2 k}} kR j_l(kR) \quad (3.30)$$

où d'après le complément A_{VIII} de [38],

$$j_l(\rho) = (-1)^l \rho^l \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \frac{\sin \rho}{\rho} \quad (3.31)$$

D'après la référence [38], $(\rho j_l(\rho))^2 \underset{\rho \rightarrow 0}{\sim} \rho^{2l+2}$, la fonction $j_l(\rho)$ est quasiment nulle tant que $\rho < \sqrt{l(l+1)}$. De plus, il est important de noter que l'amplitude de ces fonctions radiales, $G_E^{l \neq 0}$, en un point R donné, varie en $\sqrt{E^{(l+1/2)}}$ à basse énergie.

Remarque : D'après la référence [99], l'expression approchée des fonctions radiales est valable, pour un potentiel variant asymptotiquement en C_6 , pour des distances telles que $\frac{\mu C_6}{10\hbar^2 R^4} \ll 1$. Ceci impose, pour le césium, que $R \sim 150 a_0$. Il faut prendre garde aussi, dans ces conditions, à ce que $\rho = kR$ reste faible aux basses températures.

d. Expression simplifiée du recouvrement

Nous reprenons de manière moins approchée que précédemment le calcul du recouvrement. Nous considérons la fonction d'Airy pour l'état excité (équation 3.28) et les fonctions d'onde du fondamental exprimées par les relations 3.29 et 3.30. Pour les paires d'atomes telles que $l = 0$, on

aboutit à une expression analytique,

$$\frac{S_n^{l=0}(E, q)}{\mu_q^{elect}} = (3E\hbar\Delta_n)^{-1/4} \sin \left[k(R_{ext}^n - A(E)) - \frac{(ka)^3}{3} \right]$$

Le facteur ka reflète en quelque sorte la différence des extensions des fonctions d'ondes des deux états, $k \sim 1/\Lambda_{dB}$ où Λ_{dB} est la longueur d'onde de De Broglie. On peut estimer ce déphasage supplémentaire à une distance de photoassociation typique de l'ordre de $150 a_0$,

$$ka = 2\pi \frac{a}{\Lambda_{dB}} \simeq 2\pi \frac{1,5 a_0}{510 a_0} \simeq 1,8 \times 10^{-2} \quad \text{soit} \quad \frac{(ka)^3}{3} \simeq 1,9 \times 10^{-6}$$

Ainsi, le recouvrement devient, en négligeant cette phase,

$$\frac{S_n^{l=0}(E, q)}{\mu_q^{elect}} = (3E\hbar\Delta_n)^{-1/4} \sin [k(R_{ext}^n - A(E))] \quad (3.32)$$

On retrouve ici l'idée très importante que le recouvrement, c'est-à-dire l'efficacité de la photoassociation, est sensible à la fonction d'onde de l'état initial, des deux atomes d'énergie E interagissant via le potentiel $V(R)$, évaluée au point tournant externe R_{ext} du potentiel excité (approximation δ).

Le recouvrement varie notamment en $\mu^{1/4}$, il est plus important pour des molécules lourdes que des légères.

Pour des paires d'atomes de moment $l \neq 0$, l'énergie centrifuge, qui varie en $l(l+1)/2\mu R^2$ contribue très peu à l'énergie (de l'ordre du MHz). On la néglige devant $\hbar\Delta_n$. De plus, pour aboutir à l'expression du recouvrement $S_n^{l \neq 0}(E, q)$, on utilise cette fois explicitement l'approximation δ , en s'inspirant du résultat précédent :

$$\frac{S_n^{l \neq 0}(E, q)}{\mu_q^{elect}} \simeq \frac{kR_{ext}^n}{(3E\hbar\Delta_n)^{1/4}} j_l(kR_{ext}^n)$$

Remarque : Les résultats établis ici ne sont valables qu'à grande distance internucléaire en raison des approximations relatives à la forme des fonctions d'ondes initiales et radiales. Numériquement, il est possible d'effectuer un calcul exact de recouvrement. Malgré tout, nous utiliserons parfois dans ce manuscrit ces relations au-delà de leur domaine de validité. Ces formes analytiques simples, à défaut d'être totalement rigoureuses, permettent de dégager les idées physiques importantes et d'évaluer les ordres de grandeur.

3.2.4 Expression approchée du taux. Mise en évidence des paramètres importants.

a. Paramètres dont dépend le taux

Il est intéressant maintenant, après avoir établi les différents facteurs qui influencent le processus de photoassociation, de les regrouper afin de mettre en évidence les paramètres physiques

qui interviennent. Nous calculons pour cela le taux, en incluant l'émission spontanée ou non, sans nous préoccuper du facteur angulaire (cf. section 5.3.8 page 161).

Supposons connue la population de molécules formées, donnée par le facteur $\langle \Psi_n | \sigma(t) | \Psi_n \rangle$ évalué en $\vec{r}_0 = 0$. Ainsi, le nombre de molécules formées au cours du temps est,

$$N_n(t) = \frac{N(N-1)}{2} \langle \Psi_n | \sigma(t) | \Psi_n \rangle$$

Dans le régime perturbatif, $N_n(t) < N$, on en déduit facilement le taux de photoassociation, qui est le nombre de molécules formées par unité de temps et par nombre total d'atomes,

$$\mathfrak{R}_{Moléc.} = \frac{N}{2} \langle \Psi_n | \sigma(t) | \Psi_n \rangle$$

Ainsi, en négligeant l'émission spontanée (équation 3.7), le taux de photoassociation⁶ devient :

$$\mathfrak{R}_{Moléc.} = \frac{n_0 \pi}{4\hbar} |w_n(E_r)|_{\vec{r}_0=0}^2 \frac{\exp(-\frac{E_r}{k_B T})}{Q_T} \quad (3.33)$$

où $E_r = \hbar(\omega_n - \omega_{PA})$ et où n_0 est la densité au centre du piège. Notons que nous définissons ici une énergie de collision moyenne E_r . En explicitant le terme $w_n(E_r)$ par l'intermédiaire de l'équation 3.19 et en introduisant la longueur d'onde de De Broglie Λ , on obtient,

$$\mathfrak{R}_{Moléc.} = \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{n_0 \pi \Lambda_{dB}^3}{2\epsilon_0 c \hbar} I_0^{PA} \exp(-\frac{E_r}{k_B T}) \sum_{p,q,M_J,M_{J_f}} |S_n(E_r, q) A(p, q)|^2 \quad (3.34)$$

Pour des ondes s et en omettant les moments angulaires, on peut approximer le recouvrement par l'équation 3.32, le taux devient alors :

$$\mathfrak{R}_{Moléc.}^{l=0} = \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{n_0 \pi \Lambda_{dB}^3}{2\epsilon_0 c \hbar} I_0^{PA} \exp(-\frac{E_r}{k_B T}) \frac{\sin^2 k_r [R_{ext}^n - A(E_r)]}{\sqrt{3} E_r \hbar \Delta_n} \sum_{m_s, p, q, M_J, M_{J_f}} |\mu_q^{elect} A(p, q)|^2 \quad (3.35)$$

En considérant la forme asymptotique de la fonction radiale du fondamental en onde s à faible énergie⁷,

$$\boxed{\mathfrak{R}_{Moléc.}^{l=0} \propto n_0 T^{-3/2} \Delta_n^{-7/6} C_3^{2/3} I_0^{PA} E_r^{1/2} \exp(-\frac{E_r}{k_B T}) (R_{ext}^n - L)^2} \quad (3.36)$$

ou en remplaçant le décalage par le point tournant externe, on obtient de même :

$$\boxed{\mathfrak{R}_{Moléc.}^{l=0} \propto n_0 T^{-3/2} (R_{ext}^n)^{7/2} I_0^{PA} E_r^{1/2} \exp(-\frac{E_r}{k_B T}) (R_{ext}^n - L)^2} \quad (3.37)$$

⁶On peut utiliser, de manière similaire, la définition de $\mathfrak{R}_{PA}$ donnée par la relation 3.13 et l'expression de $K_n(\vec{r}_0)$ donnée par la relation 3.9.

⁷On suppose que $\sin kR = kR$ et on remplace $A(E)$ par L , la longueur de diffusion.

L'efficacité de la photoassociation croît donc linéairement avec l'intensité du laser, tant que la saturation n'est pas atteinte, et avec la densité d'atomes dans le piège magnéto-optique. On prévoit aussi une décroissance du signal en fonction du décalage en fréquence du laser par rapport à la transition atomique (cf. relation 3.36). De plus, il apparaît (cf. relation 3.37) que le processus est plus efficace à grandes distances internucléaires. D'autre part, asymptotiquement et à basse énergie, les expressions 3.36 et 3.37 indiquent aussi que le processus de photoassociation est plus efficace lorsque la longueur de diffusion est, pour une même valeur absolue, négative.

Pour des ondes $l \neq 0$, on trouve

$$\mathfrak{R}_{Moléc.}^{l \neq 0} = \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{n_0 \pi \Lambda_{dB}^3}{2\epsilon_0 c \hbar} I_0^{PA} \exp\left(-\frac{E_r}{k_B T}\right) \frac{[k R_{ext}^n j_l(k R_{ext}^n)]^2}{\sqrt{3 E_r \hbar \Delta_n}} \sum_{m_S, p, q, M_J, M_{J_f}} |\mu_q^{elect} A(p, q)|^2 \quad (3.38)$$

Les conclusions sont équivalentes. De surcroît, si les lois de seuil sont valides, le recouvrement varie en $E^{(l+1/2)/2}$ ce qui conduit à une variation du taux en $E^{l+1/2}$.

On peut ensuite prendre en compte l'émission spontanée via la relation 3.9. Les seules modifications dans les relations 3.35 et 3.38 se déduisent de la relation 3.7. On remplace dans le produit de convolution, la fonction de Dirac par une lorentzienne normalisée,

$$\mathfrak{R}_{Moléc.}^l \propto \int_0^{+\infty} dE \frac{\hbar \Gamma_n E^{l+1/2} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)}{(E_n - E - E_{PA})^2 + (\hbar \frac{\Gamma_n}{2})^2} \quad (3.39)$$

où Γ_n est la largeur naturelle de la raie moléculaire qui sera évaluée au chapitre 5. Elle va dépendre de chaque état moléculaire, cependant elle est de l'ordre de grandeur de celle de l'état atomique excité :

$$\Gamma_n = f(\Psi_f) \Gamma_a^{spont} \quad (3.40)$$

avec $\Gamma_a^{spont} \simeq (2\pi) \times 5,2$ MHz pour l'atome de césium dans l'état $6P$.

Les conclusions, quant à l'efficacité du processus de photoassociation, restent les mêmes que précédemment, on obtient cette fois ci une raie de "type lorentzienne".

b. Influence de la température. Forme des raies de photoassociation

Dans les expressions ci-dessus du taux de photoassociation apparaît la distribution en énergie de l'état initial. Elle est décrite par le facteur de Boltzmann, qui reflète la probabilité d'avoir une collision à énergie E . Ainsi, la condition de résonance de photoassociation dépend de la dispersion en énergie. A une certaine valeur de la température T , la dispersion énergétique est de l'ordre de $E/h = T' = k_B T/h$, où nous définissons une température T' en Hz.

Pour évaluer le taux de photoassociation, qui dépend de l'énergie considérée, nous choisissons une valeur fixe de l'énergie de collision, telle que $E_r/h = T'$. Si l'on ne considère qu'une seule valeur de l'énergie, la raie en fonction de la fréquence du laser de photoassociation est une lorentzienne centrée en $\hbar \nu_{PA} + E_r = E_n$, comme l'indique l'équation 3.39. Par contre, nous décrivons dans cette section l'influence de la température sur la forme des raies de photoassociation.

Dans les considérations qui vont suivre, nous négligeons la largeur spectrale du laser de photoassociation ainsi que les élargissements Doppler et collisionnels, le gaz étant très froid et dilué.

En réalité, si l'on considère que les lois de seuil sont valides, le poids de chaque raie lorentzienne à une énergie donnée est augmenté par la variation du recouvrement au carré (en $E^{l+1/2}$) et diminué par le facteur de Boltzmann, qui décroît en fonction de E (en $e^{-E/T'}$). Les collisions à plus faible énergie contribuent donc à la partie bleue d'une raie de photoassociation alors que celles à haute énergie contribuent préférentiellement à la partie rouge de la raie (cf. FIG. 3.2.a). Des énergies de collisions de l'ordre de quelques $k_B T$ apparaissent dans la forme de la raie. Au final, la raie est asymétrique. Cet effet a été décrit pour la première fois dans la référence [173] où la photoassociation fût proposée.

Pour représenter ce phénomène, nous nous proposons d'utiliser l'idée de la référence [96] en discrétisant les différentes contributions des énergies, ce qui permet d'avoir une expression approchée de la forme des raies. On note $W_l(\nu_{PA}, \nu_n)$ le profil d'une raie et ν_n la résonance à énergie nulle (seuil). D'après l'équation 3.39, en exprimant E en Hz et en introduisant la dispersion $\Delta\nu = \Gamma/2\pi$, on obtient :

$$W_l(\nu_{PA}, \nu_n) = B \int_0^{+\infty} \exp^{-E/T'} E^{l+1/2} L_{\Delta\nu}(\nu_{PA}, \nu_n - E) dE \quad (3.41)$$

où B est l'amplitude de la raie, ajustable sur l'expérience. La lorentzienne centrée en x_0 est notée $L_{\Delta\nu}$,

$$L_{\Delta\nu}(x, x_0) = \left[\frac{1}{(x - x_0)^2 + (\Delta\nu/2)^2} \right]$$

On convertit l'intégrale en une somme discrète de pas n en utilisant un paramètre α qui représente une fraction de température. L'énergie s'écrit $E = n\alpha T'$ et l'intégrale $W_l(\nu_{PA}, \nu_n)$ peut être approximée par [96],

$$W_l(\nu_{PA}, \nu_n) \approx B' \sum_{n=0}^N n^{l+1/2} e^{-n\alpha} \left[\frac{1}{(\nu_{PA} - \nu_n + n\alpha T')^2 + (\Delta\nu/2)^2} \right] \quad (3.42)$$

Cette fonction est représentée sur la figure 3.2.a en prenant $T' = 2,7$ MHz, ce qui correspond à une température de $130 \mu\text{K}$, typique pour nos expériences. Elle correspond aux ondes s et nous n'avons représenté que 7 collisions discrètes avec une fraction α . On peut augmenter ces deux nombres, α et N , afin d'obtenir une courbe plus lisse. La largeur Γ est celle d'un état moléculaire qui aurait la même durée de vie que l'état atomique, soit environ $(2\pi) \times 5,2$ MHz. Cette approximation s'applique bien évidemment aux autres ondes partielles.

D'autre part, si l'on considère une largeur naturelle Γ nulle, nous avons vu que la lorentzienne était remplacée par une fonction de Dirac (équation 3.7 ou 3.36). La fonction $W_l(\nu_{PA}, \nu_n)$ est nulle dans la partie bleue de la résonance ($\nu_{PA} > \nu_n$). La forme de la partie rouge ($\nu_{PA} < \nu_n$) est,

$$W(\nu_{PA}, \nu_n)_{\Gamma=0} = B'' e^{-E/T'} \times E^{l+1/2} = B'' e^{-(E_n - E_{PA})/T'} \times (E_n - E_{PA})^{l+1/2} \quad (3.43)$$

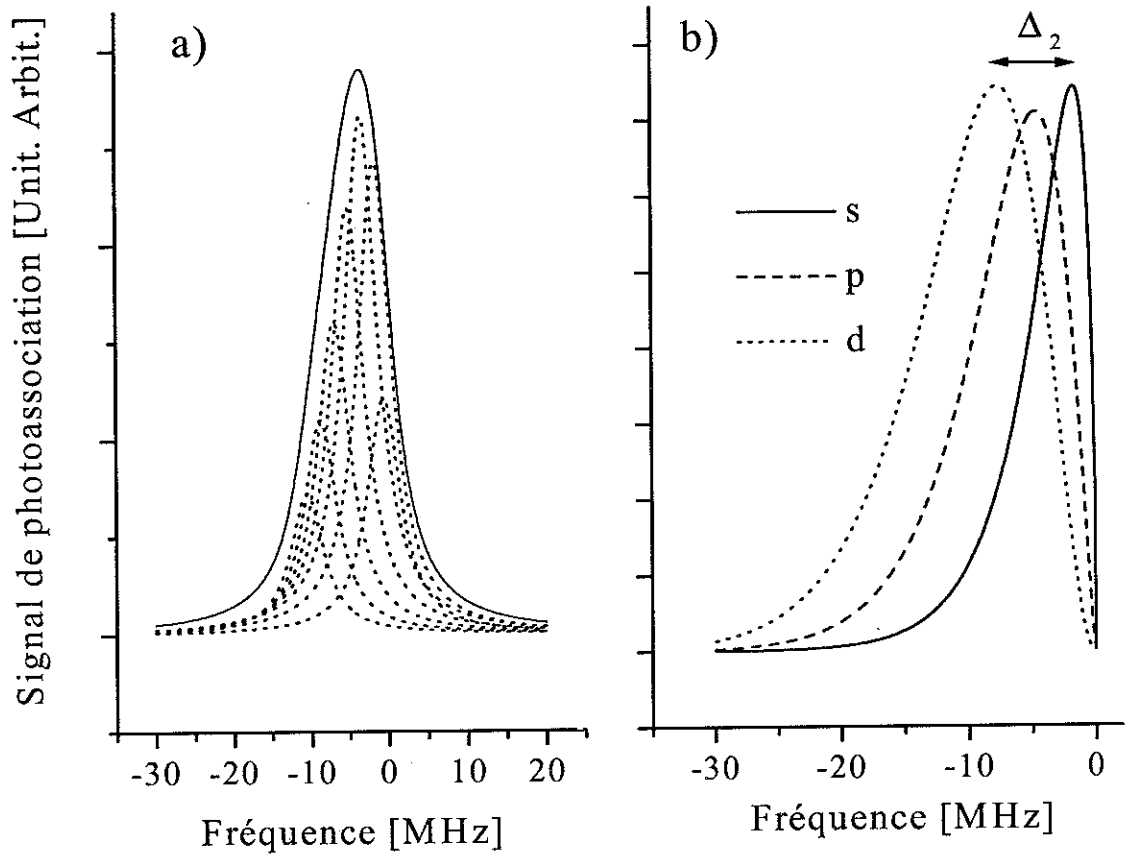


FIG. 3.2: Forme des raies de photoassociation. a) On considère 7 énergies de collisions représentées en pointillés. Pour chaque valeur de E , la raie est une lorentzienne de largeur 5,2 MHz. La prise en compte de la distribution en énergie ($T' = 2.7$ MHz) élargit la raie vers le rouge. La représentation est effectuée ici pour une onde s et la somme des contributions, en trait plein, a été divisée afin d'obtenir une figure plus claire. On utilise l'approximation donnée par l'équation 3.42. b) On représente la dérive de la position de la raie par rapport au seuil pour des ondes s, p et d lorsque l'on néglige l'émission spontanée. La courbe est donnée par l'équation 3.43 qui est une résolution exacte dans ces conditions. On constate une dérive de la position des raies par rapport au seuil d'un facteur $\Delta_1 = (l + 1/2)/2$.

Cette fonction est représentée sur la figure 3.2.b pour les ondes s , p et d avec une valeur de $T' = 2,7$ MHz. Elle représente la forme de la raie lorsque l'émission spontanée est négligée. Le sommet du signal est décalé d'une fréquence de $\Delta_l = (l + 1/2)/T'$. Les raies sont aussi élargies, à mi hauteur, d'un facteur $1,8 T'$ pour l'onde s , $3 T'$ pour la p et $3,8 T'$ pour la d .

En général, le décalage Δ_l entre le seuil et la position de la raie dépend donc du rapport Γ/T' (cf. FIG. 3.3). Comme on le voit sur ce graphe où nous avons utilisé les mêmes valeurs de Γ et T' que précédemment, le sommet de la raie, dans l'approximation où l'on néglige l'émission spontanée Γ , est décalé de $(l + 1/2)/T'$. Afin de connaître la limite du décalage pour $\Gamma \gg T'$, on a représenté la fonction 3.43 pour $l = 0$. Le décalage au seuil de cette fonction devient $\Delta_l = (l + 3/2)/T'$.

En conclusion, pour une onde partielle l , la position du sommet de la raie est décalée par rapport au seuil de $\Delta_l = (l + 3/2)/T'$. Ensuite, on peut approximer la forme de cette raie, dont le maximum est centré en $\nu_{PA} = \nu_n - \Delta_l$, en utilisant la relation 3.42 qui prend en compte l'émission spontanée. Cette description de la forme des raies de photoassociation nous sera utile dans la section 7.5.2 page 272 où nous analysons la largeur du signal correspondant à la photoassociation d'un des états du potentiel 0_g^- corrélé à la limite $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$.

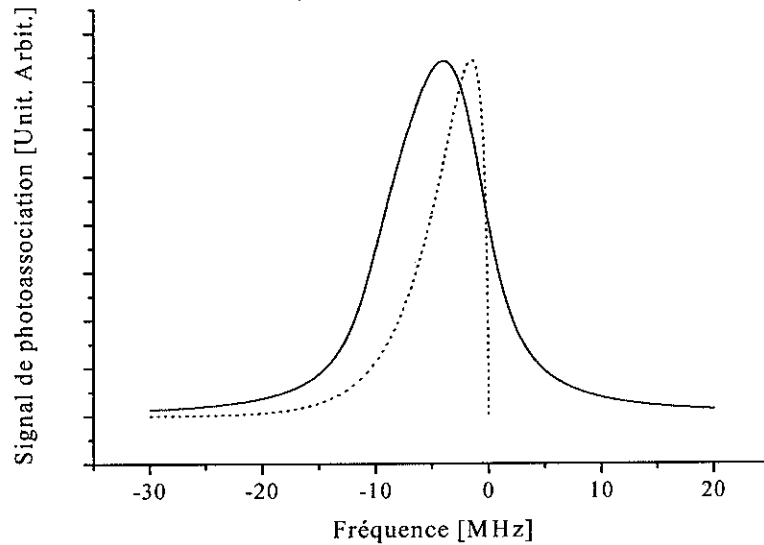


FIG. 3.3: *Forme de raie de photoassociation en ondes s. On représente la forme de la raie pour $T' = 2,7$ MHz et $\Delta\nu = 5,2$ MHz. En pointillé, on néglige l'émission spontanée, le décalage vers le rouge est de $\Delta_l = (l + 1/2)T'$ comme l'indique l'équation 3.43. En trait plein, on prend en compte l'émission spontanée, ce qui a pour effet d'élargir la raie et de la décaler vers le rouge de $\Delta_l = (l + 3/2)T'$.*

3.3 Formation de molécules froides

Les molécules ont plusieurs degrés de liberté, suivant les mouvements de translation, de vibration et de rotation. Il convient de préciser ce que l'on appelle molécules froides. Dans cette thèse, on attribue cette notion à la translation, la température étant liée à la vitesse du centre de masse de la molécule. La notion de basse température étant relative, il est d'usage d'employer le terme froid lorsque celle-ci est inférieure au Kelvin, et d'ultra-froid lorsqu'il s'agit de valeur inférieure au mK. Par contre, à l'équilibre thermodynamique et à une température T , les niveaux de rotation et de vibrationnels sont peuplés habituellement suivant la loi de Maxwell-Boltzman. Dans nos expériences, ces deux degrés de liberté sont simultanément hors équilibre thermodynamique et il est envisageable d'avoir une température pour ces deux mouvements, au sens de Maxwell-Boltzman, plus importante que la température associée au mouvement translationnel.

Les processus de refroidissement et de piégeage d'atomes neutres ont été très efficaces, mais nous avons évoqué, en introduction de ce manuscrit, la difficulté de généraliser ces méthodes aux molécules. En effet, le refroidissement par laser implique la présence de transitions fermées, afin que des cycles d'absorption-émission spontanée se répètent un grand nombre de fois. Comme de telles transitions n'existent pas dans les systèmes moléculaires, en raison du nombre important de leurs degrés de liberté, on comprend qu'il est difficilement envisageable d'utiliser des mécanismes similaires afin de réduire la vitesse des molécules (cf. FIG. 1.3 page 8).

Afin de remédier à ce problème, on utilise des atomes préalablement refroidis et on les transforme en molécules. Pour ce faire, il faut dissiper ou évacuer l'énergie excédentaire des paires d'atomes en collision, afin d'obtenir des molécules stables dans leur état fondamental, d'énergie liée inférieure. La production par photoassociation de molécules froides est basée sur ce principe. L'énergie positive des atomes en collision est évacuée du système par la différence des énergies du photon de photoassociation et du photon émis spontanément vers un état lié, ce qui permet d'obtenir le dimère stable d'énergie de liaison négative.

Nous montrons expérimentalement au chapitre 7 que nous ne détectons⁸ essentiellement que les molécules peuplant l'état électronique $a^3\Sigma_u^+$. Cet état n'est pas l'état fondamental moléculaire qui est le $X^1\Sigma_g^+$. Cependant, l'état triplet est un état métastable, le changement d'état électronique ne peut se produire que par des processus collisionnels. Etant dans un milieu très dilué, ces phénomènes sont rares. Ainsi, dans la suite du manuscrit, nous parlerons de molécules stables lorsqu'elles peulent les états électroniques $X^1\Sigma_g^+$ et $a^3\Sigma_u^+$. De plus, nous considérons indifféremment les molécules créées dans un des états stables et les molécules froides. En effet, nous exposons dans la section 7.4 page 260 les mesures de température des dimères stables formés par photoassociation d'atomes froids. La température translationnelle de ces molécules est égale à la température de l'échantillon atomique du piège magnéto-optique, de l'ordre de la centaine de microKelvins.

Nous évaluons maintenant le nombre de molécules excités par photoassociation, puis nous calculons, lorsque ces molécules se dés excitent en deux atomes libres, la probabilité que ceux-ci

⁸Cependant, nous peuplons des états ro-vibrationnels des deux états électroniques de plus basse énergie.

s'échappent du piège en raison de leur accroissement d'énergie cinétique. Ensuite nous illustrons le mécanisme de formation de molécules froides par un exemple. Il s'agit de la production de dimère stable réalisée après l'excitation de l'état 0_g^- corrélé à la limite $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$. Enfin, nous dégagons une loi générale qui permet d'appréhender quels sont les conditions optimales de formation de molécules froides par photoassociation.

3.3.1 Molécules excitées formées par photoassociation

a. Nombre de molécules excitées par photoassociation

Le calcul perturbatif du taux de photoassociation exposé précédemment a été effectué dans l'hypothèse où le nombre de molécules excitées formées $N_{exc.}$ est faible devant le nombre d'atomes N_0 initialement dans le piège. Lorsque l'on considère l'émission spontanée Γ ou la durée de vie τ de l'état moléculaire excité (cf. TAB. 5.12 page 161), la variation du nombre de molécules produites $N_{exc.}$ s'exprime en fonction du nombre d'atomes N_{PA} photoassociés, à l'instant t ,

$$\frac{d}{dt}N_{exc.} = \frac{d}{dt}N_{PA} - \Gamma N_{exc.}$$

soit avec le nombre d'atomes, N_{at}^{PA} , présents dans la zone de photoassociation,

$$\frac{d}{dt}N_{exc.} = \mathfrak{R}_{Moléc.}N_{at}^{PA} - \Gamma N_{exc.} = \frac{\mathfrak{R}_{PA}}{2}N_{at}^{PA} - \Gamma N_{exc.} \quad (3.44)$$

où $N_{at}^{PA} = N_0 \times f(w_{PA}, \sigma_r) - 2N_{exc.}$. On suppose que N_{at}^{PA} est constant. Le taux $\mathfrak{R}_{Moléc.}$ est la production de molécules excitées par seconde et par atome. Il est typiquement égal, d'après la théorie et les mesures expérimentales qui seront décrites, à $1s^{-1}$ pour des valeurs du décalage du laser proches des limites asymptotiques (cf. Chapitre 7). Le système va atteindre un régime stationnaire en un temps de l'ordre de Γ^{-1} , avec un nombre moyen de molécules excitées $\langle N_{exc.} \rangle$:

$$\langle N_{exc.} \rangle = \mathfrak{R}_{Moléc.}\tau N_{at}^{PA} = \frac{\mathfrak{R}_{Moléc.}N_{at}^{PA}}{\Gamma} \quad (3.45)$$

b. Emission spontanée de l'état moléculaire excité

Les durées de vie des états moléculaires excités corrélés à la limite $6S + 6P$ sont de l'ordre de grandeur de la durée de vie de la transition atomique, τ_{6S-6P} . Suite à l'émission spontanée du photon, plusieurs phénomènes peuvent se produire :

- la molécule se transforme en deux atomes à nouveau libres. Généralement, cette paire d'atomes gagne suffisamment d'énergie cinétique pour quitter le piège (cf. section 3.3.2) ;
- certains schémas de désexcitation conduisent à la formation de molécules froides, dans l'état stable. Ce phénomène résulte de la forme particulière de certains potentiels excités. Nous considérons dans la section 3.3.3 un exemple important ;
- des états peuvent se prédissocier.

3.3.2 La désexcitation moléculaire et la probabilité d'éjection des atomes du piège

Lorsque nous peuplons des états de longue élongation par photoassociation, généralement, la désexcitation radiative s'effectue aussi à longue distance. On obtient alors la plupart du temps à nouveau une paire d'atomes libres. Ces atomes ont gagné de l'énergie cinétique que nous calculons ici. Ensuite, nous évaluons approximativement la probabilité $P_{éject}$ pour que ces atomes plus rapides s'échappent du piège. Nous négligeons, dans cette section, la faible probabilité pour que l'émission spontanée conduise à la formation de molécules stables dans un état stable.

a. Période du mouvement vibrationnel

L'énergie initiale de collision est de l'ordre de $k_B T$, ce qui correspond, dans un piège magnéto-optique de césium à environ 2,6 MHz pour une température égale à la température Doppler. Lors de l'absorption du photon associatif, cette énergie cinétique ne change pas, le système acquiert de l'énergie interne. Ensuite, le mouvement de la paire d'atomes liés, dans le potentiel moléculaire, conduit à un accroissement de l'énergie cinétique, que l'on note ΔE^{vib} .

D'après l'équation 5.81 de la page 170, que l'on démontre dans l'approximation semi-classique au chapitre 5, la période du mouvement de vibration dans un potentiel variant en $V^{eff}(R) = D + C_3^{eff}/R^3$ est :

$$T \simeq \sqrt{2\pi\mu} \frac{\Gamma(\frac{5}{6})}{\Gamma(\frac{4}{3})} \frac{(-C_3)^{1/3}}{3} [D - E_v^{exp}]^{-5/6} \propto (C_3^{eff})^{1/3} [D - E_v^{exp}]^{-5/6} \quad (3.46)$$

soit, numériquement :

$$T \text{ [ps]} \simeq (C_3^{eff} \text{ [u.a.]})^{1/3} \left[\underbrace{(D - E_v^{exp})}_{[\text{cm}^{-1}]} \right]^{-5/6} \times 248 \quad (3.47)$$

Pour un décalage Δ_n égale à 1 cm^{-1} et pour une valeur $C_3^{eff} = 10,035 \text{ u.a.}$, le mouvement de vibration a une période d'environ 535 picosecondes, beaucoup plus courte que le temps caractéristique d'émission spontanée qui n'est que de 30 ns environ. Ainsi, quelques centaines de périodes de vibration, au minimum, s'effectuent avant la désexcitation. Lors de cette désexcitation radiative, la paire ne gagne pas plus d'énergie. Le principe de Franck-Condon stipule "qu'aucun changement dans la vitesse ou dans l'énergie cinétique du mouvement nucléaire durant la transition électronique instantanée ne se produit". L'énergie cinétique acquise ne résulte que du mouvement de la particule fictive dans le potentiel.

b. Conversion d'énergie cinétique

Avant de calculer explicitement cet accroissement d'énergie cinétique moyenne, ΔE^{vib} , nous étudions son influence sur la paire d'atomes. Nous faisons pour cela l'hypothèse que cette énergie

moyenne est distribuée entre les deux atomes de manière équiprobable. Un simple bilan permet d'établir que :

$$\Delta E^{vib} = \frac{p_r^2}{2\mu}$$

D'après le changement de référentiel conduisant à la séparation du mouvement du centre de masse, nous avons :

$$\frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{P_T^2}{2M} = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m}$$

De ces deux équations, en négligeant le mouvement du centre de masse, on en déduit l'expression de l'accroissement de vitesse Δv des atomes, en raison de leur mouvement relatif dans le potentiel moléculaire :

$$\Delta v = \sqrt{\frac{\Delta E^{vib}}{m}} \quad (3.48)$$

Nous voulons évaluer la probabilité $P_{éject}$ pour que cette paire quitte le piège. L'ordre de grandeur de la vitesse de capture v_{Capt} de notre piège magnéto-optique, estimée au chapitre 4, est d'environ 10 m/s. Elle caractérise la vitesse maximale qu'un atome peut avoir pour être piégé par le dispositif de piège magnéto-optique. Cette vitesse correspond à une énergie de l'ordre de 30 GHz, soit à peu près 1 cm^{-1} . De ce fait, dès que la paire d'atomes acquiert une énergie cinétique supérieure à ces valeurs ($\Delta v > v_{Capt}$), alors ceux-ci s'échappent du piège.

c. Accroissement de l'énergie cinétique moyenne, ΔE^{vib}

Calculons maintenant la vitesse acquise par les noyaux dans le potentiel. Nous ne considérons ici que les molécules dites longue distance et nous excluons les potentiels dont la structure est en double puits. L'accroissement d'énergie cinétique et la possibilité de pertes d'atomes, dans ces potentiels particuliers, seront évaluées dans les sections 6.5 et 5.5.4 pages 208 et 177 concernant respectivement les états 0_g^- et 1_u corrélés à la limite $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$.

Il a été établi numériquement, dans la référence [149] en utilisant la fonction d'Airy pour représenter la fonction d'onde radiale, pour les états de longue elongation, que l'énergie cinétique moyenne⁹ acquise lors du mouvement de vibration est proportionnelle au décalage par rapport à la transition :

$$\Delta E^{vib} \propto \Delta_n$$

Ce résultat s'interprète aisément. Si le décalage est faible, l'état vibrationnel peuplé est très excité et son mouvement très localisé sur le bord externe du puits en raison de l'anharmonicité du potentiel (cf. FIG. 1.1 page 4). Dans cette région, le mouvement de la particule fictive de masse

⁹Connaissant la position énergétique de deux niveaux vibrationnels E^{v+1} et E^v , on montre dans l'approximation semi-classique (cf. section 5.4.1 page 165) que $\Delta E^{vib} \simeq E^{v+1} - E^v$.

μ est très lent et celle-ci a une forte probabilité de présence due à l'amplitude de la fonction d'onde. Il apparaît alors simultanément que la probabilité de désexcitation, proportionnelle à la probabilité de présence, est importante à ces grandes distances et que la vitesse de la particule est faible ; l'énergie cinétique moyenne cédée est peu importante. A plus fort décalage, en peuplant des états vibrationnels moins élevés, les comportements indiqués ci-dessus s'inversent progressivement. L'énergie cinétique restituée devient de plus en plus importante.

Des calculs numériques prenant en compte la particularité des différents potentiels moléculaires [149], montrent qu'à partir d'un décalage Δ_n supérieur à $\simeq 4 \text{ cm}^{-1}$, l'énergie cinétique acquise par la paire d'atomes est supérieure à 1 cm^{-1} . Ainsi, au delà de cette valeur de décalage en fréquence, pour les états corrélés aux limites $6S + 6P_{1/2}$ et $6S + 6P_{3/2}$, la paire d'atomes résultant de la désexcitation quitte le piège magnéto-optique, $P_{\text{éject}} = 1$. Expérimentalement, on peut détecter ces résonances de photoassociation en comptabilisant, de manière relative, le nombre d'atomes présents dans le piège.

3.3.3 La formation de molécules froides : le double puits 0_g^- corrélé à l'état $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$

Nous mettons tout d'abord en évidence que les états de longue elongation, généralement, ne conduisent pas à la formation de dimère stable. Ensuite, nous décrivons un schéma très important de formation de molécules froides, mis en évidence par notre équipe (cf. références [69] et [43]).

a. Pourquoi les états de longue elongation ne conduisent ils pas à la formation de molécules froides ?

Les molécules de grande elongation produites par photoassociation à grande distance inter-nucléaire ont une très faible probabilité de se désexciter radiativement dans un des états du fondamental. En effet, comme nous l'avons montré dans la section précédente, une telle molécule excitée, en raison de son mouvement très localisé sur le bord externe du potentiel, se désexcite de manière privilégiée à grande distance.

A ces distances, la densité d'états vibrationnels des potentiels corrélés à la limite $6S + 6S$, dont la forme du potentiel varie asymptotiquement en $1/R^6$, est très faible. Les fonctions d'ondes radiales sont aussi très localisées sur le bord externe du potentiel. Cependant, le recouvrement des fonctions d'onde liées sera toujours négligeable, excepté dans les cas très rares où les maximums localisés des fonctions d'onde seront en coïncidence. Ainsi, en raison du principe de Franck-Condon, il est très peu probable que la transition entre états liés ne se produise. Les états moléculaires excités de longue elongation se désexcitent vers le continuum, en deux atomes libres (cf. FIG. 1.1 page 4).

b. Le double puits 0_g^- corrélés à l'état $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$

Parmi les potentiels corrélés à la limite $6S + 6P$ du césium représentés sur les figures 2.5 et 2.6, certains ont une forme très particulière, en double puits. Nous considérons ici le potentiel 0_g^- corrélé à la limite $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$. Dans le chapitre 6, nous étudierons précisément la forme de ce potentiel que nous avons déterminé par la méthode R.K.R. à partir de données expérimentales. Signalons dès à présent que ce puits possède une partie interne profonde à courte distance, d'environ 673 cm^{-1} estimée d'après les calculs *ab initio*. Il possède aussi un puits externe beaucoup moins profond. Nous avons déterminé les caractéristiques du puits externe : il a une profondeur de $77,94 \text{ cm}^{-1}$ et son minimum est situé à $23,36 a_0$. Nous représentons la courbe de potentiel de cet état sur la figure 1.4 page 10 ainsi que le carré de la fonction d'onde radiale d'un des états vibrationnels très excité.

Pour cet état, la structure en double puits permet d'augmenter considérablement la probabilité de désexcitation dans un des états stables. Comme l'illustre la figure 1.4, la présence d'une branche répulsive douce dans le potentiel externe, située à distance intermédiaire, va favoriser la transition entre états liés. A cette distance, l'amplitude de la fonction d'onde radiale de l'état excité devient importante et la désexcitation dans l'état stable devient beaucoup plus probable (recouvrement au point R_C entre les fonctions d'onde radiales (b) et (c) de la figure 1.4). Bien entendu, l'excitation de ces états, par photoassociation, s'effectue au point de Condon externe (recouvrement au point R_P entre les fonctions d'onde radiales (a) et (b) de la figure 1.4).

Ce schéma permet une production très efficace de molécules dans l'état stable. Une grande partie du chapitre 7 sera consacrée à caractériser :

- la population des niveaux rovibrationnels ainsi produite ;
- l'efficacité du processus ;
- la température translationnelle des molécules ainsi formées.

Remarque : malgré tout, même si une fraction des molécules photoassociées se désexcitent vers le fondamental, une autre partie de ces molécules se désexcitent à longue distance en deux atomes libres où l'amplitude de la fonction d'onde radiale est aussi importante (cf. FIG. 1.4). Pour chaque niveau vibrationnel, nous appelons le rapport de branchement la fraction de molécules stables formées par rapport à celle d'atomes chauds produits.

c. Existe-t-il d'autres schémas de production de molécules froides ?

Dans notre étude expérimentale de formation de molécules froides, au chapitre 7, nous mettons en évidence ce processus avec d'autres états intermédiaires. Signalons que l'état 1_u corrélé à la limite $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$, dont le potentiel a aussi une structure en double-puits, conduit à la formation de molécules froides suivant le même principe que par l'excitation par photoassociation de niveaux du potentiel 0_g^- . De plus, nous étudions dans ce chapitre deux nouveaux mécanismes de formation de tels dimères.

Remarque : plusieurs états conduisent à la formation de molécules dans l'état stable. Dans tous les cas, cette formation de molécules doit conduire aussi à faire baisser le nombre d'atomes du piège, car ces molécules ne sont pas concernées par le processus de piégeage et de refroidissement. En réalité, ce phénomène est négligeable dans nos conditions expérimentales habituelles, le taux de formation de molécules froides est trop faible pour être mesuré en comptant le nombre d'atomes du piège. Ce résultat est plus précisément établi et discuté dans la section 7.7 page 284. Notons cependant, comme nous le verrons aussi dans cette section, que les pertes d'atomes du piège en raison de la production de dimère stable sont observables, dans certaines conditions expérimentales, optimisées pour cela.

3.3.4 Taux de formation de molécules froides

a. Définition du taux de formation de molécules froides

Nous nous proposons à présent de définir les grandeurs qui permettent de caractériser le taux de formation de molécules froides. Le paramètre important est la probabilité de transition, $P_{e \rightarrow f}(v, J; v' J')$, entre un état lié (v, J) de l'état électronique excité (e) et un état lié $(v' J')$ des potentiels corrélés sous la limite $6S + 6S$ (f). Elle dépend du recouvrement entre les fonctions d'ondes radiales. Une fois cette probabilité calculée, on relie facilement le taux de photoassociation $\mathcal{R}_{PA}(v, J)$, dans un niveau de rotation J et de vibration v d'un état électronique excité e , au taux de molécules froides produites dans un état ro-vibrationnel donné $\mathcal{R}_{MF}^{e,v,J}(v', J')$:

$$\mathcal{R}_{MF}^{e,v,J}(v', J') = \frac{1}{2} \mathcal{R}_{PA}(v, J) \times P_{e \rightarrow f}(v, J; v' J') \quad (3.49)$$

Notons qu'à partir d'un état rovibrationnel (v, J) donné, plusieurs niveaux rovibrationnels (v', J') stables peuvent être peuplés, au prorata des facteurs de Franck-Condon concernant la partie radiale et de Hönl-London s'agissant de la partie angulaire. Nous définissons le taux de molécules froides produites à partir d'un niveau v, J , $\mathcal{R}_{MF}^{e,v,J}$, comme une somme sur les niveaux stables :

$$\mathcal{R}_{MF}^{e,v,J} = \sum_{v', J'} \mathcal{R}_{MF}(v', J') \quad (3.50)$$

On utilisera souvent, dans les calculs, la probabilité totale de transition entre états liés, sans détailler la population¹⁰ des niveaux v', J' ainsi peuplés. :

$$P_{lié^* \rightarrow liés}^{v,J} = \sum_{v', J'} P_{e \rightarrow f}(v, J; v' J') \quad (3.51)$$

¹⁰La dépendance radiale de la désexcitation se traite de manière très simple et nous la négligerons souvent par la suite. En effet, le dépeuplement d'un niveau J par émission spontanée vers un niveau J' implique, d'après les règles de sélection des transitions radiatives, que $J' = J, J \pm 1$. Pour connaître dans quelles proportions les trois niveaux J' sont peuplés, on se référera au facteur de Hönl-London (cf. équation 2.39 page 51). Ces considérations sont valables lorsque J et J' sont de bons nombres quantiques.

L'équation 3.50 s'écrit alors :

$$\mathfrak{R}_{MF}^{e,v,J} = \frac{1}{2} \mathfrak{R}_{PA}(v, J) \times P_{lié^*-liés}^{v,J} \quad (3.52)$$

$\mathfrak{R}_{MF}^{e,v,J}$ est le taux de formation de molécules froides par seconde et par atome. Ce taux correspond à une certaine intensité du laser de photoassociation, et en prenant comme densité, celle évaluée au centre du piège ("Peak Density"). Dans la littérature, une autre définition est généralement employée, que nous reprendrons aussi. On multiplie le taux $\mathfrak{R}_{MF}^{e,v,J}$ par le nombre d'atomes du piège pour appréhender le nombre de molécules froides que l'on peut produire par seconde. Par contre, il faut considérer, cette fois, la densité moyenne des atomes :

$$\mathfrak{R}_{MF}^{Total} = \mathfrak{R}_{MF}^{e,v,J} \times N_{at} \times \frac{\bar{n}}{n_0} \quad (3.53)$$

Dans la suite du manuscrit, nous nommons ce taux $\mathfrak{R}_{MF}^{Total}$. Dans notre piège magnéto-optique, nous disposons typiquement de 50 millions d'atomes, nous évaluerons dans notre expérience $\mathfrak{R}_{MF}^{Total}$ à partir de ce nombre d'atomes.

b. Dans quelle situation un schéma de production de molécules froides par photoassociation est-il efficace ?

Nous allons simplement dégager un principe général qui permet de comprendre quel schéma de production de molécules froides est optimum. On considère ici un état ro-vibrationnel v d'un potentiel excité e . La fonction d'onde radiale de l'état excité est notée $F_n(R)$, celle de l'état fondamental, lorsque le niveau est discret, $G_{n'}(R)$, et lorsqu'il s'agit d'un état du continuum, $G_E(R)$. Lors d'une transition radiative, qui inclut aussi bien le phénomène d'absorption que d'émission, les probabilités de transition dans l'approximation dipolaire sont proportionnelles au recouvrement des fonctions d'ondes radiales. On néglige ici la variation du moment dipolaire en fonction de la distance internucléaire, ainsi que la dépendance angulaire. On établit que (relation de fermeture) :

$$\sum_{n'} |\langle F_n(R) | G_{n'}(R) \rangle|^2 + \int dE |\langle F_n(R) | G_E(R) \rangle|^2 = 1 \quad (3.54)$$

On réécrit l'équation 3.54 de manière simplifiée, avec la probabilité de transition entre états liés $P_{lié^*-liés}^{v,J}$ et celle entre un état du continuum, correspondant aux deux atomes libres et un état lié $P_{lié^*-libre}^{v,J}$:

$$\begin{aligned} P_{lié^*-liés}^{v,J} &= \sum_{n'} |\langle F_n(R) | G_{n'}(R) \rangle|^2 \\ P_{lié^*-libre}^{v,J} &= \int dE |\langle F_n(R) | G_E(R) \rangle|^2 \end{aligned}$$

La relation 3.54 devient :

$$P_{lié^*-liés}^{v,J} + P_{lié^*-libre}^{v,J} = 1 \quad (3.55)$$

On retrouve ici la notion de rapport de branchement précédemment définit.

Pour chaque état excité discret, la production efficace de molécules froides résulte d'un compromis entre les deux termes de l'équation 3.55. Le taux de formation de molécules froides est proportionnel à $P_{lié^*-liés}^{v,J}$. De plus, le taux de photoassociation est lui-même proportionnel à la probabilité de transition libre-lié. Cependant, il faut garder à l'esprit que lorsque nous calculons la probabilité de désexcitation dans le continuum d'un état moléculaire excité, on considère toutes les énergies positives. A l'inverse, lorsque nous exprimons le taux de photoassociation à partir de la probabilité de transition libre-lié, nous ne prenons en compte qu'une fraction des énergies, celles qui sont peuplées initialement. Il s'agit des énergies de collision des paires d'atomes du nuage à la température T . L'équation 3.52 s'écrit en fonction des probabilités de transition entre états liés et libres :

$$\mathcal{R}_{MF}^{e,v} \propto P_{lié^*-libre}^{v,J}(E \simeq E_{Collision}) \times \left[1 - P_{lié^*-libre}^{v,J}(\forall E > 0) \right] \quad (3.56)$$

Ainsi, pour optimiser la formation de molécules froides, il faut un équilibre entre la probabilité de transition continuum-lié, qui permet à la photoassociation d'être efficace et la probabilité de transition vers les états stables.

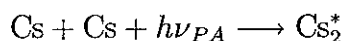
Chapitre 4

Montage expérimental

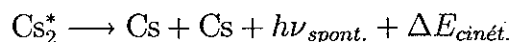
4.1 Introduction : Principe de l'expérience

Le but de ce chapitre est de décrire les "outils" qui nous permettent de réaliser nos expériences et de mettre en évidence différents phénomènes tels que la photoassociation d'atomes ultrafroids et la formation de molécules froides. Rappelons, succinctement, les différents processus mis en jeu dans ces expériences.

A partir d'atomes ultrafroids de césium, nous effectuons la réaction de photoassociation. Schématiquement, le processus résonnant s'écrit :

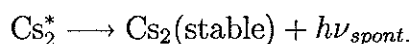


L'absorption du photon de fréquence ν_{PA} par la paire d'atomes en collision permet de peupler un niveau de rotation-vibration d'un état moléculaire excité. Ensuite, cet état moléculaire excité, conduit, lors de l'émission spontanée d'un photon, à deux processus possibles. Le premier phénomène est la restitution, lors de la transition radiative, de deux atomes libres à nouveau :

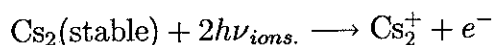


Nous avons établi dans la section 3.3.2 page 84, que généralement, l'énergie cinétique acquise par ces atomes est telle qu'ils quittent le piège. Pour mesurer ces pertes à résonance, il suffit donc de compter le nombre d'atomes du piège, via par exemple la lumière de fluorescence qu'ils émettent sous l'effet de l'excitation par les faisceaux du piège.

Un autre processus peut se produire (cf. section 3.3.3 page 86), il s'agit de la désexcitation de certaines molécules vers un état stable :



Afin de détecter ces molécules stables, nous les photoionisons suivant une transition à deux photons :



Par une méthode de temps de vol, nous détectons les ions Cs_2^+ ainsi produits.

Le plan de ce chapitre est le suivant. La base de notre montage est un piège magnéto-optique (PMO). Il nous permet de disposer d'une source d'atomes de césium froids. Nous effectuons de brefs rappels afin d'expliquer les principes de refroidissement et de piégeage d'atomes par laser puis nous décrivons le piège à proprement parler. Nous en donnons les caractéristiques essentielles dans différents modes de fonctionnement utilisés (phase de refroidissement, Dark SPOT...). Nous décrivons ensuite les lasers qui nous permettent d'effectuer la réaction de photoassociation, il s'agit parfois d'une diode DBR mais plus généralement d'un laser Ti : Sa. Nous décrivons comment ces lasers sont incorporés au montage et de quelle manière on calibre précisément leur fréquence. Puis nous abordons la description du système de détection d'ions, comprenant celle du laser de photoionisation constitué d'un laser à colorant. Cette possibilité de produire et de détecter des ions, atomiques ou moléculaires, dans notre expérience, est un outil original (dans le sens où peu de PMO en disposent) et très sensible. Il est responsable de la plupart des réussites que nous avons connues. Nous donnons pour finir un aperçu du pilotage temporel des expériences et du système d'acquisition des données. La figure 4.1 représente une vue d'ensemble du montage expérimental. On résume dans un tableau sur cette figure les paramètres caractéristiques de notre échantillon d'atomes froids, dans les conditions normales où nous utilisons généralement le piège magnéto-optique.

Ce montage a été décrit, tout au moins en partie, dans les thèses de mes prédécesseurs [20],[140] et [43]. Cependant, étant donné sa relative complexité, il me semble utile d'en redonner les grandes lignes. En effet, cette expérience comporte un nombre très important de matériel optique et électronique et est en constante évolution. Le nombre de faisceaux lasers mis en oeuvre pour les expériences dépasse sur le montage en général dix.

Certains aspects des procédures expérimentales comme la polarisation des atomes et le piège dipolaire ne sont pas présentés dans ce chapitre mais seront exposés respectivement au chapitre 6 et en annexe A.

4.2 La source d'atomes froids : le Piège Magnéto-Optique (PMO)

Cet outil, point de départ des expériences qui utilisent des atomes froids, est maintenant répandu dans les laboratoires. Nous avons évoqué, en introduction, les idées qui ont permis sa réalisation et les nombreuses applications qu'on pouvait en faire dans de multiples domaines de recherche. Nous avons aussi déjà expliqué les idées principales du mécanisme de refroidissement des atomes par laser.

Il existe une littérature très abondante au sujet des PMO ; nous nous contentons de citer quelques articles de revues traitant de ce sujet : [39] , [132] et [5]. Nous donnons dans une première partie les éléments nécessaires à la compréhension du fonctionnement des PMO et nous décrivons les paramètres utiles pour les caractériser, que nous avons mesurés expérimentalement. Nous évoquons aussi les problèmes de collisions entre atomes, et nous rappelons brièvement les différents régimes de fonctionnement du piège. Une fois ces rappels effectués, nous décrivons notre montage et ses propriétés. Enfin nous abordons les possibilités de modifier le PMO en "Dark SPOT", et la manière avec laquelle on peut refroidir davantage l'échantillon d'atomes durant un temps assez court.

4.2.1 Principe de fonctionnement d'un PMO

a. Force de pression de radiation suivant une dimension. Mélasse Doppler

Supposons un atome à deux niveaux, sous l'effet d'un champ électromagnétique quasi-résonnant, il subit une succession de cycles absorption-émission spontanée. Chaque photon absorbé apporte une impulsion qui tend à pousser l'atome dans la direction de propagation du laser. L'émission spontanée s'effectue de manière aléatoire ; ainsi, en moyenne, aucune force ne résulte de celle-ci. L'effet global de ces processus est l'existence d'une force moyenne dirigée dans le sens de propagation du faisceau, la force de pression de radiation (cf. FIG. 1.2 page 7).

Afin de calculer cette force, nous faisons l'hypothèse que les variables externes des atomes (position et vitesse) peuvent être traitées classiquement, tant que le mouvement des atomes n'est pas trop lent, ce qui suppose une énergie supérieure à l'énergie de recul, E_{rec} . Dans ces conditions, on décrit l'évolution de l'état des atomes dans le rayonnement monochromatique par les équations de Bloch optiques [40]. On montre alors qu'il s'exerce une force dissipative moyenne (pression de radiation). Avec les notations du tableau 2.1 page 14, son expression sur des atomes immobiles est : $F_{diss} = \hbar k_L \frac{\Gamma}{2} \frac{s}{s+1}$ avec $s \ll 1$.

Lorsqu'un atome est en mouvement et qu'il est éclairé par deux ondes contra-propageantes, ces deux faisceaux, en régime de champ faible, exercent indépendamment une force de pression de radiation, dont la somme est :

$$F_{Doppl} = \hbar k_L \frac{\Gamma}{2} \left[\frac{\Omega^2/2}{(\delta_L - k_L v)^2 + \Gamma^2/4} - \frac{\Omega^2/2}{(\delta_L + k_L v)^2 + \Gamma^2/4} \right] \quad (4.1)$$

Cette force est une force dite de refroidissement Doppler. En effet, si le laser est décalé vers le rouge de la transition ($\delta_L < 0$), cette force s'oppose au mouvement de l'atome (cf. FIG. 4.2.a). Aux faibles vitesses, telles que $k_L v \ll \max(\Gamma, \delta_L)$, cette force est une force de friction linéaire, $F_{Doppl} = -\alpha_{Doppl} v$ où α_{Doppl} est le coefficient de friction. Le mouvement de l'atome est celui d'une particule dans un milieu visqueux, on parle de "mélasse optique".

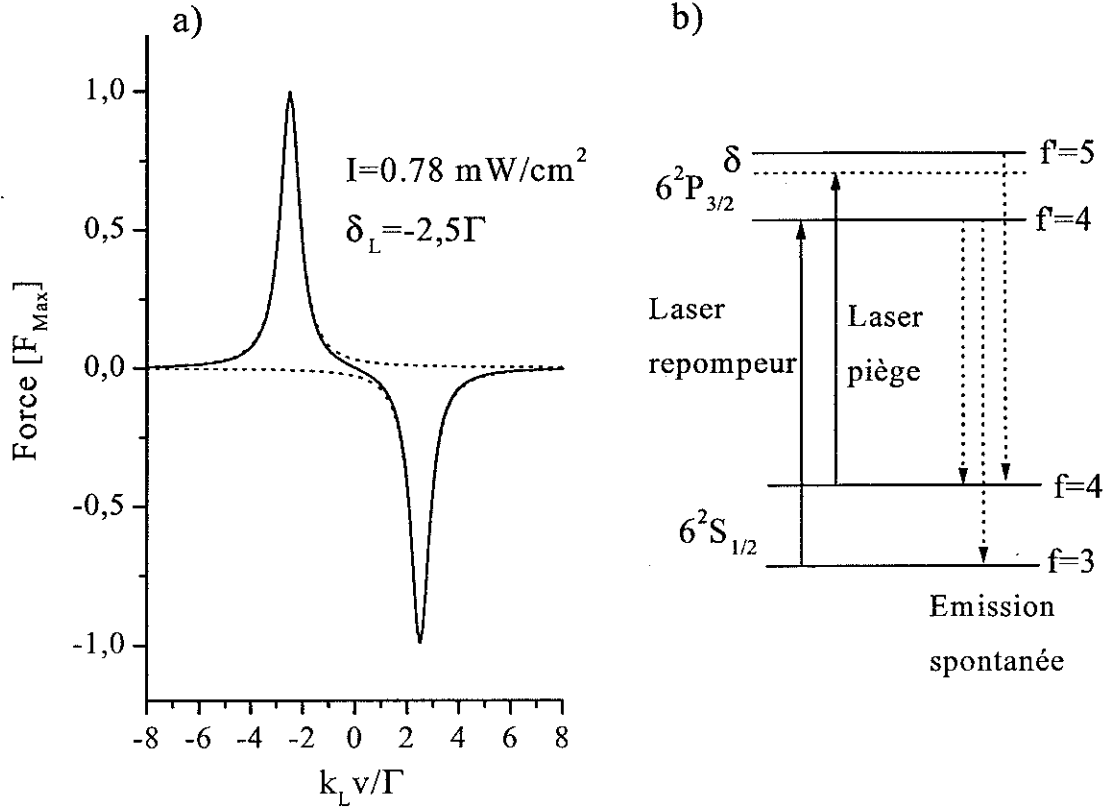


FIG. 4.2: a) *Force Doppler*. Cette force (ligne pleine) est la somme de la pression de radiation de deux ondes planes (lignes pointillées). Les paramètres choisis correspondent aux conditions habituelles dans lesquelles notre piège magnéto-optique fonctionne (cf. TAB. 4.1). b) *Nécessité d'un laser repompeur dans le schéma de refroidissement de l'atome de césium*.

b. Limite du refroidissement Doppler. Refroidissement Sub-Doppler

Dans un milieu de mélasse optique, la vitesse des atomes va diminuer. L'énergie cinétique moyenne de l'échantillon atomique décroît : on dit qu'il y a refroidissement. On définit une température du milieu, à une dimension, telle que : $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}k_B T$. Il existe cependant une limite à ce refroidissement.

Lorsque les vitesses deviennent très faibles, l'émission du photon dans une direction aléatoire entraîne des fluctuations dans le mouvement des atomes, de même l'absorption ne se fait plus préférentiellement avec le laser contre-propageant. Il résulte un mouvement dit de marche au hasard de l'atome dans les cycles absorption émission spontanée. L'équilibre entre la diffusion résultant de la marche aléatoire des atomes et le refroidissement Doppler conduit à une limite de température. On évalue comme ordre de grandeur de la température la plus basse atteignable à $k_B T_{\text{Doppl}} = \frac{\hbar\Gamma}{2}$, pour un désaccord $\delta_L = -\frac{\Gamma}{2}$. Pour le césium, cette température Doppler est de $125 \mu\text{K}$. Ces résultats sont généralisables à trois dimensions.

Les premières mesures de température dans les mélasses optiques à trois dimensions ont mis

en évidence des valeurs plus faibles que celles prédites avec le modèle Doppler simple, que nous venons de rappeler. Pour expliquer une si basse température, il faut prendre en compte la structure multi-niveaux (dégénérescence Zeeman) des atomes et le fait que la polarisation de l'onde électromagnétique vue par les atomes présente un gradient spatial. Il en résulte des effets de pompage optique entre sous-niveaux assez complexes conduisant à un refroidissement très efficace dit de régime sub-Doppler. La température de l'échantillon correspond seulement à une dizaine de fois l'énergie de recul. On citera l'effet Sisyphé comme l'exemple le plus connu de refroidissement sub-Doppler [51].

c. Principe du piège magnéto-optique 1D

Il est possible de ralentir les atomes grâce à l'action de la lumière. Cependant ces atomes ne sont pas confinés spatialement. Pour piéger les atomes lents, on utilise un gradient de champ magnétique créé par deux bobines montées en configuration anti-Helmoltz, ainsi $Bz = \left(\frac{\partial B}{\partial z}\right)_{z \sim 0} \times z = b \times z$. La condition de résonance, en utilisant des faisceaux lasers polarisés, va dépendre de la position spatiale de l'atome. En effet, son énergie varie linéairement avec la valeur du champ magnétique (aux valeurs faibles de celui-ci) à cause de l'effet Zeeman. Pour illustrer ce phénomène (cf. FIG. 4.3), nous nous intéressons à une transition entre un atome d'état $J = 0$ et d'état final $J = 1, m = 0, \pm 1$. Nous considérons le problème à une dimension. Soit un atome immobile situé à une distance $z > 0$. Celui-ci est davantage en résonance avec le faisceau polarisé σ^- se propageant vers les $z < 0$. En effet, la polarisation σ^+ induit une transition $m_J = 0 \rightarrow m'_J = +1$; sous l'influence de l'effet Zeeman, le niveau $m'_J = +1$ voit son énergie propre augmenter, si bien que le laser σ^+ , dont la fréquence est déjà décalée vers le rouge par rapport à la transition, est encore plus hors résonance. A l'inverse, la polarisation σ^- induit une transition $m_J = 0 \rightarrow m'_J = -1$, qui se rapproche de la résonance, l'effet Zeeman tendant maintenant à compenser le décalage vers le rouge du faisceau laser. Ainsi, le faisceau de polarisation σ^- , plus en résonance avec l'atome que le faisceau de polarisation σ^+ , exerce une pression de radiation plus importante que cette dernière. L'atome subit une force qui tend à le ramener vers $z = 0$. Cette situation est bien évidemment inversée lorsque l'atome est situé en $z < 0$, le champ B alors vu par l'atome étant négatif.

La nouvelle condition de résonance, pour chacun des faisceaux polarisés $\sigma^\pm$ devient $\delta_L^\pm = \omega_L \mp k_L v - \left(\omega_0 \mp \frac{g_J \mu_B b z}{\hbar}\right)$. A la limite des faibles vitesses ($k_L v, \frac{g_J \mu_B b z}{\hbar} \ll \max(\Gamma, \delta_L)$), le développement de l'équation 4.1 donne $F \simeq -\alpha_{Doppl} v - \beta_{Doppl} v z$ où β_{Doppl} est la constante de rappel du piège. Les conditions de fonctionnement des pièges sont réalisées lorsque α_{Doppl} et β_{Doppl} sont fixés de manière à ce que le mouvement d'un atome s'effectue dans un régime sur-amorti. Suivant l'abscisse z , le mouvement est exponentiellement décroissant sans oscillation vers la position d'équilibre, au centre du piège.

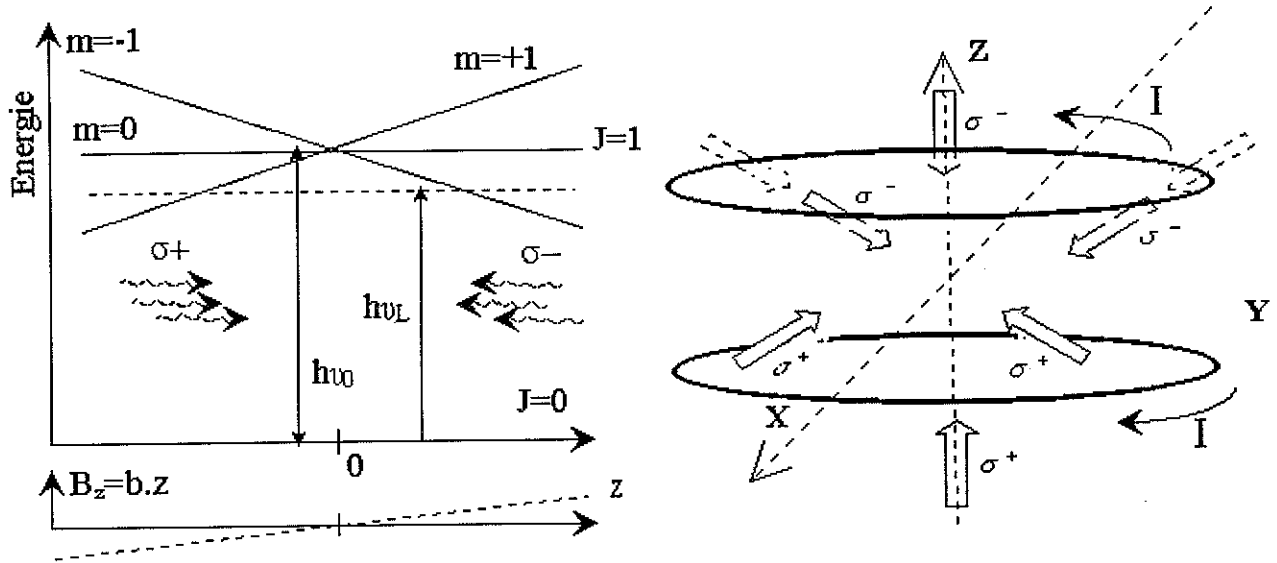


FIG. 4.3: Le piège magnéto-optique. a) Confinement spatial à 1D de l'atome. b) Généralisation à 3D.

d. Piège magnéto-optique 3D. Cas du césium. Laser repompeur

A 3 dimensions, la théorie est plus complexe mais nous posons l'hypothèse que les résultats rappelés pour 1 dimension sont généralisables. Comme on peut le voir sur la figure 4.3, on utilise alors 6 faisceaux de polarisation déterminée. Les bobines montées en configuration anti-Helmholtz qui créent le gradient suivant l'axe z , induisent aussi un gradient suivant les axes x et y car la divergence du champ $\vec{B}$ est nulle. On a $\partial B_x / \partial x = \partial B_y / \partial y = -1/2 \partial B_z / \partial z$, le piège est donc asymétrique.

La réalité est aussi plus complexe car les sous-niveaux Zeemans peuvent être assez nombreux. Dans le cas du césium, nous utilisons comme transition piégeante la transition $6^2S_{1/2}(F=4) \rightarrow 6^2P_{3/2}(F'=5)$ et il y a une probabilité non négligeable, en raison du décalage δ_L , d'exciter le niveau $6^2P_{3/2}(F'=4)$ (cf. FIG. 4.2.b). Ensuite, cet atome aura une probabilité de se désexciter sur le niveau $6^2S_{1/2}(F=3)$ et ne sera plus concerné par le processus de refroidissement. On peut évaluer le temps de dépompage $\tau_{dép}$ associé à cet effet. Il est inversement proportionnel au taux de dépompage $\Gamma_{dép}$. Soit $\Delta_{4'-5'}$ l'écart entre les niveaux $6^2P_{3/2}(F'=4)$ et $6^2P_{3/2}(F'=5)$ et S_{fa-fb} la force de transition entre un niveau $6^2P_{3/2}(f_a)$ vers $6^2S_{1/2}(f_b)$, on établit que :

$$\Gamma_{dép} = \underbrace{\frac{\Gamma}{2} \frac{6\Omega_{44'}^2/2}{(\Delta_{4'-5'} + \delta)^2 + \Gamma^2/4 + 6\Omega_{44'}^2/2}}_{\text{Probabilité d'excitation } 6^2S_{1/2}(F=4) \rightarrow 6^2P_{3/2}(F'=4)} \times \underbrace{\frac{S_{4'3}}{S_{4'3} + S_{4'4}}}_{\text{Probabilité de désexcitation } 6^2P_{3/2}(F'=4) \rightarrow 6^2S_{1/2}(F'=3)} \quad (4.2)$$

où le facteur 6 représente l'intensité des six faisceaux lasers et où $\Omega_{44'}$ est la fréquence de Rabi¹ associée à la transition $6^2S_{1/2}(F=4) \rightarrow 6^2P_{3/2}(F'=4)$. Le temps de dépompage est de l'ordre

¹ $\Omega_{44'}$ est reliée simplement à la fréquence de Rabi Ω définie précédemment, $\frac{\Omega_{44'}}{\Omega} = \frac{21}{44}$.

de la milliseconde.

On utilise alors un faisceau dit repompeur permettant de récupérer les atomes perdus par pompage optique.

4.2.2 Paramètres caractéristiques du PMO

Les paramètres du piège importants à connaître sont le nombre d'atomes, la densité et la température. Ces paramètres dépendent de nombreux facteurs dont les plus importants sont le décalage en fréquence du laser, l'intensité et la taille des faisceaux et la valeur du gradient de champ magnétique. Il existe en général dans le piège deux régions ; une région externe où les effets Doppler sont dominants et une région interne petite où ce sont les effets sub-Doppler qui l'emportent.

La force Doppler détermine le nombre total d'atomes piégés. On définit la vitesse de capture v_{cap} , comme la vitesse d'un atome qui peut être arrêté sur une distance égale au volume de piégeage, caractérisé par le diamètre d des faisceaux pièges. Ce calcul, dans un piège magnéto-optique est assez compliqué, cependant, afin d'établir un ordre de grandeur, on évalue cette quantité avec le modèle de la mélasse à 1 dimension. On choisit une force de pression de radiation égale à la moitié de la force maximale :

$$v_{cap} = \sqrt{\frac{F_{Doppler}^{Max}}{2} \times \frac{2d}{m}} = \sqrt{\frac{\hbar k \Gamma}{4} \times \frac{2d}{m}} \quad (4.3)$$

Dans les conditions standard de fonctionnement de la plupart des pièges et notamment du nôtre, qui optimise le nombre d'atomes [70] sans trop réchauffer par diffusion multiple (cf. 4.2.4.b), les paramètres sont fixés aux valeurs $\delta_L \sim -2.5\Gamma$, $s \sim 1$, $\frac{\partial B_z}{\partial z} \sim 15 \text{ G.cm}^{-1}$ et le rayon des faisceaux à environ 5 mm.

a. Nombre d'atomes dans le piège. Collisions

Nous utilisons un piège magnéto-optique "en cellule", c'est à dire que nous mettons en contact avec l'enceinte à vide une certaine quantité de gaz qui diffuse. Le piège se remplit avec un taux R de l'ordre de 10^8 at/s avec les atomes du gaz ayant une vitesse inférieure à la vitesse de capture. Ce taux dépend de nombreux facteurs comme la pression de vapeur du gaz, le volume d'intersection de ce gaz avec les faisceaux du piège, la température de la cellule, l'intensité et le décalage des lasers de refroidissement, le gradient de champ magnétique. Pour ce type de piège, le nombre d'atomes N suit la loi d'évolution [93] :

$$\frac{dN}{dt} = R - \gamma N - \beta \int d^3 \vec{r} n^2(\vec{r}, t) \quad (4.4)$$

où $n(\vec{r}, t)$ est la densité d'atomes.

Le coefficient γ , de l'ordre de s^{-1} , est le taux de collisions avec le gaz résiduel² conduisant à l'éjection d'un atome du piège. Le coefficient β est dû aux collisions entre atomes du piège, son

²On inclut ici les atomes de césium non piégés et tout autre gaz présent dans l'enceinte.

ordre de grandeur est de $10^{-11} - 10^{-12} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$. Ce coefficient rassemble plusieurs effets d'origines physiques différentes et a été étudié expérimentalement pour la première fois par l'équipe de Wieman pour le césium [159]. Nous ne donnons ici que quelques notions pour ce coefficient β . Pour de plus amples informations, on pourra consulter l'article de revue de J. Weiner et col. [193] ainsi que la thèse d'Andrea Fioretti [70]. Ce paramètre dépend fortement de l'intensité laser et de son décalage. Dès qu'un processus collisionnel inélastique entraîne, pour une paire d'atomes, un gain d'énergie ΔE tel que $\Delta E \geq \frac{1}{2}mv_{cap}^2$, ceux-ci sont éjectés du piège.

Considérons tout d'abord les collisions entre atomes dans l'état fondamental, évoquées au chapitre 2. Ces collisions inélastiques avec changement de structure hyperfine vont être prépondérantes aux faibles intensités des faisceaux du piège. Lorsqu'un atome dans le niveau hyperfin $f = 4$ passe dans le niveau $f = 3$, il acquiert une énergie cinétique égale à l'écart hyperfin $\Delta E_{shf} \sim 9 \text{ GHz}$. Ces phénomènes conduisent à un chauffage du piège ou à l'éjection d'atomes. A plus forte intensité des faisceaux, il y aura un plus grand nombre d'atomes dans l'état $6^2P_{3/2}$. Ces atomes excités interagiront avec des atomes dans l'état fondamental par l'intermédiaire d'un des potentiels excités. Deux phénomènes se produisent alors, le "radiative escape" (échappement radiatif) et les collisions par changement de structure fine, aussi évoquées au chapitre 2. Le "radiative escape" est causé par l'accélération de la paire d'atomes sous l'effet du potentiel excité durant la durée de vie radiative de cet état, la paire gagne une énergie $\Delta_{R.E.}$. En ce qui concerne les collisions par changement de structure fine, la voie initiale de collision est un des états corrélés à la limite $6^2S_{1/2} + 6^2P_{3/2}$ et l'état final est un état corrélé à la limite $6^2S_{1/2} + 6^2P_{1/2}$. Le changement de voie s'effectue par interaction de structure fine (cf. section 2.3.6 page 41).

Le coefficient β a été mesuré pour l'atome de césium en fonction de l'intensité des faisceaux pièges par plusieurs équipes. Andrea Fioretti a recensé dans sa thèse [70] les différentes valeurs mesurées, ainsi que les siennes, nous nous référerons à ce travail pour connaître ce coefficient dans notre expérience.

b. Densité et température

Nous avons négligé pour le moment les effets collectifs qui peuvent se produire entre les atomes et les photons. Pourtant ces phénomènes sont très importants et caractérisent le régime de fonctionnement des PMO. Pour une étude détaillée de ces différents régimes, on peut se référer à l'article publié par le groupe de C. Foot en collaboration avec l'équipe de J. Dalibard [175]. En ce qui concerne l'atome de césium, nous rappelons succinctement quelques résultats.

Quand le nombre d'atomes est assez faible dans le piège, la densité atomique est faible et les interactions peuvent être négligées, les atomes sont considérés comme indépendants. La distribution des atomes est approximativement une gaussienne dont la largeur est supposée être la même dans toutes les directions ($\sigma_r = \sigma_x = \sigma_y = \sigma_z$). La densité moyenne $\bar{n}$ et la "Peak Density"

$n(\vec{r} = \vec{0}, t)$, c'est à dire la densité au centre du piège, sont reliées au nombre d'atomes :

$$\bar{n} = \frac{\int d^3\vec{r} n^2(\vec{r}, t)}{\int d^3\vec{r} n(\vec{r}, t)} = \frac{N}{(4\pi\sigma_r^2)^{3/2}} = \frac{n(\vec{r} = \vec{0}, t)}{2^{3/2}} \quad (4.5)$$

Typiquement, dans les pièges magnéto-optiques de césium, on atteint des densités de l'ordre de 10^{11} at/cm³.

L'équation bilan 4.4 devient :

$$\frac{dN}{dt} = R - \gamma N - \beta\bar{n}(t)N \quad (4.6)$$

Quand le nombre d'atomes devient important dans le piège, deux phénomènes nouveaux apparaissent ; l'atténuation des faisceaux pièges par absorption et la réabsorption de photons diffusés : c'est le régime de diffusion multiple. Dans ce cas, la théorie prévoit une densité uniforme, indépendante du nombre d'atomes. Cependant, les observations expérimentales [175] montrent que l'on obtient rarement ce genre de distribution. Les relations 4.5 et 4.6 peuvent être considérées comme valables dans ce régime.

La température excède dans un piège généralement celle d'une mélasse, le réchauffement résiduel provenant notamment de la diffusion multiple plus importante. La température suit une loi empirique, déterminée dans la référence [64]. Cette loi a été déterminée pour un nombre d'atomes compris entre 10^5 et 10^8 , des densités comprises entre 10^{10} et 10^{12} , pour un large choix de l'intensité des lasers (entre 1 à 6 mW/cm²), du décalage en fréquence (entre 2Γ et 7Γ) et du gradient de champ magnétique (entre 2,5 et 13 G/cm). Elle s'écrit :

$$T [\mu K] \simeq 3 + 1,2 \frac{N^{1/3}\Omega}{|\delta_L|} \quad (4.7)$$

où Ω est la fréquence de Rabi par faisceau.

La valeur usuelle de température, en régime de fonctionnement normal d'un piège magnéto-optique de césium, est de l'ordre de 100 μK .

4.2.3 Dispositif expérimental du piège magnéto-optique

a. L'enceinte à vide et la source de césium

Pour un fonctionnement correct du PMO, des conditions d'ultravide sont nécessaires. Elles imposent l'utilisation de matériaux spécifiques qui dégazent très peu à faible pression. La partie métallique de l'enceinte est réalisée en acier inoxydable non magnétique. Pour atteindre un vide de l'ordre de $2 \cdot 10^{-9}$ mbar, le pompage final s'effectue à l'aide de deux pompes ioniques après l'obtention d'un vide préliminaire de 10^{-6} mbar obtenu par des pompes à membranes. Les pompes ioniques sont blindées pour réduire le champ magnétique parasite qu'elles produisent. L'enceinte possède huit hublots dont six pour les lasers de piégeage et de repompage, ceux-ci sont traités anti-reflets à 852 nm. Les deux autres hublots, non traités, permettent le passage d'autres faisceaux

de longueurs d'onde incluses dans un vaste domaine (sonde, laser photoionisation, YAG : Nd³⁺ continu...).

La source de césium est constituée d'un queusot rempli initialement d'un gramme de césium, il est séparé du reste de l'enceinte par une vanne ultravide. La vapeur de césium contenue dans l'enceinte a été estimée en comparant l'absorption d'un laser dans une cellule scellée et celle mesurée au centre de l'enceinte. Cette méthode a permis d'estimer la densité atomique de vapeur de césium à environ 10^8 atomes/cm³ [140].

b. Les champs magnétiques

Le gradient de champ magnétique est créé par deux bobines montées en configuration anti-Helmholtz. Elles ont un rayon 6 cm. Le champ manétique créé par ces bobines est quadrupolaire; à des distances proches de l'origine, on approxime ce champ par $B_z = bz$ et $B_\rho = -b\frac{\rho}{2}$. Les bobines utilisées dans notre dispositif ont un nombre de spires $N=107$. Nous faisons circuler dans celles-ci typiquement un courant de 4,5 ampères, ce qui correspond à un gradient suivant l'axe z au centre du piège de 15 Gauss/cm. A cause de leur échauffement par effet Joule, qui peut provoquer un dégazage des parois de l'enceinte ou les détériorer, elles sont refroidies par eau. Afin de couper et de rétablir le gradient, nous disposons d'un relais (supportant 100 V, 40 A). Le temps de coupure est de 1 ms et le temps de montée est de 2 ms, donné par la résistance interne et l'inductance de la bobine.

Il faut aussi compenser le champ magnétique terrestre et tout autre champ parasite, par exemple, celui produit par les pompes ioniques est d'environ 1 Gauss au centre du piège. Pour cela, on utilise trois paires de bobines en configuration Helmholtz, une pour chaque dimension de l'espace. Ceci permet d'obtenir au centre du piège une zone de champ magnétique nul. La température du piège magnéto-optique dépend crucialement de la compensation des champs magnétiques. Afin de régler celle-ci, comme nous ne disposons pas de procédure rapide de mesure de température, nous chargeons le piège à fort décalage en fréquence (environ 5 à 8 Γ); nous obtenons ainsi un piège contenant peu d'atomes et a priori froids (cf. loi empirique 4.7). Ensuite nous coupons le champ magnétique et nous regardons l'expansion du piège en phase de mélasse grâce à une caméra CCD (cf. section 4.2.4.b), nous optimisons la valeur de chaque courant traversant les bobines afin d'avoir l'expansion du piège la plus longue et la plus symétrique possible.

c. Modulateur acousto-optique, cellule de Pockels

Les expériences de piègeage requièrent la possibilité de changer l'intensité, la fréquence et la phase des lasers d'une manière rapide et précise. Deux méthodes très courantes consistent à employer des modulateurs acousto-optiques et des cellules de Pockels (modulateurs électro-optiques).

Les modulateurs acousto-optiques sont contrôlés par un générateur de radio-fréquence (un synthétiseur ou un Voltage Control Oscillator) dont le signal est amplifié. Ils permettent soit de

changer la fréquence, soit de couper très rapidement un faisceau laser. Quand une onde électromagnétique de pulsation ω_i et de vecteur d'onde $\vec{k}_i$ arrive sur le cristal dans lequel se propage une onde acoustique de pulsation ω_A et de vecteur d'onde $\vec{k}_A$, on obtient une onde diffractée (ω_d , $\vec{k}_d$) telle que $\omega_d = \omega_i \pm n\omega_A$ et $\vec{k}_d \simeq \vec{k}_i + n\vec{k}_A$. La conservation du vecteur d'onde implique une déviation du faisceau incident ainsi que son changement de pulsation (cf FIG. 4.4.a). Le nombre n représente l'ordre de diffraction. L'efficacité de ce phénomène dépend de la spécificité du modèle, de la puissance rf appliquée et de la focalisation du laser. On peut obtenir pour l'ordre ± 1 une puissance lumineuse d'environ 50% à 80% de la puissance du faisceau incident. Les temps typiques de réponse de ces modulateurs sont de l'ordre de 100 à 200 ns, ils sont limités par le temps de transit de l'onde acoustique à travers le waist du laser. Ils peuvent aller jusqu'à 1 μ s si le faisceau est peu focalisé.

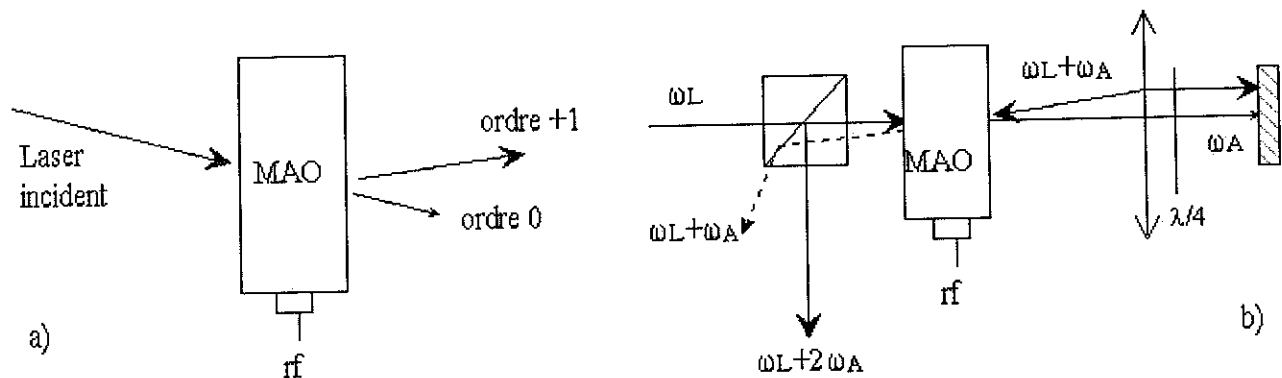


FIG. 4.4: *Modulateur acousto-optique. a) Montage en simple passage, la position du faisceau de sortie dépend de la fréquence rf. b) Double passage, le montage en "oeil de chat" où le MAO est dans le plan focal de la lentille rend la position du faisceau de sortie indépendante de la fréquence rf.*

Les cellules de Pockels permettent, quant à elles, de changer très vite la phase d'un faisceau laser. Elles sont constituées d'un cristal dont la biréfringence optique varie avec l'application d'un champ électrique longitudinal ou transverse. Dans notre expérience, nous utilisons une cellule de Pockels pour moduler l'intensité d'un champ laser. Pour cela, la polarisation à l'entrée de la cellule est réglée avec un polariseur, à 45° avec les axes ordinaires et extra-ordinaires du cristal. L'application du champ électrique entraîne un retard de phase entre les deux composantes de polarisation, qui s'accumule le long du cristal. Si à la sortie de la cellule nous appliquons un autre polariseur croisé avec le premier, la transmission peut être contrôlée ou modulée en variant le champ électrique appliqué. La réponse de la cellule est plus rapide que celle des modulateurs acousto-optiques et on contrôle ainsi très précisément l'intensité d'un laser.

d. Les faisceaux lasers

Pour le PMO, on utilise six faisceaux laser de refroidissement et de piégeage et également deux faisceaux de repompage (cf FIG. 4.5). Le piégeage et le repompage s'effectuent à des fréquences proches de la transition atomique D2 du césium.

Le système laser de piégeage est constitué d'une diode laser STC LT50A-O34 d'une puissance de 50 mW montée en cavité étendue de type Littrow, asservie sur un signal d'absorption saturé (cf. FIG. 4.8) correspondant à la transition $6^2S_{1/2}(F=4) \rightarrow 6^2S_{3/2}(F'=4)$. Ce type d'asservissement est très courant (on peut se référer à l'article de revue [109]), nous modulons à 2,5 kHz la fréquence du laser maître en variant la position de la cale piézo-électrique de la cavité. Le faisceau laser possède une largeur spectrale de l'ordre de 100 kHz et une puissance de 6 mW. Ensuite ce faisceau passe deux fois dans un modulateur acousto-optique monté en "oeil de chat" (cf. FIG. 4.4.b). Ce double passage du faisceau laser nous permet de changer sa fréquence grâce à la modulation sans modifier sa trajectoire. Lors de l'utilisation normale du piège, la fréquence de l'acousto-optique est réglée à 106,5 MHz en utilisant un VCO, ainsi les faisceaux pièges ont une fréquence décalée de $-2,5 \Gamma/2\pi$ par rapport à la transition $6^2S_{1/2}(F=4) \rightarrow 6^2S_{3/2}(F'=5)$ (cf. Fig. 4.11.a).

Cette diode, dite maître, injecte une diode laser dite esclave SDL5412 de puissance 150 mW. Cette diode, pour une certaine valeur de la température et dans un faible domaine de courant, aura ainsi la même fréquence que celle du faisceau maître [201]; on parle de plage d'injection. Avec la diode esclave que nous utilisons, nous obtenons trois plages, nous permettant de disposer de trois intensités pour le piège.

Afin de couper le piège rapidement (en une centaine de ns), nous désinjectons le laser esclave en coupant la modulation de l'acousto-optique, cette diode est alors dans un mode de fonctionnement libre, et nous vérifions que sa fréquence est éloignée de la transition atomique en regardant l'absorption du faisceau esclave à travers une cellule de césium. Quand il n'y a plus d'absorption Doppler, nous sommes certains que la fréquence de la diode est au moins décalée d'environ 270 MHz de la transition. Cette valeur correspond à la largeur à mi-hauteur de la gaussienne ($\Delta v = \sqrt{\frac{2 \ln 2 k_B T}{m c^2}} \times v_{D_2}$) du profil d'absorption dû à la distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann³ des atomes de césium contenus dans la cellule. Cette lumière "résiduelle", décalée aléatoirement vers le rouge ou vers le bleu de la transition d'environ 540 MHz⁴, conduit à un taux d'absorption par les atomes du piège très faible, au maximum 1 photon toutes les 2,3 ms en utilisant l'intensité la plus faible disponible (cf. TAB. 4.1).

Ensuite, après avoir traversé un isolateur optique et la cellule de Pockels, ce laser esclave est séparé en 5 faisceaux. Celui se propageant suivant la direction verticale du piège (axe z) est rétro-réfléchi. Le diamètre de ces faisceaux de profil spatial gaussien est d'environ 8 mm (le faisceau est collimaté avant sa séparation). Au niveau du piège, l'intensité obtenue, suivant la plage

³ On néglige l'élargissement par collisions.

⁴ *A posteriori*, nous avons vérifié grâce au lambdamètre (cf. section 4.3.4) que la fréquence du laser esclave, lorsque celui-ci est en fonctionnement libre et aux intensités correspondant aux plages petite et moyenne, est décalée d'environ 30 cm^{-1} vers le bleu de la transition D2 du césium.

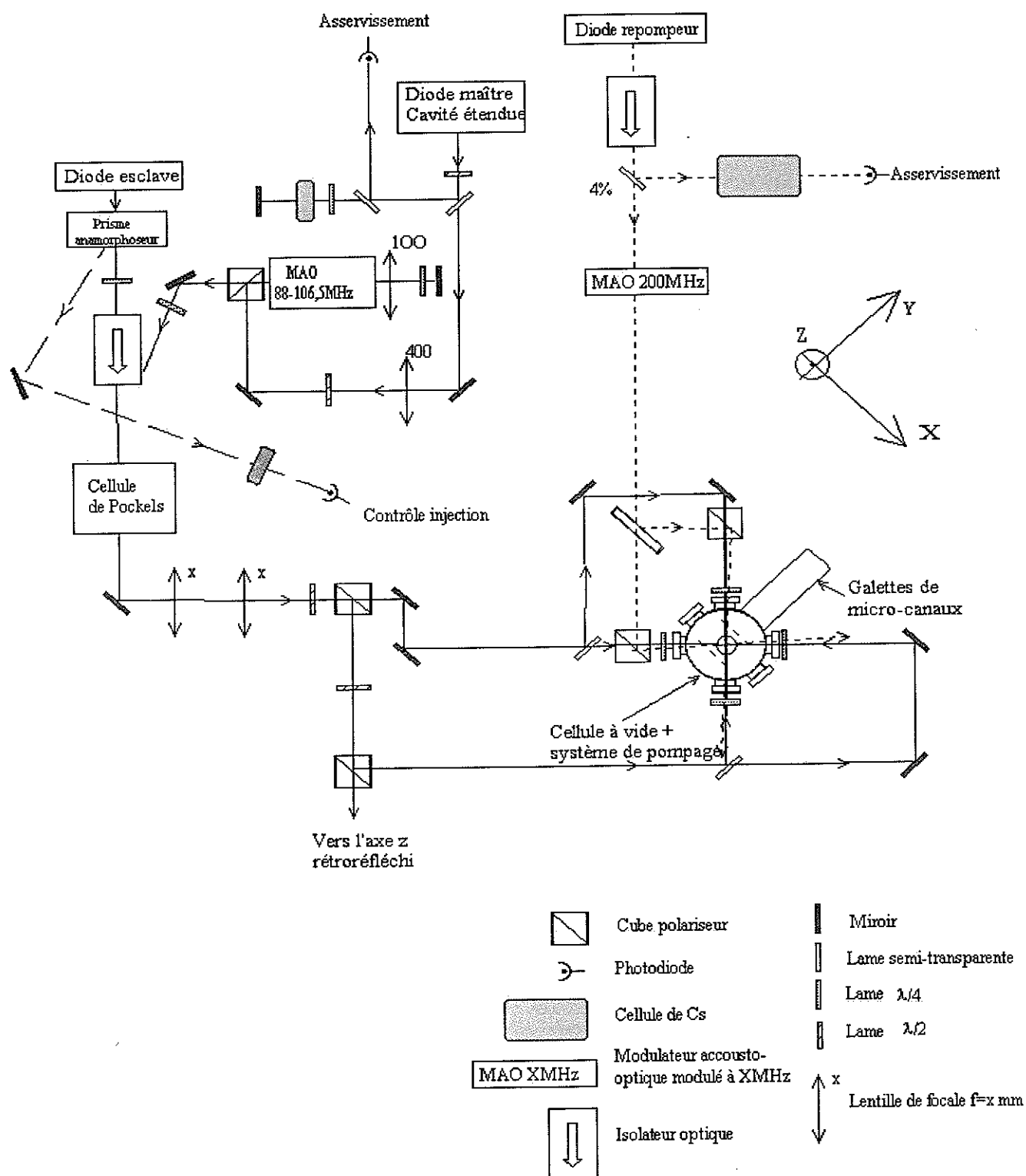


FIG. 4.5: Schéma d'ensemble du Piège Magnéto-Optique.

d'injection utilisée, est indiquée dans le tableau 4.1. Afin de rendre le piège à peu près sphérique, l'intensité des lasers suivant Oz a été réduite de 40%.

Le laser de repompage est une diode laser SDL5712-DBR d'une largeur spectrale d'environ 3 MHz en fonctionnement libre, asservie sur un signal d'absorption. Le faisceau, dont l'intensité est de l'ordre du mW/cm^2 et dont le diamètre est d'environ 10 mm, traverse après focalisation un modulateur acousto-optique. Nous recollimatons le faisceau d'ordre un en sortie de l'acousto-optique et nous l'envoyons vers le piège, cela nous laisse la possibilité de couper le repompeur à notre guise en éteignant la modulation de l'acousto-optique.

4.2.4 Caractérisation du PMO

Nous explicitons dans cette partie la procédure expérimentale que nous utilisons pour évaluer les différents paramètres du piège : le nombre d'atomes, la densité, le temps de chargement et la température. Ces mesures sont illustrées par un exemple correspondant au régime de fonctionnement habituel de notre PMO. Elles sont résumées dans le tableau de la figure 4.1.

Comme ce paramètre est important, nous indiquons dans le tableau 4.1 l'intensité des faisceaux lasers éclairant les atomes, pour les trois plages d'injection dont nous disposons. Nous évaluons aussi la fréquence de Rabi et le paramètre de saturation pour une valeur du décalage de $-2,5 \Gamma$.

Intensité des faisceaux	$I_{tot} [\text{mW}/\text{cm}^2]$	Ω_{tot}^2/Γ^2	s
Faible	5,2	2,4	0,18
Moyenne	10,4	4,7	0,36
Forte	14,6	6,6	0,5

TAB. 4.1: *Intensité des faisceaux de piègeage. L'intensité de saturation pour la raie D2 du césium entre les sous-niveaux hyperfins ($f = 4, M_f = +4$) $\rightarrow$ ($f = 5, M_f = +5$) est égale à $1,1 \text{ mW}/\text{cm}^2$.*

a. Nombre d'atomes piégés

Comme nous éclairons en permanence les atomes du piège, ceux-ci émettent de la fluorescence qui peut être utilisée pour en mesurer leur nombre. Le flux émis est recueilli par une lentille placée au dessus de la verticale à une distance de 14,5 cm, de diamètre 60 mm et de focale $f = 100$ mm. L'angle solide avec lequel la lentille récolte la lumière a été évalué à $\Omega = 4,75 \times 10^{-2}$ rad. Une photodiode calibrée, avec une surface de 1 mm^2 , est placée au point focal image du piège. Nous connaissons la sensibilité de la photodiode, qui est de $0,5 \text{ A/W}$, d'après les documentations techniques. Après transformation du courant en tension, le gain de la photodiode est de 180 nW/V . La mesure de l'intensité du rayonnement émis par l'ensemble des atomes du piège consiste à faire la différence entre la mesure de la fluorescence du piège en fonctionnement normal et celle prise dans les mêmes conditions sans gradient de champ magnétique. On évite ainsi les erreurs dues à

la présence de lumière parasite causée par les faisceaux laser. En utilisant un modèle d'atomes à deux niveaux, la puissance diffusée par un atome illuminé par les faisceaux pièges d'intensité Ω_{tot}^2 est :

$$P = h\nu_L \frac{\Gamma}{2} \frac{\Omega_{tot}^2/2}{\delta^2 + \Gamma^2/4 + \Omega_{tot}^2/2} \quad (4.8)$$

Cependant, l'atome possède plusieurs sous-niveaux Zeeman, pour les niveaux excités et stables. Afin d'effectuer la mesure du nombre d'atomes à l'aide de la puissance diffusée, il faut calculer la moyenne de la diffusion sur toutes les transitions entre les différents sous-niveaux Zeeman. La fréquence de Rabi et la polarisation sont alors une fonction compliquée dépendant de l'état interne et de la position de l'atome. Généralement, l'hypothèse retenue pour la puissance diffusée par atome est :

$$P \simeq h\nu_L \frac{\Gamma}{2} \frac{C_1^2 \Omega_{tot}^2/2}{\delta^2 + \Gamma^2/4 + C_2^2 \Omega_{tot}^2/2} \quad (4.9)$$

où C_1 et C_2 peuvent être considérer des coefficients de Clebsch-Gordan moyens. En effectuant un calcul basé sur l'hypothèse que tous les sous-niveaux Zeeman sont équipéplés et en considérant toutes les polarisations possibles, on trouve $C_1^2 \simeq C_2^2 \simeq 0.4$. Ces coefficients ont par ailleurs été mesurés dans un PMO de césium dans le travail reporté dans la référence [175] avec des fréquences de Rabi variant de Γ à $2,2 \Gamma$. Les auteurs de la référence [175] donnent des valeurs $C_1^2 \simeq C_2^2 \simeq 0.73$. L'origine de la différence entre les valeurs théoriques et expérimentales de ces coefficients est probablement due à des phénomènes de pompage optique mal contrôlés.

En utilisant la relation 4.9, on relie la puissance diffusée par les atomes à celle mesurée par la photodiode en faisant intervenir l'angle solide. Ainsi, le nombre d'atomes est relié à la puissance $P_{Photodiode}$ reçue par la photodiode :

$$N_{at} = \frac{P_{Photodiode}}{h\nu_L \frac{\Gamma}{2} \frac{\Omega}{4\pi} \frac{C_1^2 \Omega_{tot}^2/2}{\delta^2 + \Gamma^2/4 + C_2^2 \Omega_{tot}^2/2}} \quad (4.10)$$

Nous utilisons généralement comme intensité des faisceaux piégeants la plus faible disponible qui optimise le rapport signal sur bruit du signal de photoassociation (cf. Chapitre 7). En régime de fonctionnement à basse intensité des faisceaux pièges, on obtient typiquement un nombre d'atomes d'environ $4,7 \times 10^7$. Cette mesure donne seulement un ordre de grandeur et peut être considérée comme valable à un facteur 2 près.

Remarques :

- cette photodiode "comptabilisant" le nombre d'atomes dans le piège sert aussi pour détecter les pertes d'atomes induites par photoassociation lorsque le laser est à résonance ;
- on peut estimer dans un piège magnéto-optique la population fractionnelle d'atomes Π_e dans l'état excité $6P_{3/2} f' = 5$ et celle d'atomes Π_f dans l'état fondamental $6S_{1/2} f = 4$ (on néglige le dépompage, le repompeur étant allumé). On obtient, en négligeant les moments internes :

$$\Pi_e = \frac{1}{2} \frac{\Omega_{tot}^2}{\delta^2 + \Gamma^2/4 + \Omega_{tot}^2} \quad (4.11)$$

$$\Pi_f = 1 - \Pi_e \quad (4.12)$$

Ainsi, à basse intensité des faisceaux pièges, environ 90% des atomes sont dans le niveau $6S_{1/2} f = 4$.

b. Forme du piège. Densité

Les intensités relatives des faisceaux lasers de piégeage ont été choisies de manière à obtenir un piège sphérique. Nous visualisons celui-ci à l'aide d'une caméra CCD placée au dessus du piège et d'un moniteur. Nous obtenons une vue en continu dans le plan XOY (cf. FIG. 4.5) ce qui permet de régler facilement le piège. Cependant, nous ne disposons pas de système d'acquisition d'image en permanence. Nous n'avons effectué que quelques fois la mesure de la densité, avec ou sans laser de photoassociation (cf. Chapitre 7). Cette mesure nous sert de référence pour l'ordre de grandeur de la densité dans notre PMO, le nombre d'atomes et la forme du nuage étant reproductibles d'un jour à l'autre. La caméra utilisée a été calibrée, 1 pixel correspond à $18 \mu m$.

La distribution des atomes est à peu près gaussienne (cf. FIG. 4.6.a), $n(\vec{r} = \vec{0}) = \frac{N}{(2\pi)^{3/2}\sigma_x\sigma_y\sigma_z}$. Nous obtenons typiquement comme valeurs, $\sigma_x \simeq 275 \mu m$ et $\sigma_y \simeq 310 \mu m$ et nous émettons l'hypothèse que σ_z est à peu près égal à ces valeurs (on prend la moyenne des deux). On obtient une densité au centre du PMO, en régime permanent, de l'ordre de $n(\vec{r} = \vec{0}) \simeq 1,2 \times 10^{11}$ at/cm³, ce qui correspond à une densité moyenne $\bar{n} \simeq 4,2 \times 10^{10}$ at/cm³.

c. Temps de chargement du piège

Le temps de chargement du piège donne des renseignements sur les taux de collisions. On suppose que la densité reste constante quand le piège se remplit [93], [193]. Le nombre d'atomes croît tandis que le volume augmente, la distribution restant gaussienne. Ces paramètres seront aussi utiles pour l'étude du taux de photoassociation. Avec ces hypothèses, l'équation d'évolution du nombre d'atomes dans le piège 4.6 s'intègre facilement :

$$N(t) = \frac{R}{\gamma + \beta\bar{n}}(1 - \exp -(\gamma + \beta\bar{n})t) = N(t) = \frac{R}{\gamma + \beta\bar{n}} \left[1 - \exp(-\frac{t}{\tau}) \right] \quad (4.13)$$

Pour effectuer la mesure du temps de chargement, il suffit d'allumer le piège et d'enregistrer la montée de la fluorescence. L'exemple illustré sur la figure 4.6.b correspond au nombre d'atomes et densité trouvés précédemment.

D'après la référence [159], $\beta(I \simeq 5,2 \text{ mW/cm}^2) \simeq 4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, on obtient avec nos données $\tau_{2 \text{ corps}} = \frac{1}{\beta\bar{n}} \simeq 4 \text{ s}$. Ainsi, d'après le temps de montée expérimental $\tau \simeq 670 \text{ ms}$, on évalue $\tau_{\text{gaz résid.}} = \frac{1}{\gamma} \simeq 700 \text{ ms}$. A faible valeur de l'intensité des faisceaux pièges, ce sont les collisions avec le gaz résiduel qui sont prépondérantes. Pour la pression à laquelle nous travaillons ($2 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$), ce taux de collision est en accord avec la théorie et les autres expériences. Le taux de chargement R , qui dépend entre autres de la quantité de gaz résiduel, est estimé à $3 \times 10^7 \text{ at.s}^{-1}$, ce qui est aussi en accord avec la théorie [137]. Notons cependant que ces paramètres

peuvent varier au cours de la journée car nous contrôlons assez mal la quantité de césium gazeux qui se répand dans l'enceinte.

Remarque : la plage de capture définie en section 4.2.2 est de l'ordre de $v_{cap} \sim 10$ m/s dans nos conditions normales d'utilisation (cf. relation 4.3).

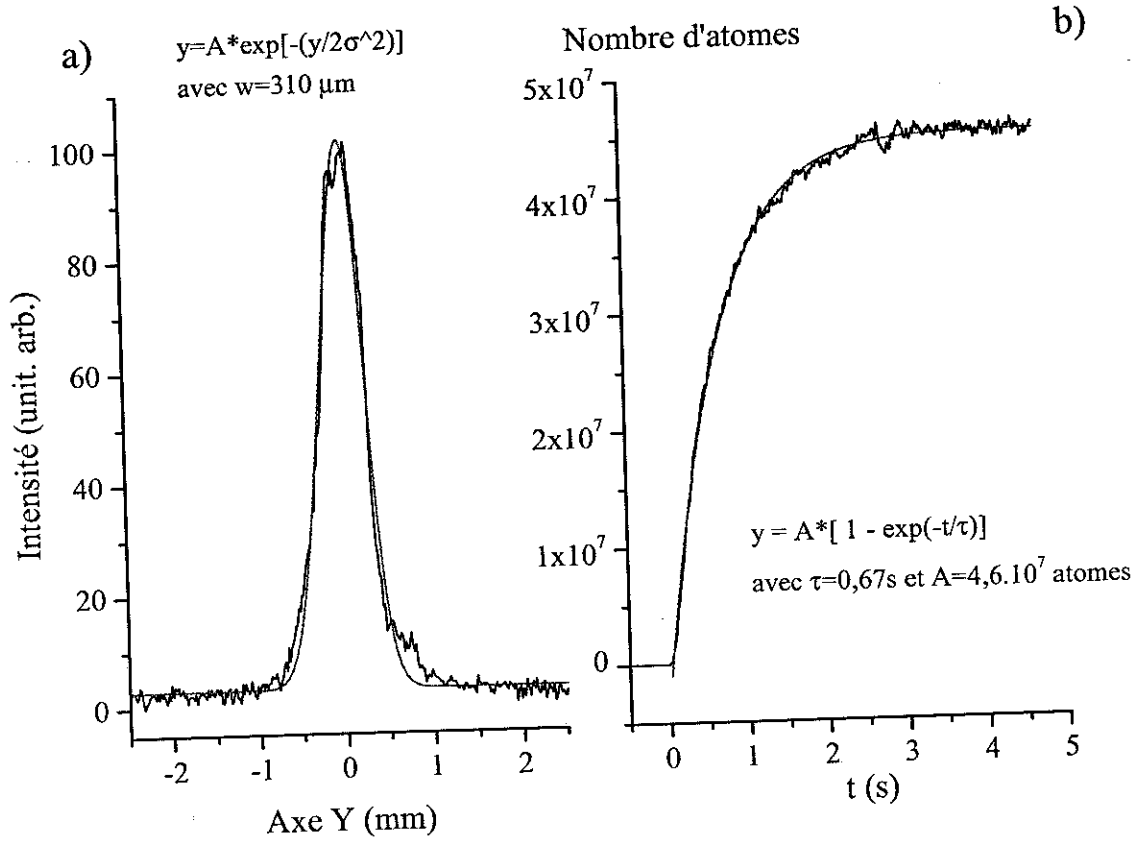


FIG. 4.6: Paramètres du piège magnéto-optique et leur extrapolation. a) Distribution des atomes suivant l'axe y. b) Temps de chargement du piège.

d. Température

Nous détaillerons les mesures de température des atomes en même temps que celles des molécules froides produites dans la section 7.4 page 260. On peut se contenter, pour fixer les idées, d'utiliser la loi empirique (cf. relation 4.7). En utilisant une intensité des faisceaux d'environ $5,2$ mW/cm² et un décalage δ_L de $-2,5$ Γ , nous estimons ainsi la température à 115 μK .

Nous utilisons souvent, afin de disposer d'un échantillon d'atomes de césium plus froids, un phase dite de refroidissement. Les valeurs de l'intensité et du décalage des faisceaux et ainsi que celles du gradient de champ magnétique sont optimisés pour avoir un maximum d'atomes dans le piège. Cependant, d'après l'équation 4.7, il apparaît que la température baisse avec une réduction de l'intensité ou une augmentation du décalage. On charge alors le piège avec les paramètres optimums. Comme la constante de temps caractéristique de l'évolution des vitesses est beaucoup

plus faible que celle de l'évolution de l'amortissement spatial et du nombre d'atomes, on réduit brutalement le rapport $\frac{\Omega}{|\delta_L|}$ sans que la densité et que le nombre d'atomes ne varient beaucoup. On laisse fonctionner le piège dans ces conditions durant un temps où nous ne perdons qu'environ 10% des atomes (typiquement de 5 à 10 ms pour notre expérience). Pendant cette période, la diffusion multiple conduisant au réchauffement est diminuée et la température de l'échantillon baisse au prorata du rapport $\frac{\Omega}{|\delta_L|}$.

Généralement, nous appliquons une phase de refroidissement de 7 ms. Nous choisissons un décalage δ_L des faisceaux de refroidissement allant jusqu'à environ -9Γ en appliquant une modulation de 88 MHz à l'acousto-optique, le VCO permettant un rapide changement de la fréquence générée. Simultanément, l'intensité des faisceaux est réduite grâce à la cellule de Pockels et est égale à $I' = \frac{I}{2} \simeq 2,6 \text{ mW/cm}^2$. La température estimée dans ces conditions est d'environ $20 \mu\text{K}$.

Remarques :

- on vérifiera a posteriori que la loi empirique 4.7 s'adapte convenablement à notre piège ;
- une technique couramment utiliser afin de diminuer la température de l'échantillon d'atomes, est d'appliquer une phase de mélasse. En effet, dans un PMO, la température est toujours supérieure à celle que l'on obtiendrait pour une mélasse optique aux mêmes valeurs de l'intensité et du décalage des faisceaux pièges. Cependant, comme nous ne disposons pas de moyen rapide de mesures de température, nous n'avons pas cherché à utiliser et caractériser ces techniques afin d'atteindre des limites ultimes de température sur notre montage.

4.2.5 Le Dark SPOT. Atomes dans le niveau $f = 3$

a. Le "Dark SPOT"

Le "Dark SPOT" (Dark SPontaneous-force Optical Trap)⁵ est un piège magnéto-optique dont le centre est rendu sombre, de manière à ce que les atomes piégés là n'absorbent pas de lumière. Leur vitesse est si faible que lorsqu'ils traversent une zone de capture externe brillante, une très faible force suffit à les maintenir. On évite ainsi la réabsorption des photons diffusés qui limite le densité. Cette idée a été réalisée pour la première fois en 1993 [103] et les auteurs ont mesuré un gain d'un ordre de grandeur pour la densité.

Pour nos expériences de photoassociation, l'utilisation du Dark SPOT s'est avérée intéressante surtout pour étudier les collisions entre atomes dans l'état initial $f = 3$. Nous créons la région sombre en masquant le centre du faisceau repompeur. Ainsi, les atomes, une fois piégés au centre, restent dans l'état $f = 3$ tant qu'ils ne quittent pas cette région. Nous avons aussi mis au point d'autres techniques pour photoassocier des atomes dans cet état initial. En effet, la proportion d'atomes dans l'état de plus basse énergie obtenue grâce au "Dark SPOT" n'est qu'environ de 60% pour le césium.

⁵On parle aussi de PMO sombre.

Les caractéristiques de ce type de piège ont été étudiées très attentivement dans notre équipe par Igor Mourachko qui en a mis au point une première version. On peut trouver de plus amples informations à ce sujet dans sa thèse [140] et dans l'article de l'équipe de Stoof [176].

b. Montage en Dark SPOT. Caractéristiques

Avant d'être envoyé dans le piège, le faisceau repompeur traverse deux lentilles montées en configuration $2f - 2f$ de focale $f = 400$ mm (cf. FIG. 4.5), et une lame insérée entre celles-ci sur laquelle se trouve un point noir de 3 mm diamètre (que l'on peut décaler). L'image géométrique de ce point permet de travailler en Dark SPOT. On rappelle que l'intensité des faisceaux repompeurs est de l'ordre du mW/cm^2 et que son diamètre est d'environ 10 mm. Une zone sombre est ainsi créée au centre du PMO, avec une plus grande proportion d'atomes dans le sous-niveau $f = 3$. Tant qu'ils restent au centre, ces atomes n'absorbent pas de lumière, ainsi la fluorescence du piège doit diminuer. Pour optimiser spatialement cette zone sombre, on recherche un minimum local de fluorescence en modifiant la position du point noir.

Le fonctionnement d'un piège en Dark SPOT dépend du nombre d'atomes dans l'état brillant (N_4) et dans l'état sombre (N_3), c'est-à-dire dans les niveaux Zeeman du fondamental $6S_{1/2}f = 3$ ou $f = 4$. On pose $p = \frac{N_4}{N_3 + N_4}$. Nous n'allons pas examiner en détail le fonctionnement de ce type de piège, cependant, d'après les études réalisées dans les références [103] et [176], on peut noter que la densité et la température de ce type de piège augmentent lorsque p diminue⁶ jusqu'à une valeur optimale de celui-ci de l'ordre de 0,1 pour le césium.

De plus, dans le cas du césium, lorsque que l'on met seulement un point noir au centre des faisceaux repompeurs, les atomes mettent un temps trop long pour retomber dans le $f = 3$ en raison de la structure hyperfine importante. Les expériences, effectuées par Igor Mourachko ([140] section 2.5) sur notre montage, ont montré que l'on obtenait typiquement une valeur de p d'environ 0,5.

Afin d'obtenir un grand nombre d'atomes dans le niveau hyperfin $f = 3$ pour les expériences de photoassociation, nous avons alors utilisé deux autres méthodes, la coupure du faisceau repompeur et l'utilisation d'un faisceaux dépompeur.

c. Coupure du faisceau repompeur. Faisceau dépompeur

Afin d'avoir tous les atomes dans le niveau $f = 3$ durant la photoassociation, nous coupons le repompeur grâce au modulateur acousto-optique. L'estimation du taux de dépompage est de l'ordre de 1 ms (d'après la référence [176] ou la relation 4.2). Dans nos conditions expérimentales, nous observons sur la fluorescence des atomes du piège magnéto-optique, plutôt un temps de dépompage de l'ordre de 2 ms. Nous pouvons ainsi photoassocier temporairement des atomes situés dans le niveau $f = 3$, la quasi-totalité des atomes étant dans ce niveau.

⁶Le changement de p est obtenu dans ces expériences en changeant l'intensité du faisceau repompeur.

Si on ne veut pas perdre trop de densité et avoir une proportion importante d'atomes dans le $f = 3$, nous pouvons aussi utiliser un faisceau dépompeur au niveau du point noir en mode de fonctionnement de type Dark SPOT. Une diode est asservie par un montage d'absorption saturée sur la transition $6^2S_{1/2}(f = 4) \rightarrow 6^2P_{3/2}(f' = 3)$ (cf. FIG. 4.8). Ce laser facilite ainsi la désexcitation sur le niveau $6^2S_{1/2}(f = 3)$. Son intensité est de l'ordre de $100 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. On obtient alors un piège en fonctionnement de Dark SPOT avec une valeur de p de l'ordre de 0,1. Nous n'avons pas effectué de mesures mais la densité moyenne attendue augmente d'un facteur deux ([176] et [140]). Le nombre d'atomes dans le $f = 3$ dans ces conditions est approximativement de 90%. On peut aussi un peu diminuer l'intensité du faisceau repompeur pour optimiser ce pourcentage.

d. Comment sonder et optimiser la population des atomes dans le niveau $f=3$?

Nous pouvons très facilement sonder par photoassociation la population des atomes dans les deux niveaux hyperfins de l'état fondamental. En effet, nous pouvons photoassocier indifféremment des atomes dans le $f = 3$ ou le $f = 4$. Ainsi, pour les réglages (alignement du point noir, intensité des faisceaux repompeur et dépompeur, optimisation du temps de coupure du repompeur...), nous choisissons un raie de photoassociation ayant comme état de départ $f = 3$ et nous cherchons à maximiser le signal. On compare ensuite avec une raie ayant comme état de départ $f = 4$. On maximise la première en même temps que l'on minimise la seconde. Ces différentes collisions permettent de sonder les populations.

4.3 Les lasers de photoassociation

Afin d'effectuer la réaction de photoassociation, nous utilisons une diode laser DBR ou un laser Ti : Sa. Nous allons voir leurs caractéristiques pour l'expérience. On parlera parfois de premier étage lorsque l'on évoque la transition de photoassociation (cf. FIG. 4.11.a).

4.3.1 Diode D.B.R.

La diode DBR que nous utilisons est une SDL 5712-H1 d'une puissance maximale de 100mW et d'une largeur spectrale d'environ 3 MHz. Afin de changer la longueur d'onde de ce laser, nous changeons la valeur de sa résistance de contrôle en température par un potentiomètre commandé en tension. Comme la longueur d'onde varie quasi-linéairement avec la température, cette technique nous permet d'effectuer des balayages de la diode sur 10 cm^{-1} sans saut de mode. Ce système nous permet d'atteindre un domaine restreint de longueur d'onde, on l'utilise pour balayer de la limite asymptotique $6^2S_{1/2} + 6^2P_{3/2}$ jusqu'à des décalages vers le rouge d'environ -10 cm^{-1} . On risquerait de détériorer la diode en l'utilisant pour des décalages en fréquence plus rouges où la diode doit être chauffée davantage.

4.3.2 Le laser Ti : Sa

Le laser Titane-Saphir (Coherent 899) permet, quant à lui, de balayer avec un jeu de miroirs approprié, toutes les longueurs d'ondes comprises entre 700 nm et 1000 nm. Ce laser est une cavité en anneau dont le cristal est pompé par un laser à Argon. Pour une puissance de pompe de 20 W en fonctionnement multimode, nous obtenons environ 1,7 W à la sortie du Ti : Sa pour une longueur d'onde de 852 nm. Le jeu de miroirs installés nous permet d'effectuer la spectroscopie sous les deux limites asymptotiques $6^2S_{1/2} + 6^2P_{1/2}$ et $6^2S_{1/2} + 6^2P_{3/2}$.

La sélection en longueur d'onde s'effectue à l'aide de trois éléments sélectifs inclus dans la cavité d'intervalle spectral libre de 280 MHz ; un filtre de Lyot qui permet de la fixer grossièrement puis deux Fabry-Perot, un fin et un épais, d'intervalles spectraux libres respectifs de 225 GHz et 10 GHz.

On effectue des balayages en fréquence de ce laser pouvant aller jusqu'à 30 GHz sans saut de mode, par une rotation contrôlée électroniquement d'une lame montée à Brewster, qui permet de changer la longueur de la cavité. Durant ce balayage, l'épaisseur de l'étalon épais et la rotation de l'étalon mince sont synchronisées pour suivre le mode du laser. Une partie du faisceau de sortie est envoyée dans une cavité Fabry-Perot thermalisée, pour asservir le balayage. Une modulation à 500 kHz permettant cet asservissement, provient d'une cale piézo-électrique montée sur un miroir de la cavité. A sa sortie, le faisceau laser a une largeur spectrale de l'ordre du MHz. Notons que ce balayage en fréquence n'est pas linéaire.

Un important débit d'eau est indispensable pour les refroidir ces lasers, notamment pour le laser à Argon qui consomme une puissance électrique d'environ 45 A×500 v. Le cristal du Ti : Sa est, quant à lui, refroidi avec un faible débit d'eau.

4.3.3 Mesure des tailles des faisceaux

On sous-entend ici, par le mot taille, la section transverse d'un faisceau. Au niveau du point de focalisation, nous garderons l'appellation anglaise de cette section, le waist.

Pour photoassocier, avec la diode ou le Ti : Sa, nous focalisons les faisceaux sur le piège avec une lentille de focale 200 mm. Le trajet de ces faisceaux est indiqué sur la figure 4.1. Afin de mesurer la taille de ces faisceaux au niveau du piège, nous en déterminons le profil spatial. Nous utilisons une lame de rasoir montée verticalement sur une vis micrométrique et nous mesurons la puissance relative du laser avec une photodiode, tout en changeant la position axiale de la lame obturant une partie du faisceau. Le profil de ces lasers étant gaussien, il est facile de relier la distribution transverse d'intensité à la taille w du faisceau. Le faisceau provenant du Ti : Sa est focalisé à environ 2 cm du piège, la taille mesurée à son niveau est de 300 μm . Le faisceau provenant de la DBR a une taille du même ordre de grandeur au centre du piège.

Remarque : nous avons la possibilité de contrôler la durée de l'application du laser de photoassociation. Pour cela, on utilise une cellule de Pockels ou parfois, un chopper mécanique. Avec le chopper, le temps de coupure est assez long, de l'ordre de la ms.

4.3.4 Méthode de calibration en fréquence des spectres

Afin de connaître le plus précisément possible les longueurs d'ondes de photoassociation, nous disposons de trois instruments de mesures, à des échelles très différentes. Nous discutons de la résolution de ces différents appareils et déterminons la précision relative et absolue de la calibration en fréquence de nos spectres.

Nous prenons en compte aussi l'erreur due à l'échantillonnage lors de l'acquisition des données. La résolution relative obtenue dépend du rapport de la vitesse de balayage de la fréquence de photoassociation sur la vitesse d'acquisition.

a. Le Lambdamètre

Un lambdamètre mis au point du laboratoire, permet de connaître la longueur d'onde à 0,1 nm près. On détermine ainsi grossièrement mais rapidement la région spectrale que nous explorons. Cela nous permet d'atteindre très vite des longueurs d'ondes proches des raies D1 ou D2 du césium. Ce lambdamètre est constitué d'un réseau (50 traits/mm). On compare la position des raies de diffraction d'un laser inconnu à celle d'un laser de référence, il s'agit d'un Hélium-Néon de longueur d'onde égale à 632,817 nm.

b. Le Fabry-Perot

La calibration relative sur un faible écart en fréquence est réalisée à l'aide d'un Fabry-Perot (F.P.) d'intervalle spectral libre (I.S.L.) d'environ 750 MHz et de finesse 12,5. Cet instrument nous permet aussi de prendre en compte la non linéarité du balayage du Ti : Sa, qui s'effectue typiquement sur un intervalle de 30 GHz.

Cependant, en fonction du réglage de la cavité du F.P., l'I.S.L. peut être légèrement différent. Ainsi, il est nécessaire de le mesurer pour calibrer les spectres obtenus. Pour cela, nous avons enregistré simultanément les raies du Fabry-Perot et la structure hyperfine du césium des raies D1 et D2 par un montage d'absorption saturée dans une cellule en verre contenant du césium durant le balayage du Ti : Sa (cf. respectivement les FIG. 4.7 et 4.8). Afin de prendre en compte la non-linéarité du balayage en fréquence du laser, nous fixons sur ces deux spectres la distance entre chaque sommet des franges du Fabry-Perot. La vitesse d'acquisition des données est de 100 Hz, ce qui nous permet d'avoir un grand nombre de points (environ 3200 entre chaque sommet). La structure hyperfine du césium est bien connue (cf. FIG. 2.1 page 17 et les références indiquées en légende). Sur l'exemple présenté, l'I.S.L. est de 746 MHz, déterminé au MHz près.

Note concernant les spectres d'absorption saturée

Afin de résoudre la structure hyperfine du césium (cf. les FIG. 4.7 et 4.8), nous avons effectué un montage d'absorption saturée qui est une technique bien connue (cf. par exemple les références [88] et [156]). En deux mots, cette technique spectroscopique à haute résolution permet de s'affranchir de l'effet Doppler pour les atomes de vitesse parallèle à l'axe des faisceaux. L'accès aux niveaux hyperfins excités des atomes de Cs présents dans la cellule de verre est alors possible, si le

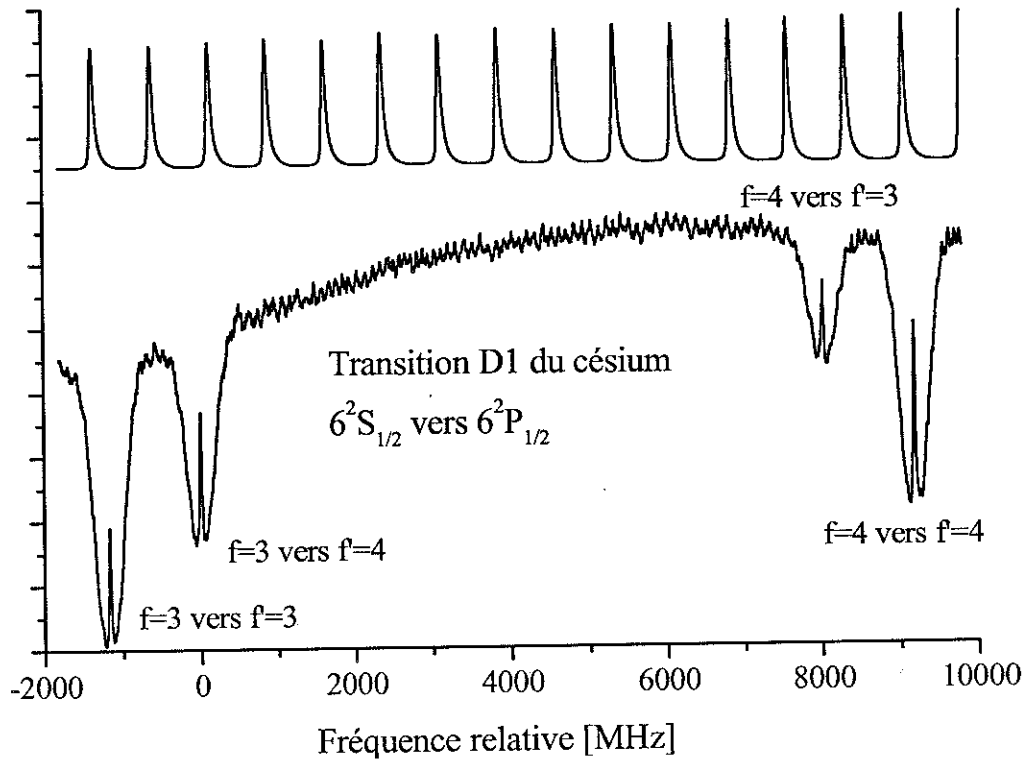


FIG. 4.7: Spectre d'absorption saturée de la raie D1 du césium.

rayonnement laser est plus fin spectralement que la largeur naturelle Γ du niveau excité. On prend garde à ne pas élargir ces transitions par effet de puissance. Le montage d'absorption saturée est un montage en aller/retour de type pompe-sonde. Le faisceau sonde est obtenu en réfléchissant le faisceau pompe par une lame semi-réfléchissante ($R \simeq 10\%$). Lorsque la fréquence du laser est en résonance avec la fréquence de la transition atomique, le faisceau pompe sature la transition, ainsi, les atomes deviennent transparents pour le faisceau sonde. On remarque l'apparition d'un pic d'absorption (cf. FIG. 4.7) pour chaque fréquence atomique au sein du profil Doppler (largeur à mi-hauteur de l'ordre de 500 MHz). Ce pic est centré sur ce profil car il correspond à une classe d'atomes ayant une vitesse quasiment nulle.

Lorsque plusieurs raies d'absorption sont contenues dans la largeur Doppler, le spectre d'absorption saturée comporte non seulement ces résonances mais aussi des résonances supplémentaires appelées "cross-over", ou croisement de niveaux en français (cf. FIG. 4.8). Considérons deux fréquences de résonance atomique ω_1 et ω_2 , il est possible de trouver des classes de vitesse telles que les fréquences des faisceaux pompe et sonde vues par l'atome dans son référentiel soient égales à ω_1 et ω_2 (ou ω_2 et ω_1), ce qui fait apparaître une transition dite de croisement de niveau à la fréquence $\frac{\omega_1 + \omega_2}{2}$. C'est pourquoi nous observons six résonances sur le spectre de la figure 4.8, les trois résonances $6^2S_{1/2}(F = 4) \rightarrow 6^2S_{1/2}(F' = 3, 4, 5)$ et les trois autres correspondant aux moyennes arithmétiques entre chaque couple possible de transitions hyperfines.

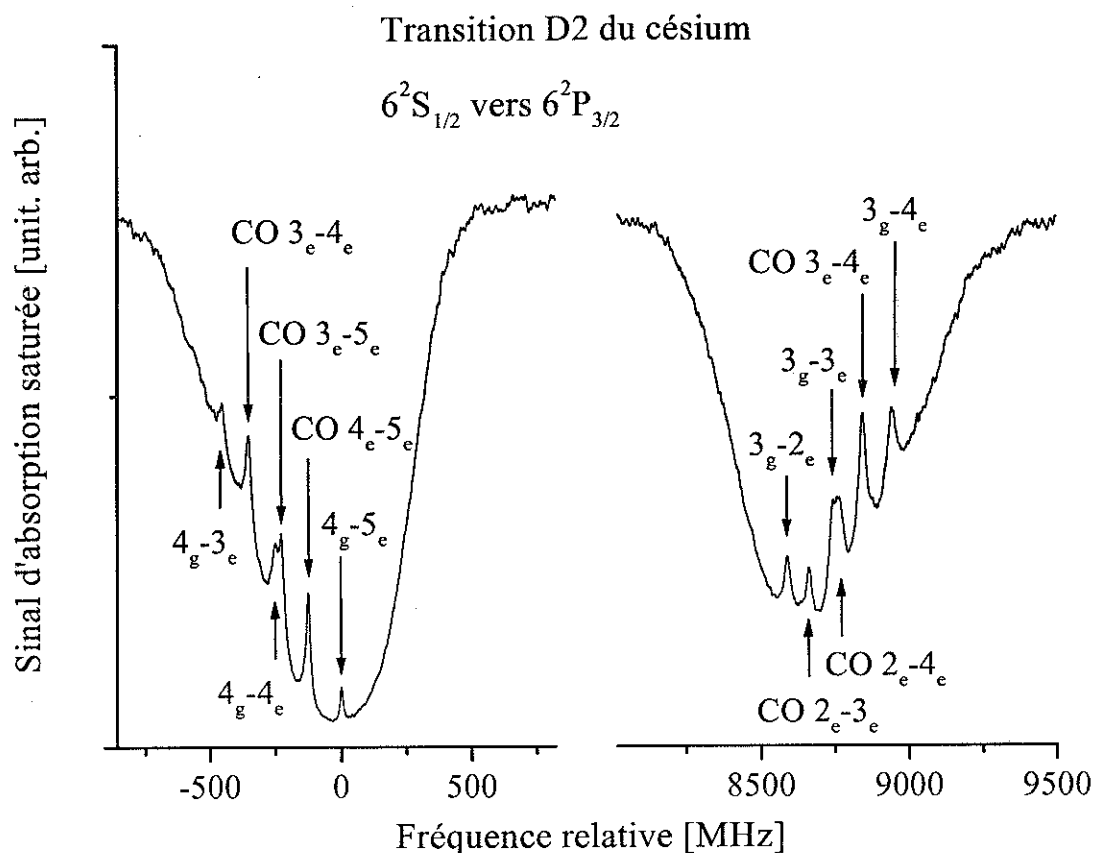


FIG. 4.8: Spectre d'absorption saturée de la raie D2 du césium. On note pour simplifier les croisements de niveaux "cross-over" $CO f'_e - f''_g$. Cette notation correspond à la fréquence intermédiaire des transitions $6Sf$ vers $6P_{3/2}f'$ et $6P_{3/2}f''$. On note aussi, $f_g - f'_e$, une transition de $6Sf$ vers $6P_{3/2}f'$.

c. Le spectre de la molécule d'iode

Nous utilisons, afin de calibrer de manière absolue nos spectres, l'atlas de l'iode effectué au laboratoire Aimé Cotton par la méthode de spectroscopie par transformée de Fourier [81]. Une partie du faisceau du laser de photoassociation est envoyée dans une cellule d'iode chauffée à environ 800°C.

Comme il est indiqué dans la préface de cet atlas, il n'existe pas dans le domaine 11000–14000 cm^{-1} de réelle comparaison avec une valeur absolue de la fréquence d'une transition de la molécule d'iode. Cependant, dans des domaines de fréquences supérieures, il a été montré que la valeur absolue du nombre d'ondes des transitions était donnée dans un intervalle d'erreur d'environ 120 MHz. Cette faible incertitude concerne les raies dont la largeur hyperfine n'est pas trop importante. En effet, pour chaque raie de l'atlas figure une erreur relative dépendant notamment de son élargissement.

Afin de connaître la précision de cet atlas pour les régions spectrales que nous explorons,

nous avons simultanément enregistré le spectre d'absorption de la molécule d'iode et le spectre d'absorption saturée du césium pour des fréquences voisines des raies D1 et D2 (cf. FIG. 4.9 et 4.10).

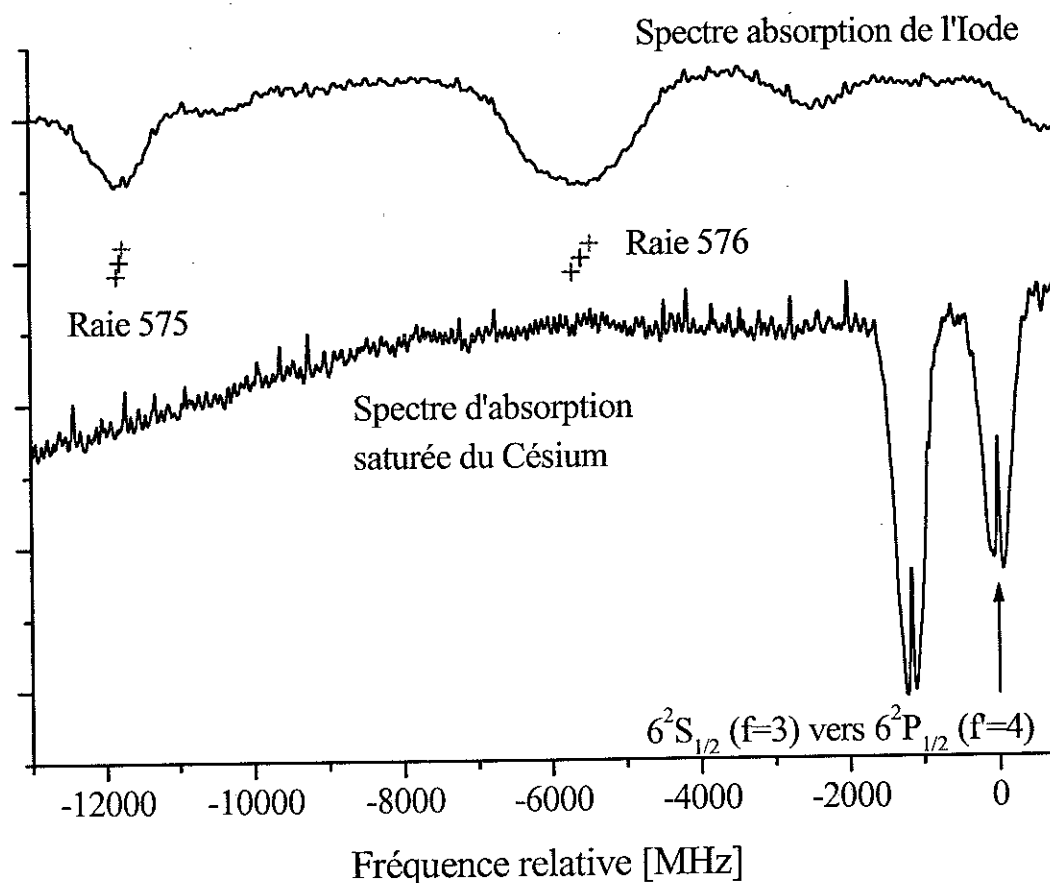


FIG. 4.9: Comparaison entre le spectre d'absorption de l'iode et le spectre d'absorption saturée du césium aux environs de la raie D1. Les croix indiquées représentent les positions des raies de l'iode et les limites des barres d'erreur données par la référence [81].

Les caractéristiques des raies de l'iode que nous utilisons sont indiquées dans le tableau ci-dessous, d'après [81].

Raie	Nombres d'onde [cm^{-1}]	Erreur [MHz]
575	11177,7578	± 39
576	11177,7578	± 123
1999	11731,9604	± 42
2000	11731,4446	± 45

Nous avons marqué sur les deux spectres de l'iode les positions des raies et nous avons aussi indiqué les valeurs limites des barres d'erreur représentées par des croix. Les positions des zéros proviennent des références [178] et [164] :

$$\sigma(6^2S_{1/2}, f = 4 \rightarrow 6^2P_{1/2}, f' = 4) = 11178,15105 \text{ cm}^{-1} \quad (4.14)$$

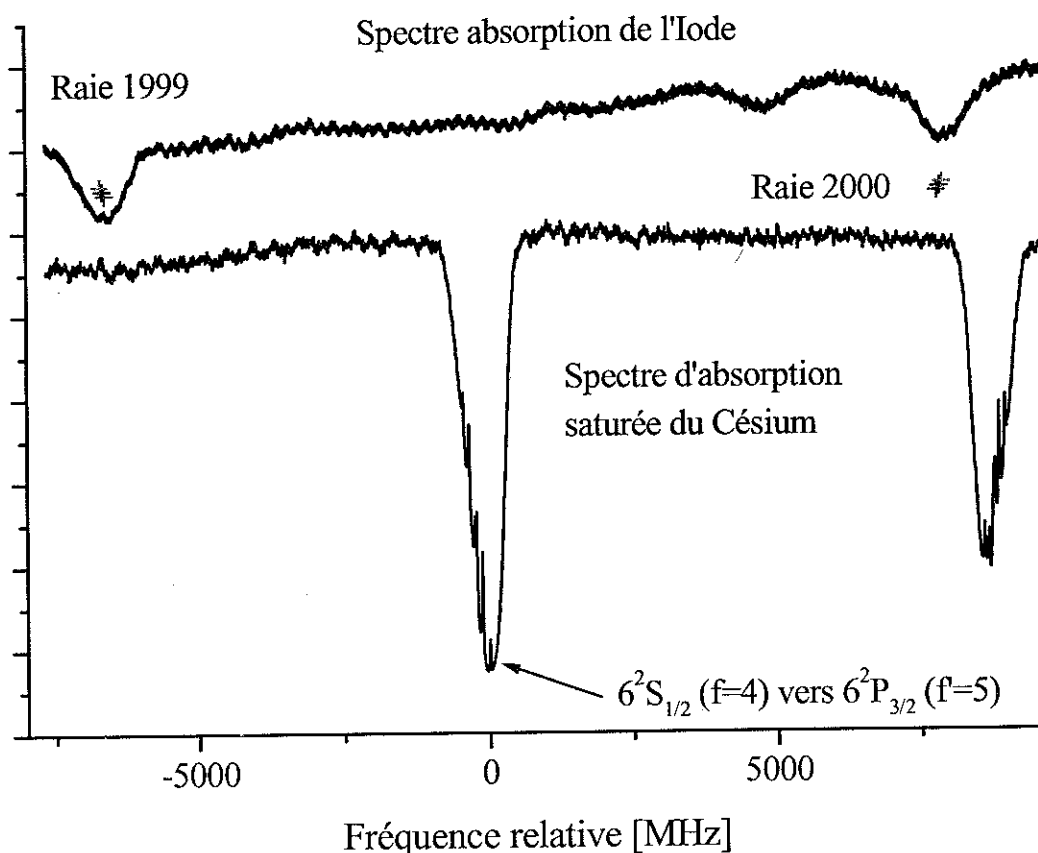


FIG. 4.10: Comparaison entre le spectre d'absorption de l'iode et le spectre d'absorption saturée du césium aux environs de la raie D2. Les croix indiquées représentent les positions des raies de l'iode et les limites des barres d'erreur données par la référence [81].

$$\sigma(6^2S_{1/2}, f = 4 \rightarrow 6^2P_{3/2}, f' = 5) = 11732,1830 \text{ cm}^{-1} \quad (4.15)$$

L'étalonnage relatif en fréquence est fourni par le Fabry-Perot. L'analyse des raies montre que l'on retrouve leur position à l'intervalle d'erreur près. En incluant l'erreur due à la calibration de notre Fabry-Perot, la position des raies de l'iode est indiquée avec une précision d'environ 60 MHz.

En conclusion, lorsque que nous calibrons nos spectres, il faut "recoller" bout à bout des "morceaux" de 30 GHz. Nous choisissons, autant que possible, parmi les raies de l'iode celles dont l'erreur de position indiquée dans la table [81], est de l'ordre de 40 MHz. Alors, la calibration absolue en fréquence de nos spectres est précise à ± 60 MHz.

Remarque : ce résultat sur la précision de l'Atlas de l'iode, dans la région des raies D1 et D2 du césium, a été expérimentalement vérifié par Jean Vergès, au laboratoire Aimé Cotton.

d. Echantillonnage. Précision finale

Les raies consécutives de niveaux vibrationnels élevés que nous observons sont généralement assez peu espacées en fréquence. Très souvent, deux raies consécutives sont comprises dans un

interfrange du Fabry-Perot. On peut alors atteindre une précision relative sur leur position égale à la précision de la mesure de l'I.S.L. Cependant, cette précision dépend de notre vitesse d'acquisition des données par rapport à la vitesse de balayage du laser de photoassociation. Deux cas de figure se présentent :

- lorsque nous enregistrons les pertes d'atomes du piège, nous pouvons travailler à des fréquences d'acquisition de 100 Hz. Ainsi, la précision relative des spectres est de ± 1 MHz. Cette précision a été évaluée avec les spectres des figures 4.7 et 4.8 dont les enregistrements ont été effectués à cette vitesse. Pour calibrer de façon relative les spectres obtenus, nous relevons la position des pics donnés par le Fabry-Perot puis nous imposons qu'ils soient séparés d'une distance spectrale égale à l'I.S.L. mesuré ;
- lorsque nous enregistrons le signal d'ions, le taux de répétition du laser YAG : Nd^{3+} étant de 10 Hz (cf. section 4.4), nous n'enregistrons qu'une quarantaine de points entre chaque sommet du Fabry-Perot. Ensuite, nous relevons comme précédemment le sommet des franges et nous extrapolons leur position par un polynôme d'ordre 3 afin de prendre en compte la non-linéarité du balayage du Ti : Sa. Nous calibrons ensuite les spectres avec une précision relative, cette fois de ± 5 MHz. Nous avons évalué cette précision en comparaison au spectre d'absorption saturée du césium.

En conclusion, on retient que la précision absolue des calibrations en fréquence de nos spectres est de ± 60 MHz. La précision relative, sur un domaine spectral restreint, est de ± 5 MHz ou ± 1 MHz suivant la vitesse d'acquisition des données.

Remarque : les spectres obtenus avec la diode DBR, dont on balaye la fréquence en imposant une variation de sa température, sont calibrés de la même manière.

4.4 La détection des molécules froides : photoionisation et détection ionique

Nous avons la possibilité dans notre expérience de photoioniser les atomes et les molécules et de détecter les ions produits en les accélérant sur des galettes de micro-canaux. Pour fixer les idées, nous représentons sur la figure 4.11.b le processus d'ionisation que nous utilisons pour détecter les molécules froides. Nous avons déjà précisé précédemment que nous détectons les pertes d'atomes du piège en mesurant leur nombre relatif, qui est proportionnel à la fluorescence qu'ils émettent causée par la présence des faisceaux de piégeage.

4.4.1 Processus de photoionisation

Nous rappelons tout d'abord sur le schéma de la figure 4.11 (partie a), les longueurs d'onde des lasers de refroidissement et de photoassociation, utilisées dans les expériences.

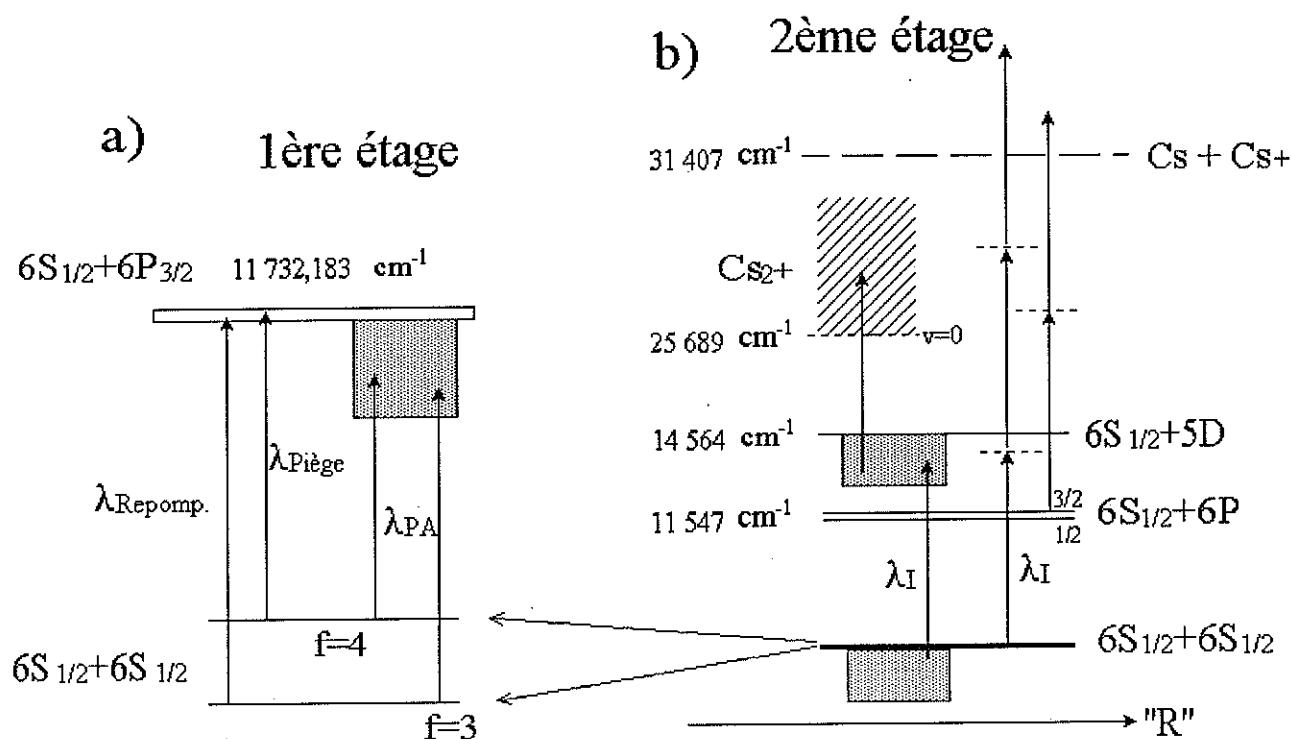


FIG. 4.11: Schéma simplifié des transitions optiques mises en jeu dans l'expérience. a) Les lasers "rouges" proches de la raie D2 du césium. Le laser Ti :Sa est aussi employé dans la région de la raie D1. b) Le processus d'ionisation, atomique ou moléculaire, avec une longueur d'onde de l'ordre de $14\,200\text{ cm}^{-1}$.

Le processus d'ionisation est réalisé par le laser à colorant pulsé. La fréquence optimisant la détection ionique des molécules stables est de l'ordre de 14200 cm^{-1} . Elle est obtenue avec le colorant LDS722, dont la bande de gain s'étend de 12600 à 14700 cm^{-1} . D'autres fréquences d'ionisation sont envisageables et seront indiquées par la suite. On appelle le 2^{ème} étage ce processus de détection.

L'ionisation concerne aussi bien les atomes que les molécules. S'agissant des atomes, on observe l'ionisation multiphotonique, en raison de la forte intensité utilisée. L'énergie d'ionisation de l'atome de césium est de 31407 cm^{-1} . Ainsi, en utilisant des longueurs d'onde de l'ordre de 14200 cm^{-1} , il faut deux photons pour ioniser un atome préalablement excité dans l'état $6P_{3/2}$ et trois en ce qui concerne les atomes dans l'état fondamental $6S_{1/2}$ (cf. FIG. 4.11.b). Le taux de photoionisation augmente considérablement quand la longueur d'onde du laser d'ionisation (λ_I) est en résonance avec un vrai niveau atomique intermédiaire. Ces résonances atomiques sont utiles pour calibrer les spectres du 2^{ème} étage. Les énergies des transitions sont issues de la référence [138].

L'obtention des ions Cs_2^+ , à partir des molécules dans un état stable, est réalisée par un mécanisme sélectif appelé REMPI de l'anglais "Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization". L'énergie d'ionisation de la molécule est de 25689 cm^{-1} , il s'agit de la distance énergétique entre l'état

initial $6S + 6S$ et l'état final $v = 0$ du potentiel Cs_2^+ . Dans notre cas, à une longueur d'onde d'environ 14200 cm^{-1} , il existe des transitions résonnantes pour l'ionisation des molécules froides vers les ions Cs_2^+ . C'est la présence de puits moléculaires, corrélés asymptotiquement aux limites $6S + 5D_{3/2,5/3}$, d'énergies respectives par rapport à l'état $6S + 6S$ de $14499,49$ et $14597,08 \text{ cm}^{-1}$, qui permet une bonne efficacité de l'ionisation. Le schéma de principe est indiqué sur la figure 4.11.b et nous analyserons dans la section 7.2 les spectres du 2^{ème} étage, réalisés en balayant la longueur d'onde d'ionisation λ_I , ainsi que la dépendance du signal en fonction de l'énergie par pulse.

4.4.2 Laser de photoionisation

La photoionisation décrite ci-dessus est réalisée en utilisant un laser à colorant pompé par un YAG : Nd^{3+} pulsé (cf FIG. 4.12).

Notre laser YAG : Nd^{3+} pulsé est un laser commercial (Quanta-Ray DCR-3) pompé par 4 lampes flash et déclenché par l'ouverture d'une cellule de Pockels. Il délivre des impulsions d'une énergie de 900 mJ et d'une durée de 7 ns . Notre laser est optimisé pour fonctionner avec un taux de répétition de 10 Hz et sa longueur d'onde est 1064 nm . Il est injecté par une diode pour le rendre monomode et sa largeur spectrale est de 80 MHz . Ce laser de puissance consomme beaucoup d'énergie et il est refroidi par eau. Pour éviter la présence de poussières, un faible flux d'argon traverse constamment la cavité.

Le faisceau laser, après avoir été doublé en fréquence (532 nm), excite un colorant contenu dans des cellules. Nous utilisons typiquement comme colorant le LDS722 (bande de gain comprise entre $680 - 795 \text{ nm}$) dissout dans du méthanol avec une concentration de $0,3 \text{ g/l}$. Notons que d'autres longueurs d'onde, et donc d'autres colorants, permettent de détecter les molécules froides (cf. section 7.3 page 252).

Cette cavité laser, mise au point au laboratoire, est constituée d'un oscillateur et d'un amplificateur. La cavité de l'oscillateur est une cavité dite "Moya". La direction du faisceau de sortie n'est pas affectée par le changement de longueur d'onde. Le laser YAG : Nd^{3+} , focalisé par une lentille cylindrique, pompe une tranche de colorant sur une profondeur d'environ 1 mm . L'élément sélectif de la cavité est un réseau à haute résolution (2400 traits par millimètres), l'ordre 1 (ou 2) est envoyé sur un miroir dont l'angle est contrôlable par un moteur pas-à-pas ce qui permet de choisir la longueur d'onde. Des prismes anamorphoseurs permettent au faisceau de bien couvrir le réseau.

Ce faisceau est alors envoyé vers un étage amplificateur. Il entre dans une cellule où le colorant est pompé à nouveau par une partie du faisceau YAG : Nd^{3+} toujours focalisé par une lentille cylindrique. Après son amplification, le faisceau se dirige vers le PMO, une petite partie est prélevée pour être envoyée vers un Fabry-Perot d'intervalle spectral libre mesuré⁷ de $0,8545 \text{ cm}^{-1}$.

⁷La mesure est effectuée en utilisant la position des transitions atomiques résonnantes observées lors de la photoionisation [138].

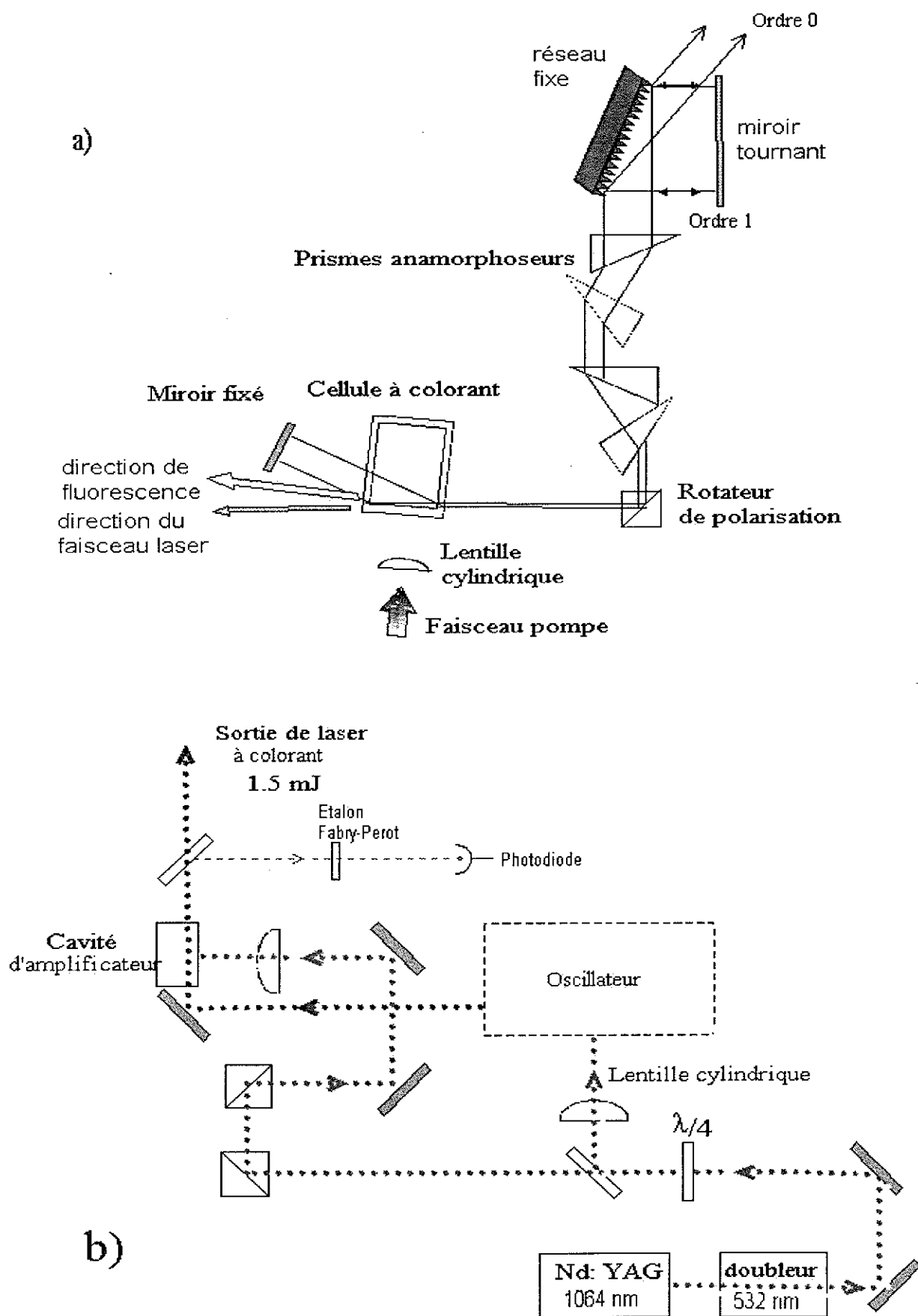


FIG. 4.12: Schéma du laser de photoionisation. a) Détail de l'oscillateur. b) Vue d'ensemble.

L'analyse des franges, lors du balayage du laser à colorant, indique que la largeur spectrale des pulses est de l'ordre de $0,4 \text{ cm}^{-1}$.

La puissance de sortie obtenue est de l'ordre de 1 mJ/pulse pour les différents colorants que nous avons utilisés avec la fréquence YAG : Nd^{3+} doublée. Le réglage dépend crucialement des puissances réparties entre l'oscillateur et l'amplificateur. Il faut aussi prendre garde à ne pas avoir trop de fluorescence dans le faisceau, c'est-à-dire de la lumière émise spontanément après l'excitation du colorant. Cette lumière peut provenir de l'oscillateur mal réglé, ou de l'amplificateur si le faisceau laser et la tranche excitée sont trop parallèles. On élimine une partie de l'émission spontanée aussi en utilisant des diaphragmes.

Ensuite, ce faisceau est dirigé vers le piège et focalisé par une lentille de focale 780 mm située à environ 85 cm de celui-ci. La taille du faisceau est estimée à environ $300 \mu\text{m}$ à son niveau (cf. FIG. 4.1). Notons que nous pouvons balayer latéralement ce faisceau car le dernier miroir est monté sur un chariot, contrôlé par un moteur électrique. Cela nous permet de sonder la distribution spatiale du nuage de molécules (cf. section 7.4 page 260). La puissance disponible est importante. Le laser a une taille d'environ $300 \mu\text{m}$ au niveau du piège et les impulsions, délivrant $1,8 \text{ mJ}$ en moyenne, ont une durée de 9 ns . L'intensité par pulse est alors environ de $7 \times 10^{11} \text{ W/m}^2$.

4.4.3 Champ accélérateur. Temps de vol. Galettes micro-canaux

Une fois les ions produits par photoionisation, nous disposons dans l'enceinte de deux grilles de cuivre percées de trous. Leur transmission est de 90% et elles sont séparées d'une distance $d = 1,575 \text{ cm}$. Dans chaque grille, deux trous elliptiques ont été percés ($6 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$) afin de laisser passer les faisceaux pièges. Nous pouvons appliquer aux bornes de ces grilles un champ aussi bien pulsé que continu. Au cours des expériences de photoassociation, nous appliquons un champ continu de $1,7 \text{ kV}$. Après leur création, les ions⁸ positifs sont accélérés par le champ et parcourent un trajet de 6 cm avant d'atteindre le détecteur constitué de galettes micro-canaux, faisant 2 cm de diamètre. Le temps de vol associé à ce parcours permet de séparer les ions Cs^+ et Cs_2^+ , leur accélération entre les grilles étant inversement proportionnelle à leur masse; le rapport entre les temps d'arrivée est de $\sqrt{2}$ (cf. FIG. 4.13).

Les galettes micro-canaux sont alimentées par un champ électrique fort, variant entre $2,25$ et $2,7 \text{ kV}$. Chaque particule chargée qui arrive sur elles est accélérée dans des tubes ayant une structure en "nid d'abeilles" et dont la position n'est pas orthogonale à la face d'entrée mais en épis. Cette collision produit une avalanche d'électrons secondaires qui heurtent à leur tour une autre surface en épis, pour produire une nouvelle avalanche et ainsi de suite. Le signal d'entrée, ainsi amplifié 10^7 fois, est converti en courant détectable. Un ion unique est détectable. Nous avons calibré ces galettes en étudiant son arrivée individuelle à l'aide des "BoxCar" (cf. ci-dessous).

Pour une alimentation des galettes de $2,25 \text{ kV}$, le signal enregistré par un ion est triangulaire d'une durée d'environ 7 ns et d'une amplitude de $0,35 \text{ mV}$ en utilisant une terminaison 50Ω à

⁸On peut aussi, le cas échéant, détecter des ions négatifs et les électrons.

l'entrée des "Boxcar". L'aire obtenue est d'environ $1,2 \text{ mV} \times \text{ns}$. Lorsque l'on augmente la tension d'alimentation, le signal croît linéairement jusqu'à une saturation à $2,75 \text{ kV}$. Lorsque nous travaillons à $2,5 \text{ kV}$ (respec. $2,7 \text{ kV}$), l'aire du signal unité est de $3,5 \text{ mV} \times \text{ns}$ (respec. $5,4 \text{ mV} \times \text{ns}$).

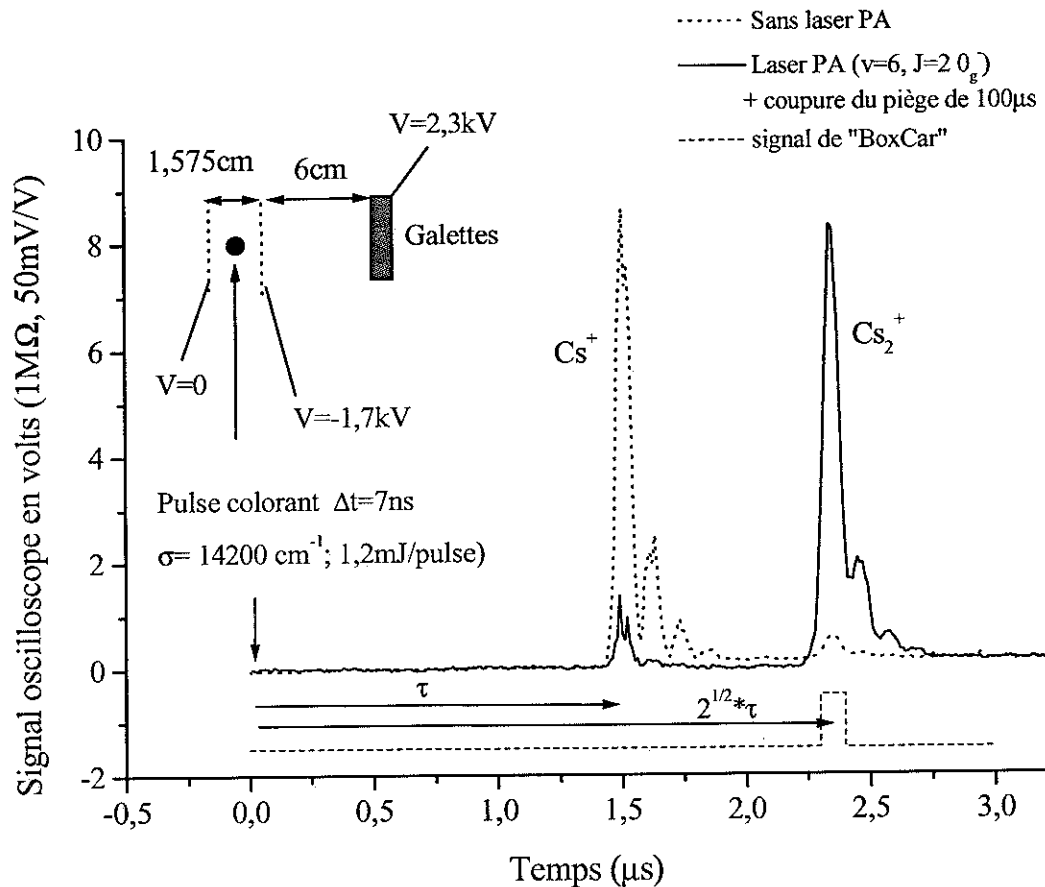


FIG. 4.13: Signal d'ions visualisé à l'oscilloscope (cf. texte). On représente aussi la porte temporelle générée par les "BoxCars" qui nous permet de différencier le signal d'ions atomiques et le signal d'ions moléculaires.

Sur la figure 4.13, on représente le signal des gallettes observé à l'oscilloscope, avec ou sans laser de photoassociation à résonance. La raie de photoassociation choisie est une de celles donnant le signal d'ions moléculaires le plus important (cf. spectres du chapitre 5). Il s'agit du niveau $v = 6, J = 2$ de l'état 0_g^- corrélé sous la limite $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$. Quelques remarques très importantes s'imposent au sujet de ces signaux :

1. La longueur d'onde de détection ($\simeq 716 \text{ nm}$) est optimisée pour détecter des molécules froides (cf. Chapitre 7). On constate que, même sans laser de photoassociation, il y a un signal de Cs_2^+ , c'est à dire une production de molécules froides. La présence de celles-ci sans laser de photoassociation a déjà été étudiée ([69], [70] et [43]) en détail, elle est due aux lasers de piégeage; nous reviendrons sur l'explication de ce phénomène dans les sections 7.2.2 et 7.9.2 du chapitre 7.

2. Lors de la photoionisation, nous produisons un grand nombre d'ions Cs^+ . La principale source d'ionisation atomique, en Cs^+ , est causée par l'excitation hors de résonance à deux photons en partant de l'état $6P_{3/2}$. (cf. FIG. 4.11.b). En présence des lasers de refroidissement, la population de l'état $6P_{3/2}$ est d'environ 10% du nombre total d'atomes dans le piège. Afin de diminuer le signal Cs^+ , nous coupons les faisceaux pièges durant $100\mu\text{s}$ (par la technique de désinjection) durant l'intervalle de temps où le laser pulsé est appliqué. Durant cette période, les atomes et molécules n'ont pas le temps de quitter la zone de piégeage et après un temps très court, qui correspond à la durée de vie de l'état $6P_{3/2}$ ($\tau_{\text{vie}}(6^2P_{3/2}) \simeq 30\text{ ns}$), les atomes sont tous dans le niveau $6^2S_{1/2}$. Leur probabilité d'ionisation est cette fois, beaucoup plus faible. Cette technique permet d'améliorer considérablement le rapport signal/bruit de la détection d'ions moléculaires, approximativement d'un facteur 20).
3. Nous remarquons des rebonds du signal, ceci est dû à l'impédance d'entrée de l'oscilloscope qui est de $1\text{ M}\Omega$.

4.5 Acquisition de données. Contrôle temporel

4.5.1 Intégrateur à portes ("Box-Car")

Les intégrateurs à portes (Stanford Research Systems, Inc. DG 255) permettent d'intégrer pendant un temps donné un signal quelconque. L'intégration s'effectue d'un instant initial t_i à un instant final t_f , cet intervalle pouvant varier de 1 ns à $15\mu\text{s}$. De plus, le temps initial peut être décalé de 1 ns à 50 ms par rapport à un "Trigger" externe. Nous pouvons aussi soit amplifier le signal (d'un facteur 200 au maximum), soit lui ajouter une composante et effectuer une moyenne sur un nombre de coups défini (jusqu'à 10000).

Nous disposons de trois "BoxCar" et nous pouvons mesurer indépendamment le nombre d'ions Cs^+ ou de Cs_2^+ (cf. FIG. 4.13). On utilise généralement un intervalle d'intégration de 90 ns .

On utilise aussi ces intégrateurs pour enregistrer simultanément les signaux ioniques et le nombre d'atomes du piège. En effet, le pulse YAG : Nd^{3+} produit un signal important, par diffusion ou réflexion parasite, dans la photodiode placée au dessus du piège. On peut cependant séparer ce signal de la fluorescence atomique en choisissant convenablement le début de l'intégration. Lors de cette mesure, le temps d'intégration choisi est de l'ordre de $15\mu\text{s}$.

4.5.2 Contrôle temporel. Déclenchement. Enregistrement

Afin de contrôler le déclenchement ou l'interruption de tous les éléments pilotables du montage, nous disposons de deux générateurs d'impulsions (Stanford Research Systems, Inc. DG 535). Ils permettent de générer des délais quelconques avec des signaux TTL ou analogiques, d'impédance contrôlable.

Ces générateurs sont déclenchés par un trigger externe. Lorsque nous utilisons le laser YAG :

Nd^{3+} , fonctionnant avec un taux de répétition de 10 Hz, la synchronisation de l'expérience est donnée par la modulation de l'asservissement des faisceaux de piégeage à 2,5 kHz, que l'on divise par 250.

Lorsque l'on mesure exclusivement le nombre d'atomes du piège afin de détecter les résonances de photoassociation par pertes d'atomes, le déclenchement de l'expérience s'effectue par la modulation de l'asservissement à 2,5 kHz des faisceaux lasers de refroidissement. En effet, cette technique de déclenchement permet d'éliminer beaucoup de bruit pour la mesure, même relative, du nombre d'atomes dans le piège.

L'enregistrement des données s'effectue par un logiciel Labtech Notebook qui est programmable par blocs. Ce logiciel nous permet d'effectuer une moyenne des données.

Ce contrôle temporel très précis nous ouvre un éventail d'expériences très vaste. Nous pouvons, par exemple, étudier la réaction de photoassociation :

- sans les lasers pièges et sans le gradient de champ magnétique (cf. chapitre 5) ;
- après une phase de refroidissement (cf. chapitre 7) ;
- après polarisation des atomes (cf. chapitre 6) ;
- sans laser repompeur ou en configuration Dark SPOT+dépompeur (cf. section 4.2.5) afin d'étudier les collisions entre atomes dans le niveau $f = 3$ (cf. chapitre 5) ;
- dans un piège dipolaire à des temps relativement longs (cf. Annexe A)...

Remarque : nous sommes souvent amenés à photoassocier alors que les lasers de piégeage et le gradient de champ magnétique sont coupés durant un temps de l'ordre de 4 à 5 ms. Les atomes étant très froids, on ne perd alors qu'un facteur 10 sur la densité. La position spatiale du nuage d'atomes est aussi un peu modifiée en raison de la chute du nuage sous l'effet de la gravité. Mais en un temps si court, la position ne varie que d'environ $80 \mu\text{m}$ et un dernier réglage spatial des lasers permet de compenser cette chute.

Chapitre 5

Spectroscopie photoassociative : Molécules de grande élongation

5.1 Introduction

Nous nous intéressons, dans ce chapitre, à l'exploitation des spectres de photoassociation d'atomes froids de césium obtenus sous les limites asymptotiques de dissociation $6S_{1/2} + 6P_{1/2,3/2}$. Nous ne nous soucions pas, ici, du mécanisme de photoassociation et des paramètres expérimentaux qui permettent d'optimiser la réaction. Nous rappelons seulement que le processus de photoassociation est efficace à longue distance, de $50 a_0$ à $200 a_0$. (cf. Chapitre 3), et permet de peupler des niveaux de vibration de grande élongation de l'état électroniquement excité.

La photoassociation d'atomes ultra-froids est une technique de spectroscopie très riche. Elle permet d'atteindre aussi bien des états électroniques de symétrie gerade qu'ungerade. C'est un moyen de déterminer les interactions interatomiques à longue distance ($>30 a_0$) contrairement à la spectroscopie moléculaire plus "traditionnelle" qui, en raison du principe de Franck-Condon, donne en général accès essentiellement à des informations où se situent la distance d'équilibre de la molécule. Dans le cas du césium (cf. FIG. 2.7 page 41), cette distance est d'environ $8,8 a_0$ pour l'état $X^1\Sigma_g^+$ (environ $12 a_0$ pour l'état métastable $a^3\Sigma_u^+$).

L'étude théorique des états à grande distance, correspondant à des niveaux vibrationnels élevés, dont l'énergie est proche de la limite asymptotique, a donné lieu à beaucoup de travaux, notamment au début de la mécanique quantique avec Van der Waals et London. Par la suite ces travaux ont été repris dans une vision plus moderne. On peut citer les études menées par Dashevskaya en 1969 [53] traitant des transferts d'excitation lors de collisions. Citons aussi celles menées par Movre et Pichler en 1977 [141], pour décrire les parties asymptotiques des potentiels résultant du développement multipolaire (C_n/R^n). Comme nous l'avons précisé au chapitre 3, on peut considérer ces molécules comme des *molécules de longue élongation*. Le mouvement (semi-)classique de vibration de ces molécules a lieu entre un point tournant interne du potentiel, situé à quelques a_0 (typiquement

$2.5 a_0$), et un point tournant externe compris entre 20 et $200 a_0$. L'amplitude de la fonction d'onde radiale est la plus importante dans la partie longue distance bien décrite par sa forme asymptotique (cf. Fig. 1.1 page 4).

En 1978, Stwalley [166] a mis en évidence, parmi ces états, certains d'un type très particulier. Les deux points tournants classiques sont tous deux dans la région asymptotique, on parle alors de *molécules purement longue distance*. On peut les appeler aussi des *molécules géantes*. Dans ce cas particulier, il existe un extremum local du potentiel à très grande distance, résultant du couplage (par interaction spin-orbite) entre deux états moléculaires. La liaison entre les deux atomes ne fait alors aucunement intervenir le recouvrement des fonctions d'ondes électroniques (liaison de valence), seules les interactions multipolaires électrostatiques assurent ici la cohésion entre les atomes (cf. FIG. 5.9).

Nous présentons tout d'abord les spectres de photoassociation effectués à des fréquences proches des limites asymptotiques $6S_{1/2} + 6P_{1/2}$ et $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$ sur lesquels nous pouvons identifier toutes les séries théoriquement photoassociables. Nous mentionnons aussi succinctement quels états ont été photoassociés pour les autres alcalins. Les outils théoriques nous permettent d'interpréter les différentes progressions vibrationnelles observées. Pour cela, nous étudions dans une première partie les interactions longue distance en décrivant les états moléculaires corrélés aux limites asymptotiques $6S_{1/2} + 6P_{1/2}$ et $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$. Nous nous plaçons toujours à des distances telles que l'interaction d'échange soit négligeable. Nous calculons précisément la forme des potentiels attractifs qui supportent les niveaux de rotation-vibration que nous pouvons exciter par photoassociation. Nous examinons en particulier l'influence des interactions hyperfines, qui ont un rôle important pour la description des énergies et des états moléculaires. Puis, nous étudions comment déduire la durée de vie des états atomiques $6P_{1/2}$ et $6P_{3/2}$ à partir des spectres de photoassociation. Nous évaluons alors de manière approchée les moments dipolaires et les durées de vie des états asymptotiques. Ceci nous permettra, entre autres, de calculer le facteur angulaire qui intervient dans l'évaluation de l'efficacité de la réaction de photoassociation. Nous rappelons aussi succinctement les méthodes semi-classiques (B.K.W.) utilisées en physique moléculaire, la méthode R.K.R. et, en ce qui concerne les états de longue elongation, la théorie de LeRoy-Bernstein.

Parmi les états électroniques dont nous déterminons les progressions vibrationnelles, nous allons en étudier dans ce chapitre particulièrement quelques uns :

- Les états 1_g et 0_u^+ corrélés à la limite $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$. L'analyse des progressions vibrationnelles par la théorie de LeRoy-Bernstein nous permet de déterminer la forme asymptotique, en $-C_3/R^3$, de ces potentiels. Nous en déduirons la durée de vie atomique de l'état $6P$ et comparerons cette valeur aux autres mesures expérimentales de cette grandeur.
- Nous analyserons les progressions vibrationnelles de l'état 0_g^- corrélé à la limite $6S_{1/2} + 6P_{1/2}$, dont la forme asymptotique est particulière. Au premier ordre, ce potentiel varie à grande distance en $-C_6/R^6$.
- Enfin, nous étudierons le puits externe très particulier de l'état 1_u corrélé à la limite $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$. Ce minimum local de potentiel est situé à si grande distance internucléaire que le

recouvrement des fonctions d'ondes électroniques est négligeable. Les molécules formées dans cet état électronique par photoassociation sont des *molécules purement longue distance* ou des *molécules géantes*. Il sera aussi l'occasion d'étudier l'effet des interactions hyperfines qui sont importantes pour cet état électronique.

Remarques : la spectroscopie des niveaux proches de la limite de dissociation s'est aussi développée. A partir de molécules des états de plus basse énergie, des techniques dites multiphotoniques permettent de peupler des états de grand nombre quantique vibrationnel v . Illustrons ces méthodes par deux exemples.

- Tout d'abord, nous avons mentionné la spectroscopie des niveaux de vibration élevés du potentiel $X^1\Sigma_g^+$ du dimère de césium [191]. L'état de départ, constitué de molécules dans le niveau $v = 0$, est excité vers un état ro-vibrationnel du potentiel $D^1\Sigma_u^+$. La fluorescence réémise lors de la désexcitation dans des états asymptotiques stables, est recueillie par un spectromètre à transformée de Fourier.

- Pour effectuer la spectroscopie des états de longue elongation d'un état excité, il faut tout d'abord peupler des niveaux vibrationnels élevés du fondamental. Un exemple de pompage à deux photons est présenté dans la référence [66]. Il s'agit dans cette expérience du dimère de sodium. Un cycle d'absorption émission spontanée permet de produire des molécules dans un niveau de vibration de nombre quantique élevé du fondamental. Un deuxième laser excite l'état vibrationnel dans un niveau vibrationnel asymptotique du potentiel excité. Les résonances, en fonction de ce deuxième laser, sont enregistrées en recueillant la fluorescence lors de la désexcitation de l'état de longue elongation. Cette technique est intéressante mais limitée aux états singulets.

Note sur les unités utilisées et les conversions

Nous employons généralement dans ce manuscrit les unités atomiques ($\hbar = -q_e = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1$). Nous récapitulons dans le tableau 5.1 leur définition.

Quantité	Symbole	Valeur (S.I.)
Charge	$ q_e $	1,60217733(49) C
Longueur	a_0 (Rayon de Bohr)	$0,529177249(24) \times 10^{-10}$ m
Energie	E_h (Hartree)	$4,3597482(26) \times 10^{-18}$ J
Masse	m_e	$0,91093897(54) \times 10^{-30}$ kg

TAB. 5.1: Unités atomiques utilisées dans le manuscrit.

Pour la masse du césium, nous utilisons celle donnée dans la référence [28] :

$$\begin{aligned}
 m_{Cs} &= 132,905451931(27) m_u & m_u &= 1,6605402(10) \times 10^{-27} \text{ kg} \\
 m_{Cs} &= 242271,82 \text{ u.a.} & \mu &= 121135,91 \text{ u.a.}
 \end{aligned}$$

Les spectres sont généralement calibrés en cm^{-1} , on retiendra que :

$$E [\text{cm}^{-1}] = 219474,63137032(168) E [\text{u.a.}] \quad (5.1)$$

Les coefficients C_3 et C_6 du développement multipolaire sont aussi habituellement exprimés en u.a., leur conversion en unités du système international est :

$$\begin{aligned} C_3 [\text{J.m}^3] &= 6,46048 \times 10^{-49} C_3 [\text{u.a.}] \\ C_6 [\text{J.m}^6] &= 9,57345 \times 10^{-80} C_6 [\text{u.a.}] \end{aligned}$$

Enfin, nous sommes souvent amenés à relier la valeur de la constante rotationnelle B_v , exprimée en MHz, à la valeur moyenne du carré de l'élongation, $\langle R^2 \rangle$, exprimée en u.a.. D'après la relation 2.21 page 33, il résulte que :

$$B_v [\text{MHz}] \times \langle R^2 \rangle [\text{a}_0^2] \simeq 27238 \quad (5.2)$$

5.2 Spectres de photoassociation

5.2.1 Spectres de photoassociation du césium des états corrélés aux limites D1 et D2

Nous présentons les spectres des états corrélés à la limite asymptotique $6S + 6P$, effectuées à l'aide du laser Ti : Sa. Chaque spectre est constitué d'un ensemble de balayages successifs, effectués chacun sur environ 20 à 30 GHz. Les spectres enregistrés sont étalonnés et raccordés en fréquence grâce aux enregistrements simultanés d'un spectre de l'absorption de l'iode et de franges d'un Fabry-Perot. Les problèmes relatifs à la précision en fréquence des spectres ont été traités dans la section 4.3.4 page 113. Il faut compter, en moyenne, deux enregistrements pour couvrir un cm^{-1} . Ce domaine spectral est balayé approximativement en 5 minutes.

Nous enregistrerons deux type de signaux, qui permettent de détecter les résonances de photoassociation en fonction de la fréquence du laser de photoassociation. Il s'agit tout d'abord du signal de perte d'atomes du piège, que l'on enregistre en recueillant la fluorescence émise par les atomes restant dans le piège magnéto-optique. Nous enregistrons également un signal d'ions (cf. section 4.4 page 118), résultant de la photoionisation de molécules stables, produites par la désexcitation radiative de certains états moléculaires excités. En ce qui concerne le choix de la longueur d'onde du laser à colorant, on se référera au chapitre 7. Précisons à nouveau que les causes physiques des phénomènes de perte d'atomes du piège et de production de molécules dans l'état stable ne seront pas détaillées dans ce chapitre. Il faut cependant garder à l'esprit que les deux types de signaux enregistrés correspondent, en quelque sorte, à deux fonctions d'appareil différentes.

Les graphes 5.1, 5.2 et 5.3 représentent les spectres de photoassociation obtenus dans le piège magnéto-optique de césium :

- la figure 5.1 représente le spectre réalisé en décalant la fréquence du laser de photoassociation par rapport à la limite $6S_{1/2}(f=4) \rightarrow 6P_{3/2}(f'=5)$, jusqu'à une énergie d'environ 80 cm^{-1} . La fréquence d'acquisition est de 10 Hz, pour l'obtention du signal ionique, et de 100 Hz

pour les pertes d'atomes. La longueur d'onde du laser à colorant (pompé par le YAG pulsé) est d'environ 13965 cm^{-1} et sa puissance est de $1,7 \text{ mJ/pulse}$;

- le spectre suivant (cf. FIG. 5.2), ne comportant que les pertes d'atomes du piège, ne s'étend que jusqu'à un décalage de 15 cm^{-1} par rapport à la limite asymptotique $6S_{1/2}(f = 4) \rightarrow 6P_{1/2}(f' = 4)$. La fréquence d'acquisition est de 100 Hz jusqu'à -4 cm^{-1} et 10 Hz de -4 à -15 cm^{-1} . Pour ce dernier domaine, nous avons aussi des spectres enregistrés avec un taux de répétition de 100 Hz , ce qui a permis une calibration tout aussi précise pour cette région;
- enfin, le spectre de la figure 5.3, enregistré à 10 Hz , montre le signal de perte d'atomes et la détection ionique lors du balayage en fréquence du laser Ti : Sa sous la limite $6S_{1/2} + 6P_{1/2}$. Cette fois la puissance du laser à colorant est de $1,4 \text{ mJ/pulse}$ et sa longueur d'onde d'environ 14060 cm^{-1} .

Pour ces spectres, l'intensité du laser de photoassociation (Ti : Sa) est de l'ordre de 350 W/cm^2 . Celle-ci est réduite pour les faibles décalages (jusqu'à environ -4 cm^{-1}) pour éviter que la pression de radiation due au laser de photoassociation ne pousse trop les atomes hors du piège magnéto-optique ($\simeq 200 \text{ W/cm}^2$). Le signal de fluorescence, correspondant au nombre d'atomes du piège, est normalisé à 100. Le signal d'ions moléculaires est indiqué en nombre absolu (cf. section 7.7.2).

La forme des raies et les problèmes de résolution liés à celle-ci sont aussi abordés au chapitre 7. On peut d'ores et déjà noter que les structures sont mieux résolues pour le signal ionique.

L'exploitation de ces spectres et la détermination des états observés sont effectuées dans la section 5.5. Notons cependant que l'on observe sur ces spectres tous les états attractifs corrélés aux limites asymptotiques accessibles par photoassociation : les états $1_u, 1_g, 0_g^-$ et 0_u^+ corrélés sous la limite $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$ et les états $1_g, 0_g^-$ et 0_u^+ corrélés sous la limite $6S_{1/2} + 6P_{1/2}$. La détection s'effectue soit par la mesure des pertes d'atomes du piège, soit par le signal d'ions Cs_2^+ (on peut observer les deux simultanément). Nous avons indiqué sur les figures 5.1, 5.2 et 5.3 les progressions vibrationnelles correspondant à ces états électroniques. Sur le spectre 5.3, certaines raies n'ont pas été encore identifiées et nous les numérotions arbitrairement.

Maintenant, au cours de ce chapitre, nous décrivons, sous un aspect un peu technique, les outils permettant l'interprétation de ces données. Auparavant, nous nous intéressons brièvement aux spectres réalisés concernant les autres alcalins.

5.2.2 Résumé des résultats de spectroscopie photoassociative des autres alcalins

Nous indiquons brièvement quels états ont actuellement été détectés par photoassociation pour les différents alcalins. Nous nous limitons aux expériences effectuées sous les asymptotes $n_{\min}P + n_{\min}S$ et dont l'excitation est réalisée avec un seul photon. On peut se référer également, pour ces expériences, aux articles de revue de Stwalley et col. [167] et de Weiner et col. [193]. Ces expériences ont été effectuées par quelques équipes : Li (Hulet à Houston), Na (Lett au N.I.S.T.

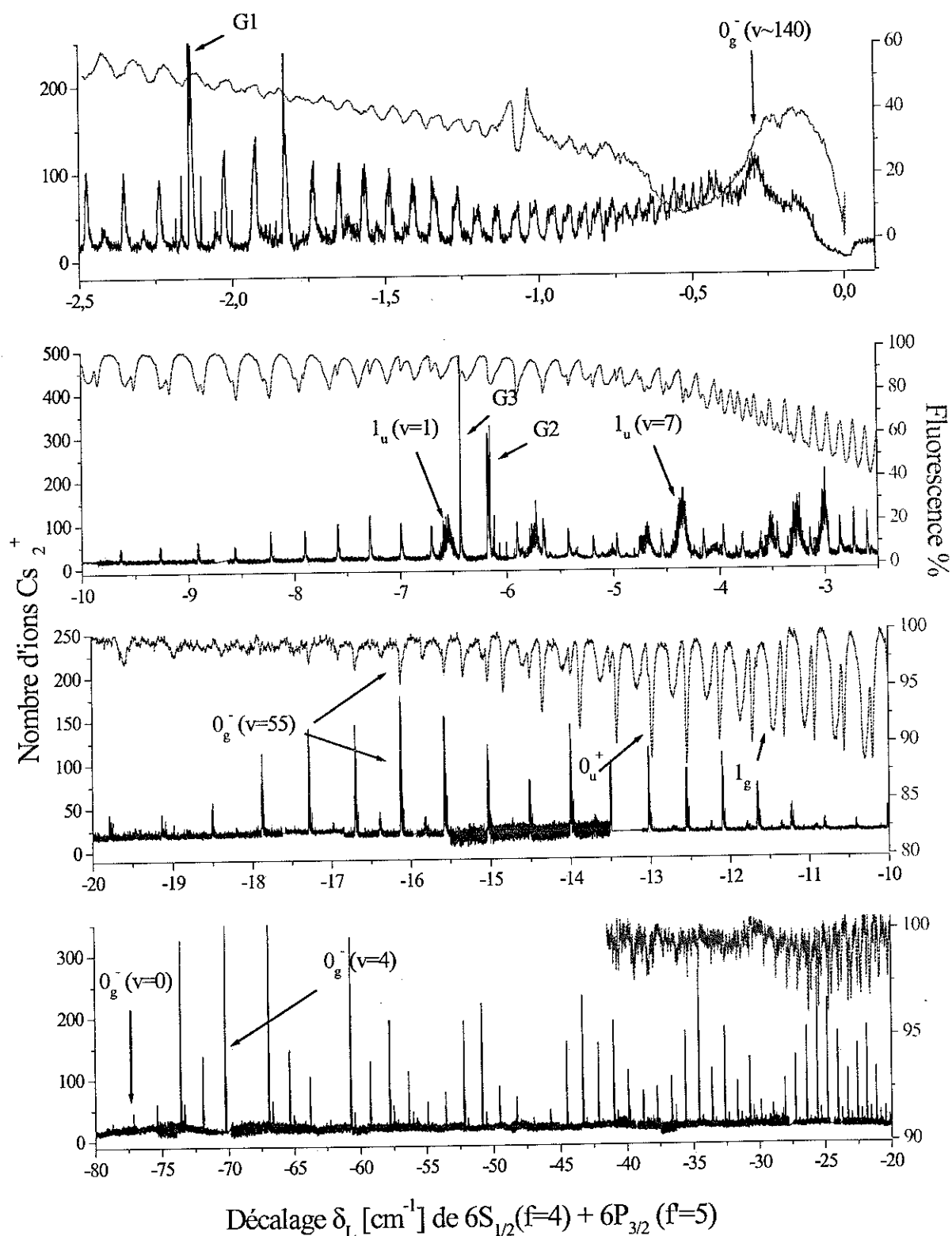


FIG. 5.1: Spectre de photoassociation obtenu sous la limite asymptotique $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$. La fluorescence des atomes du piège est normalisée à 100. L'autre signal enregistré est le nombre d'ions détectés.

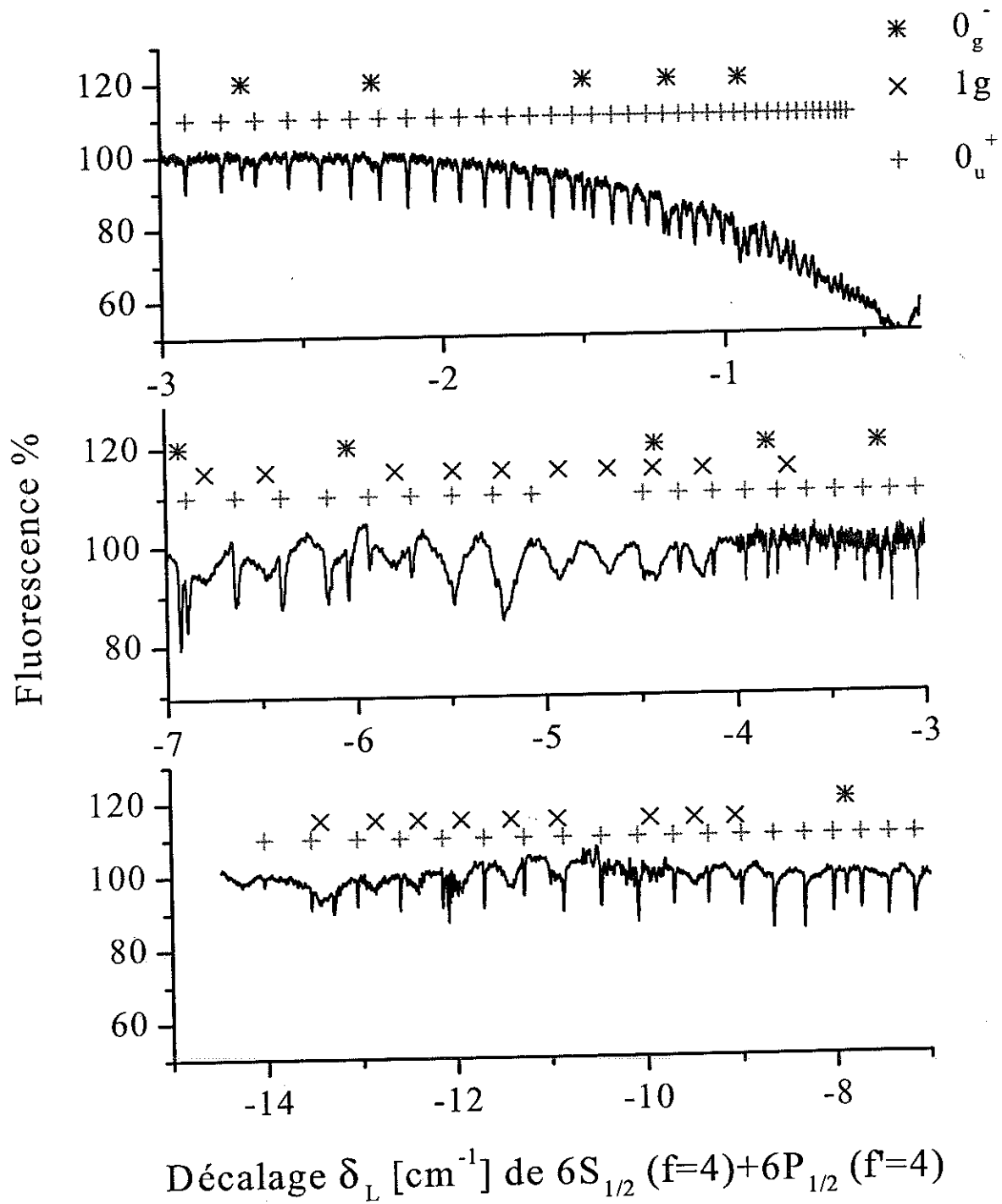


FIG. 5.2: Spectre de photoassociation obtenu sous la limite asymptotique $6S_{1/2} + 6P_{1/2}$. La fluorescence des atomes du piège est normalisée à 100.

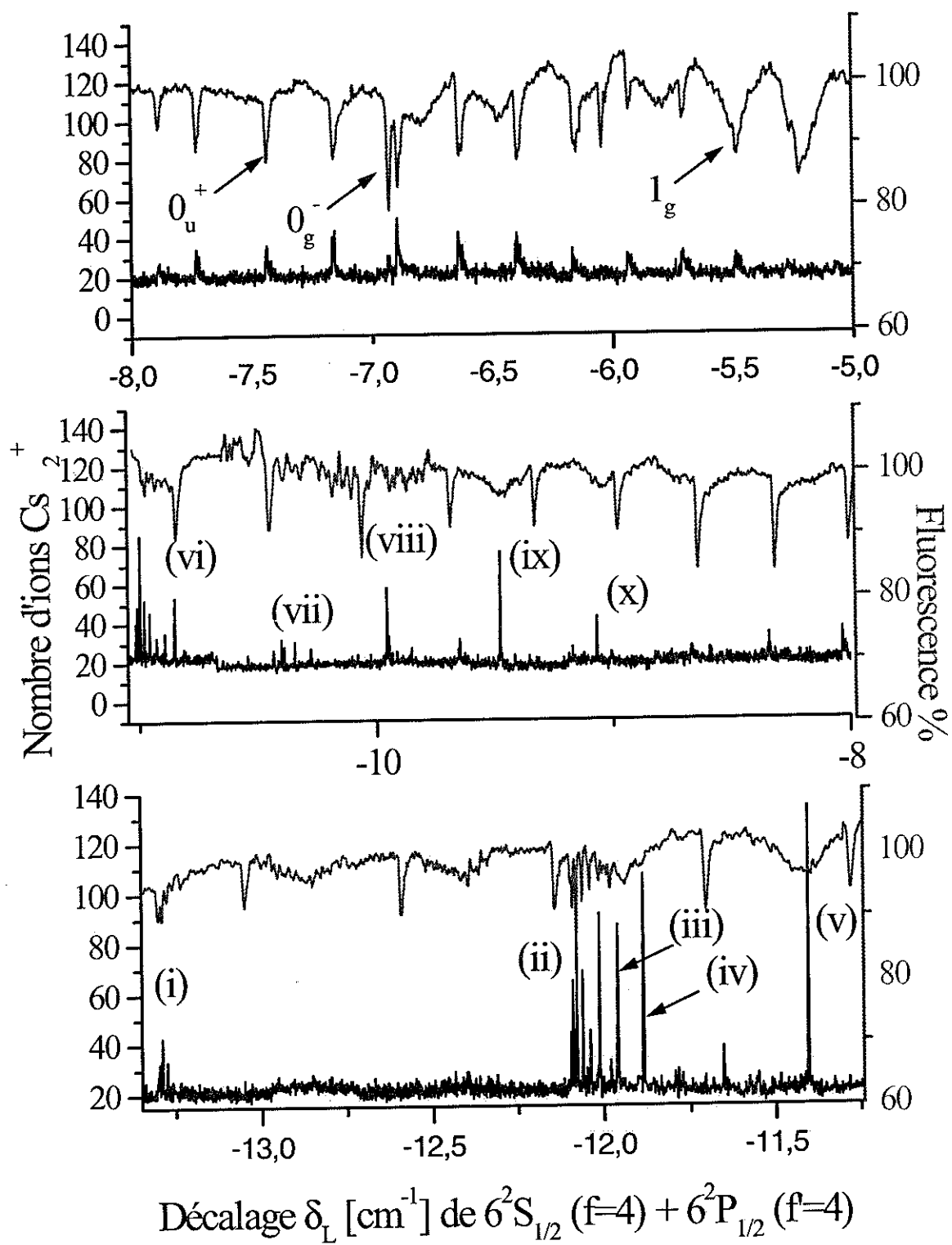


FIG. 5.3: Détail du spectre de photoassociation obtenu sous la limite asymptotique $6S_{1/2} + 6P_{1/2}$. La fluorescence des atomes du piège est normalisée à 100. L'autre signal enregistré est le nombre d'ions détectés.

et Van der Straten à Utrecht), K (Stwalley au Connecticut) et Rb (Heinzen à Austin et Weiner dans le Maryland).

Etats du cas (c) attractifs et corrélation à courte distance	$^6\text{Li}_2$	$^7\text{Li}_2$	Na_2	K_2	Rb_2
$1_u(n_{\min}P_{3/2}) \rightarrow B^1\Pi_u$				[189]	
$0_g^-(n_{\min}P_{3/2}) \rightarrow 1^3\Pi_g(\Omega = 0^-)$			[153]	[184]	[37]
$1_g(n_{\min}P_{3/2}) \rightarrow 1^1\Pi_g$			[115][153]	[184]	[37]
$0_u^+(n_{\min}P_{3/2}) \rightarrow b^3\Pi_u(\Omega = 0^+)$			[153]	[184]	[37]
$0_u^+(n_{\min}P_{1/2}) \rightarrow A^1\Sigma_u^+$	[129]	[1]	×	[186]	[133]
$0_g^-(n_{\min}P_{1/2}) \rightarrow 1^3\Sigma_g^+(\Omega = 0^-)$	[129]	[1]		[186]	[133]
$1_g(n_{\min}P_{1/2}) \rightarrow 1^3\Sigma_g^+(\Omega = 1)$	[129]	[1]		[186]	[133]
Autres références (interprétation)	[130]	[130]	[195][196][142][95]	[185][187]	[114][6]

TAB. 5.2: *Etats détectés par photoassociation à un photon corrélés à la limite $n_{\min}P + n_{\min}S$. Ce tableau est inspiré de la référence [167].*

Il s'agit ici de spectroscopie concernant la détermination des potentiels excités, nous étudierons différentes applications de cette spectroscopie aux chapitres 7 (formation de molécules froides, taux de photoassociation) et 6 (propriétés collisionnelles : longueur de diffusion, résonances de forme...). Notons aussi que ces études spectroscopiques ont donné lieu à de multiples publications. On peut, pour avoir une vision plus précise de ces travaux, consulter la référence [167]. Malgré tout, nous citons dans le tableau 5.2 les références concernant l'interprétation des spectres.

On peut aussi mentionner différents mécanismes de détection de états photoassociés, utilisés dans ces expériences, autres que la mesure des pertes d'atomes du piège :

- Autoionisation moléculaire (A.I.) : cette réaction fût observée sur le sodium [115].
- Photoionisation directe (P.I.) : l'ajout d'un ou de plusieurs photons permet d'ioniser la molécule excitée. Cette procédure fut employée par plusieurs équipes sur le sodium [115], [153] et [136], sur le potassium [185] et sur le rubidium [114].
- La diminution de l'intensité du laser de photoassociation : ce phénomène n'a été mis en évidence que dans le cas de la photoassociation de l'hydrogène [139] en raison de la très forte densité d'atomes piégés (de l'ordre de 10^{16} at/cm³ dans un piège magnétique). Les auteurs ont aussi observé la fluorescence induite par laser.
- Détection directe des états résultant de la prédissociation : cette technique fût employée pour le potassium par l'ajout d'un nouveau photon ([188] et [189]). On parle de détection de fragments de prédissociation.
- Dans le cas de l'hélium métastable [91], la photoassociation a été mise en évidence par l'observation du changement de taux d'ionisation (Penning ou photoassociative) lorsque le laser de photoassociation entre en résonance avec l'état moléculaire.

5.3 Interactions à grande distance internucléaire

Nous étudions les interactions entre états de longue élongation. On considère un système constitué de deux atomes alcalins séparés par une distance telle que leur distribution de charges électroniques ne se recouvre pas. L'énergie d'échange peut alors être négligée, cette hypothèse étant valable jusqu'à des distances données par le critère de LeRoy. Typiquement, ce calcul est valable pour des distances supérieures à 20-25 a_0 . Nous pouvons aussi évaluer la contribution de l'échange à partir de formules analytiques issues de la littérature.

5.3.1 Etats moléculaires corrélés aux limites asymptotiques $6S + 6S$ et $6S + 6P$

Les notions abordées dans cette section ont déjà été rappelées au chapitre 2. Pour la discussion sur les potentiels moléculaires, on peut se référer aux figures 2.3, 2.5 et 2.6. Il s'agit ici de donner de manière plus précise les énergies et fonctions propres des états moléculaires asymptotiques. Afin de les construire, nous utilisons la méthode LCAO, ces états sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. On considère les hamiltoniens de chaque atome séparé, H_A^0 et H_B^0 puis on construit le hamiltonien du diatome en introduisant dans un premier temps les deux principales interactions, l'interaction coulombienne due aux moments multipolaires et le couplage spin-orbite. Nous négligeons aussi la rotation, le hamiltonien électronique s'écrit :

$$H^{el} = \underbrace{H_A^0 + H_B^0}_{H^0} + V^{int\ multipol} + H_{SO} \quad (5.3)$$

a. Etats moléculaires électroniques non-perturbés

Nous avons déjà décrit les états propres de H^0 au chapitre 2 (cf. équations 2.7 et 2.8 page 25). Ils ont été construits afin d'avoir les propriétés de symétries des molécules du cas (a) de Hund. Nous allons dénombrer ces états en négligeant la dégénérescence liée au spin nucléaire.

Lorsque les deux atomes sont dans l'état fondamental, nous pouvons construire 2 potentiels moléculaires (équation 2.7), l'état singulet $X^1\Sigma_g^+$ non dégénéré et l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$ 3 fois dégénérés. Le sous-espace " $S + S$ " contient donc 4 états. Quant aux 8 courbes de potentiels corrélées sous la limite $S + P$, elles sont les suivantes : $^1\Sigma_g^+$, $^1\Sigma_u^+$, $^3\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^+$, $^1\Pi_g$, $^1\Pi_u$, $^3\Pi_g$ et $^3\Pi_u$. Les états Σ sont dégénérés $(2S + 1)$ fois et les états Π sont dégénérés $2(2S + 1)$ fois, il y a donc 24 états dans le sous-espace " $S + P$ ". Afin de les différencier, nous construisons deux tableaux, issus de la thèse de Daniel Comparat [43]. Ils récapitulent la liste des états propres, marqués d'une croix, du cas (a) de Hund corrélés aux deux limites asymptotiques (cf. TAB. 5.3 et 5.4).

De plus, comme nous négligeons l'interaction d'échange, il apparaît une nouvelle dégénérescence, déjà citée au chapitre 2. Les états $\left| ^3\Lambda_{\Omega,u}^{(+)}(ns + np); R \right\rangle$ et $\left| ^1\Lambda_{\Omega,g}^{(+)}(ns + np); R \right\rangle$ auront la même énergie et les calculs perturbatifs peuvent s'effectuer avec les états de base donnés par l'équation 2.14 de la page 30. Ces états dégénérés sont aussi indiqués dans les tableaux 5.3 et 5.4.

$6S + 6S$	$\Sigma_{\bar{s}}$	$\Sigma_{\bar{s}}$
Ω	$X^1\Sigma_g^+$	$a^3\Sigma_u^+$
-1		×
0	×	×
1		×

TAB. 5.3: Liste des états du cas (a) de Hund corrélés à la limite $ns+ns$.

$6S + 6P$	$\Sigma_{\bar{s}}$	$\Sigma_{\bar{s}}$	$\Pi_{\bar{a}}$	$\Pi_{\bar{a}}$	$\Pi_{\bar{s}}$	$\Pi_{\bar{s}}$	$\Sigma_{\bar{a}}$	$\Sigma_{\bar{a}}$
Ω	$^3\Sigma_u^+$	$^1\Sigma_g^+$	$^3\Pi_g$	$^1\Pi_u$	$^3\Pi_u$	$^1\Pi_g$	$^3\Sigma_g^+$	$^1\Sigma_u^+$
-2			×		×			
-1	×		×	×	×	×	×	
0	×	×	×		×		×	×
	$\sigma^c = -1$	$\sigma^c = +1$	$\times m_L = +1$ $\times m_L = -1$		$\times m_L = +1$ $\times m_L = -1$		$\sigma^c = -1$	$\sigma^c = +1$
1	×		×	×	×	×	×	
2			×		×			

TAB. 5.4: Liste des 24 états du cas (a) de Hund corrélés à la limite $ns+np$. On indique aussi dans ce tableau les valeurs de Λ dans le cas où il y deux états à différencier. On indique aussi la symétrie $\sigma^c = \sigma \times (-1)^S$.

Remarque : dans la suite du manuscrit, il peut se produire que nous appellions "état" ce qui est en réalité une "courbe de potentiel".

b. Perturbation électrostatique

La perturbation électrostatique à longue distance est l'interaction multipolaire (cf. section 2.3.2.e). Pour deux atomes neutres, le terme dominant est l'interaction dipôle-dipôle V_{dd} (cf. équation 2.10 page 29). Dans cette partie, nous ne nous préoccupons que de la correction de l'énergie due à ce terme. Tant que cette interaction est plus importante que le couplage spin-orbite, les états du cas (a) de Hund décrits précédemment sont encore états propres de H^{el} . Si l'on choisit l'axe $\vec{n}$ sur la droite qui relie les deux noyaux atomiques, on obtient : $V_{dd} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} [D_{x_A} D_{x_B} + D_{y_A} D_{y_B} - 2D_{z_A} D_{z_B}]$ où $\vec{D}_{A,B}$ sont les moments dipolaires relatifs à chaque atome. On relie les composantes de $\vec{D}$ exprimées dans le référentiel moléculaire à l'opérateur tensoriel d'ordre 1 moment dipolaire électrique : $D_0 = D_z$ et $D_{\pm 1} = \mp(D_x \pm iD_y)\frac{1}{\sqrt{2}}$.

Afin d'illustrer la méthode du calcul perturbatif, on considère l'état $\Sigma_{\bar{s}}$. D'après l'équation 2.14 de la page 30, cet état s'écrit :

$$|\Sigma_{\bar{s}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1 : n00\rangle_A |2 : n10\rangle_B - |1 : n10\rangle_A |2 : n00\rangle_B]$$

On utilise ensuite le théorème de Wigner-Eckart¹. Ainsi, à l'ordre 1 des perturbations pour l'énergie :

$$\langle \Sigma_{\tilde{s}} | V_{dd} | \Sigma_{\tilde{s}} \rangle = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} [A \langle 1 : 600 | D_0 | 1 : 610 \rangle_A \times_B \langle 2 : 610 | D_0 | 2 : 600 \rangle_B - A \langle 1 : 610 | D_0 | 1 : 600 \rangle_A \times_B \langle 2 : 600 | D_0 | 2 : 610 \rangle_B] = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left[2 \frac{\langle 6p | D^{(1)} | 6s \rangle \langle 6s | D^{(1)} | 6p \rangle}{3} \right].$$

On pose, par définition :

$$C_3 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\langle 6p | D^{(1)} | 6s \rangle \langle 6s | D^{(1)} | 6p \rangle}{3} = \frac{|\langle 6p M_l=0 | q_e z | 6s M_l=0 \rangle|^2}{4\pi\epsilon_0} = \frac{d_{6p,6s}^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (5.4)$$

où

$$d_{6p,6s} = \langle 6p M_l = 0 | q_e z | 6s M_l = 0 \rangle = \frac{\langle 6p | D^{(1)} | 6s \rangle}{\sqrt{3}} \text{ est le moment dipolaire atomique.} \quad (5.5)$$

D'une manière générale, on établit que [53] :

$$\Delta E_{dd}^{(1)}(\Lambda_\rho) = \langle \Lambda_\rho | V_{dd} | \Lambda_\rho \rangle = \rho(-1)^\Lambda [2 - \Lambda] \frac{C_3}{R^3} \quad (5.6)$$

et l'on rappelle que les états $\tilde{s}$ sont tels que $\rho = +1$ et les états $\tilde{a}$ tels que $\rho = -1$. On trouve ainsi pour les autres états du sous-espace $S + P$,

$$\Delta E_{dd}^{(1)}(\Sigma_{\tilde{s}}) = \Delta E_{dd}^{(1)}(^3\Sigma_u^+, ^1\Sigma_g^+) = +\frac{2C_3}{R^3} \quad (5.7)$$

$$\Delta E_{dd}^{(1)}(\Pi_{\tilde{a}}) = \Delta E_{dd}^{(1)}(^3\Pi_g, ^1\Pi_u) = +\frac{C_3}{R^3} \quad (5.8)$$

$$\Delta E_{dd}^{(1)}(\Pi_{\tilde{s}}) = \Delta E_{dd}^{(1)}(^3\Pi_u, ^1\Pi_g) = -\frac{C_3}{R^3} \quad (5.9)$$

$$\Delta E_{dd}^{(1)}(\Sigma_{\tilde{a}}) = \Delta E_{dd}^{(1)}(^3\Sigma_g^+, ^1\Sigma_u^+) = -\frac{2C_3}{R^3} \quad (5.10)$$

Ces corrections à l'énergie sont représentées sur la figure 2.3 page 28.

Il est important de noter que le coefficient C_3 est relié à la durée de vie atomique de l'état $6P$. En effet, le taux d'émission spontanée est calculable d'après l'équation 2.1 page 16. Après sommation sur tous les modes du rayonnement, la durée de vie² devient :

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} = \frac{\omega_0^3}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} d_{6p,6s}^2 = \frac{\omega_0^3}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} C_3 \quad \text{soit} \quad \tau_{6P} [ns] = \frac{1}{0,003272 C_3 [u.a.]} \quad (5.11)$$

$$^1 \langle n, l, m_L | D_m^1 | n, l', m_{L'} \rangle = \langle n, l | D^{(1)} | n, l' \rangle (-1)^{l'+m_L-1} \begin{pmatrix} l' & 1 & l \\ m_{L'} & m & m_L \end{pmatrix} \quad \text{où} \quad \langle n, l | D^{(1)} | n', l' \rangle = -\langle n, l' | D^{(1)} | n, l \rangle$$

²On prendra garde par la suite que $\tau_{P_{3/2}} \neq \tau_{P_{1/2}}$ en raison des effets relativistes atomiques. Rigoureusement, il s'agit de la durée de vie relative à la transition $6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$ qui est reliée au coefficient C_3 (cf. équation 5.41).

où $\hbar\omega_0 = (E_{6S} - E_{6P})$.

Au deuxième ordre des perturbations, que nous ne traiterons pas explicitement, l'effet de l'interaction dans le sous-espace $S + S$ est donnée par [123] :

$$\Delta E_{dd}^{(2)}(\Sigma_{\bar{s}}(6S + 6S)) = \Delta E_{dd}^{(2)}(X^1\Sigma_g^+) = \Delta E_{dd}^{(2)}(a^3\Sigma_u^+) = \frac{C_6^{\Sigma(6S+6S)}}{R^6} \quad (5.12)$$

Cette interaction est attractive en raison du signe négatif de $C_6^{\Sigma(6S+6S)}$.

Pour les états corrélés à la limite $S + P$, la correction à l'énergie peut être aussi développée à l'ordre 2,

$$\Delta E_{dd}^{(2)}(\Sigma_{\bar{s}}) = \Delta E_{dd}^{(2)}(\Sigma_{\bar{a}}) = \Delta E_{dd}^{(2)}(^3\Sigma_u^+, ^1\Sigma_g^+, ^3\Sigma_g^+, ^1\Sigma_u^+) = \frac{C_6^{\Sigma}}{R^6} \quad (5.13)$$

$$\Delta E_{dd}^{(2)}(\Pi_{\bar{a}}) = \Delta E_{dd}^{(2)}(\Pi_{\bar{s}}) = \Delta E_{dd}^{(2)}(^3\Pi_g, ^1\Pi_u, ^3\Pi_u, ^1\Pi_g) = \frac{C_6^{\Pi}}{R^6} \quad (5.14)$$

Pour les deux limites, on peut poursuivre le calcul perturbatif. Afin de prendre en compte les autres termes du développement multipolaire, on utilise le formalisme des opérateurs multipolaires électriques (chapitre X de [38]). Les deux termes suivants concernant les états corrélés aux limites $S + S$ et $S + P$ sont de la forme $\frac{C_8}{R^8}$ et $\frac{C_{10}}{R^{10}}$.

Les valeurs de ces coefficients asymptotiques ont été calculées numériquement. On indique dans le tableau 5.5 les plus récentes (postérieures à 1994), concernant les premiers coefficients du développement. Pour ce qui est du coefficient C_3 , on mentionne aussi les valeurs déduites, d'après la relation 5.11, des mesures de durée de vie atomique.

6S+6P					Réf.
C_3	C_6^{Σ}	C_8^{Σ}	C_6^{Π}	C_8^{Π}	
10,47	$-17,39 \times 10^3$	$-5,04 \times 10^6$	$-11,83 \times 10^3$	$-2,2561 \times 10^6$	[124] (théo.)
$10,05 \pm 0,034$					[200] (exp.)
$10,02 \pm 0,024$					[151] (exp.)
6S+6S					
C_6	C_8	C_{10}			
$-6,331 \times 10^3$	$-9,63 \times 10^5$	$-1,521 \times 10^8$			[123] (théo.)
$-6,652 \times 10^3$	$-9,546 \times 10^5$	$-1,358 \times 10^8$			[146] (théo.)
$-6,851 \times 10^3$					[55] (théo.)
$-6,408 \times 10^3$	$-9,091 \times 10^5$	$-1,303 \times 10^8$			[147] (théo.)

TAB. 5.5: Liste des coefficients asymptotiques du césium, en unités atomiques.

La précision des calculs peut varier de 5 à 10% alors que les déterminations expérimentales des durées de vie atomique sont données avec une précision inférieure au demi % (0,34% dans la

référence [200] et 0,23% dans la référence [151]). Ainsi, pour nos calculs dépendant du coefficient C_3 et pour la comparaison avec nos valeurs expérimentales, nous choisirons la valeur du coefficient asymptotique déduite de ces mesures. En effectuant une moyenne des deux valeurs de la table 5.5, on retiendra que :

$$\boxed{C_3^{exp} = 10,035 \text{ u.a.}} \quad (5.15)$$

c. Point de vue atomique pour évaluer la perturbation électrostatique

Pour évaluer l'action de V_{dd} sur les paires d'atomes, nous avons adopté un point de vue moléculaire. En effet, nous avons "préconstruit" à partir d'états atomiques une base, dont les vecteurs propres reflètent les propriétés de symétrie moléculaire. Nous pouvons adopter une autre point de vue, plus atomique, qui consiste à se placer dans la base de deux atomes séparés et d'évaluer l'effet de la perturbation dipolaire. Nous simplifions le problème en ne considérant pas les spins qui sont spectateurs vis-à-vis de l'interaction électrostatique. Afin d'être cohérent avec les différentes bases que nous introduirons par la suite, on appelle celle-ci la "base atomique". La projection des moments est effectuée sur l'axe internucléaire.

A partir de deux atomes, l'un dans l'état nS et l'autre dans l'état nP , le sous-espace propre associé à $H_A^0 + H_B^0$ est six fois dégénéré (on oublie ici le spin). Cet espace est sous-tendu par les six états :

$$\{|1 : n00\rangle_A |2 : n1m\rangle_B ; |1 : n1m'\rangle_A |2 : n00\rangle_B\} \text{ avec } m = 0, \pm 1 \text{ et } m' = 0, \pm 1.$$

D'après la théorie des perturbations appliquée à un niveau dégénéré, il faut diagonaliser la matrice 6×6 pour connaître l'effet de V_{dd} au premier ordre. Comme les opérateurs X_{AB} , Y_{AB} et Z_{AB} intervenant dans V_{dd} sont impairs, ils ne peuvent coupler entre eux les états $|1 : n00\rangle_A |2 : n1m\rangle_B$ ou $|2 : n1m\rangle_A |1 : n00\rangle_B$. Ainsi les seuls éléments de matrice non-nuls sont ceux qui relient des états $|1 : n00\rangle_A |2 : n1m\rangle_B$ à $|1 : n1m'\rangle_A |2 : n00\rangle_B$. De plus, l'interaction dipôle-dipôle est invariante lors de la rotation des atomes autour de l'axe O_z . L'opérateur V_{dd} commute avec $L_{zA} + L_{zB}$ et cette interaction ne pourra relier que deux états pour lesquels les sommes des valeurs propres L_{zA} et L_{zB} sont égales, soit $m = m'$. La matrice 6×6 se décompose en trois matrices 2×2 . La diagonalisation de ces matrices permet de retrouver les valeurs propres indiquées par les équations 5.7 à 5.10, de la forme k_m/R^3 et $-k_m/R^3$. Ces valeurs propres sont associées aux états propres, symétriques et antisymétriques :

$$\begin{aligned} \Psi^{sym.} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|1 : n00\rangle_A |2 : n1m\rangle_B + |1 : n1m\rangle_A |2 : n00\rangle_B) \\ \Psi^{antisym.} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|1 : n00\rangle_A |2 : n1m\rangle_B - |1 : n1m\rangle_A |2 : n00\rangle_B) \end{aligned}$$

où $k_{m=1} = 2C_3$ et $k_{m=0} = C_3$.

Avec cette vision atomique, il est intéressant de considérer l'aspect dynamique de l'interaction dipôle-dipôle. Les deux états $|1 : n00\rangle_A |2 : n1m\rangle_B$ et $|1 : n1m\rangle_A |2 : n00\rangle_B$, de même énergie non perturbée, sont couplés par une perturbation non-diagonale. On sait qu'il y a une oscillation du

système d'un niveau à l'autre à une fréquence proportionnelle au couplage (cf. Chapitre IV de [38]). En d'autres termes, il y a transfert périodique d'excitation entre ces deux états, l'énergie totale étant conservée.

Remarque : il est courant, dans la littérature, de trouver une représentation géométrique de l'interaction dipôle-dipôle. On représente d'une flèche, pour chaque atome, la fonction d'onde électronique. L'origine de la flèche schématise la partie où la fonction d'onde radiale est négative et l'extrémité la partie où elle est positive. Ces flèches représentent les "dipôles" classiques. On peut tracer ces flèches, en prenant en compte le caractère $\tilde{s}$ ou $\tilde{a}$ des états moléculaires, c'est-à-dire symétrique ou anti-symétrique par rapport à l'origine. Ces représentations, indiquée dans le tableau 5.6 issu de la référence [53], sont à mettre en parallèle avec les coefficients C_3 (cf. équation 5.7 à 5.10).

Etat moléculaire	$\Lambda = \lambda_A + \lambda_B$	Symétrie ($\tilde{s}$ ou $\tilde{a}$)	Orientation classique des dipôles	Force
$\Sigma_{\tilde{s}}$	0	1	$\rightarrow \leftarrow$	répulsive
$\Pi_{\tilde{a}}$	1	-1	$\uparrow\uparrow$	répulsive
$\Pi_{\tilde{s}}$	1	1	$\uparrow\downarrow$	attractive
$\Sigma_{\tilde{a}}$	0	-1	$\rightarrow\rightarrow$	attractive

TAB. 5.6: Orientation des moments dipolaires d'une paire d'atomes dans l'état $6S - 6P$.

d. Perturbation spin-orbite. Passage au cas (c) de Hund

Nous avons déjà introduit cette perturbation au chapitre 2 lors de l'étude de la structure fine moléculaire dans la section 2.3.4. Comme pour l'énergie électrostatique, on évalue l'effet de cette perturbation dans la base moléculaire des atomes séparés (LCAO). Elle est la somme des couplages spin-orbite relatifs à chaque atome et de l'interaction du spin d'un atome avec le moment orbital de l'autre atome :

$$H_{SO}(R) = V_{SO}^A + V_{SO}^B + V_{SA}^{LB} + V_{SB}^{LA} \quad (5.16)$$

Pour chaque atome, cette interaction peut être remplacée par un hamiltonien effectif :

$$V_{SO}^{A,B}(nl, n'l') = A_{A,B}^{SO}(nl, n'l') \vec{L}_{A,B} \cdot \vec{S}_{A,B} \quad (5.17)$$

En ce qui concerne les termes croisés décrivant l'interaction du spin d'un atome avec le moment orbital de l'autre atome, on renvoie à la référence [111]. On indice les deux atomes A et B et leur électron externe respectif 1 et 2 :

$$V_{SA}^{LB} + V_{SB}^{LA} = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \left[\frac{Z_A^{eff}}{r_{A2}^3} (\vec{r}_{A2} \wedge \vec{p}_2) \cdot \vec{s}_2 + \frac{Z_B^{eff}}{r_{B1}^3} (\vec{r}_{B1} \wedge \vec{p}_1) \cdot \vec{s}_1 \right]$$

Ces termes sont responsables de la variation de la constante de structure fine en fonction de la distance internucléaire. Nous négligeons cet effet par la suite. Notons que cette variation a été caculée dans la thèse de Spiess [163] et peut être prise en compte pour des calculs précis. Cependant, cet effet est négligeable jusqu'à environ $30 a_0$ (cf. FIG. 4.15 de la référence [106]).

En utilisant la somme des moments de spin ($\vec{S}$) et des moments orbitaux ($\vec{L}$) des deux atomes, le hamiltonien $H_{SO}(R)$ peut être remplacé par un hamiltonien effectif :

$$H_{SO}(R) = A^{SO}(R) \vec{L} \cdot \vec{S} = A^{SO}(R) \left(L_z S_z + \frac{L^+ S^- + L^- S^+}{2} \right) \quad (5.18)$$

Cette perturbation est bien évidemment sans effet dans le sous-espace $S + S$. Dans l'espace $S + P$, la valeur $A^{SO}(R)$ est reliée asymptotiquement à la constante de structure fine atomique. (cf. FIG. 2.1). Pour le césium et pour le premier état excité ($n = 6$),

$$\hbar A^{SO}(R \rightarrow +\infty) = \hbar^2 A_{6P}^{SO} = \frac{2}{3} \times \underbrace{[E(6^2P_{3/2}) - E(6^2P_{1/2})]}_{\Delta E_{FS}} = \frac{2}{3} \times 554,0406(4) \text{ cm}^{-1} \quad (5.19)$$

La perturbation de spin-orbite peut être du même ordre de grandeur que la perturbation électrostatique, dont la correction à l'énergie est inversement proportionnelle à la distance internucléaire. Nous travaillons dans une base mieux adaptée à longue distance, la base dite du cas (c) de Hund. La perturbation spin-orbite ne couple que des états de même symétrie g ou u et la valeur absolue Ω de la projection de $\vec{j}$ est conservée. D'après les définitions du chapitre 2, les bons nombres quantiques seront Ω, ω et σ^c dans le cas où $\Omega = 0$.

Les éléments de matrice, diagonaux et non-diagonaux, de l'interaction spin-orbite sont calculés dans les bases du cas (a) de Hund, obtenues par la méthode LCAO (cf. équation 5.18). On diagonalise, à l'intérieur de chaque sous-espace de Ω donné, les matrices exprimées dans la base du cas (a) afin d'obtenir les états propres correspondants aux états du cas (c). Les matrices relatives aux états corrélés aux limites $6^2S_{1/2} + 6^2P_{1/2,3/2}$ sont données dans le tableau 5.7, on y note $\hat{=}$ pour indiquer que nous obtenons les valeurs propres et vecteurs propres après la diagonalisation de ces matrices.

En diagonalisant ces matrices, on retrouve les 24 états donnant, à cause des dégénérescences, les 16 courbes de potentiel qui ont été représentées sur les figures 2.5 et 2.6 page 39 et 40.

En ce qui concerne les états corrélés à la limite $6^2S_{1/2} + 6^2S_{1/2}$, nous pouvons, même si l'interaction spin-orbite est sans effet, les exprimer dans la base du cas (c) afin d'utiliser les règles de sélection des transitions radiatives. Les 4 états s'écrivent :

$$|0_u^-(ns + ns); R\rangle = |^3\Sigma_{\Omega=0,u}^+(ns + ns); R\rangle \quad (5.20)$$

$$|0_g^+(ns + ns); R\rangle = |^1\Sigma_{\Omega=0,g}^+(ns + ns); R\rangle \quad (5.21)$$

$$|\pm 1_u(ns + ns); R\rangle = |^3\Sigma_{\Omega=\pm 1,u}^+(ns + ns); R\rangle \quad (5.22)$$

Une représentation schématique, indiquant la manière dont les états du cas (a) sont corrélés à ceux du cas (c), est donnée par la figure 2.3 page 28.

$\begin{aligned} \pm 2_u &\doteq E(^3\Pi_{\pm 2,u}) + \frac{\hbar^2 A^{SO}(R)}{2} \\ \pm 1_u &\doteq \begin{pmatrix} E(^3\Pi_{\pm 1,u}) - \frac{\hbar^2 A^{SO}(R)}{2} & \frac{\hbar^2 A^{SO}(R)}{2} \\ \mp \frac{\hbar^2 A^{SO}(R)}{2} & E(^1\Pi_{\pm 1,u}) \pm \frac{\hbar^2 A^{SO}(R)}{2} \\ \frac{\hbar^2 A^{SO}(R)}{2} & \pm \frac{\hbar^2 A^{SO}(R)}{2} & E(^3\Sigma_{\pm 1,u}^+) \end{pmatrix} \\ 0_u^+ &\doteq \begin{pmatrix} E(^3\Pi_{0,u}^{\sigma^c=+1}) - \frac{\hbar^2 A^{SO}(R)}{2} & -\frac{\hbar^2 A^{SO}(R)}{\sqrt{2}} \\ -\frac{\hbar^2 A^{SO}(R)}{\sqrt{2}} & E(^1\Sigma_{0,u}^+) \end{pmatrix} \\ 0_u^- &\doteq \begin{pmatrix} E(^3\Pi_{0,u}^{\sigma^c=-1}) - \frac{\hbar^2 A^{SO}(R)}{2} & \frac{\hbar^2 A^{SO}(R)}{\sqrt{2}} \\ \frac{\hbar^2 A^{SO}(R)}{\sqrt{2}} & E(^3\Sigma_{0,u}^+) \end{pmatrix} \end{aligned}$	$\begin{aligned} \pm 2_g &\doteq E(^3\Pi_{\pm 2,g}) + \frac{\hbar^2 A^{SO}(R)}{2} \\ \pm 1_g &\doteq \begin{pmatrix} E(^3\Pi_{\pm 1,g}) - \frac{\hbar^2 A^{SO}(R)}{2} & \frac{\hbar^2 A^{SO}(R)}{2} \\ \mp \frac{\hbar^2 A^{SO}(R)}{2} & E(^1\Pi_{\pm 1,g}) \pm \frac{\hbar^2 A^{SO}(R)}{2} \\ \frac{\hbar^2 A^{SO}(R)}{2} & \pm \frac{\hbar^2 A^{SO}(R)}{2} & E(^3\Sigma_{\pm 1,g}^+) \end{pmatrix} \\ 0_g^+ &\doteq \begin{pmatrix} E(^3\Pi_{0,g}^{\sigma^c=+1}) - \frac{\hbar^2 A^{SO}(R)}{2} & -\frac{\hbar^2 A^{SO}(R)}{\sqrt{2}} \\ -\frac{\hbar^2 A^{SO}(R)}{\sqrt{2}} & E(^1\Sigma_{0,g}^+) \end{pmatrix} \\ 0_g^- &\doteq \begin{pmatrix} E(^3\Pi_{0,g}^{\sigma^c=-1}) - \frac{\hbar^2 A^{SO}(R)}{2} & \frac{\hbar^2 A^{SO}(R)}{\sqrt{2}} \\ \frac{\hbar^2 A^{SO}(R)}{\sqrt{2}} & E(^3\Sigma_{0,g}^+) \end{pmatrix} \end{aligned}$

TAB. 5.7: Matrices donnant les états du cas (c) de Hund en fonction de ceux du cas (a) pour la limite $ns+np$ [43].

5.3.2 Etats propres et énergies propres des potentiels attractifs

Lorsque nous photoassocions en décalant la fréquence du laser vers le rouge d'une des limites asymptotiques, nous pouvons seulement atteindre des états attractifs à longue distance. La diagonalisation des matrices (cf. TAB. 5.7) nous permet de trouver ces états et leur énergie potentielle correspondante : il existe 4 potentiels attractifs corrélés à la limite $6S_{1/2} + 6P_{1/2}$ et 5 à la limite $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$. Nous indiquons leurs énergies en nous arrêtant aux termes en $1/R^6$ du développement limité. Certaines diagonalisations des matrices 3×3 ont été évaluées numériquement en utilisant les valeurs données dans la table 5.5. En ce qui concerne les vecteurs propres, nous négligeons la dépendance en fonction de la distance internucléaire. Cette approximation sera valable à des distances internucléaires supérieures à $40 a_0$ comme indiqué dans la thèse de Mihaela Vatacescu [180]. Par exemple, l'état $|0_g^-(6S_{1/2} + 6P_{3/2}); R\rangle$ s'écrit en fonction des états du cas (a) comme :

$$|0_g^-(6S_{1/2} + 6P_{3/2}); R\rangle = a_{\Pi}(R) |^3\Pi_{0,g}^{\sigma^c=-1}\rangle + a_{\Sigma}(R) |^3\Sigma_{0,g}^+\rangle$$

Le premier terme non constant de $a_{\Pi}(R)$ et de $a_{\Sigma}(R)$ varie en $1/R^3$. De manière explicite, on obtient :

$$a_{\Pi}(R) = \frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{4}{\sqrt{27}} \frac{C3}{\hbar^2 A^{SO}(R)} \frac{1}{R^3} \text{ et } a_{\Sigma}(R) = \sqrt{\frac{2}{3}} - \sqrt{\frac{8}{27}} \frac{C3}{\hbar^2 A^{SO}(R)} \frac{1}{R^3} \quad (5.23)$$

Ainsi, on peut évaluer qu'à une distance de $43 a_0$ (resp. $27a_0$), la partie dépendante de R de $a_{\Pi}(R)$ (resp. $a_{\Sigma}(R)$) est 10 fois plus petite que la partie constante. Cet ordre d'approximation sera suffisant pour nos applications. Cependant, nous perdons une information, il s'agit de la corrélation à courte distance des états propres du cas (c) à ceux du cas (a). Par exemple, on constate, d'après les coefficients donnés par l'équation 5.23, que lorsque R diminue l'état $0_g^- P_{3/2}$ prend le caractère $^3\Pi_{0,g}^{\sigma^c=-1}$. On trouve ces corrélations résumées, pour les états attractifs, dans la première colonne du tableau 5.2 page 134, issu de la référence [167].

Ajoutons que, comme nous le vérifierons a posteriori (cf. section 5.3.7), les transitions dipolaires entre les états corrélés à la limite $6S_{1/2} + 6S_{1/2}$ et les états $|2_u(6S_{1/2} + 6P_{3/2})\rangle$ et $|0_u^-(6S_{1/2} + 6P_{1/2})\rangle$

sont interdites. Ainsi, ces états de potentiel attractif à longue distance ne pourront pas être photoassociés, nous les éliminons donc de la liste donnée ci-dessous.

a. Limite $6S_{1/2}+6P_{3/2}$

On simplifie les notations en écrivant par exemple $|0_g^- P_{3/2}\rangle$ pour $|0_g^-(6S_{1/2} + 6P_{3/2})\rangle$. On rappelle que $E_{6S_{1/2}+6P_{3/2}} = E_{6S+6P} + \frac{\hbar^2 A^{SO}(R)}{2}$ et $E_{6S_{1/2}+6P_{1/2}} = E_{6S+6P} - \hbar^2 A^{SO}(R)$ et que l'expression des états propres est valable jusque $R \simeq 40 \text{ a}_0$.

$$|\pm 1_g P_{3/2}\rangle = [0, 13561 \times |^3\Pi_{\pm 1,g}\rangle + 0, 62950 \times |^1\Pi_{\pm 1,g}\rangle + 0, 76507 \times |^3\Sigma_{\pm 1,g}^+\rangle] \quad (5.24)$$

$$E(1_g P_{3/2}) \simeq E_{6S+6P_{3/2}} - \frac{\sqrt{7} + 2}{3} \frac{C_3}{R^3} + \frac{1}{R^6} \left[\underbrace{-810, 54}_{\text{u.a.}} \right]$$

$$|\pm 1_u P_{3/2}\rangle = [0, 80518 \times |^3\Pi_{\pm 1,u}\rangle + 0, 51999 \times |^1\Pi_{\pm 1,u}\rangle + 0, 28513 \times |^3\Sigma_{\pm 1,u}^+\rangle] \quad (5.25)$$

$$E(1_u P_{3/2}) \simeq E_{6S+6P_{3/2}} - \frac{\sqrt{7} - 2}{3} \frac{C_3}{R^3} + \frac{1}{R^6} \left[\underbrace{35496, 9}_{\text{u.a.}} \right]$$

$$|0_g^- P_{3/2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |^3\Pi_{0,g}^{\sigma^c=-1}\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |^3\Sigma_{0,g}^+\rangle \quad (5.26)$$

$$E(0_g^- P_{3/2}) \simeq E_{6S+6P_{3/2}} - \frac{C_3}{R^3} + \frac{1}{R^6} \left[\frac{1}{2}(C_6^\Sigma + C_6^\Pi) + \frac{1}{6}(C_6^\Sigma - C_6^\Pi) + \frac{4}{3} \frac{C_3^2}{\hbar^2 A^{SO}(R)} \right]$$

$$|0_u^+ P_{3/2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |^3\Pi_{0,u}^{\sigma^c=+1}\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} |^1\Sigma_{0,u}^+\rangle \quad (5.27)$$

$$E(0_u^+ P_{3/2}) \simeq E_{6S+6P_{3/2}} - \frac{5}{3} \frac{C_3}{R^3} + \frac{1}{R^6} \left[\frac{1}{2}(C_6^\Sigma + C_6^\Pi) + \frac{1}{6}(C_6^\Sigma - C_6^\Pi) + \frac{C_3^2}{6\hbar^2 A^{SO}(R)} \right]$$

b. Limite $6S_{1/2}+6P_{1/2}$

$$|\pm 1_g P_{1/2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} [|^3\Pi_{\pm 1,g}\rangle \pm |^1\Pi_{\pm 1,g}\rangle - |^3\Sigma_{\pm 1,g}^+\rangle] \quad (5.28)$$

$$E(1_g P_{1/2}) \simeq E_{6S+6P_{1/2}} - \frac{2}{3} \frac{C_3}{R^3} + \frac{1}{R^6} \left[\underbrace{-75736, 4}_{\text{u.a.}} \right]$$

$$|0_g^- P_{1/2}\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} |^3\Pi_{0,g}^{\sigma^c=-1}\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} |^3\Sigma_{0,g}^+\rangle \quad (5.29)$$

$$E(0_g^- P_{1/2}) \simeq E_{6S+6P_{1/2}} + \frac{1}{R^6} \left[\frac{1}{2}(C_6^\Sigma + C_6^\Pi) - \frac{1}{6}(C_6^\Sigma - C_6^\Pi) - \frac{4}{3} \frac{C_3^2}{\hbar^2 A^{SO}(R)} \right]$$

$$|0_u^+ P_{1/2}\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} |^3\Pi_{0,u}^{\sigma_c=+1}\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} |^1\Sigma_{0,u}^+\rangle \quad (5.30)$$

$$E(0_u^+ P_{1/2}) \simeq E_{6S+6P_{1/2}} - \frac{4}{3} \frac{C_3}{R^3} + \frac{1}{R^6} \left[\frac{1}{2} (C_6^\Sigma + C_6^\Pi) - \frac{1}{6} (C_6^\Sigma - C_6^\Pi) + \frac{C_3^2}{6\hbar^2 A^{SO}(R)} \right]$$

c. "Mélange"³ à plus courte distance

Nous avons besoin, en ce qui concerne l'état propre $|0_g^- P_{3/2}\rangle$, de connaître son expression plus exacte à plus courte distance. D'après la relation 5.23, il est possible d'établir une première correction à l'équation 5.26 :

$$|0_g^- P_{3/2}; R\rangle = \left(\frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{4}{\sqrt{27}} \frac{C_3}{\hbar^2 A^{SO}(R)} \frac{1}{R^3} \right) |^3\Pi_{0,g}^{\sigma_c=-1}\rangle + \left(\sqrt{\frac{2}{3}} - \sqrt{\frac{8}{27}} \frac{C_3}{\hbar^2 A^{SO}(R)} \frac{1}{R^3} \right) |^3\Sigma_{0,g}^+\rangle$$

qui peut s'écrire :

$$|0_g^- P_{3/2}; R\rangle = |0_g^- P_{3/2}\rangle + \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{9}} \frac{C_3}{\hbar^2 A^{SO}(R)} \frac{1}{R^3} \left[\sqrt{\frac{2}{3}} |^3\Pi_{0,g}^{\sigma_c=-1}\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} |^3\Sigma_{0,g}^+\rangle \right]$$

Le deuxième terme du membre de droite de cette équation, par analogie avec la relation 5.29, est la composante asymptotique de l'état $|0_g^- P_{1/2}; R \rightarrow +\infty\rangle$ exprimé en fonction des états du cas (a). Ainsi, avant de passer du cas (c) au cas (a), on peut évaluer le "mélange" entre les formes asymptotiques des états du cas (c) qui se produit à des distances intermédiaires. On utilisera donc, pour des distances inférieures à $40 a_0$, une expression un peu plus réaliste de l'état propre $0_g^- P_{3/2}$ en fonction de R . Après normalisation, on trouve que :

$$|0_g^- P_{3/2}; R\rangle \simeq \left[1 - \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{8}{9}} \frac{C_3}{\hbar^2 A^{SO}(R)} \frac{1}{R^3} \right)^2 \right] |0_g^- P_{3/2}\rangle + \sqrt{\frac{8}{9}} \frac{C_3}{\hbar^2 A^{SO}(R)} \frac{1}{R^3} |0_g^- P_{1/2}\rangle \quad (5.31)$$

Ceci est un traitement au premier ordre, nous avons négligé les autres termes du développement multipolaire qui doivent être pris en compte dans une approche plus rigoureuse.

d. Introduction de l'échange

Nous négligeons le rôle de l'interaction d'échange mais nous veillerons, lors de l'étude des spectres, à vérifier la validité de cette approximation. Par exemple, la contribution de l'échange pour l'état $0_g^- P_{3/2}$, d'après la référence [13], est donnée par la relation :

$$E_{ech}(0_g^- P_{3/2}) \simeq 15,79 e^2 a_0^{-1} \exp\left(-\frac{0.6236R}{a_0}\right) \quad (5.32)$$

³On emploie ici le terme "mélange" pour indiquer la manière dont l'état $|0_g^- P_{3/2}; R\rangle$ diffère à distance intermédiaire de sa forme asymptotique $|0_g^- P_{3/2}; R \rightarrow +\infty\rangle$ notée simplement $|0_g^- P_{3/2}\rangle$.

En ce qui concerne l'interaction entre deux atomes dans l'état $S + S$, il résulte d'après la référence [86], que :

$$E_{ech}(6S + 6S) [\text{cm}^{-1}] \simeq 15,36 \times (R [\text{a}_0])^{6,447} \exp(-1,07R [\text{a}_0]) \quad (5.33)$$

Une forme similaire est donnée dans la référence [125], mais qui diffère environ d'un facteur deux. Il faut remarquer qu'à longue distance, tant que les interactions d'échanges sont négligeables, les états $X^1\Sigma_g^+$ et $a^3\Sigma_u^+$ sont dégénérés. Les deux potentiels varient, en raison de l'interaction de Van der Waals, en C_6/R^6 .

e. Corrections adiabatiques d'ordre plus faible

Nous avons mentionné au chapitre 2 diverses perturbations qui peuvent modifier l'allure des potentiels ou les coupler entre eux. Nous avons recensé dans les tableaux 2.5 page 36 et 2.4 page 32 les principales perturbations dues aux autres termes du hamiltonien de structure fine ou aux couplages de Coriolis. Nous négligerons, en général, ces différentes interactions.

5.3.3 Les doubles puits : potentiels $0_g^- P_{3/2}$, $1_u P_{3/2}$. Molécules purement longue distance

Nous revenons ici plus précisément sur la forme particulière des états 0_g^- et 1_u corrélés à la limite $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$: ils présentent un minimum de potentiel à grande distance, ce qui donne la possibilité de former des états rovibrationnels pour des grandes valeurs de la distance internucléaire et d'obtenir ainsi, comme nous l'avons défini en introduction, des états moléculaires purement longue distance. De plus, ces potentiels, dont la structure est en double puits, jouent un rôle très important en ce qui concerne la production de molécules froides (cf. section 3.3.3 page 86 et le chapitre 7), obtenue expérimentalement dans le cas du césium et du rubidium.

Afin de comprendre l'existence de ces doubles puits, nous analysons le comportement du potentiel $0_g^- P_{3/2}$, dont l'énergie est exprimée par l'équation 5.26. Nous négligeons les termes d'ordre supérieurs à $1/R^6$, ce qui ne change rien à notre raisonnement qualitatif.

S'agissant de cet état, le coefficient, noté C_6^{eff} , est positif :

$$C_6^{eff}(0_g^- P_{3/2}) = \frac{1}{2}(C_6^\Sigma + C_6^\Pi) + \frac{1}{6}(C_6^\Sigma - C_6^\Pi) + \frac{4}{3} \frac{C_3^2}{\hbar^2 A^{SO}(R)} > 0$$

A grande distance internucléaire, la courbe de potentiel est attractive :

$$E(0_g^- P_{3/2}) \sim E_{6S+6P_{3/2}} - \frac{C_3}{R^3}$$

Lorsque la distance internucléaire décroît, le potentiel devient répulsif. En effet, en deçà d'une distance $R_{min} = \left(\frac{C_6^{eff}}{C_3}\right)^{\frac{1}{2}}$, le potentiel peut s'écrire :

$$E(0_g^- P_{3/2}) \sim E_{6S+6P_{3/2}} + \frac{C_6^{eff}}{R^6}$$

La courbe de potentiel passe donc par un minimum d'énergie. Ce même phénomène se produit aussi pour le potentiel $1_u P_{3/2}$ (cf. section 5.5.4).

Cette compétition entre les interactions peut s'évaluer numériquement, en prenant en compte les autres termes du développement multipolaire et, éventuellement, la contribution de l'énergie d'échange. Afin de fixer les idées, nous récapitulons dans le tableau 5.8 les paramètres des potentiels des états purement longue distance $0_g^- P_{3/2}$ et $1_u P_{3/2}$, pour les différents alcalins. Ces ordres de grandeur sont issus des calculs de la référence [31] dont nous avons arrondi les valeurs. Depuis, certains états ont été détectés par photoassociation et leur étude a été reprise à partir de données expérimentales (cf. section 5.2.2), les valeurs indiquées dans ce tableau peuvent donc être obsolètes.

	$1_u P_{3/2}$		$0_g^- P_{3/2}$	
	Profondeur [cm^{-1}]	Distance d'équil. [a_0]	Profondeur [cm^{-1}]	Distance d'équil. [a_0]
$^7\text{Li}_2$	0,031	351	0,037	253
$^{23}\text{Na}_2$	0,16	99	1,92	72
$^{39}\text{K}_2$	0,54	75	6,45	54,3
$^{85}\text{Rb}_2$	2,42	46,4	28	34
$^{133}\text{Cs}_2$	7	34,6	76	25,9

TAB. 5.8: Ordre de grandeur des caractéristiques des potentiels purement longue distance $1_u P_{3/2}$ et $0_g^- P_{3/2}$. Les valeurs sont issues de la référence [31].

Remarque : La courbe de potentiel $1_u P_{1/2}$ présente aussi un extremum local, mais il s'agit cette fois d'un maximum. Dans le cas du césium, cette barrière répulsive est située à environ $29,5 a_0$ et a une hauteur de l'ordre de 30 cm^{-1} .

5.3.4 Les calculs asymptotiques

Dans cette section, nous introduisons une nouvelle façon de déterminer les potentiels d'interactions entre deux atomes neutres. Nous adoptons ici la méthode asymptotique, où l'on privilégie en premier lieu les perturbations relativistes relatives à chaque atome, avant d'introduire la perturbation qui décrit leur interaction, dipolaire dans notre cas. Cette méthode montrera toute son efficacité lorsque nous introduirons les interactions hyperfines (cf. section 2.3.7 page 45 et section 5.3.5 ci-dessous). Dans cette section, nous ne prenons en compte que les interactions fines des atomes, afin simplement d'illustrer la méthode. On parle alors de "base atomique fine". Nous allons cependant déjà voir deux avantages dans l'utilisation de cette base :

- elle permet de repérer simplement les états du cas (c) en fonction de leur limite asymptotique atomique avec structure fine ;
- elle permet de résoudre le problème lié au fait que les moments dipolaires associés aux transitions $6S \rightarrow 6P_{1/2}$ et $6S \rightarrow 6P_{3/2}$ ne sont pas reliés de façon simple, à cause d'effets

relativistes.

a. "Base atomique fine"

Nous introduisons la "base atomique fine" pour exprimer les états moléculaires à des distances internucléaires infinies. Les interactions multipolaires sont nulles et nous négligeons les perturbations hyperfines. Cette base est toujours une base construite par la méthode LCAO, mais les coefficients des combinaisons linéaires sont différents de ceux que l'on a trouvé pour les états exprimés dans les différentes bases de Hund.

On privilégie les interactions de structure fine, nous considérons que $\vec{j} = \vec{J}_A + \vec{J}_B$ est un bon nombre quantique, le spin nucléaire étant supposé découplé. Nous ne nous intéressons pas à la rotation ($\vec{l}$) des noyaux, nous nous restreignons à construire ici les potentiels électroniques. Les interactions électrostatiques sont introduites lorsque l'on diminue la distance internucléaire. Le hamiltonien d'interaction est toujours de la forme :

$$H^{el} = H_A^0 + H_B^0 + H_{SO} + V^{int \text{ multipol}}$$

Lorsque l'on néglige les interactions multipolaires, la matrice 24×24 des états que l'on peut construire à partir de deux atomes, $|J_A J_B; j m_j = \Omega\rangle_{molec}$, se sépare en deux sous espaces en raison de l'interaction de spin-orbite. On peut noter que m_j est aussi un bon nombre quantique en raison de la symétrie de révolution du hamiltonien suivant l'axe internucléaire. De plus, dans cette base, la perturbation spin-orbite (équation 5.18) est diagonale. En effet, en considérant un atome A dans l'état $6^2S_{1/2}$ et un atome B dans l'état $6^2P_{J_B}$, on a simplement :

$$\left\langle J_A = \frac{1}{2} J_B; j m_j \right| H^{SO} \left| J_A = \frac{1}{2} J_B; j m_j \right\rangle = \frac{\hbar^2 A_{6P}^{SO}}{2} \left[J_B(J_B + 1) - 2 - \frac{3}{4} \right]. \quad (5.34)$$

Ainsi, les états corrélés à la limite $6S_{1/2} + 6P_{1/2}$, d'énergie $E(6S + 6P) - \hbar^2 A_{6P}^{SO}$ ont tous des valeurs de j égales à 0 et 1. D'autre part, ceux corrélés à la limite $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$, d'énergie $E(6S + 6P) + \hbar^2 A_{6P}^{SO}/2$ ont tous des valeurs de j égales à 1 et 2. Cette propriété sera utilisée lors du calcul des facteurs angulaires des transitions entre états libres et liés, effectuées par photoassociation (cf. section 5.3.8).

Pour aller plus loin, il faut symétriser les fonctions de base afin qu'elles reflètent les propriétés des états moléculaires, c'est-à-dire :

- $\forall m_j$, les états de base sont vecteurs propres de l'opérateur $\hat{I}_e$, conduisant à l'inversion des coordonnées de tous les électrons (valeur propre ω décrivant le caractère u/g) ;
- si $m_j = 0$, on s'assure en plus de la symétrie des états par réflexion orbitale par rapport au plan xGz (opérateur $\hat{\sigma}_e$ de valeur propre $\sigma^c = \sigma \times (-1)^S$).

On note ces nouveaux états de base, combinaisons linéaires d'orbitales atomiques,

$|J_A J_B; j m_j\rangle_{molec}^{\omega, \sigma^c}$. Nous ne symétrisons pas la fonction électronique car nous négligeons l'échange.

Cependant, les interactions électrostatiques ne seront pas diagonales, nous cherchons donc à construire la matrice d'interaction, écrite symboliquement :

$$M^{int}(R) = D^{fs} + M^{multipol.} \quad (5.35)$$

où D représente une matrice diagonale et M une matrice non-diagonale.

Dans cette représentation, la matrice 24×24 est diagonale par blocs :

- quatre matrices 1×1 correspondant aux valeurs $m_j = \pm 2$ et $\omega = \pm 1$ engendrant les états $2_{g,u}$;
- quatre matrices 3×3 correspondant aux valeurs $m_j = \pm 1$ et $\omega = \pm 1$ engendrant les états $1_{g,u}$;
- quatre matrices 2×2 correspondant aux valeurs $m_j = 0$, $\omega = \pm 1$ et $\sigma = \pm 1$ engendrant les états $0_{g,u}^{+/-}$.

Afin de pouvoir calculer les interactions électrostatiques dans cette base, il convient de découpler les vecteurs propres afin de les exprimer en fonction des états moléculaires du cas (a). Nous serons aussi amenés à effectuer ce découplage lorsque nous utiliserons la "base atomique hyperfine". Ceci provient du fait que les coefficients C_n du développement multipolaire sont évalués dans la littérature dans la base du cas (a) de Hund.

Nous ne détaillons pas ici l'expression des matrices d'interactions $M^{int}(R)$, elles sont calculées dans la référence [125]. Les relations 3.14, 3.22 et 3.25 de cet article indiquent les matrices bloc-diagonales respectivement dans les sous-espaces $m_j = 0, \pm 1$ et ± 2 .

Remarque : Une autre méthode peut être utilisée afin de construire les matrices dans la "base atomique fine". On utilise le travail précédemment effectué où nous avons calculé les états du cas (c) en fonction des états du cas (a) (cf. TAB. 5.7). Nous allons illustrer cette méthode en considérant l'état 0_u^+ . Pour introduire en premier lieu l'interaction spin-orbite, il suffit de ne garder que H_{SO} dans ces matrices. Considérons à titre d'exemple l'état 0_u^+ :

$$M_{(a)}^{SO}(0_u^+) = Matrice(|^3\Pi_{0,u}^{\sigma^c=+1}\rangle, |^1\Sigma_{0,u}^+\rangle) \begin{pmatrix} -\frac{\hbar A^{SO}(R)}{2} & -\frac{\hbar A^{SO}(R)}{\sqrt{2}} \\ -\frac{\hbar A^{SO}(R)}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}$$

Lorsque $R \rightarrow +\infty$ et que l'on omet l'énergie E_{6S+6P} , nous obtenons alors une matrice dont les états propres sont les états combinaison linéaire de la base atomique fine recherchée. Ces états propres seront notés $|0_u^+ P_{3/2}, R \rightarrow +\infty\rangle$ et $|0_u^+ P_{1/2}, R \rightarrow +\infty\rangle$ et ils sont donnés par la matrice de passage orthonormale P :

$$P = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \sqrt{\frac{2}{3}} \\ -\sqrt{\frac{2}{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix} \quad (5.36)$$

On note désormais $M_{(fine)}(0_u^+)$ la matrice permettant d'exprimer l'état du cas (c) dans la "base atomique fine". En ne considérant que l'interaction spin-orbite, cette matrice est bien évidemment

diagonale. Afin d'introduire la perturbation électrostatique dans cette base, on utilise la matrice du tableau 5.7 et la matrice de passage 5.36. Il résulte après simplification que :

$$M_{(fine)}(0_u^+) = M(|0_u^+ P_{3/2}, R \rightarrow +\infty\rangle; |0_u^+ P_{1/2}, R \rightarrow +\infty\rangle) \quad (5.37)$$

$$= \begin{pmatrix} E_{6S+6P} + \frac{\hbar^2 A^{SO}(R)}{2} - \frac{5}{3} \frac{C_3}{R^3} & \frac{\sqrt{2}}{3} \frac{C_3}{R^3} \\ \frac{\sqrt{2}}{3} \frac{C_3}{R^3} & E_{6S+6P} - \hbar^2 A^{SO}(R) - \frac{4}{3} \frac{C_3}{R^3} \end{pmatrix}$$

Au premier ordre, les éléments diagonaux de cette matrice redonnent bien évidemment les énergies propres des potentiels $0_u^+ P_{3/2}$ et $0_u^+ P_{1/2}$, données respectivement par les équations 5.27 et 5.30.

b. Durée de vie : correction relativiste des potentiels moléculaires

Nous employons la "base atomique fine" afin de prendre en compte les effets relativistes qui interviennent dans le calcul de la durée de vie atomique. On en déduit ensuite de quelle manière ces effets modifient l'énergie des états exprimés dans la base du cas (c) de Hund.

Si l'on néglige, dans un premier temps, les effets relativistes atomiques, on relie simplement la force des transitions à l'élément de matrice réduit. Pour les premiers états atomiques excités, on établit que [179] :

$$\langle nS_{1/2} || D^{(1)} || nP_{3/2} \rangle = -\frac{2}{\sqrt{3}} \langle nS || D^{(1)} || nP \rangle \quad (5.38)$$

$$\langle nS_{1/2} || D^{(1)} || nP_{1/2} \rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \langle nS || D^{(1)} || nP \rangle \quad (5.39)$$

où l'élément tensoriel réduit $\langle nS || D^{(1)} || nP \rangle$ est relié au coefficient asymptotique C_3 par la relation 5.4. Sans effets relativistes atomiques, d'après les équations 5.38 et 5.39, la durée de vie des niveaux atomiques $6P_{1/2}$ et $6P_{3/2}$ sont facilement reliables⁴.

On utilise ensuite les données expérimentales ou théoriques des forces de transition. D'après les résultats de la référence [152], pour le césium :

$$\frac{\langle nS_{1/2} || D^{(1)} || nP_{1/2} \rangle}{\langle nS_{1/2} || D^{(1)} || nP_{3/2} \rangle} = \sqrt{\frac{1}{1,9809(9)}} = \sqrt{\frac{1}{2}}(1 + \varepsilon) \quad (5.40)$$

Le coefficient ε permet de décrire l'influence des effets relativistes sur les forces des transition.

On redéfinit alors le coefficient C_3 par rapport à l'élément de matrice réduit $\langle nS_{1/2} || D^{(1)} || nP_{3/2} \rangle$. D'après les relations 5.4 et 5.38 :

$$C_3 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|\langle nS_{1/2} || D^{(1)} || nP_{3/2} \rangle|^2}{2} \quad (5.41)$$

La "base atomique fine" nous permet d'inclure facilement la correction à l'énergie en raison de ces effets. Par exemple, s'agissant des états de symétries 0_u^+ , on réécrit l'équation matricielle 5.37 en

⁴ $\frac{1}{\tau} = \frac{\omega^3}{3\pi\epsilon_0\hbar c^3} \frac{2J+1}{2J'+1} |\langle J || e \vec{r} || J' \rangle|^2$

utilisant les éléments de matrice réduits $\langle nS_{1/2} \| D^{(1)} \| nP_{3/2} \rangle$ et $\langle nS_{1/2} \| D^{(1)} \| nP_{1/2} \rangle$. La matrice 5.37 devient, en nous limitant aux termes en $1/R^3$:

$$M_{(fine)}(0_u^+) = \begin{pmatrix} E_{6S+6P} - \frac{5}{3} \frac{C_3}{R^3} + \frac{\hbar A^{SO}(R)}{2} & \frac{\sqrt{2}}{3} \frac{C_3}{R^3} (1 + \varepsilon) \\ \frac{\sqrt{2}}{3} \frac{C_3}{R^3} (1 + \varepsilon) & E_{6S+6P} - \frac{4}{3} \frac{C_3}{R^3} (1 + \varepsilon)^2 - \hbar A^{SO}(R) \end{pmatrix} \quad (5.42)$$

Les équations 5.27 et 5.30 s'écrivent alors :

$$E(0_u^+ P_{3/2}) = E_{6S+6P_{3/2}} - \frac{5}{3} \frac{C_3}{R^3} + \frac{1}{R^6} \left[\frac{1}{2} (C_6^\Sigma + C_6^\Pi) + \frac{1}{6} (C_6^\Sigma - C_6^\Pi) + \frac{C_3^2 (1 + \varepsilon)^2}{6 \hbar^2 A^{SO}(R)} \right] \quad (5.43)$$

$$E(0_u^+ P_{1/2}) = E_{6S+6P_{1/2}} - \frac{4}{3} (1 + \varepsilon)^2 \frac{C_3}{R^3} + \frac{1}{R^6} \left[\frac{1}{2} (C_6^\Sigma + C_6^\Pi) - \frac{1}{6} (C_6^\Sigma - C_6^\Pi) + \frac{C_3^2 (1 + \varepsilon)^2}{6 \hbar^2 A^{SO}(R)} \right] \quad (5.44)$$

Pour les états 0_g^- , il a été établi dans la référence [43] que cet effet engendrait comme corrections aux potentiels :

$$E(0_g^- P_{3/2}) = E_{6S+6P_{3/2}} - \frac{C_3}{R^3} + \frac{1}{R^6} \left[\frac{1}{2} (C_6^\Sigma + C_6^\Pi) + \frac{1}{6} (C_6^\Sigma - C_6^\Pi) + \frac{4}{3} \frac{C_3^2 (1 + \varepsilon)^2}{\hbar^2 A^{SO}(R)} \right] \quad (5.45)$$

$$E(0_g^- P_{1/2}) = E_{6S+6P_{1/2}} + \frac{1}{R^6} \left[\frac{1}{2} (C_6^\Sigma + C_6^\Pi) - \frac{1}{6} (C_6^\Sigma - C_6^\Pi) - \frac{4}{3} \frac{C_3^2 (1 + \varepsilon)^2}{\hbar^2 A^{SO}(R)} \right] \quad (5.46)$$

5.3.5 Influence des interactions hyperfines

La structure hyperfine, pour la molécule de césium, a un rôle très important (cf. Chapitre 2). Nous indiquons ici de manière plus précise le rôle de ces interactions sur l'état corrélés à la limite $6S + 6S$ et les états excités corrélés aux limites $6S + 6P$, en expliquant les calculs théoriques. Nous cherchons avant tout à mettre en avant les conséquences de ces interactions. Nous indiquons tout d'abord comment évaluer l'effet de cette interaction sur les états excités, en négligeant la rotation des noyaux. Ces interactions conduisent en général à élargir les raies moléculaires excitées par photoassociation, on parle alors de largeur hyperfine des raies. Ainsi, l'étude théorique des interactions hyperfines facilite l'attribution des séries expérimentales observées.

Nous insistons aussi, à nouveau, sur l'importance de la brisure de symétrie u/g des états moléculaires pour l'interprétation des données de photoassociation.

Ces calculs sont effectués par la méthode asymptotique, de manière analogue à ce que l'on a vu dans la section 5.3.4 intitulée "base atomique fine".

a. Construction des courbes électroniques (sans rotation)

Lorsque nous omettons de traiter la rotation des noyaux, ainsi qu'il a été évoqué dans la section 2.3.7 page 45, seul $\vec{F}_T = \vec{f}_A + \vec{f}_B$ est un bon nombre quantique quelle que soit la

distance internucléaire, en raison des effets hyperfins. La base asymptotique utilisée pour décrire les états est la "base atomique hyperfine". On la note $\left| \underbrace{S_A L_A J_A I_A f_A}_{\gamma_A} S_B L_B J_B I_B f_B F_T m_{F_T} \right\rangle_{\epsilon}^{molec}$ et les interactions fines et hyperfines y sont diagonales.

Nous négligeons la dépendance en fonction de la distance internucléaire du hamiltonien hyperfin. Cela revient à omettre dans l'équation 2.33 page 45, le terme $H_{shf}(A, B)$ qui n'est important qu'à très courte distance. Cette base est construite de manière à ce que les fonctions d'ondes électroniques soient antisymétriques. Sous l'effet de la permutation des noyaux et des électrons (coordonnées et spins) des deux atomes, ces états seront soit symétriques ($\epsilon = +1$), soit antisymétriques ($\epsilon = -1$).

Nous évaluons les interactions fines et hyperfines en fonction de celles relatives à chaque atome. La correction de l'énergie due à l'interaction spin-orbite est évaluée par la relation 5.34. Les éléments de matrice relatifs aux interactions de structure hyperfine sont simplement des fonctions de $\vec{f}_A$ et $\vec{f}_B$ et les énergies sont reliées asymptotiquement aux valeurs expérimentales des niveaux hyperfins atomiques (cf. FIG. 2.1 page 17). Nous allons calculer, à titre de d'exemple, les éléments de matrice diagonaux où l'interaction hyperfine entre deux atomes est maximale :

- pour deux atomes dans l'état $6S_{1/2}$,

$$\Delta E_{shf}^{Max}(6S + 6S) \simeq 2 \times 9,19263 \text{ GHz} \quad (5.47)$$

- pour deux atomes dans l'état $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$,

$$\begin{aligned} \Delta E_{shf}^{Max}(6S + 6P) &\simeq 9,19263 \text{ GHz} + 603,51 \text{ MHz} \\ &\simeq 9,79614 \text{ GHz} \end{aligned} \quad (5.48)$$

Par contre, dans cette base, les coefficients du développement multipolaire seront plus difficiles à obtenir car ils ont été calculés, dans la littérature, selon l'hypothèse que le moment nucléaire de spin était découplé des autres moments angulaires, en utilisant les états du cas (a) de Hund. Il faut, comme dans la "base atomique fine", d'abord découpler les moments angulaires afin de trouver les éléments, diagonaux ou non, de la matrice d'interaction. Pour les deux atomes de césium on a $S_A = S_B = \frac{1}{2}$, $I_A = I_B = \frac{7}{2}$. On pose $[A] = \sqrt{2A+1}$. Le découplage, pour les états corrélés à la

limite $6S + 6P$, s'écrit [44] :

$$\begin{aligned}
 & |(s+p)f_A f_B F_T m_{F_T}\rangle_{molec}^\epsilon \\
 = & \sum_{j, I, S, L, m_j, m_I, m_S, m_L, \Lambda_1, \Lambda_2} \times [f_A, f_B, J_A, J_B, j, I, L, S] \times \langle j m_j I m_I | F_T m_{F_T} \rangle \times \langle S m_S L m_L | j m_j \rangle \times \\
 & \langle L_A m_{L_A} L_B m_{L_B} | L m_L \rangle \times \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & L_A & J_A \\ \frac{1}{2} & L_B & J_B \\ S & L & j \end{Bmatrix} \times \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{7}{2} & f_A \\ \frac{1}{2} & \frac{7}{2} & f_B \\ S & I & F_T \end{Bmatrix} \\
 & \times |I, m_I\rangle \times |S, m_S\rangle \times \frac{1}{2} [|1 : n00\rangle_A |2 : n1\Lambda\rangle_B - (-1)^{S_A+S_B-S} |1 : n1\Lambda\rangle_A |2 : n00\rangle_B \\
 & - \epsilon (-1)^{I_A+I_B-I} |1 : n00\rangle_B |2 : n1\Lambda\rangle_A + \epsilon (-1)^{S_A+S_B-S+I_A+I_B-I} |1 : n1\Lambda\rangle_B |2 : n00\rangle_A]
 \end{aligned} \tag{5.49}$$

En ce qui concerne l'état de deux atomes dans l'état $6S$, on obtient :

$$\begin{aligned}
 |(s+s)f_A f_B F_T m_{F_T}\rangle_{molec}^\epsilon = & \sum_{I, S, m_I, m_S} \frac{1 - \epsilon (-1)^{S+I_1+I_2-I}}{2} \times [f_A, f_B, I, S] \\
 & \times \langle S m_S I m_I | F_T m_{F_T} \rangle \times \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{7}{2} & f_1 \\ \frac{1}{2} & \frac{7}{2} & f_1 \\ S & I & F_T \end{Bmatrix} \\
 & \times \frac{1}{\sqrt{2}} |I m_I\rangle_{A,B} \times |S m_S\rangle^{1,2} \times [|0\rangle_A^1 |0\rangle_B^2 + (-1)^S |0\rangle_B^2 |0\rangle_A^1]
 \end{aligned} \tag{5.50}$$

Ainsi, pour ces états, les parties électroniques peuvent être reliées aux états du cas (a) de Hund construits à partir de la méthode LCAO, corrélés aux limites $S + S$ et $S + P$ (cf. respectivement les équations 2.7 et 2.8).

On peut alors construire la matrice du développement multipolaire comme nous l'avons mentionné dans le cas de la "base atomique fine". Nous nous limitons pour les états corrélés à la limite $6S + 6P$ aux termes en R^{-3} , R^{-6} et R^{-8} . Pour les états fondamentaux, on prend en compte les termes du développement en R^{-6} , R^{-8} et R^{-10} . On y inclut aussi l'interaction d'échange. A nouveau, on obtient alors des matrices diagonales par blocs, mais ici pour chaque valeur de m_{F_T} et ϵ . En notant D une matrice diagonale et M une matrice quelconque (bloc diagonale), on construit la matrice d'interaction M^{int} dans cette base :

$$M^{int}(R) = D^{sf} + D^{shf} + M^{multipol.} + (Ech(R) \times M^\epsilon) \tag{5.51}$$

Etant donné le grand nombre d'états, la suite du calcul s'effectue numériquement.

Nous avons déjà indiqué les solutions obtenues pour les états fondamentaux, que nous avons représentées sur la figure 2.10 page 49 et celles correspondant aux états corrélés sous la limite $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$ (cf. FIG. 2.9 page 48).

La diagonalisation de $M^{int}(R)$ engendre un faisceau de courbes non-dégénérées (ou peu) à grande distance, composé de 24 (respectivement 854) courbes⁵ différentes pour les états $6^2S_{1/2} +$

⁵On appelle parfois ces faisceaux de courbe "Spaghettis"!!!

$6^2S_{1/2}$ (respectivement $6^2S_{1/2} + 6^2P_{1/2,3/2}$). Lorsque la distance internucléaire diminue, au fur et à mesure que l'intensité des interactions hyperfines par rapport à celles électrostatiques décroît, ces courbes vont converger en se groupant vers les états du cas (c). Pour visualiser ce phénomène, nous représentons à nouveau les états corrélés sous la limite $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$ mais à plus courte distance internucléaire, de 60 à 200 a_0 (cf. FIG. 5.4).

Nous discutons de la résolution des spectres de photoassociation dans la section 7.5.2 page 272. Généralement, la résolution en enregistrant le signal de fluorescence des atomes du piège (quelques dizaines de MHz) est moins bonne qu'avec le signal d'ions (quelques MHz). Ainsi, les niveaux hyperfins peu espacés entre eux ne sont souvent pas résolus sur nos spectres. On enregistre alors des raies non résolues, d'une largeur égale à ce que l'on appelle la "largeur hyperfine". Ces raies larges sont clairement visible sur le signal de fluorescence du spectre 7.1 de la page 245 qui est un détail de la région comprise entre -15 et -5 cm^{-1} sous la limite asymptotique D2.

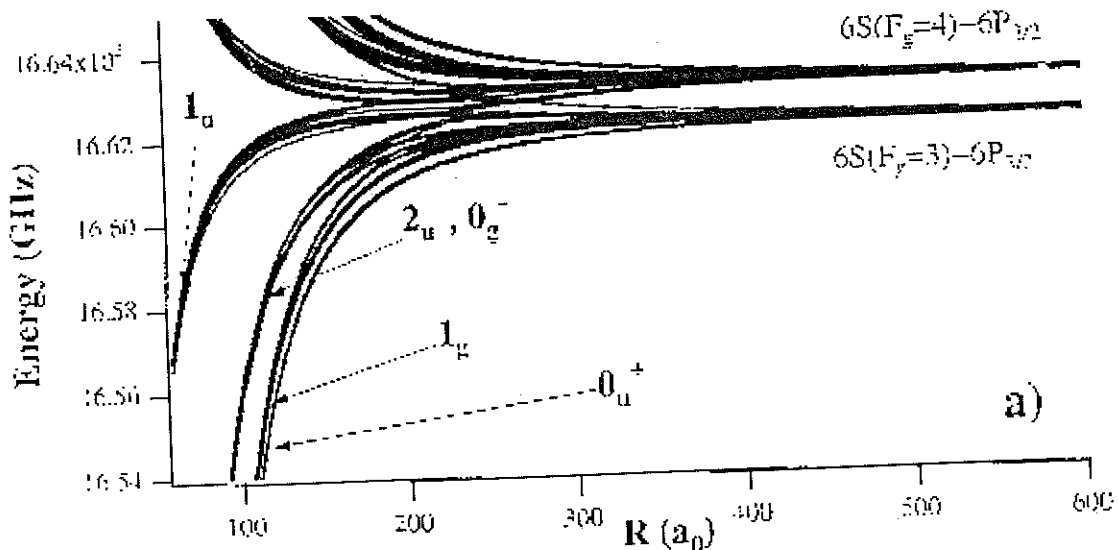


FIG. 5.4: Détail des potentiels moléculaires hyperfins corrélés aux limites de dissociation $6S_{1/2}(f=3) + 6P_{3/2}$ et $6S_{1/2}(f=4) + 6P_{3/2}$. Comme nous sommes à des distance intermédiaire, les courbes se groupent par symétrie moléculaire, en raison des interactions électrostatiques importantes. Ces courbes sont à comparer avec celles de la figures 2.9 page 48.

Afin d'estimer la largeur des raies de photoassociation, nous utilisons la figure 5.4. On choisit un décalage particulier Δ_{PA} [cm^{-1}] et la largeur due au faisceau de courbes quasi-dégénérées correspond à peu près aux largeurs expérimentales des raies observées. Par exemple, nous indiquons la "largeur hyperfine" des potentiels attractifs dans le tableau 5.9 à une distance de l'ordre de 100 a_0 . Suivant les états photoassociés, cette distance est liée au décalage avec la variation asymptotique des potentiels.

Potentiel attractif	$1_g P_{3/2}$	$1_u P_{3/2}$	$0_g^- P_{3/2}$	$0_u^+ P_{3/2}$	$1_g P_{1/2}$	$0_g^- P_{1/2}$	$0_u^+ P_{1/2}$
Largeur ($R \simeq 100 \text{ u.a.}$)	6 GHz	6 GHz	600 MHz	1,5 GHz	600 MHz	200 MHz	200 MHz

TAB. 5.9: Ordre de grandeur des "largeurs hyperfines" des raies de photoassociation pour une distance d'environ $100 a_0$, typique de celle où la photoassociation se produit.

b. Brisure de symétrie u/g. Règles de sélection des transitions radiatives

Nous nous intéressons à nouveau à la brisure de symétrie u/g pour les états corrélés à la limite $6S + 6S$. Le caractère u/g de chaque état dépend de la distance internucléaire en fonction des interactions dominantes qui interviennent dans le hamiltonien. Nous nous proposons, dans cette section, d'évaluer ce caractère à la limite asymptotique dans un cas particulier pour illustrer la méthode utilisée, et ensuite d'interpréter les résultats obtenus numériquement.

On choisit l'exemple de deux atomes dans l'état $6^2S_{1/2}(f = 4)$, formant un état avec $F_T = 0, m_{F_T} = 0$. On pourra former cet état avec les jeux de nombres quantiques ($I_T = 0, S_T = 0$) et ($I_T = 1, S_T = 1$). L'équation 5.50 devient, en omettant les fonctions de spins électroniques et nucléaires :

$$|(s+s), f_A = 4, f_B = 4, F_T = 0, m_{F_T} = 0\rangle_{molec}^\epsilon \propto \frac{1+\epsilon}{2} \times \left[\underbrace{\begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{7}{2} & 4 \\ \frac{1}{2} & \frac{7}{2} & 4 \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix}}_{a_g} \times \underbrace{[|0\rangle_A^1 |0\rangle_B^2 + |0\rangle_B^2 |0\rangle_A^1]}_{\text{symétrie g}} + \sqrt{3} \times \underbrace{\begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{7}{2} & 4 \\ \frac{1}{2} & \frac{7}{2} & 4 \\ 1 & 1 & 0 \end{Bmatrix}}_{a_u} \times \underbrace{[|0\rangle_A^1 |0\rangle_B^2 - |0\rangle_B^2 |0\rangle_A^1]}_{\text{symétrie u}} \right]$$

Dans ce cas particulier, on constate que

$|(s+s), f_A = 4, f_B = 4, F_T = 0, m_{F_T} = 0\rangle_{molec}^\epsilon$ est toujours symétrique ($\epsilon = +1$). On peut réécrire l'équation ci-dessus de manière simplifiée en fonction des états moléculaires du cas (a) de Hund, obtenus par la méthode LCAO :

$$|(s+s), f_A = 4, f_B = 4, F_T = 0, m_{F_T} = 0\rangle_{molec}^\epsilon \propto a_g |^1\Sigma_g^+\rangle + a_u |^3\Sigma_u^+\rangle$$

Ainsi les coefficients a_g et a_u indiquent les poids relatifs g et u de l'état. On trouve sur notre exemple que l'état considéré a un caractère gerade asymptotique égal à $|a_g|^2 = \frac{36}{64} = \frac{9}{16}$.

D'une manière plus générale, le caractère u/g indiqué par le nombre quantique ω , vérifie la relation suivante pour les états du fondamental [44] :

$$\omega = \epsilon(-1)^{I_A + I_B + I} \quad (5.52)$$

Cette relation a été établie en effectuant le même calcul que nous venons de développer mais en considérant tous les états moléculaires corrélés aux premières limites asymptotiques.

On peut évaluer numériquement le caractère u/g, pour tous les états F_T différents formés à partir des paires d'atomes dans des états hyperfins (4,4), (3,4) et (3,3), en fonction de la distance internucléaire.

Pour illustrer la dépendance en fonction de la distance internucléaire, on considère les états du fondamental tel que $F_T = 6$, dont l'évolution du caractère u/g est indiquée sur la figure 2.10 page 49. Nous remarquons sur ce graphe que le caractère g (ou u par complémentarité) atteint une valeur asymptotique dès que $R \gtrsim 30 a_0$, où $\vec{f}_A$, $\vec{f}_B$ et $\vec{F}_t$ sont les seuls bons nombres quantiques. Au contraire, pour des valeurs $R \lesssim 20 a_0$, on retrouve le caractère u/g bien défini des états moléculaires à courte distance, où cette fois les moments angulaires $\vec{J}$ et $\vec{I}$ sont complètement découplés et sont de "bons nombres quantiques".

Cette variation rapide est expliquée par la variation rapide de la contribution de l'échange aux interactions⁶. Nous avons établi d'après l'équation 5.47 l'ordre de grandeur des interactions hyperfines pour deux atomes dans l'état fondamental. Leur valeur maximale est environ $\Delta E_{hf_s}^{Max}(6S + 6S) \simeq 18,4$ GHz. D'après la formule 5.33, qui exprime l'amplitude de l'interaction d'échange en fonction de la distance internucléaire, on calcule que $E_{Ech}(R = 20 a_0) \simeq 62$ GHz et $E_{Ech}(R = 30 a_0) \simeq 21$ MHz. Ainsi, entre 30 et 20 a_0 , il y a un brutal changement d'interactions dominantes et ainsi un changement des "bons" nombres quantiques permettant la description des états. La variation rapide du caractère u/g en fonction de R se généralise à tous les états du fondamental.

En ce qui concerne les autres états, nous faisons figurer dans le tableau 5.10 la valeur asymptotique, valable au delà de 30 a_0 , et cela pour toutes les valeurs de F_T correspondant à des atomes initialement dans les états hyperfins (4,4) et (3,3). Nous indiquons le caractère gerade en %.

F_T	$f_A = f_B = 3$	$f_A = f_B = 4$
0	$\frac{28}{64}$	$\frac{36}{64}$
1	$\frac{27}{64}$	$\frac{35}{64}$
2	$\frac{25}{64}$	$\frac{33}{64}$
3	$\frac{22}{64}$	$\frac{30}{64}$
4	$\frac{18}{64}$	$\frac{26}{64}$
5	$\frac{13}{64}$	$\frac{21}{64}$
6	$\frac{7}{64}$	$\frac{15}{64}$
7	$\times$	$\frac{8}{64}$
8	$\times$	$\frac{0}{64}$

TAB. 5.10: Pourcentage de chance d'être asymptotiquement dans un état gerade pour les paires d'atomes initialement dans l'état $6S_{1/2}$ avec $(f_A = f_B = 4)$ et $(f_A = f_B = 3)$ pour chaque valeur de $F_T = f_A + f_B$ (interprétation probabiliste).

Remarques :

- si deux atomes sont dans un état tel que $F_T = +8$, alors il sont purement corrélés à l'état

⁶L'interaction de Van der Waals ne joue aucun rôle ici, son effet est le même pour tous les états.

$^3\Sigma_u^+$, quelle que soit la distance internucléaire ;

- lorsque deux atomes sont initialement à grande distance dans un état (f_A, f_B) , on peut, grâce aux valeurs du tableau 5.10, calculer avec quelle probabilité la paire se projette dans l'état $^1\Sigma_g^+$ ou $^3\Sigma_u^+$ à courte distance. Si l'on pose l'hypothèse que les sous-niveaux Zeeman atomiques M_{f_A} et M_{f_B} sont équipéplés, alors chaque niveau F_T sera peuplé avec la probabilité $P(F_T)$. On en déduit la probabilité d'être dans un état électronique gerade :

$$P(F_T) = \frac{(2F_T + 1)}{\sum_{F_T} (2F_T + 1)} \quad P = \sum_{F_T} P(F_T) \times \underbrace{\% \text{ gerade}(F_T)}_{\text{cf. TAB. 5.10}}$$

On trouve alors, pour les paires d'atomes (4,4) et (3,3)⁷, qu'il y a 75% de chances qu'elles soient corrélées à l'état $^3\Sigma_u^+$ et 25% à l'état $^1\Sigma_g^+$. On peut remarquer que l'on trouve le même résultat que s'il n'y avait pas de structure hyperfine. En effet, considérons deux atomes dans l'état $6S_{1/2}$ qui interagissent ensemble. En raison des dégénérescences respectives des états $^1\Sigma_g^+$ (une fois dégénéré) et $^3\Sigma_u^+$ (trois fois dégénéré), il y a alors respectivement 25% et 75% de chances que cette paire soit corrélée à ces états électroniques.

En conséquence de ces effets de brisure de symétrie, il conviendra d'être très prudent quant aux règles de sélection concernant les transitions radiatives. En ce qui concerne la réaction de photoassociation, on considérera la population des sous niveaux hyperfins en fonction des conditions expérimentales (PMO, Dark SPOT, atomes polarisés ou non...).

Bien entendu, le caractère u/g des potentiels excités et le choix des bons nombres quantiques dépendent aussi de la distance internucléaire. Cependant, comme les interactions dipôle-dipôle sont plus importantes, cette brisure de symétrie apparaîtra à des distances internucléaires beaucoup plus grandes. On indiquera ces distances si besoin est. Pour établir un ordre de grandeur, on comparera $\Delta E_{hfs}^{Max}(6S + 6P)$ au premier terme du développement multipolaire, qui varie en C_3^{eff}/R^3 .

Nous verrons aussi, au chapitre 7 que les règles de sélection concernant la désexcitation des états moléculaires peuvent être violées, en raison des mélanges hyperfins.

c. Traitement avec rotation

Nous avons précédemment construit les courbes de potentiels électroniques avec structure hyperfine. Afin d'introduire la rotation $\vec{l}$ des noyaux, nous ne décrivons de manière qualitative, que deux cas extrêmes. Pour cela, nous comparons les énergies rotationnelles et hyperfines. Encore une fois, ces considérations dépendent des états observés, mais nous pouvons mettre en avant des idées générales. Lors de l'interprétation des spectres, il sera alors aisé de déterminer dans quel cas se placer. Deux types de perturbations interviennent, la rotation des noyaux et les interactions hyperfines :

$$W = B_v \vec{l}^2 + H^{hsf}$$

⁷On peut noter que le même calcul conduit à des probabilités de 50% de se projeter dans chaque état moléculaire pour des paires d'atomes (3,4).

Nous utilisons des données expérimentales, pour illustrer la situation où l'une des interactions est dominante par rapport à l'autre. Nous considérons pour cela la structure rotationnelle des niveaux vibrationnels de l'état $0_g^- P_{3/2}$. Lorsque le niveau vibrationnel excité n'est pas à trop grande distance internucléaire, c'est-à-dire lorsque nous sommes plutôt au fond du puits de potentiel ($R \simeq 23 a_0$), la structure rotationnelle est bien résolue (cf. par exemple la raie $v = 4$ de la FIG. 5.5). L'énergie de rotation est supérieure aux interactions hyperfines, le nombre quantique J est un bon nombre quantique. Nous pouvons extraire des données la constante rotationnelle (cf. équation 2.17 page 30). En observant des niveaux de vibration v de plus en plus élevés, dont le mouvement de vibration moyen se situe à des distances internucléaires de plus en plus grandes, la constante de rotation B_v décroît et les niveaux rotationnels sont de plus en plus serrés. (cf. équation 2.17 page 30). C'est ce que nous observons sur la figure 5.5. A partir du niveau $v = 76$, il devient impossible de résoudre la structure rotationnelle.

Il se peut que la distance internucléaire soit si grande que les raies soient élargies par "structure hyperfine" en raison du faisceau de courbes non-dégénérées mais peu espacées que l'on ne résout pas. S'agissant de l'état $0_g^- P_{3/2}$, on observe clairement cet effet sur le spectre 5.1 pour des décalages de la fréquence du laser de photoassociation allant de $-2,5$ à $-0,5 \text{ cm}^{-1}$. On remarque aussi sur cette partie de spectre, que la largeur de la structure observée est d'autant plus importante que le décalage est proche de la limite asymptotique, c'est-à-dire que la distance internucléaire est grande. Cette observation est en accord avec les courbes de potentiels de la figure 5.4.

Enfin, un cas plus complexe peut se présenter lorsque que les deux énergies sont du même ordre de grandeur. Nous avons observé ce phénomène sur l'état $1_u P_{3/2}$. Aucun calcul perturbatif n'est alors possible, il faut prendre en compte toutes les interactions à la fois. Ce travail a déjà donné lieu à une publication [44] dont nous énoncerons les grandes lignes dans la section 5.5.4.

5.3.6 Effet relativiste de retard

Nous avons traité les interactions entre les deux atomes en nous plaçant à grande distance, de manière à ce que les fonctions d'ondes ne se recouvrent pas. Cependant, nous avons raisonné comme si l'interaction électrostatique était instantanée. En réalité, il faut prendre en compte dans la loi de Coulomb la vitesse finie des photons. Le temps de propagation de l'interaction ne peut plus être négligé lorsqu'il devient de l'ordre des temps caractéristiques de l'évolution de l'atome, c'est-à-dire de $2\pi/\omega_0$, où $\omega_0 = (E(6^2P) - E(6^2S))/\hbar$ désigne la pulsation de Bohr.

Le cadre théorique pour traiter convenablement cet effet est celui de l'électrodynamique quantique. La correction aux potentiels a été déterminée par Stephen [165], pour deux atomes interagissant dans l'état $6S + 6P$. On désigne par $\bar{\lambda} = c/\omega_0 = \lambda/2\pi$ la longueur d'onde "réduite", valant environ $2400 a_0$ dans le cas du césium. Nous mentionnons les nouvelles énergies et durées de vie radiative pour les états du cas (a) reliés à la limite $6S + 6P$:

$$\hbar\omega(\Sigma_a^{\bar{s}}) = \hbar\omega_0 \pm \frac{2C_3}{R^3} \left(\cos \frac{R}{\bar{\lambda}} + \frac{R}{\bar{\lambda}} \sin \frac{R}{\bar{\lambda}} \right) \quad (5.53)$$

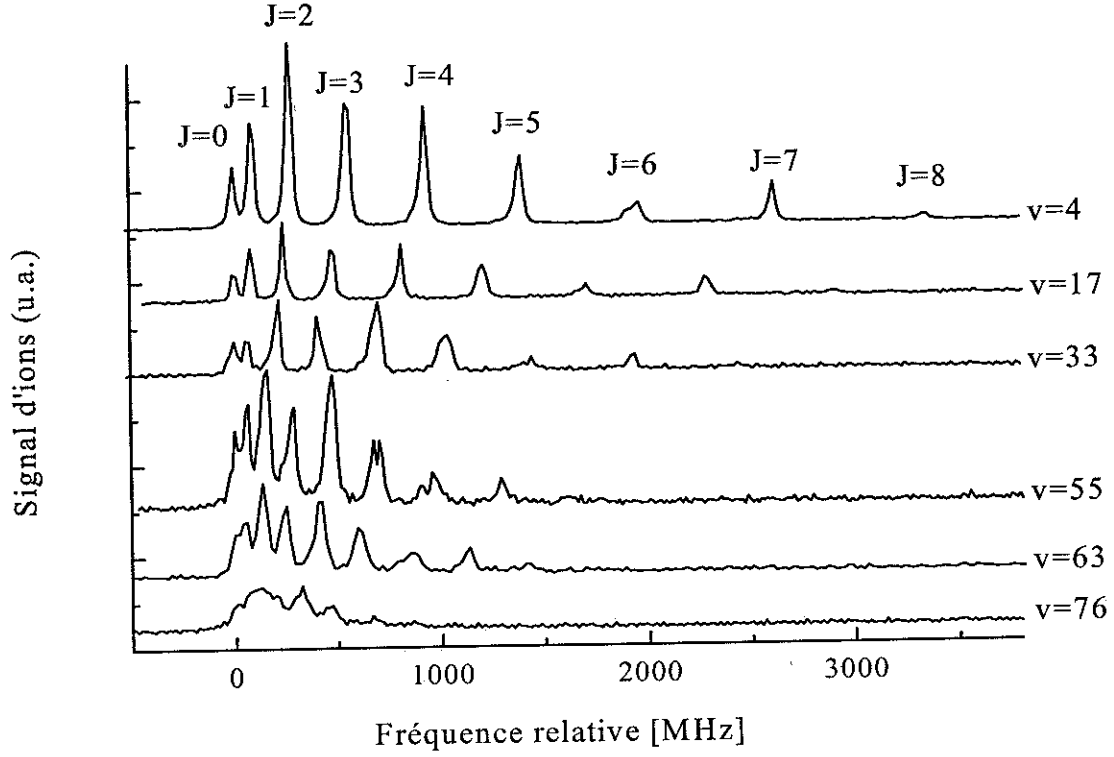


FIG. 5.5: Structure rotationnelle des niveaux vibrationnels de l'état $0_g^- P_{3/2}$. Le signal est normalisé, en intensité, sur la raie $J = 2$. A partir de $v = 76$, la structure rotationnelle n'est plus résolue, du fait de la diminution de la constante B_v .

$$\hbar\omega(\Pi_s^{\tilde{a}}) = \hbar\omega_0 \pm \frac{C_3}{R^3} \left(\cos \frac{R}{\lambda} + \frac{R}{\lambda} \sin \frac{R}{\lambda} - \frac{R^2}{\lambda^2} \cos \frac{R}{\lambda} \right) \quad (5.54)$$

$$\hbar\gamma(\Sigma_{\tilde{a}}^{\tilde{s}}) \simeq \hbar\gamma_{spont} \left[1 \pm \left(-1 + \frac{1}{10} \frac{R^2}{\lambda^2} \right) \right] \quad (5.55)$$

$$\hbar\gamma(\Pi_s^{\tilde{a}}) \simeq \hbar\gamma_{spont} \left[1 \pm \left(1 - \frac{1}{5} \frac{R^2}{\lambda^2} \right) \right] \quad (5.56)$$

Ces effets ont été expérimentalement mis en évidence par spectroscopie photoassociative (cf. référence [95] dans le cas du sodium).

Pour les états corrélés à la limite $6S + 6S$, on utilise éventuellement la correction donnée par Marinescu et Dalgarno [126].

5.3.7 Moment dipolaire de transition. Durée de vie des états moléculaires

Afin d'évaluer le moment dipolaire, nous utilisons une approche très rudimentaire, où nous négligeons la dépendance du moment dipolaire en fonction de la distance internucléaire. On utilise

les fonctions du cas (a) obtenues par la méthode LCAO dans une région internucléaire où l'échange est supposé négligeable et où les états du cas (c) sont exprimés en fonction de ceux du cas (a) indépendamment de la distance internucléaire. Nous avons vu que cette dernière hypothèse était valable⁸ à des distances supérieures à environ 40 a_0 .

Nous nous intéressons aux transitions radiatives entre un état électronique de départ (fondamental) exprimé dans le cas (a) de Hund $|\Psi_i\rangle = |^{2S+1}\Sigma_{\omega=(-1)S}^+; R\rangle$ et un état final (excité) exprimé quant à lui dans le cas (c), $|\Psi_f\rangle = |\alpha_f, |\Omega|_{g,u}^{+,-}; R\rangle$. Nous cherchons donc à calculer le moment dipolaire électronique noté $\mu_q^{elect}(R) = \langle \alpha_f, |\Omega|_{g,u}^{+,-}; R | \mu_q^{(1)}(\mathcal{R}^{Molec.}) | ^{2S+1}\Sigma_{\omega=(-1)S}^+; R \rangle$. Nous utiliserons les expressions des états du cas (c) de Hund en fonction de ceux du cas (a) données par les relations 5.24 à 5.30. Nous calculons tout d'abord ces éléments de transition entre deux états du cas (a) de Hund.

a. Moment dipolaire de transition entre états du cas (a) de Hund

$$\begin{aligned} \text{Soit l'état initial } |\Psi_i\rangle &= |\alpha', m'_J\rangle = |^{2S'+1}\Sigma_{\Omega', \omega'=(-1)S'}^+(6S+6S); R\rangle, \\ \text{soit l'état final } |\Psi_f\rangle &= |\alpha'', m''_J\rangle = |^{2S''+1}\Lambda_{\Omega'', \omega''}^+(6S+6P); R\rangle, \text{ alors} \\ \mu_q^{elect}(R) &= \mu_q^{\alpha', m'_J; \alpha'', m''_J}(R) \\ &= \langle ^{2S'+1}\Sigma_{\Omega', \omega'=(-1)S'}^+(6S+6S); R | \mu_q^{(1)}(\mathcal{R}^{Molec.}) | ^{2S''+1}\Lambda_{\Omega'', \omega''}^+(6S+6P); R \rangle. \end{aligned}$$

Nous avons vu dans la section 2.3.9 page 48, que les règles de sélection sur la partie angulaire des transitions radiatives imposaient que :

- $S' = S''$ que l'on note désormais S (le spin est spectateur)
- $q = m'_J - m''_J = \Omega' - \Omega'' = 0 - \Lambda$ (en raison de la conservation du spin)
- $\omega' = -\omega''$ (changement de symétrie)

Ainsi, le moment dipolaire électronique devient en notant $\Omega' = \Omega$:

$$\mu_{q=-\Lambda}^{elect}(R) = \mu_{-\Lambda}^{S, \Omega}(R) = \langle ^{2S+1}\Sigma_{\Omega, (-1)S}^+(6S+6S); R | \mu_{-\Lambda}^{(1)} | ^{2S+1}\Lambda_{\Omega+\Lambda, (-1)S}^+(6S+6P); R \rangle \quad (5.57)$$

De plus, le moment dipolaire électronique est la somme des moments électroniques des deux atomes séparés, on a alors $\mu_{-\Lambda}^{(1)} = D_{-\Lambda}^{(1)}(A) + D_{-\Lambda}^{(1)}(B)$. En travaillant dans la base LCAO du cas (a) sans échange (cf. équation 2.14 de la page 30) on calcule facilement le moment dipolaire approché d'ordre zéro $\mu_{-\Lambda}^{S, \Omega; (0)}$. Cette méthode est similaire à celle employée dans la section 5.3.1.b pour évaluer la perturbation dipôle-dipôle pour les états corrélés à la limite asymptotique $6S+6P$. On montre alors que :

$$\mu_{-\Lambda}^{S, \Omega; (0)} = (-1)^{1+\Lambda} \sqrt{2} d_{6p, 6s} \quad (5.58)$$

où $d_{6p, 6s}$ est le moment dipolaire atomique du césium (cf. relation 5.5).

⁸Si nous avons besoin de résultats où les premières corrections en fonction de la distance internucléaire ont été introduites, nous pouvons consulter le chapitre 2 de la thèse de Mihaela Vatasescu [180].

Remarque : les états électroniques du fondamental sont de symétrie $\Sigma_{\bar{s}}$ (cf. TAB. 5.3). Ainsi, dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique, il ne pourra y avoir de transitions radiatives qu'avec des états $\Sigma_{\bar{a}}$ ou $\Pi_{\bar{a}}$. On justifie ainsi, d'après les matrices indiquées dans le tableau 5.7 et la liste des états corrélés à la limite $S+P$ du tableau 5.4, le fait que l'on ne peut pas photoassocier les états attractifs $2_u P_{3/2}$ et $0_u^- P_{1/2}$.

b. Moment dipolaire de transition entre un état du cas (a) et un état du cas (c) de Hund

Il ne nous reste plus qu'à calculer le moment dipolaire associé à la transition entre l'état initial $|^{2S+1}\Sigma_{\omega=(-1)^S}^+; R\rangle$ et l'état final $|\alpha_f, |\Omega|_{g,u}^{+,-}; R\rangle$ en utilisant les relations 5.24 à 5.30. Comme nous avons besoin des fonctions d'onde, on prend garde à écrire convenablement l'état. Nous avons vu que la symétrie σ^c (cf. section 2.3.4) était adaptée aux états du cas (c) de Hund. On utilise cette symétrie pour les états tels que $\Omega = 0$, c'est-à-dire pour les quatre états $|^3\Pi_{0,g}^{\sigma^c=\pm 1}(nS+nP); R\rangle$ et $|^3\Pi_{0,u}^{\sigma^c=\pm 1}(nS+nP); R\rangle$. Par exemple, on écrit :

$$\begin{aligned} |^3\Pi_{0,g}^{\sigma^c=-1}(nS+nP); R\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|^3(m_L=1)_{0,g}(nS+nP); R\rangle + \sigma^c(-1)^S |^3(m_L=-1)_{0,g}(nS+nP); R\rangle] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|^3(m_L=1)_{0,g}(nS+nP); R\rangle + |^3(m_L=-1)_{0,g}(nS+nP); R\rangle] \end{aligned}$$

On en déduit alors les valeurs des moments dipolaires moléculaires, relatifs aux états des potentiels attractifs. Elles sont regroupées dans le tableau 5.11.

	$q = \Omega = 0$	$q = \Omega = \pm 1$
$\langle 0_g^- P_{3/2} \mu_q^{(1)} ^3\Sigma_{\Omega,u}^+ \rangle$	$2/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$
$\langle 0_g^- P_{1/2} \mu_q^{(1)} ^3\Sigma_{\Omega,u}^+ \rangle$	$-\sqrt{2/3}$	$-\sqrt{2/3}$
$\langle 0_u^+ P_{3/2} \mu_q^{(1)} ^1\Sigma_g^+ \rangle$	$-2/\sqrt{3}$	0
$\langle 0_u^+ P_{3/2} \mu_q^{(1)} ^1\Sigma_g^+ \rangle$	$\sqrt{2/3}$	0
$\langle 1_g P_{3/2} \mu_q^{(1)} ^3\Sigma_{\Omega,u}^+ \rangle$	1,0819	-0,13561
$\langle 1_g P_{1/2} \mu_q^{(1)} ^3\Sigma_{\Omega,u}^+ \rangle$	$\sqrt{2/3}$	$-1/\sqrt{3}$
$\langle 1_u P_{3/2} \mu_q^{(1)} ^1\Sigma_g^+ \rangle$	0	-0,51999 $d_{6p,6s}$

TAB. 5.11: Table des moments dipolaires électroniques. On se restreint aux moments, différents de zéro, relatifs aux potentiels attractifs corrélés sous la limite $6S + 6P$. Les valeurs ont été divisées par $d_{6p,6s}$.

c. La durée de vie

A partir des moments dipolaires électroniques, on peut calculer, avec les mêmes approximations, les durées de vie des états moléculaires. Soit un niveau ro-vibrationnel moléculaire excité v'' ,

$m_{J''}$ où les différentes valeurs $m_{J''}$ sont supposées équiprobables et un niveau lié ou du continuum v' , $m_{J'}$. On applique tout d'abord la relation 2.1 page 16 afin de déterminer le coefficient $A_{v''m_{J''},v'm_{J'}}$. Comme les états moléculaires que nous formons sont proches de la limite de dissociation, on assimile $\nu_{v''m_{J''},v'm_{J'}}$ à $\nu_{6s,6p}$:

$$A_{v''m_{J''},v'm_{J'}} = \frac{64\pi^4\nu_{6s,6p}^3}{3hc^3} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} (C_{1,q,J'',m_{J''}}^{J'm_{J'}})^2 \left| \mu_q^{v',v''} \right|^2 \quad (5.59)$$

Le moment $\mu_q^{v',v''}$ est donné par les relations 2.38 et 5.57, en faisant l'hypothèse que l'émission du photon a lieu à une distance internucléaire donnée (principe de Franck-Condon). On fait aussi l'hypothèse que le moment dipolaire électronique ne dépend pas de l'énergie finale E' , ceci étant justifié par le fait que la plage d'énergie E' où le facteur de Franck-Condon est grand, est très étroite et que le moment dipolaire ne varie pas avec R (asymptotiquement). En utilisant la relation 2.2 et en considérant la relation d'unitarité du Clebsch-Gordan ainsi que le fait que la somme sur v' des coefficients de Franck-Condon vaut 1, on obtient d'après 5.59 :

$$\Gamma_{mol} \simeq \frac{64\pi^4\nu_{6s,6p}^3}{3hc^3} \frac{1}{4\pi\epsilon_0 m_{J'}} \sum_q \left| \mu_q^{elect}(R) \right|^2 \simeq \Gamma_{at} \sum_q \left| \frac{\mu_q^{elect}(R)}{d_{6p,6s}} \right|^2$$

On utilise alors les moments dipolaires électroniques figurant dans le tableau 5.11, afin d'établir le tableau 5.12 contenant les durées de vie asymptotiques des états moléculaires attractifs "photoassociables". Ce calcul, comme celui des moments dipolaires est valable⁹ jusqu'à environ 40

"Etat" attractif	$1_g P_{3/2}$	$1_u P_{3/2}$	$0_g^- P_{3/2}$	$0_u^+ P_{3/2}$	$1_g P_{1/2}$	$0_g^- P_{1/2}$	$0_u^+ P_{1/2}$
Durée de vie	$\frac{21}{28-\sqrt{7}} \tau_{6P}$	$\frac{21}{14-\sqrt{7}} \tau_{6P}$	$\frac{1}{2} \tau_{6P}$	$\frac{3}{4} \tau_{6P}$	$\frac{3}{4} \tau_{6P}$	$\frac{1}{2} \tau_{6P}$	$\frac{3}{2} \tau_{6P}$

TAB. 5.12: *Durée de vie des états moléculaires attractifs. La durée de vie atomique de l'état 6P est d'environ 30 ns.*

a₀.

5.3.8 Calcul du facteur angulaire intervenant dans la réaction de photoassociation

Il intervient dans l'évaluation du taux de photoassociation un facteur angulaire (cf. équation 3.20 page 72), qui dépend lui même du moment dipolaire. Ce nombre est très important car il quantifie la manière dont les états moléculaires vont pouvoir être excités radiativement à partir d'une paire d'atomes en collision. Ce nombre peut changer notablement l'efficacité de la photoassociation, empêchant même dans certains cas, par raison de symétrie, que la réaction ne se produise (cf. état $0_u^- P_{1/2}$).

En outre, comme le moment $\vec{l}$ de rotation des noyaux, intervient explicitement dans ce facteur, les structures rotationnelles des états excités, lorsqu'elles sont résolues, sont une signature

⁹A plus courte distance internucléaire, on consultera à nouveau la référence [180].

des ondes partielles participant à la collision. Afin de fixer les idées, nous établissons simplement de telles règles concernant les niveaux rotationnels des états électroniques 0_g^- .

Ensuite, nous calculons explicitement ce facteur, en incluant la structure hyperfine de l'état initial, pour les états 0_g^- et 0_u^+ pour lesquels nous calculerons le taux de photoassociation au chapitre 7. Enfin, nous allons voir le cas très intéressant où les atomes participant à la collision sont polarisés. Nous établissons notamment des règles simples permettant de contrôler expérimentalement l'efficacité de la polarisation des atomes.

a. Un exemple important : les états 0_g^-

Nous allons voir, d'une manière très simple, le lien très intéressant qu'il existe alors entre les niveaux de rotation des états 0_g^- et les ondes partielles qui participent à la collision. Nous considérons dans notre approche que les effets hyperfins sont négligeables et que $\vec{J}_f$ est un bon nombre quantique.

Par définition, nous savons que $\vec{J}_f = \vec{L}_f + \vec{S}_f + \vec{I}_f = \vec{J}_f + \vec{I}_f$. De plus, le moment de rotation des noyaux (des atomes en collision) est inchangé durant la transition radiative, qui n'agit que sur les électrons, $\vec{I}_f = \vec{I}$.

Les états 0_g^- , corrélés aux limites asymptotiques $6S+6P_{1/2}$ et $6S+6P_{3/2}$ s'expriment en fonction du cas (a) par par des combinaisons linéaires des états $|^3\Pi_{0,g}\rangle$ et $|^3\Sigma_{0,g}\rangle$ (voir équations 5.26 et 5.29). Pour ces états, combinaisons linéaires de triplet, la valeur du spin est toujours $S = 1$. En outre, ces états étant corrélés à la limite de $6S + 6P$, leur moment orbital est aussi fixé : $\vec{L} = \vec{L}_A + \vec{L}_B = 1$. On a donc toujours pour ces états : $\vec{J}_f = 1 + 1 + \vec{I}$. Au final, le moment angulaire de l'état moléculaire sera relié au moment de rotation des atomes l par :

$$J_f(0_g^-) = l, l \pm 2 \quad (5.60)$$

Le tableau 5.13 résume la règle établie pour les différents niveaux rotationnels sachant que l'on n'a jamais observé expérimentalement de niveau au delà de $J = 8$.

Niveau J	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Onde partielle l	s, d	p, f	s, d, g	p, f, h	d, g, i	f, h	g, i	h	i

TAB. 5.13: *Correspondance entre le moment de rotation des noyaux l et le moment angulaire total J en ce qui concerne les états de symétrie 0_g^- . D'après l'analyse des données expérimentales, le moment J est limité à 8.*

b. Calcul du facteur angulaire relatif aux états 0_u^+ et 0_g^-

Ainsi que nous l'avons établi, il n'existe que quatre états attractifs à longue distance de symétrie $\Omega = 0$ et de moment dipolaire différent de zéro : ce sont les états 0_u^+ et 0_g^- corrélés aux deux limites asymptotiques $6S + 6P$.

Nous calculons le facteur angulaire des ces états en nous plaçant à des distances internucléaires telles que l'on puisse, à nouveau, considérer le nombre quantique J_f de l'état excité. Cependant, s'agissant de l'état initial, on utilise la base "atomique hyperfine" afin de prendre en compte le mélange des états. Ce calcul a été effectué par Anne Crubellier, en considérant les trois types de collisions possibles avec des atomes non polarisés, $(f_A = 4, f_B = 4)$, $(f_A = 4, f_B = 3)$ et $(f_A = 3, f_B = 3)$. La distribution en M_f est supposée aléatoire, on considère donc un mélange statistique des nombres quantiques F_T, m_{F_T} .

De plus, on ne s'intéresse pas au détail de la structure rotationnelle, le facteur est établi après sommation sur les nombres J_f et m_{J_f} . Le résultat final, indiqué dans le tableau 5.14, ne dépend que de la parité de l . Afin de comparer la contribution des différentes ondes partielles, il ne faut pas oublier de prendre en compte le facteur $(2l + 1)$, lié à la dégénérescence en M_l . Signalons que dans ce tableau, les poids des transitions sont normalisés par rapport à $|\langle 6p | D^{(1)} | 6s \rangle|^2 = |\sqrt{3} \langle 6p M_l = 0 | q_e z | 6s M_l = 0 \rangle|^2$.

	l pair			l impair		
$f_A + f_B$	3 + 3	3 + 4	4 + 4	3 + 3	3 + 4	4 + 4
$0_g^- P_{3/2}$	11/336	1/112	125/3888	23/1008	29/3024	91/3888
$0_g^- P_{1/2}$	11/336	1/112	125/3888	23/1008	29/3024	91/3888
$0_u^+ P_{3/2}$	29/1512	1/72	35/1944	1/56	5/216	37/1944
$0_u^+ P_{1/2}$	29/3024	1/144	35/3888	1/112	5/432	37/3888

TAB. 5.14: Facteur angulaire entre les deux atomes en collision et les états moléculaires de symétrie $0_{g/u}^{+/-}$. L'état initial des atomes est soit $f = 3$, soit $f = 4$. La polarisation du laser est linéaire. La sommation sur J_f, m_{J_f} a été effectuée.

Ensuite, on peut s'intéresser pour un état électronique donné et à une valeur de l fixée, à la répartition de l'intensité I relative des différentes raies rotationnelles J_f . Pour cela, il est utile d'introduire le moment $\vec{j}_f$ défini par : $\vec{j}_f = \vec{L}_f + \vec{S}_f$. On établit, par règle de sommation, que :

$$\frac{I(j_f, l, J_f)}{I(j_f, l, J_f)} = \frac{|\langle j_f, 0, l, 0 | J_f, 0 \rangle|^2}{|\langle j_f, 0, l, 0 | J_f, 0 \rangle|^2} \quad (5.61)$$

Remarque : l'état $0_g^- P_{3/2}$ a une valeur de $j_f = 1, 2$ car il est corrélé à la limite $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$ (cf. section 5.3.4 où l'on utilise simplement que $\vec{j}_f = \vec{J}_A + \vec{J}_B$). De plus, la valeur du spin, pour cet état, est toujours $S = 1$, cela implique une autre condition pour j_f , qui ne peut être égal qu'à 0 ou 2. On en déduit, pour les collisions en ondes s ($l = 0$), que la raie $J = 0$ de l'état $0_g^- P_{3/2}$ a une intensité nulle. Ce résultat s'établit aussi par la relation 5.61.

c. Atomes polarisés

Il est intéressant, s'agissant du facteur angulaire, de considérer le cas où les atomes sont polarisés. De nombreux nombres quantiques sont alors fixés, ce qui simplifie notablement le calcul.

Lorsque les atomes sont identiques, nous avons vu que leur caractère bosonique imposait que $(-1)^{l+F_T} = +1$. De surcroît, si nous polarisons ces paires identiques, nous imposons la valeur de $M_{F_T} = M_{f_A} + M_{f_B}$.

Dans les expériences que nous présenterons, nous avons polarisé les atomes dans les états $f = 4, M_f = +4$ ou $f = 3, M_f = +3$. Les collisions ne se feront alors respectivement qu'avec des paires d'atomes ayant comme valeur de M_{F_T} égale à F_T , ici 8 ou 6. Dans ces deux cas de figure, seules les ondes partielles paires participeront à la collision.

Plus particulièrement, lorsque nous polarisons les atomes dans l'état $f = 4, M_f = +4$, le potentiel d'interaction est pur triplet $|^3\Sigma_{\Omega=\pm 1, u}^+; R\rangle$ (cf. FIG. 2.10). Même dans des régions où les interactions hyperfines sont importantes, cet état a toujours un caractère u (cf. section 5.3.5 page 150). A courte distance ($10 a_0$), cependant, des collisions inélastiques sont susceptibles de changer cette situation, nous les évoquerons dans la section 6.9.4 page 235.

d. Atomes polarisés $|4, +4\rangle$ et excitation radiative dans un état tel que $\Omega = 0$

Nous abordons désormais un dernier cas particulier que nous rencontrerons lors des expériences. Nous considérons une paire d'atomes doublement polarisés dans l'état $F = 4, M_F = +4$ et nous supposons, à basse température, qu'ils interagissent exclusivement en onde s ($l = 0$).

Les équations 3.19 et 3.20 du chapitre 3 se simplifient et nous pouvons négliger la structure hyperfine tant que l'état électronique excité est pur vis-à-vis de ces interactions.

Les atomes étant polarisés dans l'état $|4, +4\rangle$, il en découle que $S = 1, M_S = +1$ et comme $\vec{L} = \vec{l} = 0$, alors $J = 1$ et $M_J = +1$.

Si nous considérons désormais un état final tel que $\Omega = m_{J_f} = 0$, l'équation 3.20 page 72 devient simplement :

$$A_{l,J}^{J_f, M_{J_f}}(p) = \sum_{m_S=0, \pm 1} \epsilon_{-p} \sqrt{2J_f + 1} \times \sqrt{3} (-1)^{-m_S} \begin{pmatrix} 1 & J_f & 1 \\ -p & M_{J_f} & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & J_f & 1 \\ m_S & 0 & -m_S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ m_S & 0 & -m_S \end{pmatrix} \quad (5.62)$$

Nous utiliserons explicitement cette équation pour interpréter les poids relatifs des raies rotationnelles obtenues avec des atomes polarisés. Signalons que, dans cette situation, si le laser de photoassociation est polarisé $\sigma^+(p = +1)$, à cause du premier coefficient $3j$, M_{J_f} doit être égal à 2. J_f sera alors obligatoirement égal à 2, il n'y aura pas de raies $J_f = 0$.

Pour $l \neq 0$, on peut à nouveau comparer l'intensité des différentes raies rotationnelles J_f . On aboutit à la même équation que la relation 5.61 en ne considérant que des valeurs de l paires.

5.4 La méthode R.K.R. et le modèle de LeRoy-Bernstein

Lorsque nous disposons, d'après les spectres expérimentaux, de la position en énergie de certains niveaux (ro-)vibrationnels des potentiels excités, il existe deux modèles permettant d'utiliser au mieux ces données spectroscopiques que nous présentons succinctement dans cette section.

La méthode R.K.R. permet de trouver la courbe de potentiel électronique à partir de la position des niveaux rotationnels et vibrationnels. Le modèle de LeRoy-Bernstein permet, quant à lui, de trouver la forme asymptotique des potentiels à partir de la position des derniers niveaux vibrationnels. Dans ce traitement, on compense un manque d'informations expérimentales (nous ne disposons pas des constantes rotationnelles) par une information théorique sur la forme analytique du potentiel (asymptotiquement, on ne prend en compte que le premier terme du développement multipolaire). Ces deux théories sont issues d'une approche semi-classique (B.K.W.) qui permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger.

5.4.1 Formule semi-classique B.K.W.

a. Méthode générale

On peut trouver un exposé de cette méthode d'approximation dans le livre de Messiah [131] ou dans celui de Landau et Lifchitz [110]. Cette théorie a été mise au point par Wentzel, Kramers et Brillouin en 1926. L'idée est de développer en puissance de $\hbar$ la fonction d'onde $\Psi(R)$ solution de l'équation de Schrödinger stationnaire relative à une particule de masse μ se déplaçant dans un potentiel $V(R)$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V(R) \right] \Psi(R) = E\Psi(R) \quad (5.63)$$

La fonction $\Psi(R)$ s'écrit aux différents ordres :

$$\Psi(R) = \exp \frac{i}{\hbar} \left[\sigma_0(R) + \frac{\hbar}{i} \sigma_1(R) + \left(\frac{\hbar}{i} \right)^2 \sigma_2(R) + \dots \right] \quad (5.64)$$

On note $p(R) = \sqrt{2\mu(E - V(R))}$ l'impulsion locale de la particule et $F(R) = -\frac{dV}{dR}$ la force à laquelle celle-ci est soumise. L'approximation B.K.W. consiste à négliger les termes d'ordre supérieur ou égal à $\hbar^2$. A l'ordre zéro du développement, où l'on ne conserve aucun terme en $\hbar$, on retrouve l'approximation classique de $\Psi(R)$ (§6 et §17 de [110]). A l'ordre un, on trouve la fonction d'onde de l'approximation B.K.W. (Chapitre VII de [110]), on parle alors d'approximation semi-classique. La fonction, notée $\Psi^{B.K.W.}(R)$, s'écrit :

$$\Psi^{B.K.W.}(R) = \frac{A_1}{\sqrt{|p(R)|}} \exp \frac{i}{\hbar} \int p(R) dR + \frac{A_2}{\sqrt{|p(R)|}} \exp -\frac{i}{\hbar} \int p(R) dR \quad (5.65)$$

Dans les régions classiquement permises ($E > V(R)$) où p est réel, la probabilité de présence de la particule est proportionnelle à $1/p(R)$. La durée de son séjour dans un segment dR est en raison inverse de sa vitesse.

Dans les domaines classiquement inaccessibles, où $E < V(R)$, p est imaginaire pure. La probabilité de présence est alors exponentiellement décroissante.

Il est à noter que cette approximation de la fonction d'onde ne sera valable que si l'impulsion de la particule n'est pas trop faible. Cette condition s'écrit :

$$\frac{m\hbar|F|}{p^3} \ll 1 \text{ ou } \left| \frac{d\Lambda_{dB}(R)}{dR} \right| \ll 1 \quad (5.66)$$

avec $\Lambda_{dB}(R) = \hbar/p(R)$.

b. Condition de raccordement aux points tournants classiques

Les points tournants classiques sont ceux correspondant aux valeurs d'énergie E égale à $V(R)$. Pour ces points, l'impulsion locale $p(R)$ est nulle et la fonction 5.65 n'est alors pas solution du problème, la condition de validité 5.66 n'étant plus respectée.

Au voisinage d'un de ces points tournants à une distance notée R_C , on note la force $F_C = F(R = R_C)$ et la solution est alors :

$$\Psi(R) = A_3 \text{Airy} \left[(R - R_C) \left(\frac{2\mu F_C}{\hbar^2} \right)^{1/3} \right] \quad (5.67)$$

Il faut prendre garde au raccordement des fonctions 5.67 et 5.65, ce qui permet de déterminer les différentes constantes.

Remarque : La fonction d'Airy s'amortit exponentiellement pour des x grands positifs et elle a un caractère oscillant pour les x grands négatifs. On rappelle que :

$$\text{Airy}(x) \underset{x \rightarrow +\infty}{=} \frac{1}{\sqrt{4\pi}x^{1/4}} \exp \left(-\frac{2}{3}x^{3/2} \right) \quad (5.68)$$

$$\text{Airy}(x) \underset{x \rightarrow -\infty}{=} \frac{1}{\sqrt{4\pi}|x|^{1/4}} \sin \left(\frac{2}{3}|x|^{3/2} + \frac{\pi}{4} \right) \quad (5.69)$$

c. Niveaux d'énergies d'un puits de potentiel

On considère un puits de potentiel $V(R)$ et un niveau lié d'énergie E , les deux points R_{int} et R_{ext} correspondent aux limites du mouvement classique. Dans chaque région, on connaît les solutions d'après l'équation 5.65. Il faut ensuite raccorder ces solutions entre les zones classiquement permises et interdites (cf. Chapitre VI de [131]). On retrouve alors la condition de quantification de Bohr et Sommerfeld du mouvement dans un puits de potentiel :

$$\frac{1}{\pi\hbar} \int_{R_{int}}^{R_{ext}} p(R) dR = n + \frac{1}{2} \quad (5.70)$$

et la fonction d'onde semi-classique devient :

$$\Psi_{puits}^{B.K.W.}(R) = \sqrt{\frac{2\omega\mu}{\pi p(R)}} \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_{R_{int}}^R p(r) dr - \frac{\pi}{4} \right) \quad (5.71)$$

Le nombre de noeuds de la fonction $\Psi(R)$ est donné par l'entier n . La période du mouvement classique T est :

$$T = \sqrt{2\mu} \int_{R_{int}}^{R_{ext}} \frac{1}{\sqrt{E - V(R)}} dR \quad (5.72)$$

D'après la condition de validité de l'approximation B.K.W., qui impose que Λ_{dB} soit le plus petit possible ou de manière équivalente que l'impulsion locale p soit la plus grande possible, il apparaît que la solution 5.71 sera d'autant plus exacte que le nombre n est grand. Enfin, n étant le nombre de zéros de la fonction d'onde, la fonction 5.71 représente donc le $(n+1)^{ième}$ niveau lié du puits de potentiel $V(R)$.

Nous avons vu précédemment qu'il fallait utiliser la fonction 5.67 près des points tournants. Nous allons supposer qu'il existe une zone de coexistence entre les fonctions 5.71 et 5.67 et en déduire ainsi le coefficient A_3 de cette dernière. Plaçons nous au point $R_C = R_{ext}$, le potentiel étant attractif à cet endroit, $F_C < 0$, on utilise alors l'équation 5.69 pour l'expression analytique de la fonction d'Airy. En égalant les deux fonctions d'onde et en utilisant la condition de quantification 5.70, il résulte que :

$$\Psi(R) = (-1)^n \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar}} \left(\frac{\hbar^2}{2\mu(-F_C)} \right)^{1/6} \sqrt{\omega} \text{Airy} \left[(R - R_C) \left(\frac{2\mu(-F_C)}{\hbar^2} \right)^{1/3} \right] \quad (5.73)$$

L'expression de cette fonction permet de démontrer simplement l'expression 3.28 page 75.

5.4.2 La méthode R.K.R.

Cette méthode est très utilisée en physique moléculaire dès lors que l'on dispose de la position expérimentale d'un assez grand nombre de niveaux d'énergies ro-vibrationnels $E_{v,J}$ d'un puits de potentiel. Cette méthode fournit, à partir des paramètres rotationnels et vibrationnels, l'énergie et les points tournants classiques internes et externes de la courbe d'énergie potentielle. Elle découle directement de l'approximation semi-classique B.K.W. et a été mise au point par R. Rydberg, O. Klein et A.L.G. Rees. Nous en donnons ici brièvement les principaux résultats. Il est important de noter que ce potentiel calculé, que l'on notera $V_{R.K.R.}(R)$, n'a pas de réel sens physique. Il permet de reproduire, a posteriori, la position des niveaux d'énergie et de calculer les fonctions d'onde. Malgré tout, il est d'autant plus proche du potentiel réel $V(R)$, obtenu dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, que les couplages non adiabatiques sont faibles. En d'autres termes, ce potentiel est le potentiel réel, si le mouvement des noyaux s'effectue dans un potentiel isolé des autres.

On part donc de l'hypothèse que les positions en énergie $E_{v,J}$ des niveaux de vibration et de rotation d'un potentiel sont connues. On utilise alors une fonction E^{exp} extrapolant ces niveaux énergétiques, il s'agit par exemple d'un polynôme de Dunham. Il s'écrit, comme nous l'avons vu au chapitre 2 (cf. équation 2.20) :

$$E^{exp}(v, J) = E_{min} + Y_{00} + G_v + B_v J(J+1) - D_v (J(J+1))^2 + \dots \quad (5.74)$$

Pour évaluer les points tournants classiques $R_{int}(E, J)$ et $R_{ext}(E, J)$ du mouvement vibrationnel pour une énergie donnée E dans le potentiel $V_{R.K.R.}(R)$, on utilise "l'aire" du potentiel $A(E, J)$ définie par :

$$A(E, J) = \int_{R_{int}}^{R_{ext}} [E - V_{R.K.R.}(R)] dR$$

où l'on sépare la partie rotationnelle du potentiel $V_{R.K.R.}(R)$ en posant :

$$V_{R.K.R.}(R) = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + V_{R.K.R.}^{J=0}(R)$$

On montre alors, en calculant les dérivées partielles de celle-ci par rapport à J et à E , que les points tournants internes et externes sont reliés à "l'aire" du potentiel. Il reste donc à évaluer cette aire. En utilisant la relation 5.70 obtenue dans le cadre de l'approximation semi-classique, on montre que :

$$A(E, J) = \frac{4\pi}{\sqrt{2\mu}} \int_{v_{min}}^{v=v^{BKW}} \sqrt{[E - V_{R.K.R.}(R)]} dR$$

où v^{BKW} remplace n dans la relation 5.70. On obtient alors les formules R.K.R. proprement dites :

$$\frac{1}{R_{int}(E, J)} - \frac{1}{R_{ext}(E, J)} = \frac{2\sqrt{2\mu}}{\hbar} \int_{v_{min}}^{v=v^{BKW}} \frac{B_v - 2D_v J(J+1) + \dots}{\sqrt{E - E^{exp}(v, J)}} dv \quad (5.75)$$

$$R_{ext}(E, J) - R_{int}(E, J) = \frac{2\hbar}{\sqrt{2\mu}} \int_{v_{min}}^{v=v^{BKW}} \frac{1}{\sqrt{E - E^{exp}(v, J)}} dv \quad (5.76)$$

où $E^{exp}(v, J)$ est le développement 5.74.

Remarque : il existe de nombreuses méthodes proposées pour améliorer la détermination des courbes de potentiel. La plus courante est celle dite I.P.A. (de l'anglais "Inverted Perturbation Analysis") mise au point par Kosman et Hinze [108]. Il s'agit d'une méthode purement quantique où la théorie des perturbations à l'ordre un est utilisée comme correction des courbes de potentiel obtenues d'une manière approchée, avec la méthode R.K.R. par exemple. Pour les états proches de la limite de dissociation, des méthodes plus adaptées existent comme l'algorithme NDE (de l'anglais "Near Dissociation Expansion").

5.4.3 Théorie de LeRoy-Bernstein

Cette théorie est issue des travaux de LeRoy et Bernstein publiés en 1970 [117]. Elle permet de relier d'une manière analytique simple l'écart énergétique entre les niveaux vibrationnels proches de la limite de dissociation et le coefficient asymptotique C_n du premier terme du développement multipolaire du potentiel moléculaire (cf. équation 2.11 page 29). Cette approche est asymptotique car seule la contribution à l'énergie des interactions dipôle-dipôle suffit, dans notre cas, à décrire

le potentiel. Cette théorie permet aussi de trouver la limite de dissociation de ce même potentiel et un nombre v_D , qui peut ne pas être entier, dont la partie entière est le nombre de niveaux liés, plus un, du potentiel. On suppose que l'on dispose de la position expérimentale en énergie E_v^{exp} , par rapport à une des limites asymptotiques, d'un certain nombre de niveaux vibrationnels v .

Nous rappelons, de manière succincte, les principaux résultats de cette théorie. Nous mentionnons aussi des améliorations effectuées par Daniel Comparat, nous citons ces résultats et renvoyons à son manuscrit de thèse [43] pour les démonstrations.

a. Formule de LeRoy-Bernstein

On s'intéresse à des distances internucléaires grandes, les niveaux vibrationnels sont alors proches de la limite de dissociation. Nous fixons une limite de cette distance, R_{coup}^{attr} (attractif externe, coupure), au delà de laquelle le potentiel est approximé par :

$$V(R) = D + \frac{C_n}{R^n} \quad (5.77)$$

On utilise alors la condition de quantification de Born-Oppenheimer (cf. équation 5.70) pour le $v^{ième}$ niveau du potentiel $V(R)$. Après dérivation, on obtient :

$$\frac{dv^{B.K.W.}}{dE} = \frac{\sqrt{2\mu}}{2\pi\hbar} \int_{R_{int}}^{R_{ext}} \frac{dR}{\sqrt{E - V(R)}} = \underbrace{\frac{\sqrt{2\mu}}{2\pi\hbar} \int_{R_{int}}^{R_{coup}^{attr}} \frac{dR}{\sqrt{E - V(R)}}}_{\left(\frac{dv^{B.K.W.}}{dE}\right)^{\text{non asympto.}}} + \frac{\sqrt{2\mu}}{2\pi\hbar} \int_{R_{coup}^{attr}}^{R_{ext}} \frac{dR}{\sqrt{E - V(R)}} \quad (5.78)$$

L'hypothèse retenue ici est de négliger la partie non asymptotique, c'est-à-dire le premier terme de la somme du membre de droite de l'équation 5.78 ($\left(\frac{dv^{B.K.W.}}{dE}\right)^{\text{non asympto.}}$). Ceci se justifie car les molécules, dans un état vibrationnel élevé d'un potentiel anharmonique, auront une elongation la plupart du temps environ égale à la distance où se situe le point tournant extérieur. En effet, on voit d'après l'équation 5.78 que $\frac{dv^{B.K.W.}}{dE} \propto \int_{R_{int}}^{R_{ext}} \frac{dR}{\text{"vitesse"}}$, ainsi $\frac{dv^{B.K.W.}}{dE}$ est proportionnel à la période du mouvement classique. Il est alors légitime de négliger $\left(\frac{dv^{B.K.W.}}{dE}\right)^{\text{non asympto.}}$ car la "vitesse" de la particule dans la région interne est très grande. Le point tournant intérieur est assimilé à une barrière de potentiel infinie. De plus, on ne garde que le premier terme du développement multipolaire de l'équation 5.77, le potentiel s'écrit $V(R) = D + C_n/R^n$.

En effectuant le changement de variable $x = R/R_{ext}(E)$ et en considérant que, près de la limite de dissociation, $R_{ext}(E) \geq R_{coup}^{attr}$, l'équation 5.78 devient :

$$\frac{dE}{dv^{B.K.W.}} \simeq \hbar \sqrt{\frac{2\pi}{\mu}} \frac{\Gamma(1 + \frac{1}{n})}{\Gamma(\frac{1}{2} + \frac{1}{n})} \frac{n}{(C_n)^{1/n}} [D - E]^{(n+2)/2n} \quad (5.79)$$

où Γ est la fonction gamma d'Euler. On intègre ensuite l'équation 5.79 de $E = E_v^{exp}$, qui correspond à la valeur de l'énergie de chaque niveau expérimental obtenu à $E = D$, la limite de dissociation.

Finalement :

$$E_v^{exp} = D - \left[(v_D - v) \sqrt{\frac{\pi}{2\mu}} \frac{\Gamma(1 + \frac{1}{n})}{\Gamma(\frac{1}{2} + \frac{1}{n})} \frac{\hbar(n-2)}{(-C_n)^{1/n}} \right]^{\frac{2n}{n-2}} \quad (5.80)$$

Remarques :

- nous avons utilisé la position des niveaux vibrationnels pour déterminer les paramètres asymptotiques du potentiel. LeRoy montra en 1972 [119] que l'on pouvait, à partir des mêmes hypothèses de calcul, déduire ces coefficients des constantes rotationnelles B_v ;
- le jeu de nombres vibrationnels dont nous disposons expérimentalement ne commence généralement pas à $v = 0$ mais à $v = v_{min}$, et il se termine avant la limite à $v' = v_{Max}$. Ainsi, le nombre v_D n'est pas relié au vrai nombre de niveaux dans le puits comme nous l'avons dit précédemment. Il indique seulement le nombre de niveaux (fini dès que le potentiel est inversement proportionnel à la distance internucléaire, avec une puissance supérieure ou égale à deux) entre v_{min} et le dernier niveau ;
- la théorie de LeRoy-Bernstein utilise l'approximation B.K.W. pour des états vibrationnels très excités, c'est-à-dire proches de la limite de dissociation. Nous avons vu dans la section 5.4.1.c que cette approximation est alors très satisfaisante.

Ajoutons que, d'après la définition de la période T du mouvement classique (cf. relation 5.72), et d'après les formules 5.78 et 5.79, celle-ci s'écrit analytiquement dans un potentiel variant asymptotiquement en $D + C_n/R^n$:

$$T \simeq \sqrt{2\pi\mu} \frac{\Gamma(\frac{1}{2} + \frac{1}{n})}{\Gamma(1 + \frac{1}{n})} \frac{(C_n)^{1/n}}{n} [D - E_v^{exp}]^{-(n+2)/2n} \quad (5.81)$$

b. Amélioration de la formule

Daniel Comparat, dans sa thèse, a proposé deux améliorations à la formule 5.80. Nous donnons ici les résultats obtenus. Pour plus de précision, on se reporte au complément M de sa thèse [43].

Dans un premier temps, il s'est attaché à regarder de manière plus précise l'erreur commise en négligeant la partie non asymptotique de l'équation 5.78. Afin de prendre en compte cette partie, il a supposé que l'on pouvait linéariser la branche répulsive interne du potentiel jusqu'à une valeur de la distance internucléaire égale à R_{coup}^{rep} (répulsif interne, coupure). On obtient alors une première amélioration au prix d'un seul paramètre γ en plus :

$$v_D - v \simeq \sqrt{\frac{2\mu}{\pi}} \frac{\Gamma(\frac{1}{2} + \frac{1}{n})}{\Gamma(1 + \frac{1}{n})} \frac{(-C_n)^{1/n}}{\hbar(n-2)} (D - E_v^{exp})^{\frac{n-2}{2n}} + \gamma (D - E_v^{exp}) \quad (5.82)$$

On évalue le facteur correctif γ à partir des potentiels théoriques¹⁰.

¹⁰On suppose que la branche interne répulsive du potentiel peut être approximée par une droite jusqu'à une distance de coupure $R = R_{coup}^{rep}$. Soit D la limite asymptotique, E_{min} le minimum du potentiel et R_{coup}^{attr} la distance jusqu'à laquelle la forme attractive asymptotique est approximée par le premier terme du développement multipolaire, il est alors montré que : $\gamma = \frac{R_{coup}^{attr} - R_{coup}^{rep}}{2\sqrt{D - E_{min}}}$.

Ensuite, il a redémontré une formule issue de l'article [120] qui a pour but d'introduire les termes suivants du développement asymptotique pour des distances $R \geq R_{coup}^{attr}$. On réécrit le potentiel $V(R)$ pour fixer les notations :

$$V(R) = D + \frac{C_n}{R^n} + \frac{C_{m_1}}{R^{m_1}} + \frac{C_{m_2}}{R^{m_2}} + \dots$$

Après la reprise de l'intégration de 5.78 et en ne gardant que les termes en n et m_1 , on trouve

$$v_D - v \simeq \frac{\sqrt{2\mu}}{2\pi\hbar} \left\{ -\frac{2n}{n-2} (-C_n)^{1/n} (D - E_v^{exp})^{\frac{n-2}{2n}} T_0(0) + \gamma (D - E_v^{exp}) \right. \\ \left. - \frac{2n}{2m_1 - n - 2} \left[\frac{2+n}{2n} T_0(0) - \frac{1}{2} T_2(0) \right] \frac{C_{m_1}}{C_n} (-C_n)^{\frac{n-m_1+1}{n}} (D - E_v^{exp})^{\frac{2m_1-n-2}{2n}} \right\} \quad (5.83)$$

Nous utilisons cette dernière équation 5.83 pour l'exploitation de nos données expérimentales. Les coefficients $T_0(0)$ et $T_2(0)$ ont été évalués numériquement par Daniel Comparat, le résultat de ses calculs est donné dans le tableau 5.15 pour les potentiels que nous utilisons.

	$(n, m_1) = (3, 6)$	$(n, m_1) = (6, 8)$
$T_0(0)$	0,746834	0,431185
$T_2(0)$	2,49778	0,701825

TAB. 5.15: Table des coefficients $T_0(0)$ et $T_2(0)$ évalués dans la référence [43].

5.5 Résultats expérimentaux

Cette section est consacrée à l'interprétation d'une partie des données de spectroscopie photoassociative. Nous interprétons, de manière détaillée avec tous les outils précédemment décrits, les spectres des figures 5.1, 5.2 et 5.3.

5.5.1 Généralités

a. Attribution des progressions vibrationnelles

L'identification des séries est effectuée par l'analyse de LeRoy-Bernstein, l'application numérique de l'équation 5.80 donne :

$$E_v^{exp} [\text{cm}^{-1}] = D - 1,17301 \times 10^{-10} \frac{(v_D - v)^6}{(-C_3^{eff} [\text{u.a.}])^2} \quad (5.84)$$

La largeur des raies observées, en raison des interactions hyperfines des états excités (cf. TAB. 5.9), contribue aussi à l'identification des séries observées expérimentalement.

Signalons aussi, que pour ces potentiels dont nous explorons les régions asymptotiques, la densité de niveaux vibrationnels par cm^{-1} est très importante. Notamment, à des décalages proches

des limites asymptotiques, le mélange entre les niveaux des différents potentiels empêche une attribution précise des raies. Ajoutez à cela que la pression de radiation exercée par le laser de photoassociation perturbe le signal dans ces régions spectrales.

On déduit de l'analyse de LeRoy-Berstein et des largeurs des raies que l'on observe, soit par la mesure des pertes d'atomes du piège, soit par le signal d'ions Cs_2^+ (on peut observer les deux simultanément), les progressions vibrationnelles de tous les états attractifs corrélés aux limites asymptotiques accessibles par photoassociation ($1_u P_{3/2}$, $1_g P_{3/2}$, $0_g^- P_{3/2}$, $0_u^+ P_{3/2}$, $1_g P_{1/2}$, $0_g^- P_{1/2}$ et $0_u^+ P_{3/2}$). Les progressions vibrationnelles associées à ces états sont indiquées sur les figures 5.1, 5.2 et 5.3. Comme nous l'avons mentionné dans la section 5.3.5, les paires d'atomes dans le niveau $f = 4$ sont corrélées adiabatiquement à la fois au potentiel $^1\Sigma_g^+$ et au $^3\Sigma_u^+$. Ainsi, à grande distance, on peut exciter par photoassociation aussi bien des états de symétrie u que de symétrie g , ce qui est vérifié sur les spectres.

b. Méthodes d'interpolation

Pour déterminer de manière plus précise le coefficient C_3 , nous utiliserons la formule "améliorée" de LeRoy-Bernstein 5.83 :

$$v_D - v \simeq 45,1977(D - E_v^{exp}[\text{cm}^{-1}])^{1/6}(-C_3^{eff}[\text{u.a.}])^{1/3} + \gamma'(D - E_v^{exp}[\text{cm}^{-1}]) - 2,468 \times 10^{-5}(-C_6^{eff}[\text{u.a.}])(-C_3^{eff}[\text{u.a.}])^{-5/3}(D - E_v^{exp}[\text{cm}^{-1}])^{7/6} \quad (5.85)$$

Nous attribuons le nombre vibrationnel $v = 0$ à la première raie de chaque progression vibrationnelle qui n'est pas forcément le vrai niveau $v = 0$ du potentiel. Ainsi, le nombre v_D de l'ajustement 5.85 ne donne pas le nombre de niveaux vibrationnels du puits de potentiel. Nos spectres sont calibrés par rapport aux limites atomiques du nombre quantique hyperfin le plus élevé ($f' = 4$ pour la raie D1 et $f' = 5$ pour la raie D2). En ce qui concerne le nombre D , correspondant à la position de la limite de dissociation des états moléculaires, il est ainsi toujours négatif et différent de zéro en raison des interactions hyperfines.

On ne cherche pas à déterminer le coefficient C_6 , nous incluons ce paramètre dans les interpolations en prenant les valeurs données par la table 5.5 et en utilisant les formes asymptotiques des potentiels (cf. relations 5.24 à 5.30). Notons aussi que, généralement, le coefficient γ' influe très peu le résultat de l'interpolation. En réalité, ce coefficient, dont on peut évaluer numériquement l'ordre de grandeur, est toujours négligeable.

Une fois l'interpolation effectuée, nous obtenons un triplet de données interpolées (C_3^{eff} , v_D , D)^{fit}. Pour contrôler la précision de cette interpolation, nous recalculons, à partir des points expérimentaux E_v^{exp} , les points $v^{fit} = f(E_v^{exp})$ correspondants. Pour ce faire, nous utilisons la relation 5.85 et le triplet de données (C_3^{eff} , v_D , D)^{fit}. Ensuite, nous comparons les valeurs trouvées v^{fit} à l'entier v servant à l'attribution des niveaux afin de vérifier que l'on retrouve, approximativement, leur valeur. Nous traçons ensuite, $\frac{v-v^{fit}}{100}$ en fonction de v pour visualiser un écart éventuel à la loi (cf. FIG. 5.6). Un tel graphe est tout à fait analogue aux graphes de Lu-Fano.

Dans toute cette analyse, nous ne prenons pas en compte les effets de retard car on ne peut pas les inclure facilement de manière analytique simple.

Nous allons désormais analyser quelques unes de ces séries, afin tout d'abord de montrer comment déterminer à partir du traitement de Leroy-Berstein le coefficient C_3 du développement multipolaire (états $1_g P_{3/2}$ et $0_u^+ P_{3/2}$). Ensuite, nous nous intéressons à la progression des niveaux vibrationnels de l'état $0_g^- P_{1/2}$ dont la variation asymptotique du potentiel est particulière, en $-C_6/R^6$. Puis, nous étudions les molécules purement longue distance produites dans l'état électronique $1_u P_{3/2}$. La structure des raies vibrationnelles est complexe en raison des interactions hyperfines importantes, du mêmes ordre de grandeur que les énergies de rotation.

Pour les états corrélés à la limite $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$, des études partielles ont déjà été publiées par notre groupe dans les références [72], [42], [181] ainsi que dans les thèses de Daniel Comparat [43] et Mihaela Vatasescu [180].

Le potentiel $0_g^- P_{3/2}$ sera quant à lui étudié au chapitre 6 dans la section 6.5. Les progressions vibrationnelles correspondant à l'état $0_u^+ P_{1/2}$ seront étudiées au chapitre 7 ainsi que les raies ioniques non identifiées et notées arbitrairement sur le spectre de la figure 5.3.

Remarque : nous avons identifiés les niveaux de l'état $1_g P_{1/2}$ d'après la largeur des raies vibrationnelles, de l'ordre de 3 GHz à -5 cm^{-1} , compatible avec l'élargissement par structure hyperfine prédit. Nous disposons d'assez peu de points pour effectuer l'analyse LeRoy-Bernstein, 19, situés à des décalages dans l'intervalle $[-13, 4276 \text{ cm}^{-1}; -3, 7261 \text{ cm}^{-1}]$. Nous n'avons pas pu interpoler par la loi 5.85 cette série de points. Nous avons déterminé un écart $(v - v_{fit})$ de l'ordre de 20% et une limite de dissociation D positive, ce qui est incohérent. Nous n'avons toujours pas expliqué quelles étaient les raisons de ce comportement.

5.5.2 Détermination du coefficient C_3 : les états $1_g P_{3/2}$ et $0_u^+ P_{3/2}$

Nous analysons la progression des niveaux vibrationnels des états $1_g P_{3/2}$ et $0_u^+ P_{3/2}$ en utilisant la formule d'interpolation 5.85. Les raies sont élargies de manière importante en raison des perturbations hyperfines. Nous avons relevé leur position au centre de la structure. Notons que ces positions peuvent différer du "barycentre" des interactions hyperfines.

Les 51 niveaux observés pour le potentiel $1_g P_{3/2}$ sont situés dans l'intervalle de nombre d'ondes $[-28, 5231 \text{ cm}^{-1}; -3, 0531 \text{ cm}^{-1}]$ (cf. FIG. 5.1). Cet état a une structure hyperfine importante de l'ordre de 3 GHz pour une raie située à -20 cm^{-1} . Le résultat de l'interpolation permet de trouver, en négligeant la correction due à la différence entre les durées de vie atomique des états $6P_{1/2}$ et $6P_{3/2}$ et en fixant le coefficient C_6^{eff} à $-810, 54 \text{ u.a.}$ (cf. équation 5.24) :

$C_3(1_g P_{3/2}) = (-10, 1 \pm 0, 2) \text{ u.a.}$ $D = (-2, 9 \pm 0, 7) \text{ GHz}$ $v_D = (198, 5 \pm 0, 4)$

Cette interpolation permet de retrouver les niveaux vibrationnels entiers v avec une dispersion de 5%, expliquée en partie par le fort élargissement par structure hyperfine. On peut aussi évaluer

la distance à laquelle a lieu le processus de photoassociation en considérant, en première approximation que le potentiel varie en $-C_3^{eff}/R^3$. Avec le paramètre $C_3^{eff} = 15,64$ u.a. de l'état $1_g P_{3/2}$ (cf. équation 5.24), les distances de photoassociation sont comprises entre 49 et 104 a_0 .

Nous avons étudié précisément la forme asymptotique du potentiel $0_u^+ P_{3/2}$ car nous disposons d'un grand nombre de points expérimentaux, 66 au total, dans un domaine spectral assez grand $[-40, 5494 \text{ cm}^{-1}; -2, 7837 \text{ cm}^{-1}]$. Encore une fois, la largeur hyperfine prédite est cohérente avec celle observée expérimentalement, de l'ordre de 1,2 GHz sur l'ensemble des points. Nous enlevons les six premiers points de l'interpolation correspondant à une région où le signal est très faible et où l'attribution précise de la position des raies est hasardeuse. Nous avons déterminé la correction à l'énergie due à la différence des durées de vie atomiques pour cet état (cf. relation 5.43). Nous évaluons le coefficient $\gamma = 5,5 \cdot 10^{-4}$ u.a. avec la méthode de la référence [43]. Nous obtenons, d'après les données expérimentales et en prenant $C_6^{eff} = -5437$ u.a. (cf. TAB. 5.5 et relation 5.43),

$$\begin{aligned} C_3(0_u^+ P_{3/2}) &= (-9,85 \pm 0,15) \text{ u.a.} \\ D &= (-6,6 \pm 0,2) \text{ GHz} \\ v_D &= (203 \pm 0,2) \end{aligned}$$

Sur le graphe de Lu-Fano (cf FIG. 5.6), la dispersion des points v^{fit} résultant de l'interpolation n'est que de 3% au maximum. Les distances de photoassociation sont comprises cette fois entre environ 45 a_0 et 110 a_0 .

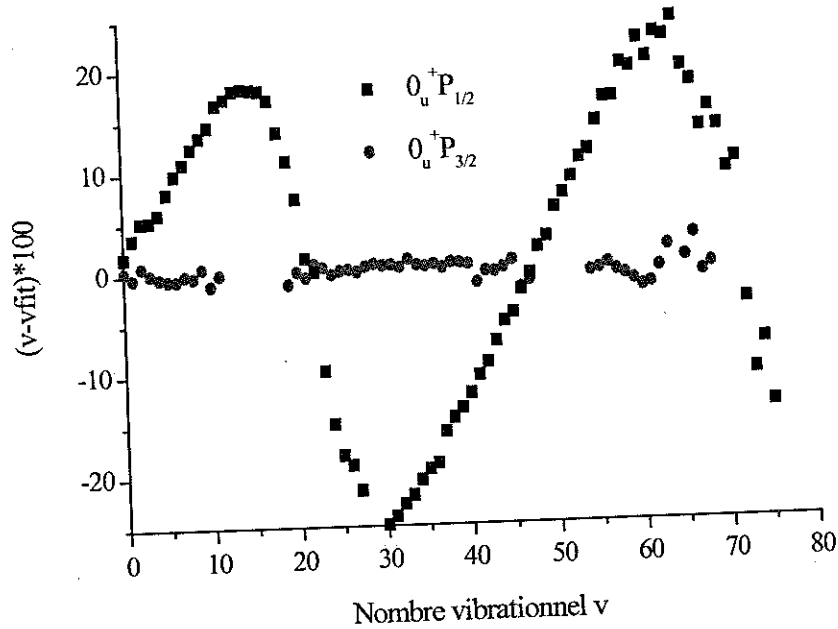


FIG. 5.6: Représentation Lu-Fano de l'interpolation par le modèle de LeRoy-Bernstein des progressions vibrationnelles des états de symétrie 0_u^+ . Nous étudions au chapitre 7 les progressions des niveaux de vibration de l'état $0_u^+ P_{1/2}$.

Ces deux mesures du coefficient C_3 sont compatibles avec les déterminations expérimentales réalisées par la mesure de la durée de vie atomique, qui sont beaucoup plus précises (d'une précision

relative inférieure à 0,34%). Toutefois, même avec une précision inférieure (à 1 ou 2% près), nos mesures confirment aussi que le coefficient théorique le plus récemment calculé, $C_3^{th} = 10,47$ u.a., de la référence [124], est trop grand. De surcroît, notre intervalle d'erreur de l'interpolation des niveaux de l'état $0_u^+ P_{3/2}$ n'est pas compatible, à 0,16% près, avec celui de la référence [200] mais est en bon accord avec la référence [151].

Notre intervalle d'erreur est encore assez important mais des améliorations sont encore possibles lors de l'exploitation des données. Un traitement plus complet peut aussi légèrement modifier la valeur du coefficient C_3 que nous avons déterminée. Différents points peuvent être améliorés :

- à courte distance, les termes d'ordre supérieur du développement multipolaire ne sont plus négligeables. Les coefficients C_8 et C_{10} doivent être pris en compte. Par exemple, à $45 a_0$, $\frac{C_8^{\Sigma}}{R^8} \simeq 0,14 \frac{C_8^{\Sigma}}{R^8}$ et $\frac{C_8^{\Pi}}{R^8} \simeq 0,1 \frac{C_6^{\Pi}}{R^6}$. On peut aussi considérer la dépendance en fonction de R de la constante de l'interaction spin-orbite, $A^{SO}(R)$.
- à plus grande distance, les effets de retard se font ressentir et la dépendance du coefficient C_3 en fonction de R doit être prise en compte ;
- l'existence de couplages plus faibles, comme ceux évoqués dans la section 5.3.2.f, peuvent modifier le résultat de l'interpolation ;
- enfin, l'élargissement en raison des interactions hyperfines rend difficile le relevé de la position, en énergie, des niveaux vibrationnels.

L'approche analytique simple de LeRoy-Bernstein ne convient pas pour introduire toutes ces corrections. Il faudrait alors utiliser un potentiel modèle incluant les termes correctifs et ajuster les coefficients asymptotiques afin de retrouver les positions expérimentales, en résolvant numériquement l'équation de Schrödinger pour ce potentiel. Si l'on dispose de données spectroscopiques supplémentaires à courte distance, la précision peut être grandement accrue. Par exemple, cette analyse a été effectuée sur le lithium [128] en ajustant des données de photoassociation et de spectroscopie à courte distance, ce qui a permis d'obtenir une valeur du coefficient C_3 avec une précision d'environ 0,1%.

Remarque : Nous avons mentionné que l'état $0_u^+ P_{3/2}$ se prédissocie par changement de structure fine (cf. section 2.3.6 page 41). La relation 2.32 indique que ce processus conduit à un élargissement des raies en raison du couplage. Cet élargissement a été évalué dans la thèse de Viatcheslav Kokoouline [106], à environ 50 MHz, pour des décalages du laser de photoassociation dans l'intervalle $[0 \text{ cm}^{-1}; -100 \text{ cm}^{-1}]$. Cependant, à cause de l'élargissement par structure hyperfine de cet état (de l'ordre de 1,2 GHz), il nous a été impossible d'apprécier expérimentalement cet effet.

5.5.3 Photoassociation avec un potentiel excité variant en C_6/R^6 : l'état $0_g^- P_{1/2}$

a. Analyse LeRoy-Bernstein

D'après l'expression de l'énergie du potentiel $0_g^- P_{1/2}$ donnée par la relation 5.29, il apparaît que le premier terme attractif est en C_6^{eff}/R^6 (avec $C_6^{eff} < 0$). Ce potentiel variant plus lentement que les autres, on détecte un nombre plus réduit de niveaux vibrationnels et plus espacés (11 niveaux dans le domaine $[-7,8837 \text{ cm}^{-1}; 0,9445 \text{ cm}^{-1}]$). C'est ainsi que l'on déduit sans ambiguïté la nature de cette série, confirmée par sa faible structure hyperfine, de l'ordre de 200 MHz. Pour ce type de potentiel, la relation de LeRoy-Bernstein (équation 5.80 avec $n = 6$) devient :

$$E_v^{exp}[\text{cm}^{-1}] = D - 9,61011 \times 10^{-7} \frac{(v_D - v)^3}{(-C_6^{eff} [\text{u.a.}])^{1/2}} \quad (5.86)$$

L'interpolation conduit à :

$C_6^{eff} = (-99900 \pm 6270) \text{ u.a.}$ $D = (-3,7 \pm 1,6) \text{ GHz}$ $v_D = (23,7 \pm 0,3)$

D'après l'équation 5.29 et les valeurs de C_6^{Σ} et C_6^{Π} de la table 5.5, on trouve que $C_6^{eff}(th.) = -94480 \text{ u.a.}$, ce qui est cohérent avec la valeur déterminée. Cependant, la grande incertitude sur la valeur expérimentale, due au faible nombre de points exploités, ne permet pas d'affiner la valeur théorique.

On peut déduire du coefficient C_6^{eff} les distances auxquelles le processus de photoassociation a lieu, elles sont comprises entre $37 a_0$ à $53 a_0$.

Remarque : Nous avons vu que le traitement semi-classique n'était valable que si le potentiel n'était pas trop plat (cf. équation 5.66). Il faut donc prendre garde à ne pas appliquer la formule de LeRoy-Bernstein, établie de manière semi-classique, dans une région "trop asymptotique". En effet, ici, la variation du potentiel à grande distance est douce, en $1/R^6$. La condition de validité donnée par la relation 5.66, s'écrit en fonction de C_6^{eff} :

$$R \leq \left(\frac{\sqrt{-mC_6^{eff}}}{3\hbar} \right)^{1/2}$$

Avec la valeur de C_6^{eff} que nous avons déterminée, de l'ordre de $100\,000 \text{ u.a.}$, la limite de validité est de $225 a_0$. Nous vérifions ainsi, a posteriori, que nous pouvions bien interpoler nos points expérimentaux par la formule de LeRoy-Bernstein.

b. Molécules hétéronucléaires

La photoassociation de l'état $0_g^- P_{1/2}$, réalisée aussi avec d'autres alcalins (cf. TAB. 5.2), montre que le processus peut aussi être efficace pour des potentiels excités variant en C_6/R^6 , dès que le

recouvrement est favorable, alors que le photon est absorbé à distance plus courte. Ici, la nullité du coefficient C_3 est simplement due au hasard des combinaisons des coefficients résultant de la diagonalisation de la matrice (cf. TAB. 5.7). Ce résultat suggère toutefois la possibilité de photoassociation de molécules hétéronucléaires.

En effet, pour de tels systèmes, la variation de l'énergie des potentiels excités corrélés à la limite $nS + n'P$, est en C_6/R^6 . Cette différence dans le potentiel d'interaction, comparées aux molécules hétéronucléaires, a un réel sens physique. On peut l'appréhender dans une vision atomique du problème, d'une manière similaire à ce que nous avons développé dans la section 5.3.1.c. On considère l'énergie des états propres de $H_A^0 + H_B^0$ de deux alcalins différents. Pour ces systèmes, les énergies des niveaux $nS + n'P$ et $n'S + nP$ ne sont pas égales et elles ne sont chacune que 3 fois dégénérées. Par exemple, le sous espace des états d'un atome dans le niveau nS et l'autre dans le $n'P$ est sous-tendu par les vecteurs : $\{|1 : n00\rangle_A |2 : n'1m\rangle_B\}$ avec $m = 0, \pm 1$.

Comme nous l'avons mis en évidence, au premier ordre, V_{dd} ne peut pas coupler ces états en raison de sa parité. Le coefficient C_3 est alors nul. En d'autres termes, contrairement au cas de deux atomes identiques, il ne peut y avoir d'échange d'excitation dipolaire, à énergie donnée. Un tel transfert d'excitation n'est pas possible entre ces états, à cause de la conservation de l'énergie, car $E(nP) \neq E(n'P)$.

D'un point de vue moléculaire, ce résultat est dû à l'absence de caractère u/g des molécules hétéronucléaires. L'inversion des coordonnées de tous les électrons ne laisse pas le système invariant.

Par contre, la correction à l'énergie à l'ordre suivant est en C_6/R^6 . Comme nous avons photoassocié efficacement des atomes dans un état moléculaire excité avec une telle forme asymptotique, on peut envisager une réaction similaire avec les systèmes hétéronucléaires. Nous évoquerons l'efficacité que l'on peut attendre d'une telle réaction dans la section 7.8.1 page 294.

5.5.4 Une molécule ou une paire d'atomes ? L'état $1_uP_{3/2}$

C'est à double titre que l'état $1_uP_{3/2}$ possède un caractère original. Il s'agit d'un état purement longue distance tel que nous l'avons défini en introduction. Le puits de potentiel se situe à si grande distance internucléaire que l'énergie d'échange ne contribue aucunement à l'interaction entre les deux atomes. De plus, cet état est tel que l'énergie de rotation est du même ordre de grandeur que celle des interactions hyperfines, ce qui rend plus complexe l'interprétation des spectres obtenus.

Nous présentons tout d'abord les données expérimentales et ensuite nous commentons les calculs effectués par Anne Crubellier afin d'interpréter ces spectres complexes. Nous allons ainsi voir la puissance du calcul asymptotique, effectué dans la base des atomes séparés. Nous nous intéressons aussi aux spectres réalisés avec des atomes polarisés, dont la structure est considérablement simplifiée.

a. Résultats expérimentaux : PMO et Dark SPOT

Sur le spectre de la figure 5.1, effectué dans le piège magnéto-optique, on peut voir sur le signal ionique Cs_2^+ pour un décalage du laser de photoassociation compris entre -7 cm^{-1} et $-2,5 \text{ cm}^{-1}$, des raies vibrationnelles possédant une structure très large. Nous nous proposons de regarder plus attentivement cette région en présentant à nouveau un spectre réalisé dans le piège magnéto-optique et un autre, obtenu en configurant notre montage en Dark SPOT, muni d'un dépompeur¹¹ (cf. FIG. 5.7). Cette série vibrationnelle a été attribuée aux niveaux du potentiel $1_u P_{3/2}$, d'après les prédictions sur la largeur hyperfine et la profondeur du puits, qui est de l'ordre de -7 cm^{-1} (cf. TAB. 5.8 ou FIG. 5.9).

Dans le piège magnéto-optique, la réaction de photoassociation est la suivante,

$$6S_{1/2}(f_A = 4) + 6S_{1/2}(f_B = 4) + h\nu_{PA} \rightarrow |1_u P_{3/2}; v\rangle \quad (5.87)$$

et dans le Dark SPOT muni du dépompeur, où les atomes sont à 90% (cf. section 4.2.5 page 109) dans le niveau hyperfin $f = 3$,

$$6S_{1/2}(f_A = 3) + 6S_{1/2}(f_B = 3) + h\nu_{PA} \rightarrow |1_u P_{3/2}; v\rangle \quad (5.88)$$

En ce qui concerne ce dernier spectre, nous avons décalé l'origine des énergies d'une valeur $E = 2 \times \Delta hfs$, pour prendre en compte la différence d'énergie interne de l'état de départ constitué des deux atomes.

Ces deux enregistrements ont été effectués en optimisant la longueur d'onde du laser d'ionisation afin de maximiser la détection du signal $1_u P_{3/2}$ et de minimiser celle correspondant aux raies de photoassociation de l'état $0_g^- P_{3/2}$ (cf. section 7.3 page 252).

Quelques différences notables apparaissent sur ces deux spectres. L'intensité des niveaux de vibration observés est très différente dans les expériences réalisées dans le PMO et dans le Dark SPOT. On observe jusqu'à 12 niveaux vibrationnels dans le PMO alors que seul les quatre premiers sont observables, de manière significative, dans le Dark SPOT. Par contre, ce n'est que dans cette configuration que l'on observe le niveau $v = 0$. Cette disparité importante dans le signal est due à la variation des facteurs de Franck-Condon de la transition entre l'état initial et l'état final. L'état initial, dans les deux expériences, est constitué d'atomes dans des états hyperfins différents et les fonctions d'onde radiales sont donc aussi différentes (cf. équations 5.87 et 5.88).

Le signal d'ions enregistré en Dark SPOT est environ 10 fois plus intense que celui obtenu dans le piège magnéto-optique. On pense que ce phénomène est dû au fait que la densité est plus forte en configuration Dark SPOT. Alors, comme l'efficacité de la réaction de photoassociation dépend linéairement de la densité, le taux d'excitation des molécules est accru. Nous n'avons pas étudié particulièrement les raisons de cette augmentation de signal. On peut cependant affirmer, que ce n'est pas en raison d'un plus fort caractère g de l'état de départ, qui favoriserait l'excitation

¹¹Nous obtenons les mêmes signaux en coupant le repompeur avant d'appliquer le laser de photoassociation.

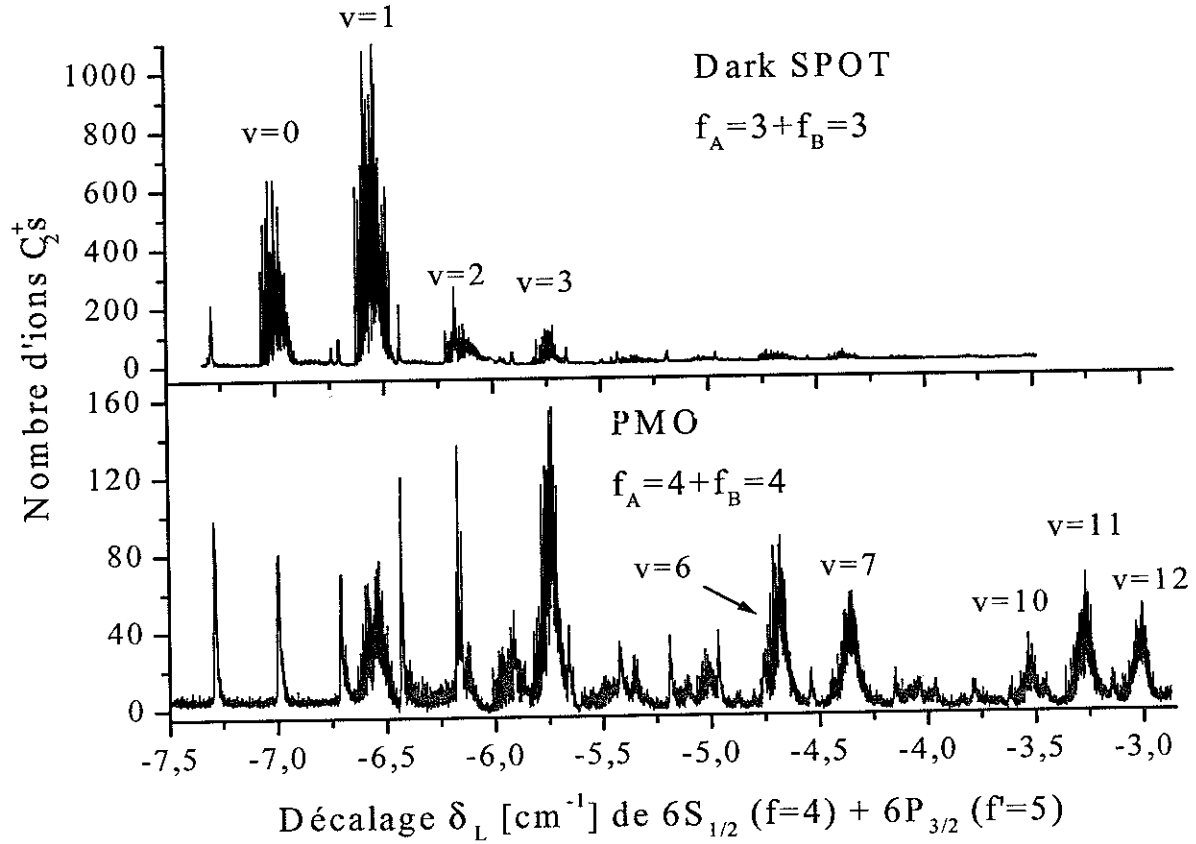


FIG. 5.7: Signal d'ions Cs_2^+ en fonction de la fréquence du laser de photoassociation, le piège étant configuré soit en Dark SPOT, soit en PMO. L'origine des énergies est la limite de dissociation $6S_{1/2}(f=4) + 6P_{3/2}(f'=5)$. La calibration en fréquence du spectre en Dark Spot est décalée de $2 \times \Delta E_{shf}$ afin de faire correspondre les raies vibrationnelles.

d'un état u^{12} . En effet, nous avons montré, dans la section 5.3.5.a, qu'à courte distance des paires d'atomes en collision dans des niveaux $f_A = 4 + f_B = 4$ et $f_A = 3 + f_B = 3$, avec des sous-niveaux Zeeman peuplés de manière équiprobable, ont toutes deux 75% de chances de se projeter dans l'état $^3\Sigma_u^+$ et 25% à l'état $^1\Sigma_g^+$.

Signalons aussi que cette série n'est pas détectable en perte d'atomes. L'explication en sera donnée dans la section 5.5.4.g.

Les spectres de la figure 5.8 consistent en des zooms des niveaux vibrationnels $v = 0, 1$ et 2 obtenus en configuration Dark SPOT. La structure complexe est résolue et ne fait pas apparaître de progressions simples, hyperfine ou rotationnelle.

¹²Nous montrerons ci-dessous, que l'état $1_uP_{3/2}$ a un caractère u supérieur à 99,5% aux distances auxquelles on photoassocie (cf. FIG. 5.9).

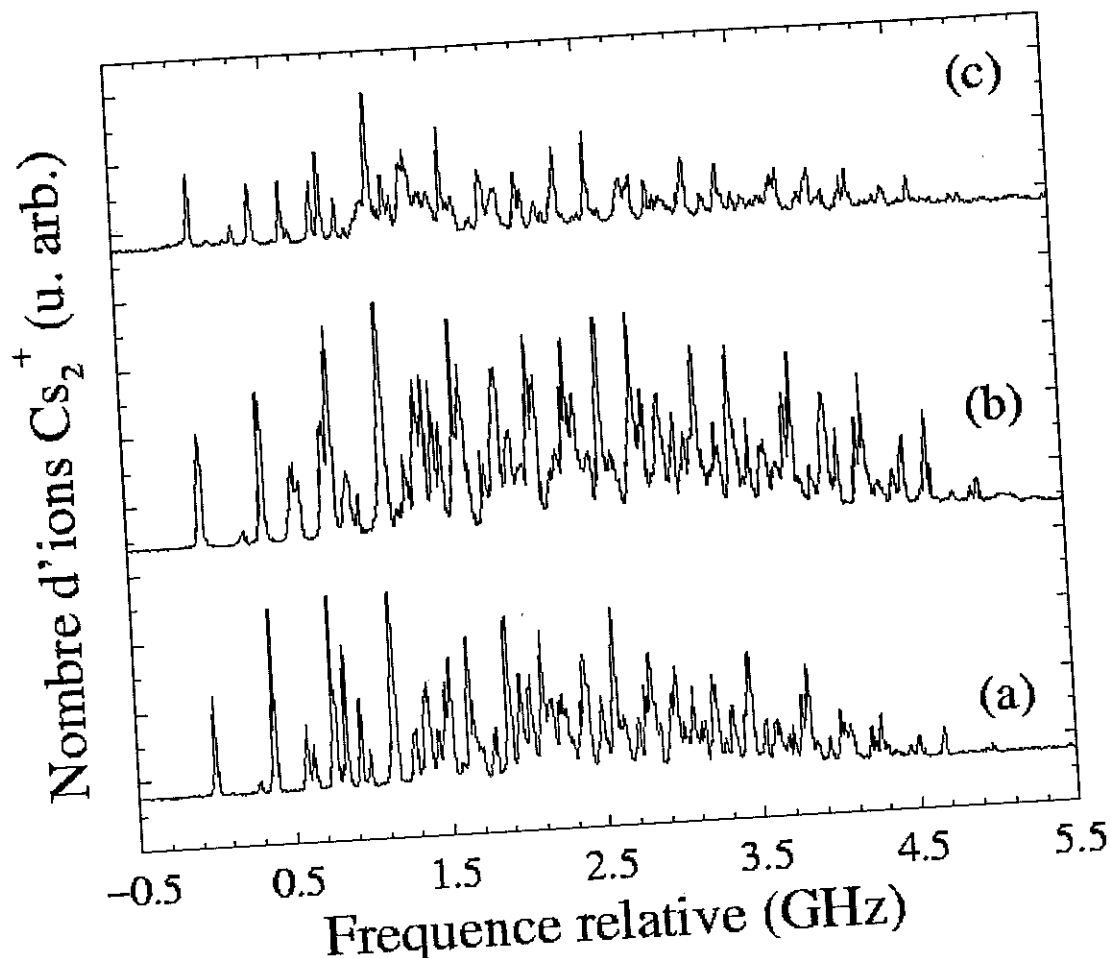


FIG. 5.8: Détail du signal d'ions Cs_2^+ en fonction de la fréquence du laser de photoassociation dans la configuration Dark SPOT. Le balayage lent du laser de photoassociation permet d'exhiber la structure des niveaux vibrationnels $v = 0$ (a), $v = 1$ (b) et $v = 2$ (c) du potentiel $1_uP_{3/2}$.

b. Une première approche : le calcul adiabatique des potentiels dans la "base atomique hyperfine"

Nous avons déjà donné les éléments théoriques permettant le calcul des énergies à partir de la "base atomique hyperfine" (cf. section 5.3.5). Nous nous intéressons ici particulièrement au résultat concernant l'état excité $1_uP_{3/2}$. Les courbes de potentiel adiabatiques, résultant de la diagonalisation de $M^{int}(1_uP_{3/2})$ (cf. équation 5.51), où ont été inclus les termes en C_3 , C_6 et C_8 du développement multipolaire, sont représentées sur la figure 5.9. On y fait aussi apparaître le caractère u/g de l'état en fonction de R . En prenant $C_3^{eff} = 2,16$ u.a. (cf. équation 5.25 avec $C_3 = 10,035$ u.a.) et les autres coefficients de la table 5.5, le minimum du puits externe est situé à $32 a_0$ et sa profondeur est de $7,2 \text{ cm}^{-1}$.

A de telles distances, la contribution de l'échange est négligeable. Le transfert d'excitation par interaction dipôle-dipôle assure seul la cohésion des atomes. L'énergie de liaison est cependant faible, seuls quelques quanta de vibration seront possibles.

Dans la région du fond du puits, le caractère u/g de la molécule excitée est bien défini. En effet, un calcul approché indique qu'à une distance de $R \simeq 37 a_0$, la contribution de l'interaction V_{dd} est déjà dix fois supérieure à $\Delta E_{hfs}^{\max}(6S+6P)$ (cf. équation 5.48). Le calcul numérique indique plus précisément que l'état est de symétrie u à 99,5% à une distance de $35 a_0$. On excite donc ces états avec la fraction d'atomes du piège avec des états de symétrie g du fondamental.

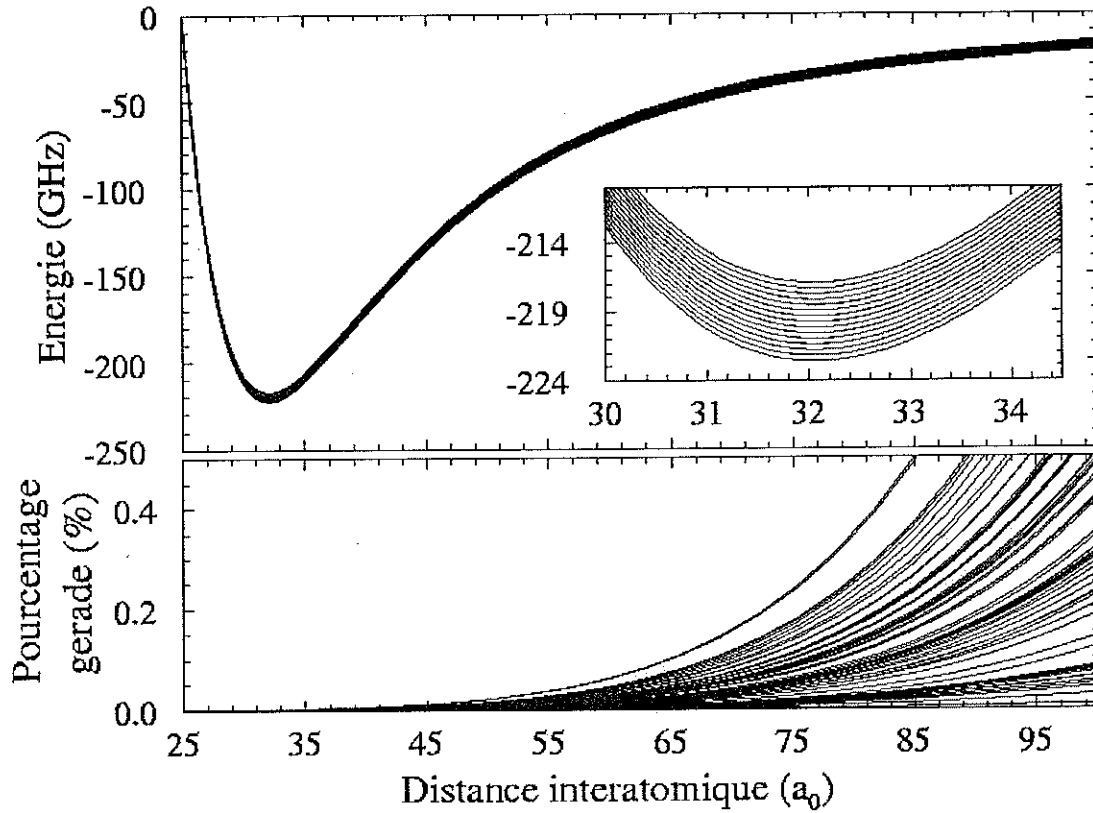


FIG. 5.9: En haut, les 71 courbes adiabatiques de l'état $1_u P_{3/2}$, avec la structure hyperfine. En encart, on représente le détail de la structure hyperfine au fond du puits de potentiel. En bas, pourcentage gerade de cet état en fonction de la distance internucléaire.

Asymptotiquement, ce potentiel est constitué de 128 états différents qui convergent vers 15 états dégénérés régulièrement espacés au fond du puits. A cette distance, les spins nucléaires de chaque atome $\vec{I}_A$ et $\vec{I}_B$ sont totalement découplés des moments électronique totaux $\vec{j}_A$ et $\vec{j}_B$. Cependant, nous observons que les moments totaux $\vec{I} = \vec{I}_A + \vec{I}_B$ de projection m_I sur l'axe internucléaire et $\vec{j} = \vec{j}_A + \vec{j}_B$ de projection $m_j = \Omega$ sont couplés entre eux. On déduit des courbes de potentiel adiabatiques que le terme principal du hamiltonien hyperfin dans cette région peut être mis sous la forme d'un hamiltonien effectif :

$$H_{hsf}^{eff} = a_v \vec{I} \cdot \vec{j} = a_v \left[I_z j_z + \frac{I^+ j^- + I^- j^+}{2} \right]$$

où $a_v = 0.41$ GHz pour $v = 0$. Cette valeur est sensiblement la même pour $v = 1$ et 2 . Nous nous attendons à des niveaux régulièrement espacés, d'énergie au premier ordre proportionnelle à $m_I \times \Omega$. Comme $I = +7$ et $\Omega = \pm 1$ pour l'état 1_u , on obtient bien les 15 courbes équidistantes. La dégénérescence s'évalue facilement, pour chaque valeur de I allant de 0 à 7, on a $(2 \times I + 1)$ états pouvant prendre des valeurs de $\Omega = \pm 1$. On retrouve ainsi le nombre d'états asymptotiques, c'est-à-dire 128. De plus, d'après la relation 5.52, le caractère u impose que $\epsilon(-1)^I = +1$, les états sont symétriques si I est pair et antisymétriques si I est impair.

Qu'avons nous expliqué des spectres de la figure 5.8 à ce stade des calculs ?

Par exemple, pour le niveau $v = 0$, les 15 courbes de potentiel sont espacées de 0,41 GHz, soit de 6,15 GHz au total. Cela correspond à peu près à la largeur expérimentale observée qui est de 5,69 GHz. Nous constatons aussi que l'écart entre les deux premières grandes raies de la structure, en allant du rouge vers le bleu est à peu près de 0,41 GHz pour les trois niveaux vibrationnels comme le prévoit la théorie. Il nous faut maintenant introduire la rotation pour expliquer le reste de la structure.

c. Cela se complique : le traitement de la rotation

D'après le spectre complexe que l'on observe, on peut pressentir que l'énergie de rotation va être du même ordre de grandeur que celle des interactions hyperfines. Nous avons déjà vu, en traitant l'exemple du potentiel $0_g^- P_{3/2}$, qu'une de ces deux interactions pouvait avoir suivant le nombre vibrationnel v , un caractère dominant (cf. FIG. 5.5). Un autre exemple est celui de l'état $1_u P_{3/2}$ du potassium, dont la spectroscopie a été réalisée dans le groupe de Stwalley (cf. FIG. 2 de la référence [189]). Cette fois, c'est dans un même niveau vibrationnel que le changement d'interaction dominante a lieu. Vers le rouge de la raie vibrationnelle, les interactions hyperfines sont prépondérantes et l'énergie est proportionnelle à $a_v^{K_2}$ alors que vers le bleu, l'énergie se rapproche de $B_v^{K_2} J(J+1)$.

Dans le cas présent, il n'est pas possible de traiter d'une manière perturbative une des deux interactions. Nous allons nous intéresser à l'interprétation des niveaux $v = 0$ et $v = 1$. Ils se situent vers $32 a_0$ et on estime B_v en effectuant la moyenne de $1/2\mu R^2$ à partir de la relation 5.2. On trouve $B_{v=0} = 0,02622$ GHz et $B_{v=1} = 0,02522$ GHz.

Pour prendre en compte la rotation, il faut calculer l'opérateur $B_v \vec{l}^2$ dans la "base atomique hyperfine". En effet, nous avons déjà évalué dans cette base l'effet des interactions relativistes. Pour inclure la rotation des noyaux, on construit une nouvelle base à partir de celle-ci en considérant le moment angulaire total $\vec{F}$ qui est le bon nombre quantique. On pose pour simplifier l'écriture des équations $\gamma = S_A L_A j_A I_A F_A S_B L_B j_B I_B F_B$, et nous utilisons l'indice *nsym* pour indiquer lorsque nous travaillons avec une fonction d'onde non symétrisée. La base $|\gamma F_T m_{F_T} \epsilon; FM\rangle_{mol}^{nsym}$ est reliée à la "base atomique hyperfine" en utilisant la fonction d'onde angulaire $R_{m_{F_T} M}^F$, valeur propre de $\vec{F}^2$ et des projections de $\vec{F}$ sur l'axe tournant (m_{F_T}) et l'axe fixe (M) :

$$|\gamma F_T m_{F_T} \epsilon; FM\rangle_{mol}^{nsym} = R_{m_{F_T} M}^F \times |\gamma F_T m_{F_T}\rangle_{mol}^\epsilon$$

Cependant dans cette base, l'action de $\vec{l}^2$ est difficile à évaluer. Comme intermédiaire de calcul, on utilise une base où $\vec{l}$ est un bon nombre quantique, c'est-à-dire une base "collisionnelle" (cf. équation 2.53 page 58). En développant sur la base des ondes partielles, on obtient :

$$|\gamma F_T \epsilon; l F M\rangle_{atom}^{nsym} = \sum_{M_{F_T}, M_l} \langle F_T M_{F_T} l M_l | F M \rangle \times |\gamma F_T M_{F_T}\rangle_{atom}^\epsilon \times Y_l^{M_l}(\theta, \varphi)$$

On relie $|\gamma F_T m_{F_T}\rangle_{mol}^\epsilon$ et $|\gamma F_T M_{F_T}\rangle_{atom}^\epsilon$ par la fonction de rotation de Wigner (référence [78] (relation 9)) :

$$|\gamma F_T M_{F_T}\rangle_{atom}^\epsilon = \sum_{m_{F_T}} D_{M_{F_T}, m_{F_T}}^{F_T}(\varphi, \theta, 0) |\gamma F_T m_{F_T}\rangle_{mol}^\epsilon$$

Après symétrisation des fonctions d'onde dans les bases atomiques et moléculaires (cf. Annexe de la référence [44]), les interactions fines, hyperfines, multipolaires sont évaluées dans la base $|\gamma F_T m_{F_T} \epsilon; F M\rangle_{mol}^{sym}$ et la rotation dans la base $|\gamma F_T \epsilon; l F M\rangle_{atom}^{sym}$. Au final, on est donc capable de calculer la position des niveaux d'énergie E_T par la diagonalisation de la matrice M^{Total} :

$$E_T = \text{diag. } \{M^{Total}\} = \text{diag. } \left\{ \sum_{mol}^{sym} \langle \gamma F_T m_{F_T} \epsilon; F M | M^{int}(R) + B_v \vec{l}^2 | \gamma F_T m_{F_T} \epsilon; F M \rangle_{mol}^{sym} \right\} \quad (5.89)$$

Le résultat du calcul numérique, pour le niveau vibrationnel $v = 1$, se trouve sur la figure 5.10. Ce calcul est effectué avec les deux atomes dans le niveau $f_A = f_B = 3$. Les positions des niveaux théoriques trouvées sont indiquées par des barres en dessous du spectre expérimental. On remarque un très bon accord entre la théorie et l'expérience dans la partie rouge de la structure mais un désaccord vers le bleu. Comme dans la référence [189], le début de la structure correspond à un couplage dominé par le hamiltonien hyperfin effectif ($a_v \vec{I} \cdot \vec{J}$) alors que la fin fait apparaître une progression rotationnelle de la forme $B_v J(J+1)$.

Cependant, pour de telles valeurs énergétiques vers le bleu, si l'on considère que l'état $1_u P_{3/2}$ est pur vis à vis de la structure hyperfine ($B_v J(J+1) \gg a_v$), les derniers niveaux indiqués sur la figure 5.10 correspondraient à des valeurs de $J = 12, 13, 14$ et 15 , car $B_{v=1} = 0.0252$ GHz. Comme l'état $1_u P_{3/2}$ est combinaison linéaire des états $|^3\Pi_{+1,g}\rangle$, $|^1\Pi_{+1,g}\rangle$ et $|^3\Sigma_{+1,g}^+\rangle$ (cf. relation 5.25), que $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} + \vec{I}$ et que l'état est corrélé à la limite $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$ (cf. section 5.3.4), les ondes partielles sont reliées au moment de rotation des noyaux par,

$$J(1_u P_{3/2}) = l \pm 1, l \pm 2$$

Ainsi, pour avoir des valeurs de $J = 12, 13, 14$ et 15 il faudrait avoir des valeurs de l au minimum de 10, 11, 12 et 13, ce qui n'est pas compatible avec nos conditions expérimentales. En effet, seules quelques ondes partielles contribuent à la collision avec des valeurs de l pouvant aller, en raison des effets conjugués (cf. section 6.5.4 page 213) jusque $l = 6$ au maximum.

La différence qui subsiste entre la théorie et les spectres obtenus va être expliquée par le calcul complet de l'intensité des raies.

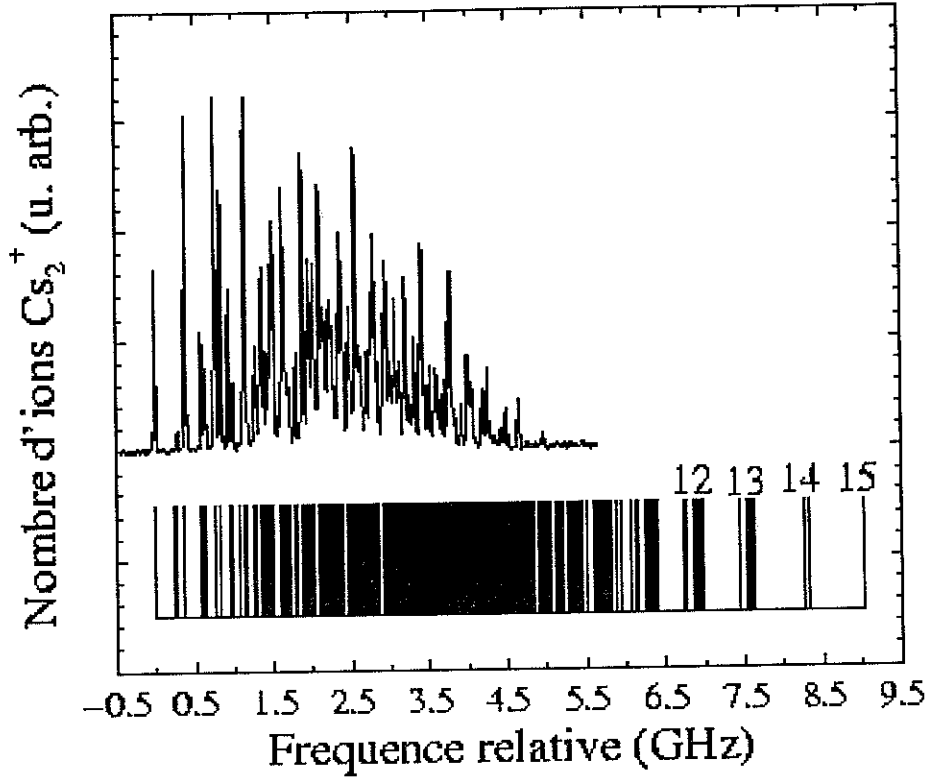


FIG. 5.10: Détail de la structure du niveau $v = 1$ de l'état $1_u P_{3/2}$. On représente aussi la position des raies calculées. La valeur de J est noté sur les raies bleues du spectre théorique, dans la situation où ce nombre quantique est approximativement bon.

d. L'aboutissement : l'intensité des raies

L'état initial est constitué de deux atomes dans l'état $6S_{1/2}$ avec une valeur donnée de $\vec{f}$, avec chaque valeur de F_T et m_{F_T} possible. En ce qui concerne la rotation des noyaux, nous ne considérons que les premières ondes partielles, soit $l = 0$ à 4. La matrice de l'état initial, $\rho(0)$ est supposée être diagonale dans la base des atomes séparés $|\gamma F_T m_{F_T} \epsilon; FM\rangle_{at}^{nsym}$ avec un poids égal pour les différentes valeurs de F_T et m_{F_T} mais un poids inconnu $f(l)$ pour les ondes partielles, les effets coopératifs (cf. section 6.5.4) pouvant perturber cette distribution. Cependant, la trace de la matrice densité doit être égale à un, ce qui se traduit par la relation :

$$\sum_{F_T, l} (2F_T + 1)(2l + 1)f(l) = 1$$

Nous introduisons ensuite le couplage radiatif entre l'état initial

$|\eta_g\rangle = |(6S_{1/2})f_A, (6S_{1/2})f_B F_T M_{F_T}\rangle$ et l'état excité $|\eta_e\rangle = |(6S_{1/2})f'_A, (6P_{3/2})f'_B F'_T M_{F'_T}\rangle$. La polarisation de la lumière, supposée linéaire, est notée $\vec{\epsilon}$ et $\vec{\mu}$ représente l'opérateur dipolaire de la molécule. On introduit la matrice $M^{excit.}$ pour connaître les intensités de raies :

$$\langle \eta_e | M^{excit.} | \eta'_e \rangle = \sum_{\eta_g, \eta'_g} \langle \eta_e | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu} | \eta_g \rangle \langle \eta_g | \rho(0) | \eta'_g \rangle \langle \eta'_g | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu} | \eta'_e \rangle \quad (5.90)$$

La figure 5.11 indique le résultat du calcul où le poids des différentes ondes partielles, $f(l)$, a été choisi pour représenter au mieux le spectre expérimental. L'intensité des raies, provenant du calcul, est schématisée par la hauteur des différents traits. Cette fois, on constate le remarquable accord entre la théorie et l'expérience.

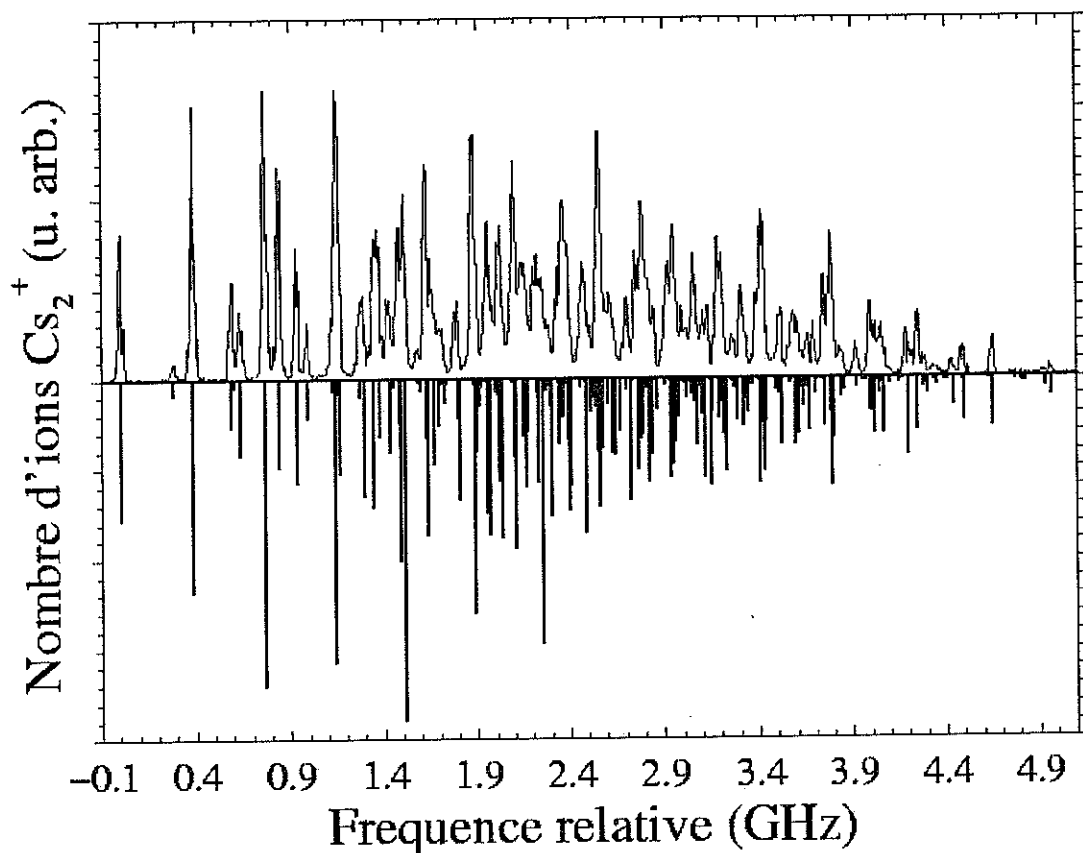


FIG. 5.11: *Détail de la structure $v = 1$ de l'état $1_u P_{3/2}$. On représente aussi le résultat du calcul de la position et de l'intensité relative des raies. Celle-ci est schématisée par la hauteur des barres.*

e. Un peu de simplification : les spectres avec des atomes polarisés

La situation se simplifie avec des atomes polarisés car on restreint énormément l'espace de départ. La séquence de polarisation est décrite dans la section 6.6 page 215. Dans le cas où nous disposons d'atomes polarisés, $f = 4, M_f = +4$, alors l'état de départ est tel que $M_{F_T} = +8$, et donc $F_T = 8$ pour toutes les paires d'atomes. Nous avons déjà indiqué que de tels états avaient un caractère purement u quelle que soit la distance internucléaire (cf. section 5.3.5.b). Nous ne pouvons donc pas photoassocier l'état $1_u P_{3/2}$ avec de tels atomes. Nous avons vérifié cette règle de sélection expérimentalement.

D'autre part, nous avons effectué la réaction de photoassociation avec des atomes polarisés dans l'état interne $f = 3, M_F = +3$, en nous donnant la liberté de modifier la polarisation du photon de photoassociation. Ces spectres n'ont été réalisés qu'avec la raie $v = 1$, car elle correspond au

signal d'amplitude maximale, la réaction de photoassociation s'écrit :

$$6S_{1/2}(f_A = 3, M_{f_A} = +3) + 6S_{1/2}(f_B = 3, M_{f_B} = +3) + h\nu_{PA}(\sigma^{lin}, \sigma^+, \sigma^-) \rightarrow |1_u P_{3/2}; v = 1\rangle$$

où nous désignons par σ^{lin} une polarisation linéaire mais perpendiculaire au champ magnétique $\vec{B}$, l'état de polarisation peut s'écrire dans ce cas $\sigma^{lin} = \frac{\sigma^+ + \sigma^-}{2}$. Nous rappelons que dans ces conditions expérimentales, où les lasers de piégeage sont éteints durant la photoassociation et à des températures ($T \simeq 130 \mu K$), seules les ondes s et p participent à la collision en raison des barrières centrifuges. De plus, le caractère bosonique empêche l'observation des ondes l impaires lorsque les atomes sont polarisés, seules les ondes s participent donc à la collision assistée par laser (cf. chapitre 6).

Comme on le constate sur les spectres obtenus (cf. FIG. 5.12 et 5.13), la structure se simplifie considérablement. Le spectre (a) de la figure 5.12 a été réalisé avec des photons polarisés σ^+ , le spectre (b) avec des photons σ^{lin} et le spectre de la figure 5.13, a, quant à lui, été obtenu avec des photons polarisés σ^- . Encore une fois, les résultats théoriques sont indiqués par des barres (position en énergie) et leur hauteur représente l'intensité des raies. Les calculs ont été effectués avec la même procédure en considérant simplement moins d'états de départ. A nouveau, nous nous proposons simplement de commenter le résultat.

Nous pouvons tout d'abord nous intéresser à la position des raies, qui correspond aux différentes valeurs de F possibles. Dans nos conditions expérimentales, seule l'onde partielle s ($l = 0$) participe à la collision, ainsi $F = F_T$, $M_F = M_{F_T}$ et $m_F = m_{F_T}$. Les atomes étant polarisés, ils sont dans l'état $f_{A,B} = 3$ et $M_{F_{A,B}} = +3$. On peut considérer que l'excitation optique ne se fait que sur un des atomes, le A par exemple, la probabilité de transition est proportionnelle à l'élément de matrice $\langle 6S_{1/2} f_A M_{f_A} | q_e \vec{r} | 6P_{3/2} f'_A M_{f'_A} \rangle$ qui devient, d'après le théorème de Wigner-Eckart :

$$\langle 6S_{1/2} f_A M_{f_A} | q_e \vec{r} | 6P_{3/2} f'_A M_{f'_A} \rangle = (-1) \begin{pmatrix} f_A & 1 & f'_A \\ -M_{f_A} & p & M_{f'_A} \end{pmatrix} \langle 6S_{1/2} f_A | q_e \vec{r} | 6P_{3/2} f'_A \rangle$$

où p est la polarisation des photons. Ainsi, lorsque la polarisation du photon est σ^+ , le coefficient $3j$ impose que $M_{f'_A} = +4$, soit $f_A = 4$. Il résulte que l'interaction entre les deux atomes, l'un dans l'état S et l'autre dans l'état P , avec $(f_A = 4, M_{f_A} = +4)$ et $(f_B = 3, M_{f_B} = +3)$, conduit à des états moléculaires avec $M_F = +7$, soit $F = 7$. C'est ce que nous observons sur le spectre de la figure 5.12.a. En ce qui concerne les polarisations σ^{lin} et σ^- , des états atomiques tels que $M_{f_A} = +2$ et $+4$ seront excités. Les valeurs de M_F pourront être égales à 5, 6 et 7 ce qui conduit à des valeurs possibles de F égales à 5, 6 et 7 ce qui est aussi confirmé par les spectres des figures 5.12.b et 5.13.

En ce qui concerne le calcul exact de l'intensité des raies, il faut utiliser à nouveau la relation 5.90. Nous pouvons expliciter la matrice $M^{excit.}$ dans le cas d'atomes polarisés. Il intervient des

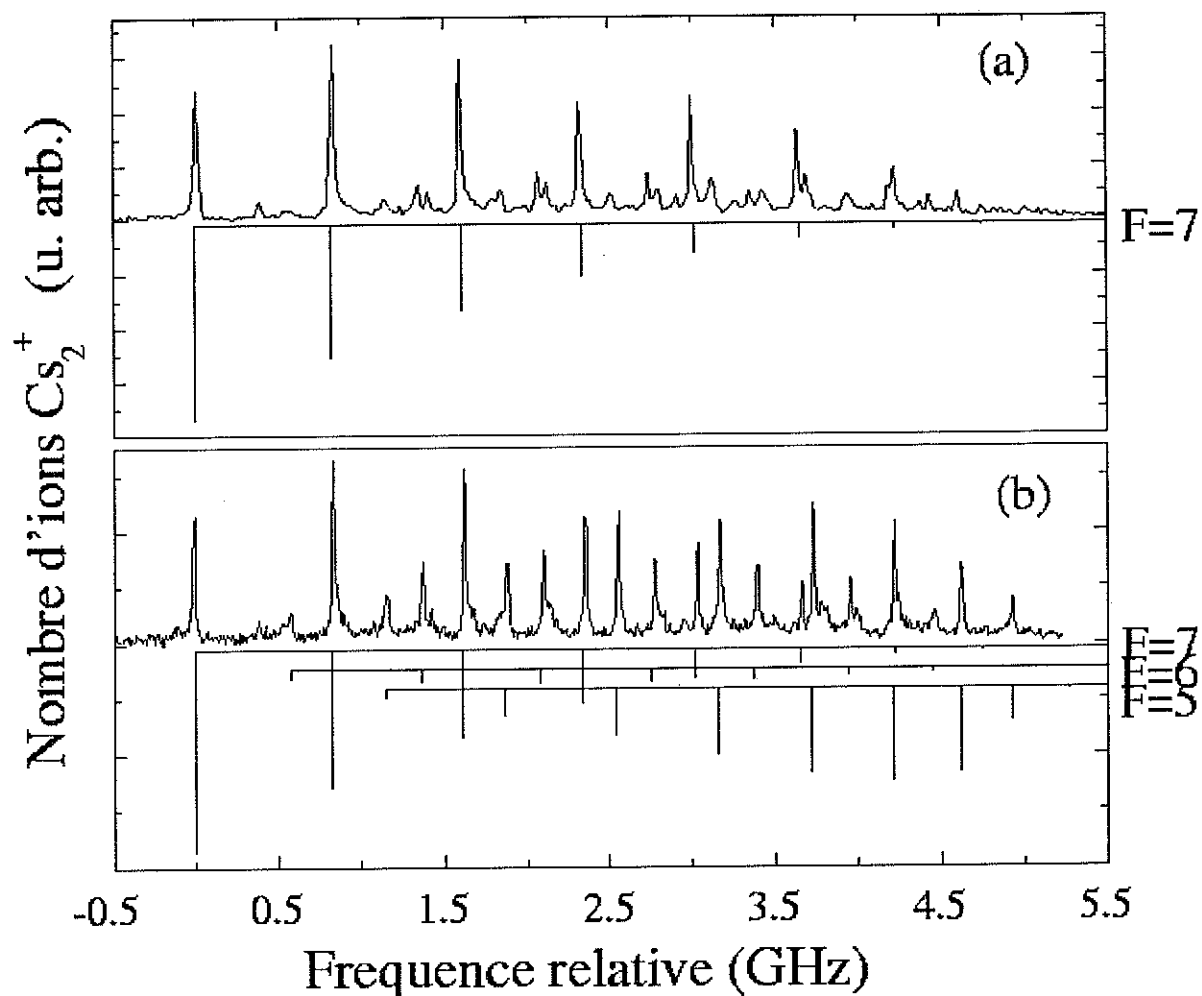


FIG. 5.12: Structure de la raie $v = 1$ de l'état $1_u P_{3/2}$ avec des atomes polarisés dans le niveau $f = 3$, $M_f = +3$. On représente aussi le résultat du calcul de la position et de l'intensité relative des raies, schématisée par la hauteur des barres. Les contributions des différentes valeurs de F_T sont indiquées séparément. Le spectre (a) est réalisé avec le laser de photoassociation polarisé σ^+ , le spectre (b) avec une polarisation σ^{lin} (linéaire et orthogonale à $\mathbf{B}$).

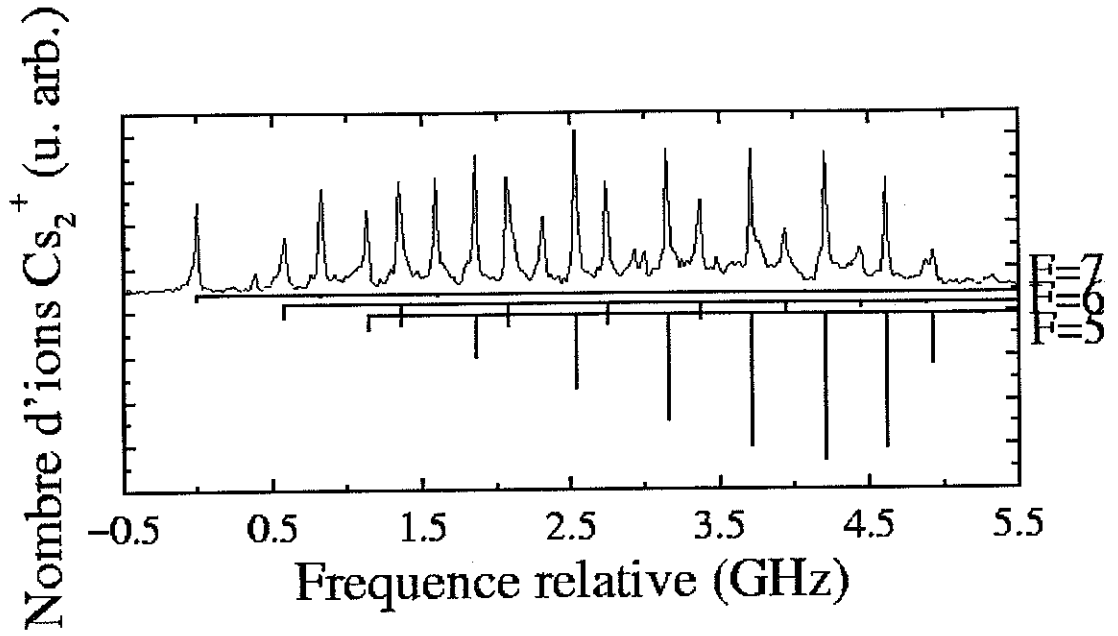


FIG. 5.13: Le spectre est réalisé dans les mêmes conditions que sur la figure 5.12. La seule différence réside dans la polarisation du laser de photoassociation qui est, cette fois ci, σ^- .

termes de la forme :

$$\begin{aligned}
 \langle \eta_g | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu} | \eta_e \rangle &= \langle 6S_{1/2}f_A = 3, 6S_{1/2}f_B = 3F_T M_{F_T} | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu} | 6S_{1/2}f'_A, 6P_{3/2}f'_B F'_T M_{F'_T} \rangle \\
 &= \sum_{p=0,\pm 1} (-1)^p \epsilon_{-p} \langle \gamma F_T M_{F_T} | \vec{\mu} | \gamma' F'_T M_{F'_T} \rangle \\
 &= \sum_{p=0,\pm 1} (-1)^p \epsilon_{-p} \begin{pmatrix} 6 & 1 & F'_T \\ 6 & p & -M_{F'_T} \end{pmatrix} \langle \gamma F_T | \vec{\mu} | \gamma' F'_T \rangle
 \end{aligned}$$

Ainsi, on confirme que nous observons seulement des états de moment $F = 7$ quand la polarisation du laser de photoassociation est σ^+ et $F = 5, 6$ et 7 quand la lumière est polarisée σ^{lin} et σ^- .

Plus précisément, le calcul des intensités dans le cas des atomes polarisés conduit, d'après l'annexe de la référence [44], à la relation :

$$\langle \eta_e | M^{excit.} | \eta'_e \rangle = \left| \sum_{p=0,\pm 1} (-1)^p \epsilon_{-p} \begin{pmatrix} 6 & 1 & F'_T \\ 6 & p & -M_{F'_T} \end{pmatrix} \right|^2 \times I(F, F') \quad (5.91)$$

où nous ne gardons que les éléments diagonaux en F représentant la perturbation à l'ordre 1. La fonction $I(F, F')$ correspond à l'amplitude des barres indiquées sur les figures 5.12 et 5.13. Pour les spectres de la figure 5.12, correspondant à des photons σ^+ et σ^{lin} , on obtient à nouveau un bon accord pour les intensités à l'exception de quelques différences probablement explicables par les défauts de polarisation (cf. section 6.6 page 215).

On s'aperçoit cependant que l'intensité des raies est très mal reproduite en ce qui concerne le spectre de la figure 5.13 obtenu avec une polarisation σ^- . En effet, la hauteur des barres, symbolisant les fonctions $I(F, F')$, ne correspond pas du tout aux amplitudes expérimentales. L'intensité

des raies semble identique à celle obtenues en polarisation σ^{lin} . Ce désaccord s'explique très certainement par un mauvais réglage de la lame $\lambda/4$ permettant la polarisation circulaire du laser de photoassociation (cf. section 6.6 page 215). Ceci est dû à l'énorme différence entre les carrés des coefficients $3j$ de l'équation 5.91, en effet : $\begin{pmatrix} 6 & 1 & 7 \\ 6 & p = +1 & -7 \end{pmatrix}^2 = \frac{1}{15}$ et $\begin{pmatrix} 6 & 1 & 7 \\ 6 & p = -1 & -5 \end{pmatrix}^2 = \frac{1}{1365}$. Le facteur 91 entre ces deux coefficients explique qu'une faible partie de polarisation σ^+ suffit à changer totalement l'allure des intensités enregistrées sur le spectre.

f. Niveaux vibrationnels. Molécules géantes

Ayant mis au clair le détail de la structure compliquée des raies du potentiel $1_uP_{3/2}$, on peut désormais relever la position des différents niveaux vibrationnels par rapport à la limite $6S_{1/2}(f = 4) + 6P_{3/2}(f' = 5)$. Nous relevons la position de la raie la plus rouge de cette structure qui correspond, d'après notre étude précédente, à $F = 7$ et $m_F = +7$. En utilisant simultanément les données obtenues dans le piège magnéto-optique et en configuration Dark SPOT, on peut relever la position de 9 niveaux vibrationnels décalés vers le rouge de la limite $6S_{1/2}(f = 4) + 6P_{3/2}(f' = 5)$:

Niveau v	0	1	2	3	6	7	10	11	12
Position [cm ⁻¹]	7,062	6,627	6,215	5,823	4,771	4,456	3,610	3,362	3,095

On peut envisager de pousser plus loin l'étude de ce potentiel grâce aux données spectroscopiques. L'analyse détaillée de la structure des différents niveaux vibrationnels donne potentiellement accès à la constante rotationnelle de chacun de ces niveaux. Ce travail est encore en cours. On pourra aussi envisager par la suite un traitement R.K.R. des données ainsi extraites. Dans le cas de l'état $1_uP_{3/2}$, un tel potentiel expérimental serait en soi très intéressant. Il permettrait de tester très précisément les coefficients asymptotiques, l'échange étant nul. Ajoutons que la forme du potentiel dépend aussi des constantes fines et hyperfines atomiques, mais celles-ci, dans le cas de l'atome de césium, sont très précisément connues.

Il peut être aussi intéressant, dans une approche future, de comparer ces données asymptotiques à celles plus internes. Notamment, l'analyse R.K.R. des premiers niveaux du potentiel $B^1\Pi_u$ a été publiée dans la référence [56]. Il s'agit du potentiel à courte distance vers lequel le potentiel $1_uP_{3/2}$ est corrélié.

Pour conclure, nous rappelons que l'état $1_uP_{3/2}$ est de nature physique très particulière. Il s'agit d'un état moléculaire *purement longue distance*. Les premiers niveaux vibrationnels supportés par cet état ont leurs deux points tournants classiques, interne et externe, à une distance internucléaire très grande. Celle-ci est si importante que le recouvrement entre les nuages électroniques, responsable de la liaison de valence des dimères, est ici totalement négligeable. Ainsi, on peut assimiler véritablement ce système à deux atomes en interaction, plutôt qu'à une molécule. La force responsable de la liaison est l'interaction dipôle-dipôle, qui est l'interaction multipolaire prédominante entre atomes neutres. On peut aussi parler de "molécules géantes".

g. Pertes d'atomes suite à l'excitation des états $1_u P_{3/2}$

Nous expliquons ici pourquoi l'on n'observe pas de pertes d'atomes du piège suite à l'excitation par photoassociation d'un des états vibrationnels du potentiel $1_u P_{3/2}$. Cette observation expérimentale apparaît clairement sur le spectre de la figure 7.1 page 245, qui est un détail de la région spectrale située sous la limite D2.

Il n'y a, sur ce spectre, pas de pertes d'atomes pour la raie qui est visible en signal d'ions, $v = 1$, et ceci alors qu'elle est bien isolée des autres structures.

Nous revenons, pour expliquer ce résultat, sur le calcul de la probabilité que deux atomes résultant de la désexcitation d'un état vibrationnel du potentiel $1_u P_{3/2}$ s'échappent du piège (cf. section 3.3.2 page 84). Le potentiel $1_u P_{3/2}$ est peu profond, d'environ 7 cm^{-1} . Considérons tout d'abord le niveau $v = 0$, situé à $-7,062 \text{ cm}^{-1}$. D'après la position du niveau suivant, $v = 1$ situé à $-6,627 \text{ cm}^{-1}$, et dans l'hypothèse de l'harmonicité du potentiel qui s'applique aux premiers niveaux vibrationnels (cf. FIG. 5.9), on en déduit que $\hbar\omega_e = 0.435 \text{ cm}^{-1}$. L'énergie cinétique moyenne de l'état fondamental d'un potentiel harmonique est égale à $\hbar\omega_e/2$. De ce fait, l'énergie cinétique moyenne cédée lors du mouvement de vibration de l'état $v = 1$ du potentiel $1_u P_{3/2}$ n'est que de $0,652 \text{ cm}^{-1}$. Cette énergie étant inférieure à l'énergie de capture du piège, approximativement égale à 1 cm^{-1} , on n'observe pas de pertes d'atomes car ceux-ci sont recapturés, ce qui explique notre observation expérimentale. Pour les niveaux suivants, on n'observe pas de pertes, alors que les arguments développés ici deviennent faux. Ceci s'explique soit par un taux de photoassociation trop faible (comme nous le voir au chapitre 7, le faible coefficient C_3^{eff} de l'état $1_u P_{3/2}$ implique une plus faible efficacité de la photoassociation), soit par un mélange de ces raies avec celles des autres potentiels.

5.6 Conclusion

Nous avons présenté, dans ce chapitre, des résultats de spectroscopie photoassociative des premiers états excités du dimère de césium corrélés aux limites $6S_{1/2} + 6P_{1/2}$ et $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$ (cf. FIG. 5.1, 5.2 et 5.3). Sur les spectres de fluorescence, toutes les progressions vibrationnelles¹³ pouvant être atteintes par photoassociation ont été observées pour des décalages de fréquence de 40 cm^{-1} et de 15 cm^{-1} sous les limites de dissociation D2 et D1. Les spectres de signal ionique Cs_2^+ correspondent aux états conduisant à la formation de molécules froides. Le signal s'étend sur 80 cm^{-1} et 15 cm^{-1} de décalages par rapport aux limites asymptotiques. Nous présentons dans ce chapitre l'analyse des progressions vibrationnelles des potentiels $0_u^+ P_{3/2}$, $1_g P_{3/2}$, $0_g^- P_{1/2}$ et $1_u P_{3/2}$. Ces choix nous permettent d'illustrer différents aspects de l'approche asymptotique pour interpréter les spectres réalisés sous les limites de dissociation.

L'analyse par le modèle de LeRoy-Berstein de la position des niveaux vibrationnels des états

¹³Excéptées celles correspondant aux progressions des niveaux du potentiel $1_u P_{3/2}$. La position de ces niveaux est enregistrée par détection ionique.

$0_u^+P_{3/2}$ et $1_gP_{3/2}$ nous permet de déterminer le coefficient asymptotique C_3 du développement multipolaire. Nous donnons une valeur de C_3 égale à $-10,1 \pm 0.2$ u.a. pour l'état $1_gP_{3/2}$ et égale à $-9,85 \pm 0.15$ u.a. pour l'état $0_u^+P_{3/2}$. La première valeur est compatible avec les autres déterminations expérimentales, plus précises (0,34% dans la référence [200] et 0,23% dans la référence [151]) et la deuxième est légèrement inférieure. Cet écart provient du fait que le traitement analytique de LeRoy-Berstein ne permet pas de prendre en compte des termes correctifs comme les effets de retard ou les coefficients asymptotiques d'ordre plus élevés. Des approches plus fines sont en cours.

Nous présentons ensuite l'analyse de la progression des niveaux vibrationnels du potentiel $0_g^-P_{1/2}$, qui présente la particularité d'avoir un comportement asymptotique attractif en $1/R^6$. Nous avons déterminés un coefficient C_6^{eff} pour ce potentiel à longue distance de -99900 ± 6270 u.a. Cette détermination est compatible avec les valeurs théoriques (cf. TAB. 5.5) mais ne permet pas de les préciser davantage. Nous avons aussi constaté que la réaction de photoassociation, lorsque l'on excite les niveaux vibrationnels de l'état $0_g^-P_{1/2}$ les plus décalés par rapport à la limite $6S_{1/2}(f=4) + 6P_{1/2}(f'=4)$, pouvait encore être efficace à relativement courte distance, vers $37 a_0$. Nous reviendrons sur ces résultats au chapitre 7 pour leurs conséquences pour la photoassociation des systèmes hétéronucléaires.

Ce chapitre est focalisé sur l'analyse des spectres relatifs aux niveaux de vibration du potentiel $1_uP_{3/2}$. Ces spectres sont soit pour un piège magnéto-optique, ce qui correspond aux atomes dans le niveau hyperfin fondamental $f=4$, soit pour un montage en Dark SPOT, ce qui correspond cette fois aux atomes dans le niveau hyperfin fondamental $f=3$. Ces spectres sont également réalisés avec des atomes polarisés dans l'état $f=3, M_f=+3$. Les progressions vibrationnelles présentent des structures complexes en raison du couplage hyperfin, du même ordre de grandeur que le terme dans le hamiltonien correspondant au mouvement de rotation. Le calcul de l'interprétation des spectres est effectué dans une approche asymptotique. Ce calcul permet de rendre compte précisément de la structure complexe observée. Le remarquable accord (cf. par exemple FIG. 5.11) entre les spectres expérimental et théorique prouve que les molécules $1_uP_{3/2}$ produites sont des *molécules purement longue distance*. Le terme d'échange est complètement négligeable à cette distance (vers $32 a_0$). Les forces dipolaires sont seules responsables de la cohésion de la molécule. Peut-on parler encore de molécules? Nous avons plutôt à considérer ici un "système atomique" d'une paire d'atomes liés par leurs interactions.

Chapitre 6

Photoassociation d'atomes froids polarisés : détermination expérimentale de la longueur de diffusion de l'état triplet du césium

6.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la détermination *purement expérimentale* de la longueur de diffusion (a) de l'état triplet du césium et du coefficient asymptotique C_6 du fondamental (interaction de Van der Waals). On doit pour cela réaliser la photoassociation des atomes froids polarisés dans le sous niveau Zeeman $f = 4, M_f = +4$. Cette détermination est aussi basée sur l'étude de la progression des niveaux de rotation-vibration de l'état $0_g^- P_{3/2}$ obtenue par détection d'ions Cs_2^+ sur le spectre de la figure 5.1 page 131.

La longueur de diffusion est un paramètre important, car son signe et son amplitude caractérisent les propriétés collisionnelles (binaires) d'une assemblée d'atomes à basse température. Une valeur négative de a s'interprète comme une interaction attractive entre les atomes alors qu'une valeur positive correspond à une force répulsive. Par deux aspects, elle joue un rôle important dans la réalisation et la stabilité d'un condensat de Bose-Einstein. Une valeur positive de a permet la réalisation d'un condensat stable alors qu'une valeur négative ne permet de condenser qu'un nombre réduit d'atomes. Par ailleurs, cette grandeur, qui détermine la section efficace des collisions élastiques à basse température, est importante pour le refroidissement évaporatif utilisé pour atteindre la condensation. D'une manière générale, une forte amplitude de la longueur de diffusion permet un refroidissement évaporatif plus efficace, donc plus rapide.

Le problème de la détermination de la longueur de diffusion associée à l'état triplet de Cs_2 est difficile. Elle possède en effet une grande valeur absolue qui rend délicate une détermination précise

de son amplitude et encore plus de son signe. On possède de nombreuses données collisionnelles pour le césium dont l'interprétation est délicate. Notamment, les expériences de refroidissement évaporatif [12] ont montré sans ambiguïté la large valeur absolue de cette quantité. Nous proposons ici une approche basée sur la détermination des noeuds de la fonction d'onde radiale de deux atomes polarisés en collision. L'intérêt de cette approche est qu'elle est peu sensible aux conditions expérimentales de température et permet pratiquement de s'affranchir de toutes données moléculaires préalables.

Dans ce chapitre, nous effectuons quelques rappels généraux concernant la longueur de diffusion. Nous utilisons pour ces généralités les références [41] et [94]. A l'aide de potentiels simples, comme le puits carré, nous introduisons le concept de résonance de diffusion, qui apparaît lorsque la longueur de diffusion est très grande. Dans un cas très simplifié, nous mettons en évidence le rapport entre le signe de la longueur de diffusion et la stabilité d'un condensat de Bose-Einstein. L'approche semi-classique permet d'établir plus précisément le lien étroit entre ce paramètre et la forme du potentiel d'interaction. En particulier pour le césium, une indétermination de la valeur du coefficient asymptotique C_6 de quelques % suffit à rendre impossible la détermination de a_T , notamment de son signe.

Nous montrons ensuite de quelle manière les spectres de photoassociation permettent de mesurer la valeur et le signe de la longueur de diffusion a_T . L'idée de base est que l'efficacité de la photoassociation est proportionnelle au module carré de la fonction d'onde initiale évaluée au point tournant externe du potentiel excité. L'approche théorique correspond au calcul exact de l'intégrale de recouvrement. Elle est à nouveau asymptotique, seule la partie grande distance du potentiel de l'état triplet est à prise en compte. La partie courte distance du potentiel est simplement résumée dans la valeur de la longueur de diffusion. Nous montrons que l'exploitation de la modulation en intensité du signal de photoassociation permet de déterminer à la fois a_T et C_6 . Nous nous limitons à analyser les positions des minimums d'intensité du signal, qui correspondent à la *structure nodale* de la fonction d'onde des atomes en collision et qui sont peu sensibles aux conditions expérimentales.

Pour calculer le recouvrement entre l'état initial et final, nous utilisons l'analyse R.K.R. pour la progression des niveaux de rotation et vibration de l'état $0_g^- P_{3/2}$ à partir de nos données expérimentales. Pour chaque minimum nous obtenons la fonction d'onde reliant la longueur de diffusion a_T au paramètre C_6 . La compatibilité des différents minimums observés sur le spectre permet de déterminer à la fois la longueur de a_T et le paramètre C_6 .

Par ailleurs, l'excitation des niveaux rovibrationnels nous permet aussi de mettre en évidence l'effet de la présence des faisceaux pièges sur le processus de photoassociation. Ces effets, dits conjugués, seront brièvement analysés.

De plus, nous exposons comment nous photoassocions des atomes polarisés dans l'état $f = 4, M_f = +4$. Dans le même temps, nous indiquons comment nous polarisons les atomes dans l'état $f = 3, M_f = +3$. C'est aussi l'occasion d'étudier précisément l'intensité relative des différentes raies rotationnelles d'un état vibrationnel du potentiel $0_g^- P_{3/2}$. Nous montrerons que l'analyse de

l'intensité de certaines raies rotationnelles permet de sonder exclusivement la contribution aux collisions des ondes partielles s ($l = 0$).

Après avoir expliqué notre technique expérimentale et discuté des résultats obtenus, nous les comparons aux déterminations effectuées par d'autres équipes. Nous évoquons aussi des conséquences de nos résultats et d'autres phénomènes collisionnels comme les processus inélastiques, les résonances de forme. Pour finir, nous étudions de quelle manière la valeur de la longueur de diffusion intervient dans la distribution en intensité des raies rotationnelles, que l'on observe dans un spectre de photoassociation.

6.2 Notion de longueur de diffusion

6.2.1 Position du problème

Nous nous intéressons à nouveau au problème de l'évolution de deux particules interagissant par un potentiel central $V(R)$. On traite, ainsi que nous l'avons fait dans le chapitre 2, ce problème en coordonnées réduites et on étudie le mouvement d'une particule fictive, de masse réduite $\mu = m/2$, lorsque les deux particules sont identiques. L'équation de Schrödinger de cette particule relative s'écrit :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{m}\Delta + V(R)\right)\Psi(\vec{R}) = E\Psi(\vec{R}) \quad (6.1)$$

où $E = \frac{p^2}{m} = \frac{\hbar^2 k^2}{m} > 0$ est l'énergie de collision.

L'interaction s'effectue dans un potentiel central, nous utilisons la base commune à H , $\vec{l}^2$ et l_z pour résoudre l'équation 6.1. Comme nous l'avons déjà indiqué au chapitre 2, on développe les fonctions d'onde $\Psi(\vec{R})$ sur la base dite des ondes partielles. Les fonctions de base $\Psi_{k,l,M_l}(\vec{R})$ s'écrivent :

$$\Psi_{k,l,M_l}(\vec{R}) = \frac{G_{k,l}(R)}{R} \times Y_l^{M_l}(\theta, \varphi)$$

On rappelle que l'équation radiale devient :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R^2} + V(R)\right] G_{k,l}(R) = \frac{\hbar^2 k^2}{m} G_{k,l}(R) \quad (6.2)$$

Nous avons aussi mentionné qu'en raison des lois de seuil, seules les ondes $l = 0$ interviennent dans les collisions à basse énergie. Nous allons, dans la suite de cette section, nous placer dans ce cas de figure. Les barrières centrifuges, dont les valeurs sont indiquées dans le tableau 2.7 page 55, empêchent les atomes de s'approcher les uns des autres. Dans ces conditions, l'équation 6.2 devient, en omettant l'indice l :

$$\left(\frac{d^2}{dR^2} + k^2 - \frac{m}{\hbar^2}V(R)\right)G_k(R) = 0 \quad (6.3)$$

avec comme condition aux limites $G_k(0) = 0$.

La présence du potentiel induit un déphasage de cette fonction radiale par rapport à celle concernant deux atomes libres et le comportement à l'infini de ces fonctions, où le potentiel est négligeable, est :

$$G_k(R) \underset{R \rightarrow +\infty}{=} C \sin(kR + \delta_{l=0}(k))$$

On définit ensuite la longueur de diffusion a par :

$$a = \lim_{k \rightarrow 0} - \frac{\delta_0(k)}{k} \quad (6.4)$$

Ainsi, aux faibles énergies, la solution radiale asymptotique devient :

$$G_k(R) \underset{R \rightarrow +\infty, k \rightarrow 0}{=} C \sin[k(R - a)] \quad (6.5)$$

Remarque : cette définition de la longueur de diffusion est compatible avec celle indiquée dans la section 2.4.5 page 62 car $\tan \delta_0(k) \simeq \delta_0(k)$ lorsque $k \rightarrow 0$. Il faut simplement prendre garde à choisir $\delta_0(k)$ dans l'intervalle $[-\frac{\pi}{2}; \frac{\pi}{2}]$. Certains auteurs incluent dans le déphasage de la fonction d'onde le nombre n de niveaux liés. L'équation asymptotique de la fonction d'onde radiale d'onde partielle l s'écrit alors :

$$G_{k,l}(R) \underset{R \rightarrow +\infty}{=} C \sin(kR - l\frac{\pi}{2} + n\pi + \delta_l(k))$$

6.2.2 Interprétation géométrique. Portée effective

Pour interpréter géométriquement la longueur de diffusion, on peut prolonger la fonction $G_k(R)$ à courte distance par une fonction $H_k(R)$ qui a le même comportement asymptotique, mais qui est définie pour toutes les distances internucléaires :

$$H_k(R) = C \sin(kR + \delta_0(E)) \quad \text{quel que soit } R \quad (6.6)$$

Nous représentons sur la figure 6.1 les fonctions $G_k(R)$ et $H_k(R)$.

Soit P l'intersection avec l'axe des abscisses de $H_k(R)$ la plus proche de zéro. L'abscisse R_P vérifie :

$$R_P = - \frac{\delta_0(E)}{k} \quad (6.7)$$

Le fait que P soit le point le plus proche de zéro impose que $-\pi/2 \leq \delta_0(E) \leq \pi/2$. On en déduit ainsi, d'après les équations 6.4 et 6.7, que la longueur de diffusion a est la limite de l'abscisse R_P de P lorsque $E \rightarrow 0$. On peut remarquer que lorsque $k = 0$, la fonction $H_{k=0}(R)$ est linéaire en R . En effet, à de faibles énergies, lorsque $k \rightarrow 0$, on ne garde que les termes d'ordre 0 et 1 en puissance de kR de l'expression 6.6,

$$\begin{aligned} \sin(kR + \delta_{l=0}(k)) &\simeq kR \cos(\delta_{l=0}(k)) + \sin(\delta_{l=0}(k)) \\ &\simeq k \cos(\delta_{l=0}(k)) \left[R + \frac{\tan(\delta_{l=0}(k))}{k} \right] \\ &\simeq k \cos(\delta_{l=0}(k)) [R - a] \end{aligned} \quad (6.8)$$

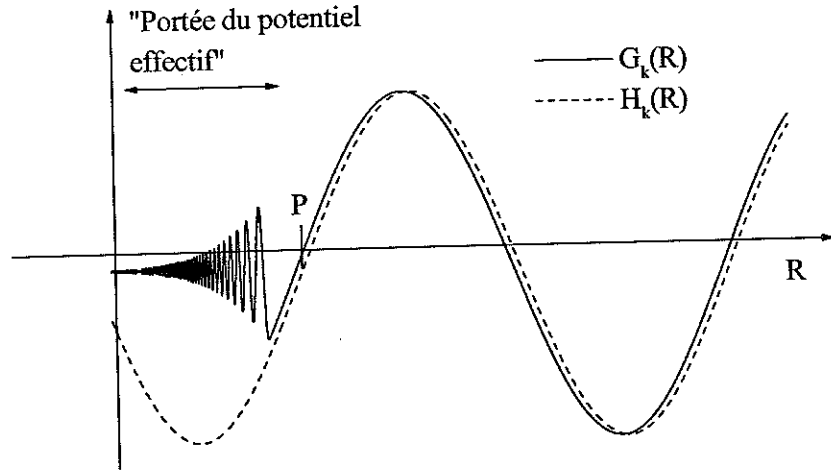


FIG. 6.1: Fonction d'onde radiale de l'état fondamental $G_k(R)$. La fonction $H_k(R)$ a le même comportement asymptotique que $G_k(R)$. Nous avons légèrement déphasé ces deux fonctions pour que le tracé soit plus lisible.

Ainsi, avec une normalisation choisie telle que $H_{k=0}(R=0) = 1$,

$$H_{k=0}(R) = 1 - R/a \quad (6.9)$$

Remarque : nous n'avons considéré dans notre approche que le premier terme du comportement de $\delta_0(k)$ aux faibles énergies. A l'ordre supérieur, on introduit la portée effective r_e . Cette distance mesure grossièrement la valeur de R pour laquelle la fonction $H_k(R)$ diffère de $G_k(R)$. En d'autres termes, l'accumulation du déphasage en raison du potentiel à énergie nulle est rigoureusement liée à la longueur de diffusion. A énergie différente de zéro, un déphasage supplémentaire apparaît car on augmente l'aire entre E et $V(R)$. On peut montrer que lorsque le potentiel décroît assez vite ($> 1/R^5$), on peut approximer la portée effective par [41] :

$$r_e = 2 \int_0^{+\infty} [H_{k=0}^2(R) - G_{k=0}^2(R)] dR \quad (6.10)$$

L'expression du déphasage à faible énergie devient :

$$\begin{aligned} \lim_{E \rightarrow 0} k \cot \delta_0(E) &= -\frac{1}{a} + \frac{1}{2} r_e k^2 \\ \lim_{E \rightarrow 0} \tan \delta_0(E) &= -ak - \frac{1}{2} r_e a^2 k^3 \end{aligned} \quad (6.11)$$

6.2.3 Le puits carré. Résonance de diffusion

Afin de mieux mettre en évidence les idées physiques relatives à la longueur de diffusion, on peut résoudre le problème bien connu du puits carré. L'intérêt de ce modèle est qu'il permet de mener à terme des calculs analytiques. On fait ainsi apparaître le lien simple entre la longueur de diffusion et les paramètres du potentiel. Cela permet aussi de mettre en évidence la notion de résonance

de diffusion dans ce cas particulier, les résultats étant dans une large mesure généralisables à des potentiels plus réalistes.

On considère donc un potentiel (cf. FIG. 6.2.a) de profondeur $V_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{m}$ et de rayon d :

$$V(R) = \begin{cases} -V_0 & \text{si } R < d \\ 0 & \text{si } R > d \end{cases}$$

On résout l'équation différentielle 6.3 dans les deux régions délimitées par la distance d . Dans la

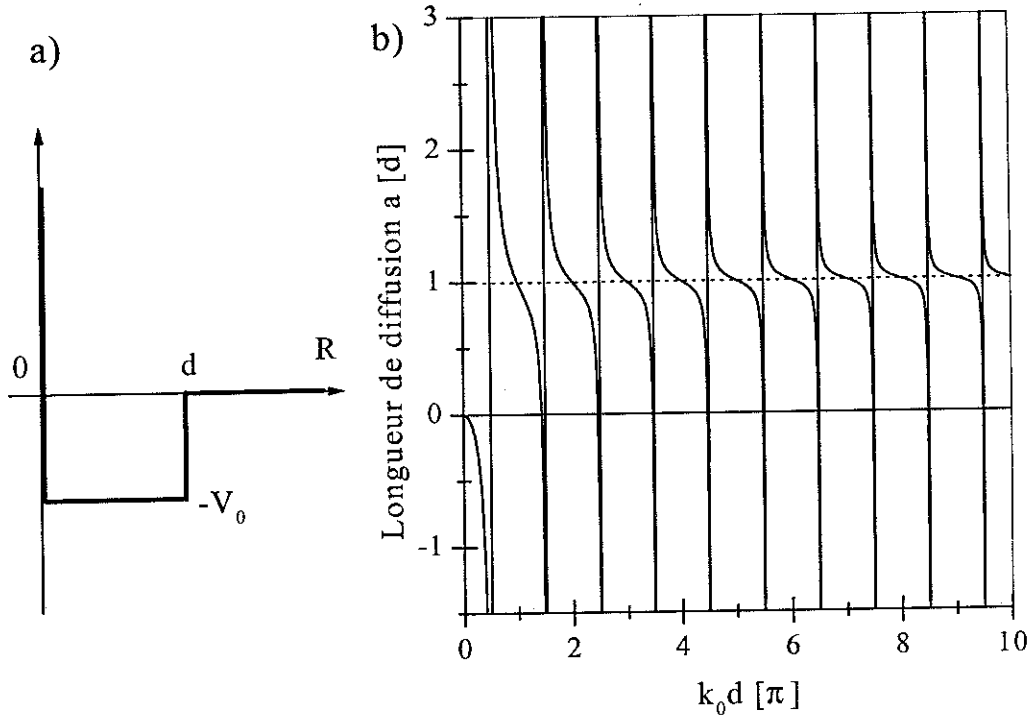


FIG. 6.2: Puits de potentiel carré. a) Représentation schématique. b) Evolution de la longueur de diffusion en fonction du produit de la largeur du puits par sa profondeur.

partie interne ($R < d$), on se trouve à l'intérieur du puits :

$$\left(\frac{d^2}{dR^2} + k^2 + k_0^2\right)G_k^{int}(R) = 0$$

avec comme condition limite $G(0) = 0$, la solution est alors égale, en posant $K^2 = k^2 + k_0^2$, à :

$$G_k^{int}(R) = A \sin KR \quad (6.12)$$

A l'extérieur du puits ($R > d$), le potentiel étant nul, la solution sinusoïdale coïncide avec celle du mouvement de deux atomes libres, déphasés de δ_0 :

$$G_k^{ext}(R) = B \sin(kR + \delta_0) \quad (6.13)$$

La continuité de la fonction d'onde, ainsi que de sa dérivée, en tous points permet de trouver, au point de raccordement $R = d$, l'expression du déphasage :

$$\delta_0 = -kd + \arctan \left[\frac{k}{K} \tan(Kd) \right]$$

De la définition de la longueur de diffusion, on déduit approximativement qu'à basse énergie :

$$a \underset{ka \ll 1}{\simeq} \left[1 - \frac{\tan k_0 d}{k_0 d} \right] d \quad (6.14)$$

On représente la variation de a en fonction de $k_0 d$ sur la figure 6.2.b. A l'origine, le potentiel est nul ainsi que la longueur de diffusion ; l'expression de la fonction d'onde est celle d'une onde libre quelle que soit la distance internucléaire R . Lorsque la profondeur du potentiel k_0 augmente, la longueur de diffusion, négative, croît en valeur absolue. Elle augmente ainsi jusqu'à diverger en $k_0 d = \pi/2$. Au delà de cette valeur, a change de signe et se met à décroître de l'infini jusqu'à zéro. Si l'on augmente encore la profondeur k_0 , elle est à nouveau négative et diverge pour $k_0 d = 3\pi/2$. Chaque fois que la profondeur du puits vérifie la relation,

$$\cos k_0 d = 0$$

il apparaît une divergence dans la valeur de la longueur de diffusion. Pour une valeur légèrement inférieure de k_0 , a tend vers $-\infty$ et pour un puits plus profond, elle tend vers $+\infty$. Nous allons voir que ces divergences sont corrélées à l'existence de niveaux liés d'énergie nulle.

L'équation de Schrödinger relative aux états liés d'un puits carré est identique à l'équation 6.3 mais l'énergie est ici négative :

$$E = -\frac{\hbar^2 k^2}{m} \text{ (énergie de liaison)}$$

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - k^2 + k_0^2 \right] G_k(R) = 0$$

La fonction radiale interne du puits $G_k^{int}(R) = C \sin(KR)$, où $K^2 = k_0^2 - k^2$, doit se raccorder à la solution externe $G_k^{ext}(R) = D \exp(-kR)$. A énergie nulle, cette condition conduit à la relation $\cos k_0 d = 0$, la fonction d'onde fait alors exactement un nombre demi-entier d'oscillations dans le potentiel.

On constate que les résonances de longueur de diffusion coïncident avec l'apparition d'un nouvel état lié dans le potentiel. Quand $k_0 d$ est légèrement supérieur à $(n+1/2)\pi$, la longueur de diffusion est positive. Elle est très grande et correspond à un véritable état lié, d'énergie très faible. Si la longueur de diffusion est très grande en valeur absolue et négative, alors $k_0 d = (n+1/2)\pi - \varepsilon$ et le potentiel est sur le point de supporter un nouvel état lié. Il suffit d'augmenter légèrement la profondeur du puits pour faire apparaître un nouvel état lié, on parle alors d'un état lié "virtuel". On constate aussi d'après le graphe de la figure 6.2.b, qu'en dehors des résonances, la longueur de

diffusion est positive et environ égale à la portée $d = a = r_e$ du potentiel; ceci est d'autant plus vrai que le puits est profond ($k_0 d \gg 1$).

Les résultats précédents se généralisent à un puits de forme quelconque. Quand on augmente de manière progressive la profondeur du puits, on fait apparaître des nouveaux états liés. Au voisinage du seuil de l'apparition de ces états, la longueur de diffusion devient grande et varie de $-\infty$ à $+\infty$ (théorème de Levinson). Dans cette situation, on peut aussi d'après la référence [110], relier la longueur de diffusion à l'énergie ε de l'état lié ($\varepsilon < 0$) ou virtuel ($\varepsilon > 0$), :

$$|\varepsilon| = \frac{\hbar^2}{ma^2} \quad (6.15)$$

Signalons aussi que lorsque que la longueur de diffusion est dans la zone de divergence, positive ou négative, on parle de résonance de diffusion. En effet, la section efficace de collision (équation 2.61 page 62) peut s'écrire dans le cas d'une onde s , en considérant que $kr_e \ll 1$:

$$\sigma(k) = \frac{4\pi a^2}{1 + k^2 a^2} \quad (6.16)$$

Dans l'hypothèse d'une grande longueur de diffusion, telle que¹ $ka \gg 1$, la section efficace varie en $1/k^2$ avant d'atteindre une valeur constante. Ce phénomène a été observé pour le césium par l'équipe de Jean Dalibard et nous en discuterons lors de la comparaison de nos résultats avec ceux des autres équipes. Aux faibles longueurs de diffusion, on retrouve la section efficace quantique de collision, équivalente à la section classique d'une sphère dure de rayon $2a$.

Il est aussi notable, en reprenant la discussion sur les états d'énergie $E > 0$, qu'une grande longueur de diffusion, en valeur absolue, implique une probabilité forte de trouver deux atomes proches l'un de l'autre. En effet, compte tenu des relations 6.12 et 6.13 que l'on raccorde en $R = d$ et en choisissant $B = 1$, le module carré de l'amplitude de la fonction d'onde interne obéit à la relation :

$$A^2 = k^2 / \left[k^2 + k_0^2 \left(\cos \sqrt{k^2 + k_0^2} d \right)^2 \right]$$

Loin des divergences, c'est-à-dire lorsque $\cos k_0 d \neq 0$, A^2 tend vers zéro lorsque k tend vers zéro. L'amplitude de la fonction d'onde à l'intérieur est très faible comparée à l'amplitude externe. Lorsque l'on est proche de la résonance, où $k_0 d \simeq (n + \frac{1}{2})\pi$, A^2 peut rester proche de l'unité même à faible valeur de k , il y a alors une forte probabilité que les deux particules soient proche l'une de l'autre.

6.2.4 Stabilité d'un condensat de Bose-Einstein

Nous rappelons succinctement et dans un modèle très simplifié le lien entre la longueur de diffusion et la stabilité d'un condensat de Bose-Einstein. Ces rappels sont issus des références [41]

¹L'énergie ne doit pas être trop grande afin de ne pouvoir considérer que les ondes s .

et [49], ils vont nous permettre d'appréhender quelques résultats sur la description théorique d'un condensat de Bose-Einstein dans un potentiel extérieur $U_{ext}(\vec{R})$, où tous les atomes sont dans le même état quantique.

Pour modéliser simplement l'interaction entre deux atomes, on utilise un pseudo-potentiel $V(\vec{R})$:

$$V(\vec{R}) = g\delta(\vec{R}) \frac{\partial}{\partial R} R \quad \text{où} \quad g = \frac{4\pi\hbar^2 a}{m}$$

Ce pseudo-potentiel présente les mêmes caractéristiques que le vrai potentiel d'interaction à basse énergie, avec une portée effective nulle. Il conduit notamment à la même expression de la section efficace de collision élastique (équation 6.16). Il est répulsif si $a > 0$ et attractif dans le cas contraire. Dans le condensat, les N atomes sont supposés être dans le même état quantique décrit par la fonction² $\Psi(\vec{R})$. Il est démontré dans la référence [41], par une méthode variationnelle, que cette fonction minimise la fonctionnelle d'énergie, qui représente la valeur moyenne du hamiltonien :

$$E(\Psi) = \int d^3R \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\nabla \Psi(\vec{R})|^2 + U_{ext}(\vec{R}) |\Psi(\vec{R})|^2 + \frac{g}{2} |\Psi(\vec{R})|^4 \right] \quad (6.17)$$

et est solution de l'équation non-linéaire de Gross-Pitaevskii :

$$\mu \Psi(\vec{R}) = \left[\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_{ext}(\vec{R}) + g |\Psi(\vec{R})|^2 \right] \Psi(\vec{R})$$

où μ désigne le potentiel chimique.

Afin de poursuivre nos explications, nous supposons que le potentiel extérieur de piégeage est harmonique et isotrope, $U_{ext}(\vec{R}) = \frac{1}{2}m\omega^2 \vec{R}^2$, où ω est la fréquence du piège. Dans un tel potentiel, l'extension spatiale σ de l'état fondamental est $\sigma = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$ en l'absence d'interaction. On suppose aussi que les N atomes sont répartis uniformément dans une sphère de rayon R centrée à l'origine. Dans ces conditions, la densité est uniforme et vaut $n = \frac{N}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \frac{3N}{4\pi R^3}$. On introduit le paramètre sans dimension $w = \frac{R}{\sigma}$ qui permet de repérer R par rapport à σ .

On peut maintenant calculer, dans ce cadre simplifié, la valeur de w qui minimise l'énergie donnée par l'équation 6.17. Dans ces conditions,

$$\begin{aligned} E_{Totale} &= E_{Cinétique} + E_{Piège} + E_{Interactions} \\ &\simeq N \frac{\hbar^2}{2mR^2} + N \frac{1}{2}m\omega^2 R^2 + \frac{3}{2} \frac{\hbar^2}{mR^3} a N^2 \\ &\simeq \frac{1}{2} N \hbar \omega \left[\frac{1}{w^2} + w^2 + \frac{3aN}{\sigma} \frac{1}{w^3} \right] \end{aligned} \quad (6.18)$$

où $\frac{aN}{\sigma}$ est un paramètre sans dimension qui caractérise les interactions.

Le condensat est stable s'il existe un minimum d'énergie totale. Lorsque $a > 0$, les énergies cinétique, de piégeage et d'interaction, d'après l'équation 6.18, varient en $1/w^2$, w^2 et $1/w^3$. Il

²La normalisation de la fonction d'onde est ici définie telle que $n(\vec{R}) = |\Psi(\vec{R})|^2$.

existe toujours une valeur de w conduisant à un minimum de cette somme, il est alors possible de former un condensat stable quel que soit le nombre N d'atomes.

Par contre, lorsque $a < 0$, l'énergie d'interaction diverge pour $w \ll 1$ et l'énergie totale tend vers $-\infty$. Lorsque $w \gg 1$, l'énergie de piégeage est dominante et l'énergie totale tend vers $+\infty$. Ainsi, l'énergie totale (équation 6.18) ne présente pas nécessairement un minimum en fonction de w , notamment, si N est trop grand, elle varie de manière monotone de $-\infty$ à $+\infty$. Dans cette situation, le condensat implose. En effet, les interactions entre particules conduisent à l'augmentation de la densité. Plus le nombre d'atomes croît dans le condensat, plus celui-ci a tendance à se contracter et à devenir instable.

Il peut cependant y avoir, pour un nombre d'atomes réduit, la présence d'un minimum local permettant d'obtenir un condensat stable. On peut estimer simplement le nombre critique d'atomes permettant d'atteindre la condensation avec une longueur de diffusion négative. Pour obtenir un minimum local de la fonction $E = f(w)$, il faut que $\frac{dE_{\text{Totale}}}{dw} = \frac{d^2E_{\text{Totale}}}{dw^2} = 0$. En négligeant l'énergie cinétique, ces conditions conduisent à un nombre critique d'atomes N_C ,

$$N_C \sim \frac{\sigma}{|a|} = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{1}{|a|} \quad (6.19)$$

Le condensat est stable tant que l'énergie d'interaction ($\sim \frac{2\pi\hbar^2|a|}{m}n$) est inférieure à $\hbar\omega$ qui est la différence d'énergie entre le niveau fondamental et le premier niveau excité du piège.

Des simulations numériques sont présentées dans la référence [49].

6.3 La longueur de diffusion de l'état triplet a_T du césium

6.3.1 Propriétés de l'état doublement polarisé $f = 4$, $M_f = +4$

La longueur de diffusion de l'état initial composé d'atomes polarisés dans l'état $f = 4$, $M_f = +4$ s'appelle la longueur de diffusion de l'état triplet, notée a_T . En effet, nous avons établi d'après les calculs des courbes adiabatiques de potentiel avec structure hyperfine, que cet état, qui vérifie $M_{F_T} = F_T = 8$, est toujours purement corrélé au potentiel $a^3\Sigma_u^+$ (cf. section 5.3.5 page 150). La seule influence de la structure hyperfine est de décaler l'origine des énergies de ce potentiel moléculaire, corrélé à la limite $6S_{1/2} + 6S_{1/2}$, de :

$$\Delta E_{\text{réf.}} = \Delta E_{\text{hfs}}(6S_{1/2} + 6S_{1/2})$$

Bien évidemment, s'agissant de la longueur de diffusion, nous ne considérons que les ondes s et la barrière centrifuge est nulle. Nous négligeons pour le moment les éventuels couplages qui pourraient produire un changement d'état durant la collision, nous verrons qu'ils ont lieu à courte distance (cf. section 6.9.4).

Une propriété intéressante des états doublement polarisés facilite la détermination de la longueur de diffusion. Celle-ci est indépendante du champ magnétique, alors qu'il nous est indispen-

sable dans l'expérience pour polariser les atomes (cf. section 6.6). Un faible champ magnétique³ translate simplement le potentiel triplet et la paire d'atomes en collision subit la même correction à l'énergie.

La situation est différente pour les autres états. En effet, du fait des interactions hyperfines, ils sont des mélanges singulet-triplet. La présence d'un champ magnétique modifie différemment les états singulet et triplet par effet Zeeman. Ainsi les potentiels d'interaction entre les deux atomes peuvent être changés par un champ magnétique. Dans certains cas, cette modification des potentiels peut conduire à des résonances de Feshbach.

Signalons enfin que le potentiel $a^3\Sigma_u^+$ de la molécule de césium n'est pas déterminé expérimentalement. Dans la référence [191], que nous avons mentionnée au chapitre 2, les auteurs ont déduit de la spectroscopie du potentiel $^1\Sigma_g^+$ quelques paramètres du triplet avec une assez grande incertitude : $R_e(^3\Sigma_u^+) \simeq 12,1 \text{ a}_0$, $\omega_e(^3\Sigma_u^+) \simeq 11 \text{ cm}^{-1}$ et $D_e(^3\Sigma_u^+) \simeq 290 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$. On peut prévoir dans un tel puits la présence d'une cinquantaine de niveaux liés jusqu'à la limite de dissociation.

Les calculs théoriques (*ab initio* à courte distance et asymptotiques) n'ont pour leur part qu'une précision de l'ordre de 10% (cf. TAB. 5.5 page 138). Nous allons voir dans la section suivante qu'une telle incertitude sur la forme du potentiel empêche la détermination de a_T .

6.3.2 Forme analytique de la longueur de diffusion dans un potentiel en α/R^n

Cette section est un résumé très succinct de deux articles, les références [83] et [73], qui donnent une forme analytique de la longueur de diffusion pour des potentiels de forme asymptotique en C_n/R^n . Dans l'application des formules, nous nous limitons à la valeur de $n = 6$.

L'idée est la suivante, il s'agit de relier deux types de calculs, un du type semi-classique à courte distance (B.K.W.) et un autre qui donne la forme exacte de la fonction d'onde dans un potentiel en C_n/R^n avec $l = 0$, à longue distance.

Pour un potentiel quelconque, nous avons vu que le traitement semi-classique n'était valable que si celui-ci n'était pas trop plat, c'est-à-dire si la vitesse de la particule relative n'était pas trop faible (cf. équation 5.66 page 166). Pour l'état fondamental du césium, en prenant la valeur de $C_6 \simeq -6500 \text{ u.a.}$ issue du tableau 5.5 page 138, cette condition est :

$$R \leq \left(\frac{\gamma}{3}\right)^{1/2} \simeq 115 \text{ a}_0$$

$$\gamma = \frac{\sqrt{-mC_6}}{\hbar} = 3,9 \times 10^4 \text{ u.a.}$$

Dans cette région, la fonction d'onde $\Psi^{B.K.W.}$ peut s'écrire comme l'équation 5.71 page 166. Le point de rebroussement interne, à énergie nulle, est $R_{int}(E = 0)$. A gauche de ce point, $\Psi^{B.K.W.}$ décroît exponentiellement.

³Dans la limite non-relativiste, le hamiltonien Zeeman des électrons de la molécule s'écrit $H_Z^e = -\mu \vec{B} \cdot (\vec{L} + g_S \vec{S})$ [29].

A longue distance, les auteurs utilisent une forme analytique, qui contient des combinaisons linéaires des fonctions de Bessel et Neuman, solutions de l'équation 6.3 avec $V(R) = C_6/R^6$. Cette solution est valable tant que $R > R^*$, c'est-à-dire quand ce terme du potentiel est dominant. Ils extrapolent cette solution à R grand et trouvent une solution variant en $(R - a)$ à énergie nulle, ce qui leur permet de déterminer la longueur de diffusion, par analogie avec l'équation 6.8.

Le raccord entre les deux fonctions, au bord du domaine de validité, permet ainsi le calcul de $G_{k=0}(R)$ pour toutes valeurs de R . Il s'effectue en $R = R^*$.

Ils définissent tout d'abord une longueur de diffusion caractéristique, indépendante de la partie à courte distance du potentiel, qui est :

$$\alpha = \cos \frac{\pi}{4} \left(\frac{\gamma}{4} \right)^{1/2} \frac{\Gamma(3/4)}{\Gamma(5/4)} \simeq 10,6 \times (C_6 \text{ [u.a.]})^{1/4}$$

Ils introduisent ensuite la phase semi-classique Φ à énergie nulle du potentiel $V(R)$, indépendante du point de raccordement R^* ,

$$\Phi = \frac{1}{\hbar} \int_{R_{int}(E=0)}^{+\infty} \sqrt{-mV(R)} dR \quad (6.20)$$

pour en déduire la longueur de diffusion :

$$a = \alpha \left[1 - \tan\left(\Phi - \frac{\pi}{8}\right) \right] \quad (6.21)$$

La solution approchée 6.21 est valable pour $\Phi \gg 1$. A chaque fois que la phase vérifie la condition⁴ :

$$\Phi - \frac{\pi}{8} = \frac{\pi}{2} + \pi n \text{ avec } n = 1, 2, 3, \dots$$

la fonction tangente diverge et la longueur de diffusion aussi. Cette situation correspond à l'apparition du $n^{\text{ième}}$ état lié dans le puits. Dans le cas du césium, le nombre d'états liés dans le potentiel triplet est estimé à environ 50, la phase est alors de l'ordre de 160 ce qui permet d'utiliser convenablement la solution approchée 6.21.

Signalons aussi que si la phase varie aléatoirement, la relation 6.21 indique qu'il y a 75% de chance pour que la longueur de diffusion soit positive et 25% pour quelle soit négative, α étant positif. Ce calcul de probabilité s'applique pour tous les atomes interagissant par ce type de potentiel à longue distance.

Ces relations (6.20 et 6.21) ont été testées sur des potentiels modèles par les auteurs et s'avèrent exactes à quelques % près. Dans la référence [73], la portée effective est ajoutée au traitement. En conclusion, l'inexactitude des potentiels disponibles ne permet pas d'évaluer exactement la longueur de diffusion, même si le traitement semi-classique exposé ci-dessus est valable.

⁴Le facteur $\frac{\pi}{8}$ présent dans la phase confirme que le calcul est ici différent de l'approximation semi-classique. Dans une telle approximation, nous aurions comme l'indique la relation 5.70 une condition sur la phase donnée par $\Phi = \frac{\pi}{2} + \pi n$.

6.3.3 Le potentiel de "Van der Waals tronqué"

Nous illustrons maintenant la dépendance, également très forte, de la longueur de diffusion en fonction du paramètre asymptotique C_6 . Nous nous inspirons des références [83], [52] et [85], en appliquant les relations au potentiel triplet du césium.

Nous modélisons le potentiel attractif à longue distance par un potentiel de Van der Waals tronqué. Une barrière répulsive infinie est placée en R_C :

$$\begin{aligned} V(R) &= +\infty & \text{si } R < R_C \\ V(R) &= -C_6/R^6 & \text{si } R \geq R_C \end{aligned}$$

Ce type de potentiel est représenté sur la figure 6.3.a; on choisit $R_C = 12,1 \text{ a}_0$ qui correspond environ au minimum du potentiel $^3\Sigma_u^+$. Bien sûr, il ne permet pas la description des interactions à courte distance, mais cela ne change rien aux propriétés principales des collisions à basse énergie. Nous voulons simplement mettre en évidence le rôle critique de la forme asymptotique. Ce potentiel a l'avantage de permettre un calcul analytique. On trouve dans la référence [83] l'expression de la longueur de diffusion a_T et de la phase Φ en fonction de C_6 et de R_C :

$$a_T \simeq \underbrace{10,6 \times (C_6 [\text{u.a.}])^{1/4}}_{\alpha} (1 - \tan \Phi) \quad (6.22)$$

$$\Phi = \frac{\sqrt{-mC_6}}{2\hbar R_C^2} - \frac{3\pi}{8} \simeq 1,68 \sqrt{C_6 [\text{u.a.}]} - 1,178$$

on vérifie que $\Phi \gg 1$ (de l'ordre de 135) car la valeur de la longueur de diffusion caractéristique α est grande, de l'ordre de 95 a_0 pour $C_6 = 6500 \text{ u.a.}$. Comme l'illustre la figure 6.3.b, le paramètre α est peu sensible à la variation du coefficient C_6 .

Par contre, la variation quasi-périodique de a_T en fonction de C_6 , d'après l'équation 6.22, est très critique. On remarque sur la figure 6.3.b qu'une variation d'environ 4 % du coefficient asymptotique suffit à faire apparaître un nouvel état lié dans le puits de potentiel et à changer a_T de $+\infty$ à $-\infty$.

Remarque : une simulation reflétant de manière plus douce la partie interne du potentiel, en utilisant par exemple un potentiel du type Lennard-Jones $12 - 6$, c'est-à-dire variant en $C_6/R^6 + C_{12}/R^{12}$ avec $C_6 < 0$ et $C_{12} > 0$ conduit à peu près la même figure. La sensibilité en fonction du coefficient C_6 est tout aussi importante.

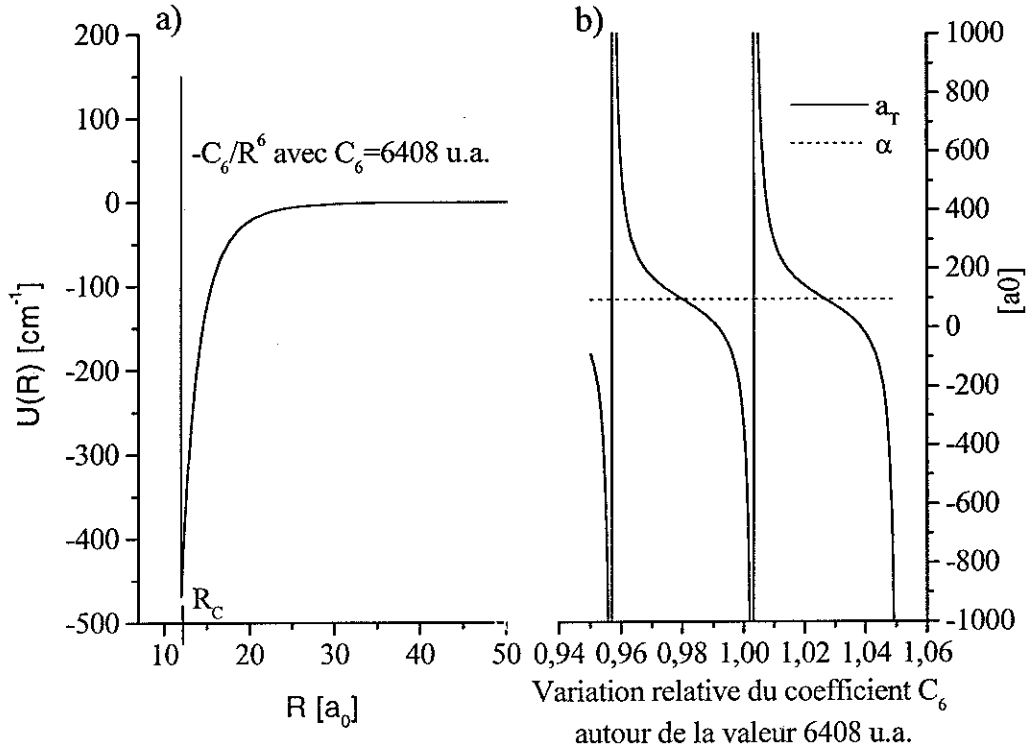


FIG. 6.3: Puits de potentiel tronqué variant asymptotiquement en C_6/R^6 . a) Représentation schématique. b) Evolution de la longueur de diffusion en fonction de la variation relative de la valeur du coefficient C_6 .

6.4 Principe de la détermination de la longueur de diffusion par photoassociation

6.4.1 Principe

La propriété fondamentale de la photoassociation qui permet la détermination de la longueur de diffusion a été expliquée dans la section 3.2.2 page 71. En raison des différentes fréquences d'oscillations des fonctions d'onde du fondamental (oscillation lente) et de l'état excité (oscillation rapide) associé à un niveau vibrationnel élevé, l'intégrale de recouvrement est proportionnelle à la fonction d'onde du fondamental évaluée au point de Condon externe du potentiel excité R_{ext}^* , qui est le point tournant classique (approximation delta). Nous avons déjà discuté des approximations conduisant à un tel résultat au chapitre 3. Généralement, le taux de photoassociation dépendant du carré du module de cette intégrale, il résulte que :

$$\mathfrak{R}_{PA} \propto |G_{k,l}(R_{ext}^*)|^2 \quad (6.23)$$

Cette propriété de l'intensité des raies de photoassociation permet donc de sonder et de "visualiser" la forme de la fonction d'onde radiale du fondamental. Cette modulation est clairement

visible par exemple sur le signal ionique attribué aux états vibrationnels du puits $0_g^- P_{3/2}$ du spectre 5.1 de la page 131. Cependant ce spectre est étalonné en énergie, c'est ainsi que nous sommes amenés à effectuer le traitement R.K.R. de ce potentiel. Ce traitement est explicité dans la section 6.5. On obtient alors pour chaque niveau vibrationnel la position du point tournant externe de ce potentiel. Nous avons ainsi accès, en fonction de la distance internucléaire, au carré de l'amplitude de la fonction d'onde.

De plus, pour mesurer la longueur de diffusion triplet, nous sommes amenés à polariser les atomes et à photoassocier sans les lasers pièges. Cette technique est détaillée dans la section 6.6. Nous montrons dans cette section que nous pouvons sonder la fonction d'onde radiale de moment $l = 0$ et d'état interne $6S_{1/2}(f = 4, M_f = +4)$.

6.4.2 Calcul asymptotique

Nous étudions maintenant comment utiliser l'amplitude de la fonction d'onde radiale pour déterminer la longueur de diffusion [48]. Nous utilisons préférentiellement les noeuds des fonctions d'onde qui correspondent au minimum d'intensité du signal de photoassociation. Nous allons voir que l'on détermine aussi, par le même calcul et avec les mêmes données expérimentales, le coefficient C_6 du potentiel du fondamental.

Il s'agit toujours de résoudre l'équation radiale de Schrödinger donnée par la relation 6.3 pour les états de moment de rotation des noyaux nul et d'énergie positive petite E , c'est-à-dire :

$$\left(\frac{d^2}{dR^2} + k^2 - \frac{m}{\hbar^2}V(R)\right)G_{k,l=0}(R) = 0$$

où la fonction radiale $G_{k,l=0}(R)$ est proportionnelle à $\sin[k(R - a_T)]$ quand R tend vers l'infini. Avec cette condition aux limites, la fonction d'onde peut être obtenue par résolution numérique de l'équation de Schrödinger. Nous ne nous intéressons pas à sa forme à courte distance, ni à sa normalisation. On arrête la résolution à une distance R où le potentiel $V(R)$ diverge de sa forme asymptotique, mais où l'on a déjà obtenu plusieurs noeuds de la fonction d'onde. Encore une fois, le calcul est asymptotique. Cependant, pour chaque valeur de a_T , on obtient un ensemble de noeuds R_n . On ajuste alors la condition aux limites pour reproduire la position expérimentale des noeuds, ce qui conduit à la détermination de la longueur de diffusion.

Limitons-nous, par simplification, à un potentiel en $-C_6/R^6$. On introduit le facteur d'échelle α (à ne pas confondre avec la longueur de diffusion moyenne étudiée précédemment), tel que :

$$\alpha = \left(\frac{mC_6}{\hbar^2}\right)^{1/4}$$

En divisant les longueurs par le facteur α , l'équation différentielle devient sans dimension :

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{x^6} + K^2\right)y(x) = 0 \quad (6.24)$$

où $K = k\alpha$. On se place ensuite à énergie nulle ($k = 0$) ; les conditions aux limites deviennent, en introduisant la longueur de diffusion réduite $L = a_T/\alpha$:

$$\begin{aligned} y(x) &= -1 + \frac{x}{L} \\ y'(x) &= \frac{1}{L} \end{aligned} \tag{6.25}$$

L'équation 6.24 se résoud numériquement. Il existe par ailleurs une forme analytique dans le cas des collisions à énergie nulle que l'on peut trouver dans la référence [48]. Quoi qu'il en soit, on peut résoudre l'équation 6.24 en faisant varier L . Pour chaque valeur de L , on en déduit les positions des x_n derniers noeuds, en unité réduite, c'est-à-dire avec $x_n = R_n/\alpha$. Il est alors intéressant de représenter la position de ces différents noeuds en fonction de la longueur de diffusion réduite (cf. FIG. 6.4). Disposant de la position des noeuds, que l'on déduit de la modulation du signal de photoassociation et du traitement R.K.R., ce graphe nous permet de déterminer la longueur de diffusion. On peut aussi noter que, comme nous excitons des états à grande distance, où les niveaux sont proches les uns des autres, nous disposons d'un bon échantillonnage de points situés à R_{ext}^* .

Cependant, ce calcul dépend encore du coefficient C_6 , mal connu dans la littérature. Nous avons déjà mis en évidence dans la section 6.3.3 la forte dépendance de la longueur de diffusion en fonction de ce paramètre, dont nous ne nous sommes pas affranchis dans le calcul asymptotique. L'idée est maintenant, pour chacun des noeuds x_n , de tracer la dépendance de a_T en fonction de C_6 . Pour ce faire, on utilise l'angle θ tel que :

$$\tan \theta = L = \frac{a_T}{\alpha}$$

Pour chaque noeud x_n , on représente le graphe de la fonction $\theta = f(C_6)$. Le point de convergence de ce faisceau de n courbes permet de déterminer le couple (C_6, θ) ou de manière équivalente le couple (C_6, a_T) comme le montre la figure 6.13.

En conclusion, nous disposons potentiellement à partir de la modulation du signal de photoassociation, d'une méthode qui permet de déterminer à la fois la longueur de diffusion a_T du triplet et le coefficient asymptotique du développement multipolaire C_6 .

Remarques :

- Cette méthode exposée pour la longueur de diffusion triplet peut être appliquée de manière générale à chaque voie de collision, une fois l'état interne des atomes déterminé. Le travail est simplifié, le coefficient C_6 étant le même pour toutes les voies de collisions (cf. équation 5.12 page 138). Seule varie la longueur de diffusion a_{f,M_f} de chacune de ces voies, à priori, les noeuds du spectre de photoassociation seront décalés. De plus, les voies de collisions sont en général couplées.
- Nous verrons dans la section 6.8.2, consacrée à l'analyse des résultats expérimentaux, que des effets plus fins ont été pris en compte, comme la dépendance en fonction de la température, les autres coefficients du développement multipolaire, la contribution de l'échange, le calcul exact du recouvrement... Le principe reste malgré tout le même.

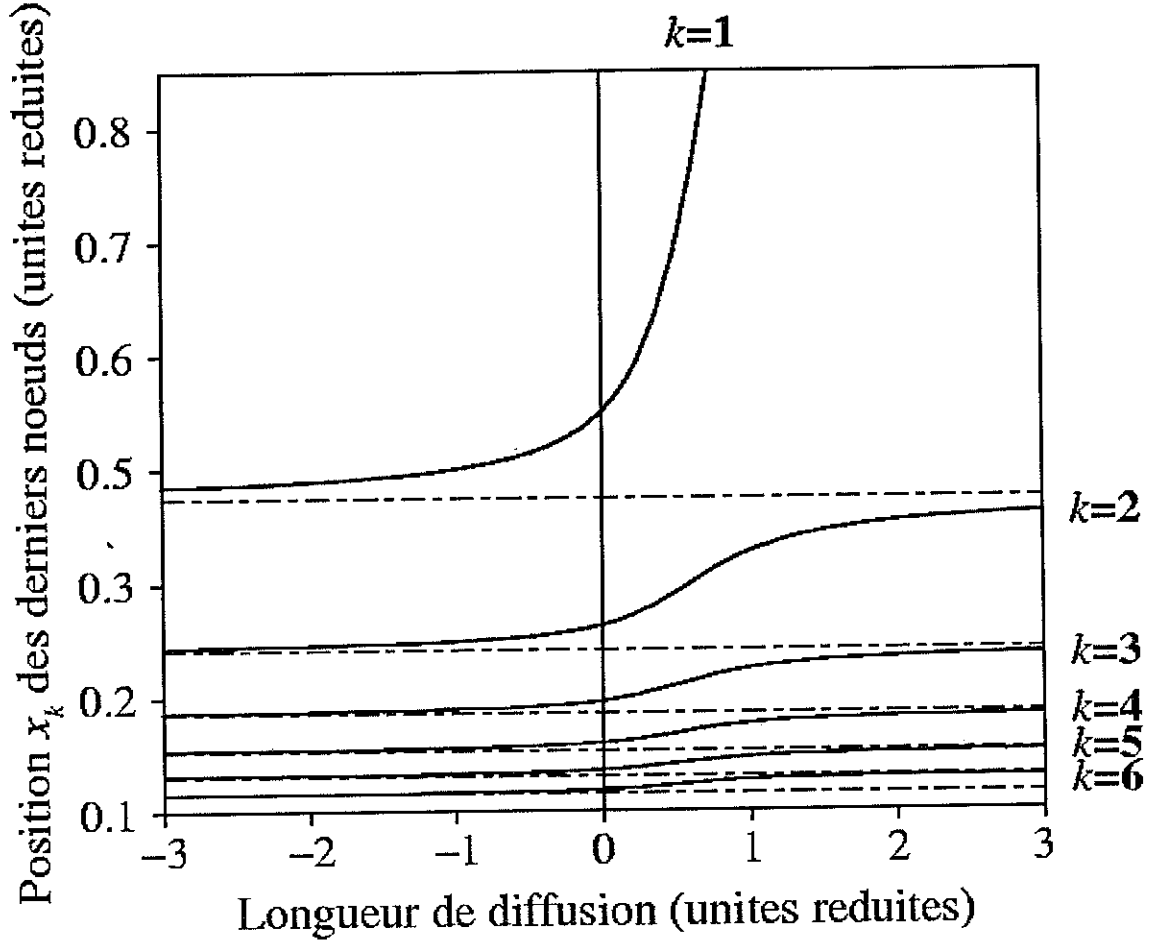


FIG. 6.4: Lien entre la valeur de la longueur de diffusion et la position des 6 derniers noeuds de la fonction d'onde du fondamental. L'échelle de ce graphe est en unité réduite et les courbes dépendent du coefficient C_6 (cf. texte).

6.5 Détermination expérimentale (R.K.R.) du puits externe de l'état $0_g^- P_{3/2}$: analyse des progressions ro-vibrationnelles

Nous avons consacré une attention toute particulière à cet état ([72],[43], [181] et [180]). Ce potentiel est constitué d'un double puits, un externe à longue distance et un interne à courte distance (section 5.3.2). Nous allons exposer maintenant, de manière très brève, quelques éléments déjà traités de l'étude des données expérimentales du puits externe $0_g^- P_{3/2}$. Nous exposons le traitement R.K.R.. De plus, par l'analyse des progressions rotationnelles, nous allons décrire l'effet des lasers pièges de refroidissement sur les atomes en collision (effets conjugués).

6.5.1 Traitement R.K.R.

Sur le spectre de la figure 5.1 page 131, nous avons observé 74 niveaux rovibrationnels (à partir du niveau $v = 0$) pour lesquels nous résolvons la progression rotationnelle jusqu'à $J = 8$, ce qui nous a permis d'extraire la constante rotationnelle B_v . Cependant, à cause de la dérive de la position des raies de photoassociation en fonction de la température, qui dépend des ondes partielles (cf. FIG. 3.2 page 80), nous avons déterminé ces constantes en ne considérant que les cinq premiers niveaux rotationnels. Le position de ces raies a été relevée au sommet de celles-ci, mais le décalage résiduel en fréquence est négligeable pour la détermination de B_v . Au delà du niveau $v = 74$, on observe encore 58 autres niveaux vibrationnels où, cette fois, la structure rotationnelle est mal résolue. La limitation du nombre de niveaux rotationnels observables expérimentalement a été expliquée dans la section 5.3.5 page 150.

Nous avons effectué un traitement R.K.R. (cf. section 5.4.2 page 167) des données spectroscopiques pour déterminer le puits de potentiel externe de l'état $0_g^- P_{3/2}$. Le résultat de cette procédure nous permet de déterminer son minimum, qui se trouve à la distance de $23,36 \pm 0,09 a_0$, et sa profondeur de $77,94 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$. Nous avons aussi déterminé la position de la limite de dissociation à $0,089(3) \text{ cm}^{-1}$ sous la limite $S_{1/2}(f = 4) + P_{3/2}(f' = 5)$. Cette analyse nous permet de connaître les points tournants classiques internes et externes de la courbe de potentiel pour $v < 74$. Pour les niveaux vibrationnels supérieurs, comme nous ne connaissons pas la constante rotationnelle, nous ne pouvons pas, par la méthode R.K.R., déterminer simultanément les deux points tournants classiques. Nous avons fixé le point interne, en supposant sa variation douce et régulière, puis nous avons extrapolé les valeurs que nous avons obtenues avec les niveaux ro-vibrationnels inférieurs. Nous en avons déduit les points externes, ce qui nous permet d'avoir une bonne connaissance de la partie attractive à longue distance du potentiel. La liste des points tournants classiques ainsi déterminés est reportée dans la table 4 de la référence [72] et nous représentons ici ces points sur la figure 6.5. La précision de cette analyse dépend du niveau vibrationnel considéré, c'est-à-dire de sa position énergétique dans le puits. On indique dans le tableau 6.1 un ordre de grandeur de la précision en fonction de ces niveaux vibrationnels. Elle a été évaluée par Claude Amiot en résolvant, par méthode numérique (Numérov), l'équation de Schrödinger radiale en utilisant le potentiel R.K.R. déterminé, puis en comparant les solutions obtenues aux positions expérimentales des niveaux (ro-)vibrationnels.

Remarque : Nous n'indiquons ici qu'un ordre de grandeur de l'incertitude. Si l'on veut évaluer l'erreur commise sur la position des points tournants évaluée par la méthode R.K.R., lorsque nous disposons de la structure rotationnelle des niveaux, nous pouvons aussi utiliser les relations A1 à A4 de la référence [118] qui donnent :

$$\delta R_v^{int,ext} = (R^{ext} + R^{int}) \frac{\delta B_v}{4B_v} + (R^{ext} - R^{int}) \frac{\delta \Delta G_v}{4\Delta G_v} \quad (6.26)$$

Cette relation indique que la détermination de ce potentiel est meilleure pour des niveaux situés au fond du puits, car la constante rotationnelle est plus grande et l'écart entre les niveaux vibrationnels successifs est, en raison de l'anharmonicité du potentiel, plus important.

Domaine v	R_{min} [Angst.]	R_{Max} [Angst.]	Erreur (ordre de grandeur) [Angst.]
0-74	11,83-8,747	12,889-34,513	$\sim 1/100$
75-98	8,740-8,634	35,006-50,089	$\sim 1/10$
99-132	8,631-8,587	50,956-99,650	~ 1

TAB. 6.1: Incertitude sur la position des points tournants classiques, évaluée par le traitement R.K.R. des données spectroscopiques des niveaux de l'état $0_g^- P_{3/2}$.

Il faut remarquer que le traitement R.K.R. ne reproduit pas la structure en double-puits du potentiel (cf. FIG. 6.5) prévue à la fois par les calculs *ab initio* à courte distance [163] et les calculs asymptotiques (cf. section 5.3.2 page 142). Ceci s'explique par le manque de constantes rotationnelles au dessus de $v = 74$.

Comme nous l'avons rappelé dans la section 5.4.2 page 167, ce potentiel "effectif" n'est qu'une approximation du potentiel réel. Cependant, tant que les couplages radiaux avec les autres puits sont négligeables, le potentiel R.K.R. peut être considéré comme le potentiel adiabatique "réel", aux incertitudes expérimentales près (cf. TAB. 6.1).

Pour conclure, précisons que nous disposons désormais, grâce à la détermination d'un des potentiels excités, d'un outil très performant pour l'étude et la compréhension des processus collisionnels entre atomes froids. En effet, lorsque nous photoassocions un état vibrationnel du potentiel $0_g^- P_{3/2}$, à un certain décalage en cm^{-1} , nous savons maintenant, lorsque l'approximation delta est valable (cf. section 3.2.2.c page 73), à quelle distance internucléaire les atomes en collision se situent. Nous utiliserons de nombreuses fois, dans la suite du manuscrit, cette "cartographie" des distances internucléaires.

6.5.2 Analyse du potentiel

a. Calculs *ab-initio* et calculs asymptotiques

Les calculs *ab initio* de la référence [163] sont effectués jusqu'à une distance de $28 a_0$. Ils sont en accord avec ceux présentés dans la référence [74], effectués jusqu'à $20 a_0$, mais ils n'ont qu'une précision de l'ordre d'une dizaine de cm^{-1} . Le calcul asymptotique inclut les coefficients C_3 , C_6 , C_8 et l'échange. Lorsque l'on compare aux alentours de $R \simeq 28 a_0$ ces deux approches, on obtient un bon accord pour la branche $^3\Sigma_g^+$ mais une différence de l'ordre de 10 cm^{-1} en ce qui concerne la branche $(1)^3\Pi_g$. Cependant, le calcul asymptotique concorde avec la courbe de potentiel R.K.R. dans la région attractive jusqu'au fond du puits ($\simeq 20 a_0$), avec une précision de l'ordre du GHz. Des études sont encore en cours pour inclure des effets plus fins (Spin-Spin, Spin-Rotation, variation de A^{SO} en fonction de R ...) à ce traitement asymptotique. Il est cependant raisonnable de penser que le calcul *ab initio* est imprécis à ces distances internucléaires.

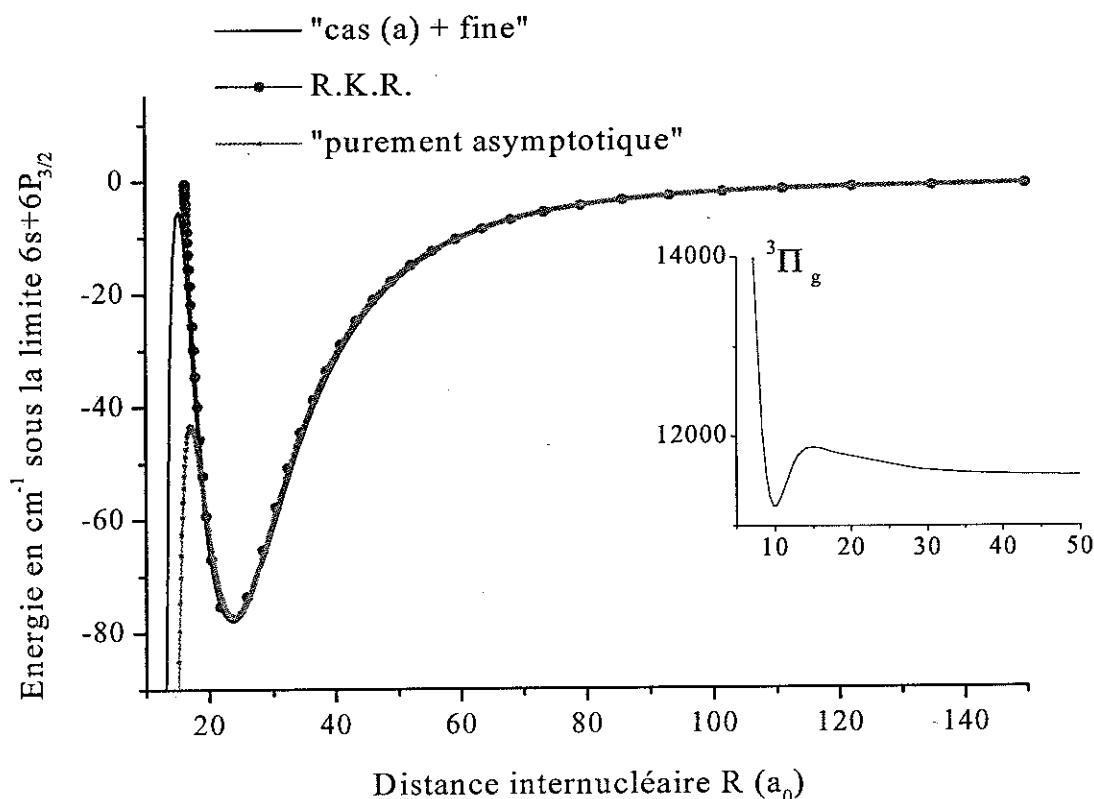


FIG. 6.5: Courbe de potentiel de l'état $0_g^- P_{3/2}$. La courbe R.K.R. provient du traitement des données spectroscopiques de photocassociation. La courbe "cas (a) + fine" résulte des calculs *ab initio* du cas (a) [165] où les interactions de structure fine ont été incluses. La courbe asymptotique est la représentation de l'équation 5.26, à laquelle ont été rajoutés les contributions des termes d'ordres supérieurs (C_8 , C_{10} ...) et les effets de retard. En encart, nous indiquons la courbe du potentiel ${}^3\Pi_g(6S + 6P)$ vers laquelle l'état $0_g^- P_{3/2}$ est corrélé à courte distance.

S'agissant de la structure en double puits, le calcul *ab initio* prévoit que le sommet de la barrière se trouve à $15,2 a_0$ et qu'il est situé à $-5,3 \text{ cm}^{-1}$ en dessous de la limite de dissociation. Cette position de la bosse est incompatible avec les résultats expérimentaux (cf. ci-dessous). Le calcul asymptotique n'a quant à lui pas la prétention de reproduire cette bosse, son domaine de validité, pour le césium, n'inclut pas ces distances (cf. section 5.3 page 135).

b. Les "Raies Géantes". La bosse de potentiel

On remarque sur le spectre de la figure 5.1, trois raies situées à des décalages de $-2,14 \text{ cm}^{-1}$, $-6,15 \text{ cm}^{-1}$ et $-6,63 \text{ cm}^{-1}$, dont le signal d'ions est important. Nous avons appelé ces raies les "raies géantes", G1, G2 et G3. Les raies G1 et G2 ont des constantes rotationnelles grandes, respectivement de $137 \pm 4 \text{ MHz}^5$ et $243 \pm 8 \text{ MHz}$, ce qui correspond à des valeurs moyennes de la distance internucléaire de $14 a_0$ et $10,7 a_0$. Ces valeurs indiquent que le mouvement de vibration

⁵On voit clairement cette structure rotationnelle sur la figure 5.1, la plus grande raie étant attribuée à $J = 3$.

s'effectue essentiellement dans le puits interne. De plus, une des raies rotationnelles de G1 et G2 se situe en concordance avec un des niveaux du puits externe 0_g^- ($v = 103$ et $v = 80$). Ces derniers ont des constantes rotationnelles beaucoup plus petites qui correspondent au mouvement dans le potentiel externe. La raie G3 ne comporte pas, quant à elle, de structure rotationnelle. Cette raie est en coïncidence avec le niveau $v = 78$ du potentiel externe.

Deux de ces raies ont été interprétées au chapitre 5 de la thèse de Mihaela Vatasescu [180] et dans la référence [181]. Elles sont la conséquence d'un effet tunnel entre les deux puits et ont été exclues du traitement R.K.R. La position de la raie G1, à -2 cm^{-1} , indique que le sommet de la barrière entre les deux puits doit être situé au moins à cette énergie, par rapport à la limite de dissociation. C'est pourquoi nous avons indiqué que les calculs théoriques *ab initio* ne concordaient pas avec l'expérience.

Par ailleurs, il a été montré que, pour bien reproduire les données expérimentales (c'est-à-dire la position des raies géantes G1 et G2), il fallait à la fois considérer l'effet tunnel à travers la bosse de potentiel séparant les régions internes et externes du potentiel $0_g^- P_{3/2}$ et introduire un couplage de deux voies dans la région interne, celle du $0_g^-(6S + 6P_{3/2})$ et celle du $0_g^-(6S + 5D_{3/2})$. En effet, d'après les courbes de potentiel adiabatique [163], il existe un croisement évité situé à environ $10 a_0$ entre les potentiels $0_g^- 6P_{3/2}$ et $0_g^- 5D_{3/2}$. Le mouvement vibrationnel dans le puits interne de $0_g^- 6P_{3/2}$ est couplé avec le mouvement dans le potentiel situé au dessus (cf. relation 2.27 page 35). La prise en compte de ce couplage radial a conduit à l'interprétation de la position des raies G1 et G2, et de leur constante rotationnelle. Ce traitement a aussi permis de situer sans ambiguïté la bosse de potentiel du double-puits $0_g^- 6P_{3/2}$ à environ 2 cm^{-1} au dessus de la limite de dissociation. Seule la raie G3 n'a pas été interprétée à ce jour.

c. Le potentiel $0_g^- P_{3/2}$ est-il un état purement longue distance? Analyse LeRoy-Bernstein

Malgré sa structure en double puits, le potentiel $0_g^- P_{3/2}$ n'est pas considéré comme un potentiel purement longue distance, au sens où nous l'avons défini en introduction de ce chapitre, à cause de la contribution de l'énergie d'échange. D'après la formule 5.32 de la page 144, on évalue cette contribution à l'énergie à environ $1,6 \text{ cm}^{-1}$ au fond du puits. Dans ce cas, la délocalisation des électrons contribue à la liaison entre les atomes. Le potentiel ne peut s'écrire sous sa forme purement asymptotique, c'est-à-dire avec le développement des coefficients multipolaires.

De plus, Daniel Comparat a mis en évidence dans sa thèse [43] la difficulté d'utiliser la formule de LeRoy-Bernstein pour extraire les coefficients asymptotiques à partir de cet état. La structure hyperfine, la présence de la bosse de potentiel et la contribution de l'énergie d'échange, empêchent de déduire le coefficient C_3 des données expérimentales avec ce modèle. Il a montré que son domaine d'application était restreint (-4 cm^{-1} à $-0,5 \text{ cm}^{-1}$) et que l'on trouvait une valeur légèrement supérieure par rapport aux autres déterminations expérimentales (cf. section 5.5.2 page 173).

6.5.3 Pertes d'atomes par excitation des états du potentiel $0_g^- P_{3/2}$

Nous revenons ici sur le calcul de $P_{\text{éject}}$ qui est la probabilité pour que deux atomes à nouveau libres suite à la désexcitation de la molécules, aient une énergie suffisante pour quitter le piège. Pour cela, nous anticipons sur un résultat expérimental, établi au chapitre 7 : la réaction de photoassociation est principalement efficace, pour les états corrélés à la limite D2, pour des décalages Δ_n allant jusqu'à environ 40 cm^{-1} . Comme dans un domaine de nombre d'ondes compris entre la limite asymptotique et -40 cm^{-1} , la fonction radiale du puits externe de l'état $0_g^- P_{3/2}$ est très localisée au point tournant classique externe, l'accroissement de l'énergie cinétique moyenne ΔE^{vib} se comporte comme pour les états de longue elongation (cf. section 3.3.2 page 84). Les paires d'atomes libres, résultant de la désexcitation d'une molécule vibrant dans le puits externe $0_g^- P_{3/2}$, avec des énergies de liaison comprises entre 40 cm^{-1} et approximativement 4 cm^{-1} , quitteront le piège.

6.5.4 Progression rotationnelle : effets conjugués des lasers

Cet effet a déjà été étudié en détail dans la référence [71] et dans les thèses d'Andrea Fioretti [70] et de Daniel Comparat [43]. Lorsque nous photoassocions avec les lasers pièges allumés, nous observons un nombre anormalement grand d'ondes partielles présentes. En effet, comme nous l'avons démontré (cf. section 5.3.8 page 161 et tableau 5.13 page 162), la structure rotationnelle d'un niveau vibrationnel de l'état moléculaire $0_g^- P_{3/2}$ reflète rigoureusement le nombre d'ondes partielles présentes par la relation $J = l, l \pm 2$. Par exemple, les spectres des raies vibrationnelles de la figure 5.5 page 158, obtenus avec les lasers pièges allumés, exhibent une structure rotationnelle allant jusque $J = 8$ ce qui implique au moins la présence d'ondes partielles $l = 6$. Au vu de la hauteur des barrières centrifuges, explicitée dans le tableau 2.7 page 55, la présence d'un si grand nombre d'ondes partielles est anormale, la température du piège magnéto-optique étant d'environ $130 \mu\text{K}$.

Ce phénomène a été interprété comme étant dû à l'accélération de certaines paires d'atomes excitées par les lasers de refroidissement, sous l'effet de la force dipolaire attractive. Une fois les atomes de césium d'état interne $6S_{1/2}(f = 4)$ refroidis, avec une vitesse de l'ordre de 10 cm/s , ils absorbent rarement un photon des lasers pièges, décalés de -13 MHz . Cependant, à une distance d'environ $1500 a_0$, une paire d'atomes froids entrant en collision peut être excitée par les lasers de refroidissement, sur une courbe de potentiel attractive $U(R) = C_3^{\text{eff}}/R^3$. On rappelle que le coefficient C_3^{eff} des états moléculaires liés asymptotiquement à la limite $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$ est de l'ordre de grandeur de $C_3 = -10,035 \text{ u.a.}$. Les atomes sont alors soumis à une force dipolaire $F = 3\frac{C_3^{\text{eff}}}{R^4}$ qui modifie leur vitesse relative. Une fois le système désexcité, l'énergie cinétique relative excédentaire est redistribuée et permet à certaines paires de franchir la barrière centrifuge de l'état fondamental⁶.

La réaction de photoassociation est très sensible à cet effet car elle se produit pour les paires

⁶Des résultats similaires ont été mis en évidence en observant des collisions en temps réel sur le rubidium [80].

d'atomes en collision à des distances inférieures à la position des barrières centrifuges des différentes ondes partielles (cf. TAB. 2.7 page 55 où l'on peut voir que la position de la barrière la plus haute, correspondant à $l = 6$ pour notre problème, est d'environ $100 a_0$). La présence d'un laser autre que celui de la photoassociation jouant un rôle, on parle ainsi d'effets conjugués ou d'effets coopératifs. Bien sûr, lorsque nous photoassocions alors que les lasers pièges sont éteints, le phénomène disparaît et nous retrouvons une relation simple entre la température des atomes et les ondes partielles présentes lors de la collision. Nous observons par exemple sur le spectre de la figure 6.8, où le laser de photoassociation est appliqué alors que les lasers pièges sont éteints, que seules les ondes partielles les plus faibles sont présentes. Seules quatre valeurs de J sont alors observables.

Un modèle simplifié est développé, en outre, au chapitre 13 de la thèse de Daniel Comparat [43] afin d'évaluer l'augmentation effective de température liée aux effets conjugués. On considère deux atomes dans le niveau $f = 4$ du fondamental entrant en collision. Les lasers de refroidissement excitent un sur une courbe attractive en C_3^{eff} . Après désexcitation, l'atome a encore une probabilité d'être excité. Le processus s'arrêtera dès lors que les deux atomes seront si proches que les lasers de refroidissement ne puissent plus être en résonance avec des états excités. Afin d'évaluer l'énergie cinétique acquise au cours de ces réexcitations multiples, on suppose que l'excitation s'arrête dès que la probabilité qu'elle se produise est inférieure à 15% :

$$0,15 < \frac{1}{2} \frac{(\hbar\Gamma/2)^2 6I/I_{sat}}{(\hbar\Gamma/2)^2 + (\hbar\Gamma/2)^2 6I/I_{sat} + [\hbar(\omega_L - \omega_0) - C_3^{eff}/R^3]^2}$$

où l'on considère l'intensité des 6 faisceaux pièges. En prenant $I = 2I_{sat}$ pour l'intensité d'un des faisceaux piège et $(\omega_L - \omega_0) \simeq -2,5\Gamma$, la condition sur la probabilité montre que l'excitation se produit sur des distances R telles que : $-5\hbar\Gamma < C_3^{eff}/R^3 < 0$, c'est-à-dire $1350 a_0 < R < +\infty$ et le gain d'énergie cinétique est donc de $5\hbar\Gamma = k_B \times 1,25 \text{ mK}$. Notons que, dans ce modèle, il est supposé que les atomes sont immédiatement réexcités dès qu'ils sont dans l'état fondamental. Cependant, on comprend en comparant l'énergie effective de collision à la hauteur des barrières centrifuges, que l'on puisse au moins observer des ondes g ($l = 4$). Ce modèle explique simplement le phénomène et permet de mettre en évidence, pour les paires d'atomes en collision, une augmentation d'énergie cinétique notable avec un ordre de grandeur comparable à l'expérience. D'autant plus que le signal relatif à l'onde $l = 6$ est, d'après l'amplitude de la raie rotationnelle $J = 8$, très faible ce qui laisse présumer que la contribution de ces ondes est quasiment négligeable.

L'étude plus complète de ce phénomène est plus délicate au vu du nombre de considérations à effectuer. On peut citer quelques problèmes qui apparaissent lors d'un traitement plus rigoureux de l'excitation par les faisceaux pièges et de la redistribution d'énergie :

- il faut considérer quels sont les états attractifs réellement excités et tenir compte de leur durée de vie;
- l'excitation se produisant à très grande distance, le rôle de la structure hyperfine n'est pas négligeable. Le nombre très important d'états complique notablement l'analyse;

- le phénomène d'excitation par les lasers pièges peut aussi changer la valeur de l . Cependant, notre méthode de détection, par photoassociation, n'est pas sensible à une redistribution en moment l mais seulement en énergie cinétique relative, son augmentation permet de passer des barrières centrifuges plus ou moins hautes ;
- la distribution des énergies de collision est initialement maxwellienne. Après la redistribution d'énergie cinétique, il est difficile d'affirmer qu'elle conserve une telle forme.

Signalons que les phénomènes d'effets conjugués sont probablement à la base de deux autres résultats expérimentaux. Tout d'abord, nous expliquerons par leur intervention, dans la section 7.2.2 page 244, la présence de molécules froides en l'absence de laser de photoassociation. De plus, nous observons la réaction de photoassociation avec des atomes en collision d'états internes $f_A = 3 + f_B = 4$ même avec un laser repompeur intense utilisé pour le piègeage magnéto-optique. Les raies résultant de ces collisions sont situées à $\Delta_{hfs}^{6S} \simeq 9,2$ GHz vers le bleu de celles provenant des collisions $f_A = 4 + f_B = 4$. On peut observer ce type de raies par exemple sur le spectre de la figure 7.1 de la page 245, qui n'est qu'une représentation détaillée du spectre réalisé sous la limite D2. Nous avons indiqué d'une flèche orientée vers le bas, située aux alentours -12 cm^{-1} , la position en fréquence parmi d'autres d'une telle résonance. Une paire d'atomes $f_A = 4 + f_B = 4$ entrant en collision, excités par les lasers pièges, peut se désexciter, après accélération, vers $f_A = 4 + f_B = 3$. Ensuite, ces atomes sont excités par le laser de photoassociation vers un état ro-vibrationnel moléculaire.

Pour conclure, il faut préciser que les effets conjugués sont aussi observés pour les autres états électroniques, lorsque nous résolvons la structure rotationnelle de leurs niveaux vibrationnels.

6.6 Photoassociation d'atomes polarisés

Nous exposons, à présent, la procédure expérimentale de polarisation des atomes. Nous avons déjà perçu l'utilité d'une telle source d'atomes lors de l'étude de l'état $1_u P_{3/2}$ (cf. section 5.5.4 page 177).

Afin de polariser les atomes, nous créons un axe directeur suivant X (cf. FIG. 4.5 et 4.1) en appliquant un champ magnétique $\vec{B}$ constant, puis nous effectuons une séquence de pompage optique. Nous utilisons une nouvelle diode en cavité étendue que nous asservissons par absorption saturée. Le faisceau "polarisant" traverse un acousto-optique, dont nous prélevons l'ordre un de diffraction. Nous pouvons ainsi ajuster sa fréquence et l'allumer pendant un temps déterminé.

Nous allons voir les caractéristiques du champ magnétique utilisé et ensuite la manière dont nous polarisons les atomes, soit dans l'état $|f = 4, M_f = +4\rangle$, soit dans l'état $|f = 3, M_f = +3\rangle$.

6.6.1 Champ magnétique

a. Temps de montée

Le champ magnétique, d'une valeur de 10,7 Gauss/A, est créé à partir de bobines montées en position Helmholtz. On l'établit en le contrôlant par un transistor fonctionnant en mode bloqué ou saturé, qui joue le rôle d'un interrupteur. On utilise une alimentation U_A qui provient d'un générateur continu (50 V, 10 A) et la tension appliquée entre la base et l'émetteur du transistor provient d'un signal TTL généré par les boîtes de contrôle temporel. Nous utilisons un transistor PNP (TIP 132, 8252) capable de supporter une intensité de 20 A. A cause de l'inductance de la bobine, notre temps caractéristique de montée du champ est de l'ordre de 1 à 2 ms.

b. Etalonnage

Afin de mesurer la valeur du champ magnétique, nous avons effectué un étalonnage par l'intermédiaire d'une raie de photoassociation de l'état $0_g^- P_{3/2}$. La raie utilisée correspond au niveau vibrationnel $v = 6$ du puits externe, choisi en raison de son signal important. Sa constante rotationnelle est de 46,5 MHz.

A de faibles champs, l'effet Zeeman moléculaire pour un état du cas (a) de Hund est proportionnel à Ω , valeur propre de J_z (cf. la référence [29] ou le problème n°2 du § 112. de la référence [110]). L'état 0_g^- , étant une combinaison linéaire d'états du cas (a) tels que $\Omega = 0$ (cf. équation 5.26 page 143) et les interactions hyperfines étant négligeables pour les bas niveaux vibrationnels ($v \lesssim 74$), la correction à l'énergie due au champ magnétique est totalement négligeable pour ces niveaux. Le facteur de Landé moléculaire, g_J , est donc nul, il découle⁷ que :

$$\Delta E^{Zeeman}(0_g^-) = 0$$

Lorsque les atomes sont dans l'état $|f = 4, M_f = +4\rangle$ (cf. ci-dessous), la position de la raie de photoassociation va dépendre du champ magnétique en raison de l'effet Zeeman atomique, $\Delta E_{\text{atome}}^{Zeeman} = \mu_B B \times 2$. Le facteur 2 provient du fait que deux atomes participent à la collision (μ_B est le magnéton de Bohr égal à 1,4 MHz/Gauss). On utilise la même séquence temporelle que pour la polarisation (cf. FIG. 6.7), tout en faisant varier l'alimentation des bobines. Afin de mesurer précisément le décalage Zeeman, nous effectuons un spectre centré sur la structure rotationnelle de l'état vibrationnel $v = 6$ et nous appliquons le champ seulement pendant le balayage autour de la raie $J = 2$, les autres étant obtenues sans champ durant le même spectre (cf. FIG. 6.6.a). La raie, en présence de ce champ, se décale vers le rouge. Il faut en effet moins d'énergie lumineuse en raison de l'énergie magnétique, l'effet Zeeman étant positif pour cet état atomique. Toutefois, nous ne mesurons qu'un champ moyen durant le temps de photoassociation (2,5 ms), le temps de montée étant relativement lent. La variation relative du champ durant la période de mesure est d'environ 20%. Malgré tout, cette dépendance de la position de la raie en fonction du champ

⁷Cette relation n'est valable que si les interactions hyperfines sont négligeables, c'est à dire que si la base du cas (c) est une bonne base.

permet de le calibrer (cf. FIG. 6.6.b). Cette méthode a aussi l'avantage de déterminer le champ très localement, au niveau du piège.

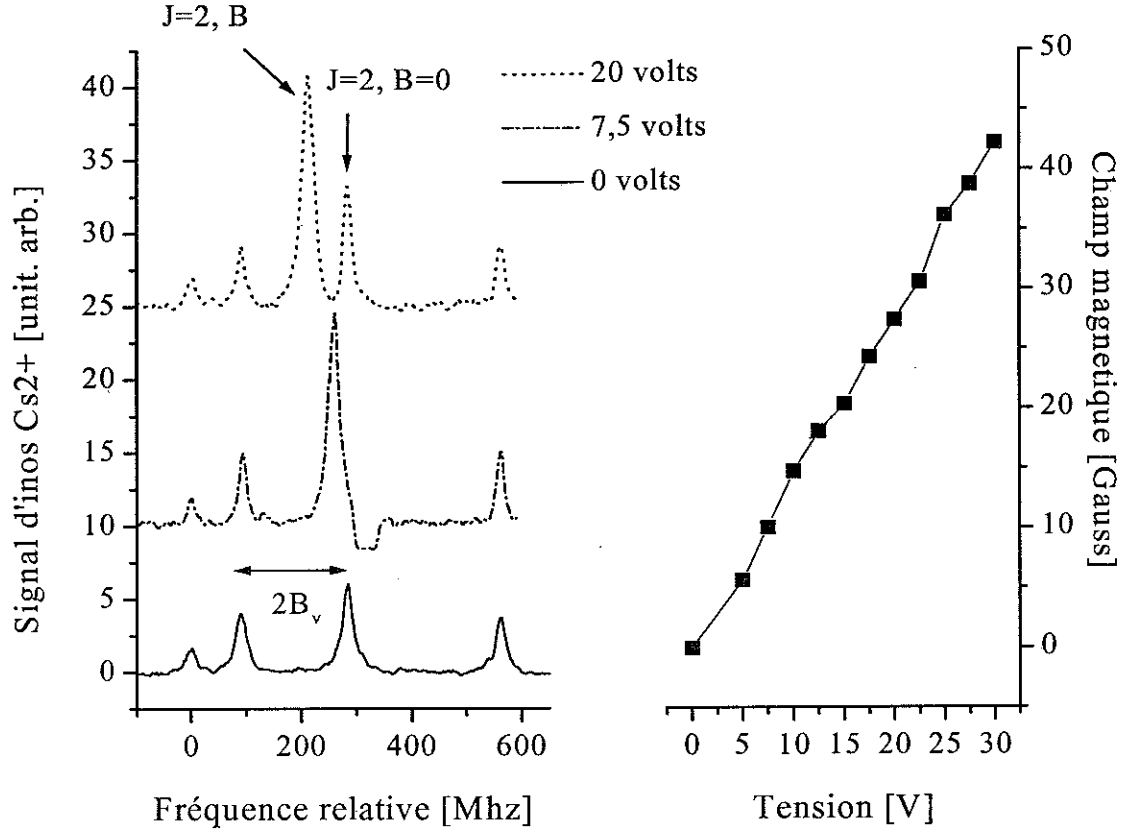


FIG. 6.6: Etalonnage de la valeur du champ magnétique par effet Zeeman. a) On effectue la spectroscopie du niveau $v = 6$ du potentiel $0_g^- P_{3/2}$ pour trois valeurs de champ magnétique, appliqué seulement pendant le balayage de la raie rotationnelle $J = 2$. La position de la résonance est modifiée car l'énergie interne des atomes initialement en collision est changée par effet Zeeman. Pour le champ correspondant à une tension d'alimentation de 20 volts, on a enregistré sur le même spectre la position de la raie $J = 2$, avec et sans champ. b) Etalonnage du champ magnétique en fonction de la tension d'alimentation des bobines.

6.6.2 Polarisation

a. Atomes dans l'état $f = 4, M_f = +4$

La séquence temporelle de polarisation est décrite sur la figure 6.7. Nous coupons les faisceaux pièges par désinjection de la diode maître, nous coupons aussi le gradient de champ magnétique durant 8 ms et nous appliquons simultanément le champ B_X avec une valeur de l'ordre de 4 à 5 Gauss pendant 4ms. Ensuite, après 1 ms, pour que le champ soit à peu près constant, nous appliquons un faisceau asservi sur la transition $6^2S_{1/2}(f = 4) \rightarrow 6^2P_{3/2}(f' = 3)$ qui traverse un

acousto-optique modulé à 200 MHz. Nous en prélevons l'ordre 1, le faisceau est alors résonnant avec la transition $6^2S_{1/2}(f = 4) \rightarrow 6^2P_{3/2}(f' = 4)$. Avant d'atteindre les atomes du piège, il traverse deux lames, une demi-onde puis une quart-onde, pour que la lumière soit polarisée σ^+ par rapport à l'axe défini par le champ. L'intensité de ce faisceau est de l'ordre de $20 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Ainsi, grâce à pompage optique d'une durée de 0,5 ms, les atomes se trouvent dans l'état $f = 4$, $M_f = +4$. Ils ne peuvent plus absorber de lumière polarisée, ils sont donc dans un état "noir" (cf. FIG. 6.7). Durant tous ces cycles de pompage optique, le laser repompeur reste allumé afin de ne pas perdre les atomes dans le niveau $f = 3$. Ensuite, tout en laissant le faisceau de polarisation allumé, nous appliquons le laser de photoassociation durant 2,5 ms.

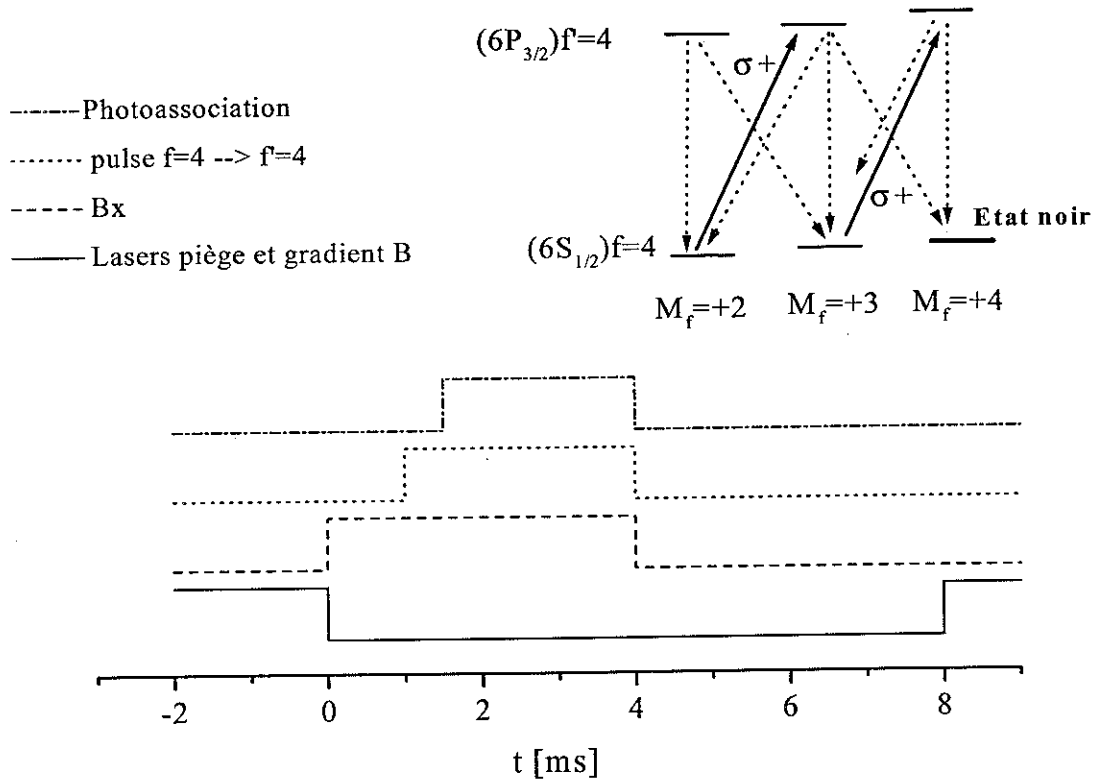


FIG. 6.7: Séquence temporelle utilisée pour photoassocier des atomes polarisés dans l'état $f = 4$, $M_f = +4$. On représente en encart les cycles de pompage optique.

Afin d'optimiser la polarisation, nous utilisons la structure rotationnelle de l'état 0_g^- . Comme nous l'avons étudié dans la section 5.3.8 page 161, cet état nous renseigne sur les ondes partielles de la collision. On rappelle que pour cet état ro-vibrationnel excité $J = l, l \pm 2$. Sur la figure 6.8, nous observons deux spectres de la raie $v = 6$ de cet état, avec des atomes polarisés (partie b de la figure) ou non (partie a). Les séquences temporelles sont identiques et les atomes non polarisés sont photoassociés sans champ ni pulse résonnant. La température du piège (cf. section 7.4 page 260), mesurée dans les conditions d'obtention de ces deux spectres, est de $130^{+10}_{-10} \mu\text{K}$. Ainsi, nous constatons qu'aucune onde d ne participe à la collision⁸. Cela se traduit par l'absence de raie $J = 4$

⁸Nous repréciserons ce point dans les sections 6.7 et 6.9.5.

dans la structure rotationnelle, ce qui implique que seules les ondes $l = 0$ contribuent au signal des raies $J = 0$ et 2 . De plus, lorsque les atomes sont polarisés, les ondes impaires ne participent pas au processus de photoassociation, ainsi qu'il a été établi théoriquement dans la section 5.3.8 page 161. Sur le spectre b de la figure 6.8, les raies $J = 1$ et $J = 3$ disparaissent. Il est ainsi aisé d'optimiser les réglages de la polarisation, on retouche essentiellement l'angle de la lame quart d'onde, la valeur de la modulation de l'acousto-optique pour régler la résonance et le parallélisme du faisceau polarisant avec le champ B_X .

Afin de connaître le taux de polarisation, c'est à dire le rapport du nombre d'atomes polarisés sur le nombre total d'atomes, on peut effectuer le rapport du signal résiduel de la raie $J = 1$ avec les atomes polarisés sur le signal de cette raie avec les atomes non polarisés. On obtient un taux de polarisation de l'ordre de 90%.

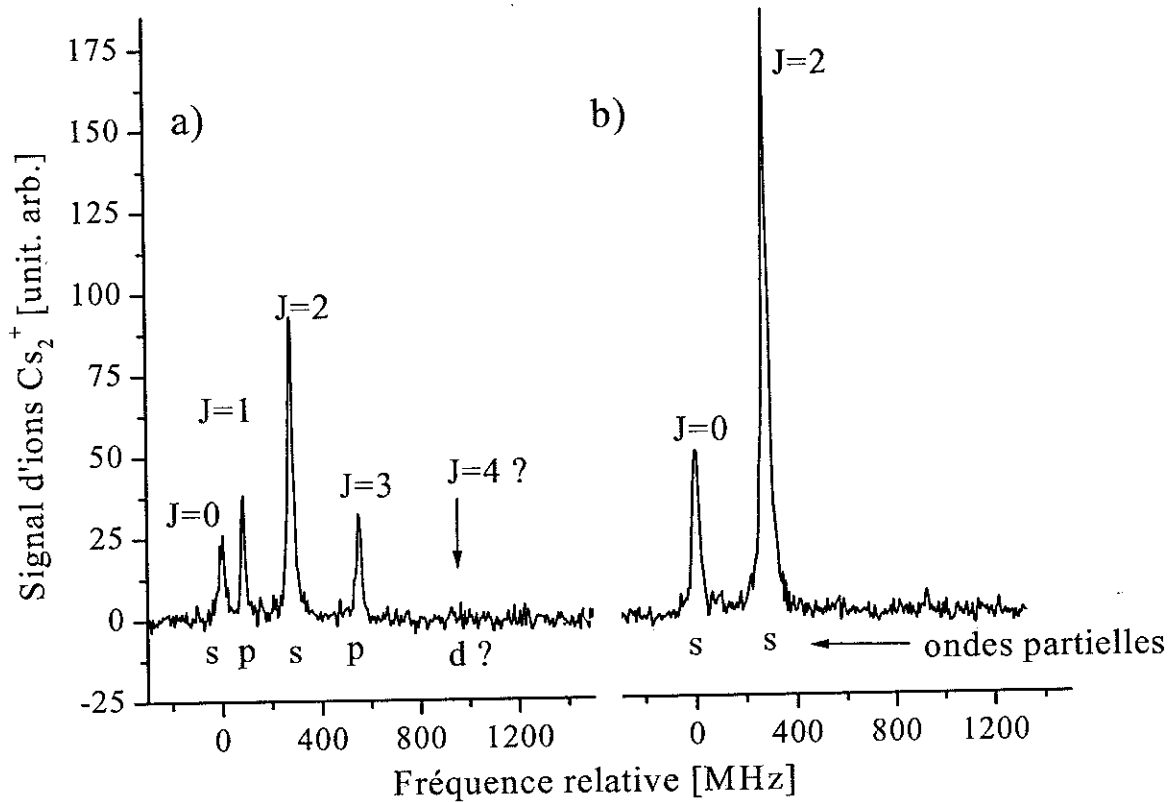


FIG. 6.8: Structure rotationnelle de la raie $v = 6$ du potentiel $0_g^- P_{3/2}$ à une température estimée de $140 \mu\text{K}$. a) Atomes non polarisés. b) Atomes doublement polarisés ($f = 4, M_f = +4$). On remarque notamment la disparition des raies rotationnelles qui correspondent aux collisions des ondes partielles impaires.

b. Atomes dans l'état $f=3, M_f=+3$

Afin de photoassocier avec des atomes dans l'état $f = 3, M_f = +3$, on utilise la même séquence temporelle qu'auparavant en coupant le faisceau repompeur durant les 2,5 ms de photoassociation.

La direction du faisceau de polarisation est faiblement modifiée suivant la verticale, on crée un petit angle (environ 3°) entre le faisceau et la champ magnétique. Ainsi la polarisation du laser contient un peu de composante π ce qui permet un pompage optique du niveau $f = 4, M_f = +4$ vers $f = 3, M_f = +3$. Détaillons ce processus. Nous définissons le repère⁹ X, Y et Z tel que $\vec{B} = B\vec{e}_Z$ (cf. FIG. 6.9). Dans ce référentiel, la polarisation du photon s'écrit avec les trois

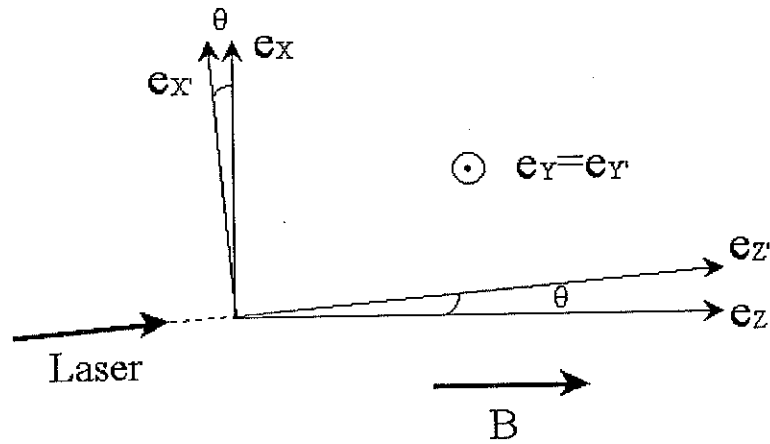


FIG. 6.9: Repères pour étudier la polarisation des atomes. L'axe OZ est parallèle au champ magnétique. Le laser se propage quant à lui dans la direction OZ' .

composantes π, σ^+ et σ^- :

$$\begin{aligned} \pi &= \vec{e}_Z \\ \sigma^+ &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{e}_X + i\vec{e}_Y) \\ \sigma^- &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{e}_X - i\vec{e}_Y) \end{aligned} \quad (6.27)$$

Soit le nouveau référentiel X', Y' et Z' tel que $(\widehat{\vec{e}_Z, \vec{e}_{Z'}}) = \theta$ et tel que le faisceau de polarisation soit parallèle à l'axe $\vec{e}_{Z'}$. Le faisceau a une polarisation circulaire droite dans ce repère :

$$\sigma'^+ = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{e}_{X'} + i\vec{e}_{Y'})$$

Le changement de référentiel s'effectue simplement :

$$\begin{aligned} \vec{e}_{X'} &= \vec{e}_X \cos \theta - \vec{e}_Z \sin \theta \\ \vec{e}_{Y'} &= \vec{e}_Y \\ \vec{e}_{Z'} &= \vec{e}_X \sin \theta + \vec{e}_Z \cos \theta \end{aligned}$$

⁹Sur le montage, nous avons défini $\vec{B} = B\vec{e}_X$, ce changement de repère permet simplement d'utiliser des notations plus conventionnelles pour les polarisations, le raisonnement n'étant en rien modifié.

En considérant un petit angle θ , l'état de polarisation par rapport au champ $\vec{B}$ s'écrit :

$$\begin{aligned}\langle \sigma'^+ | \sigma^+ \rangle &\simeq 1 - \frac{\theta^2}{4} \\ \langle \sigma'^+ | \sigma^- \rangle &\simeq \frac{\theta^2}{4} \\ \langle \sigma'^+ | \pi \rangle &\simeq \frac{\theta}{\sqrt{2}}\end{aligned}\tag{6.28}$$

On vérifie, en utilisant l'équation 6.28 et les coefficients de Clebsh-Gordan, que :

- tant que le repompeur est allumé, on polarise les atomes dans l'état $f = 4, M_f = +4$;
- lorsque le repompeur est éteint, on peuple essentiellement le niveau $f' = 4, M_{f'} = +4$. En effet, les probabilités d'excitation¹⁰ sont :

$$\begin{aligned}P(f = 4, M_f = +4 \rightarrow f' = 4, M_{f'} = +4) &\simeq \frac{7}{30} \frac{\theta^2}{2} \\ P(f = 4, M_f = +4 \rightarrow f' = 4, M_{f'} = +3) &\simeq \frac{7}{120} \frac{\theta^4}{16}\end{aligned}$$

- on évalue ensuite le nombre d'atomes dans le niveau $f = 3, M_f = +3$ par rapport à celui dans le niveau $f = 3, M_f = +2$. Le repompeur étant coupé, les atomes dans ces deux états n'absorbent alors plus de lumière. On rappelle les probabilités de désexcitation suivantes :

$$\begin{aligned}P(f' = 4, M_{f'} = +4 \rightarrow f = 3, M_f = +3) &= \frac{5}{24} \\ P(f' = 4, M_{f'} = +3 \rightarrow f = 3, M_f = +3) &= \frac{5}{96} \\ P(f' = 4, M_{f'} = +3 \rightarrow f = 3, M_f = +2) &= \frac{5}{32}\end{aligned}$$

Au final, on obtient :

$$\frac{P(f = 3, M_f = +2)}{P(f = 3, M_f = +3)} = \frac{\frac{5}{32} \times \frac{7}{120} \frac{\theta^4}{16}}{\frac{5}{24} \times \frac{7}{30} \frac{\theta^2}{2} + \frac{5}{96} \times \frac{7}{120} \frac{\theta^4}{16}} \simeq 0,023 \times \theta^2\tag{6.29}$$

Si les atomes se désexcitent dans le niveau $f = 4, M_f = +4$, ils participent à nouveau au processus.

On vérifie d'après l'équation 6.29 qu'un faible nombre d'atomes ne seront pas dans le niveau voulu. Encore une fois, les réglages sont optimisés sur un signal de photoassociation. Afin d'améliorer le dépompage, on augmente de manière *ad hoc* l'intensité du faisceau polarisant. Le taux de polarisation est évalué comme précédemment et il est estimé à 85%. L'application présentée dans cette thèse est la photoassociation d'atomes de l'état $f = 3, M_f = +3$ vers l'état moléculaire excité $1_u P_{3/2}$ (cf. section 5.5.4 page 177).

¹⁰Ces deux fuites existent lorsque que l'on polarise les atomes dans l'état $f = 4, M_f = +4$ à cause d'un éventuel petit angle. Le repompeur permet de recycler les atomes perdus.

6.7 Intensité relative des raies rotationnelles ($0_g^- P_{3/2}$)

Nous abordons dans cette section l'étude plus quantitative de l'intensité relative des raies rotationnelles excitées par photoassociation. Nous comparons tout d'abord les spectres réalisés avec des atomes polarisés et non polarisés. Ensuite, nous nous intéresserons, lorsque les atomes sont polarisés, à l'influence de la polarisation du laser de photoassociation.

6.7.1 Comparaison des spectres avec des atomes polarisés et non polarisés

Nous commençons notre analyse en considérant les spectres représentés sur la figure 6.8. Il s'agit de la structure rotationnelle du niveau $v = 6$ de l'état $0_g^- P_{3/2}$, avec des atomes polarisés et non polarisés. Nous évaluons tout d'abord le facteur angulaire concernant l'excitation d'atomes polarisés. Ce calcul a été développé dans la section 5.3.8, afin d'aboutir à la relation 5.62 qui s'applique ici. En effet, on ne considère que les collisions en onde s , la raie $J = 4$ étant absente du spectre. Nous ne discuterons de la répartition des ondes partielles en fonction de la température que dans la section 6.9.5. On regroupe dans le tableau 6.2 les facteurs angulaires pour les différentes polarisations possibles du laser concernant la transition entre deux atomes polarisés $|4, +4\rangle$ et les états $0_g^- P_{1/2}$ et $0_g^- P_{3/2}$. En ce qui concerne les atomes non polarisés, le facteur angulaire a été explicité dans la section 5.3.8 page 161. Nous avons alors mentionné, que partant d'atomes non polarisés, il n'était pas possible d'exciter la raie $J = 0$ de l'état $0_g^- P_{3/2}$ en onde s .

	$0_g^- P_{3/2}$		$0_g^- P_{1/2}$	
$(\sum_q \mu_q A)^2 / d^2$	$J_f = 0$	$J_f = 2$	$J_f = 0$	$J_f = 2$
$\sigma+$	0	$\frac{2}{15}$	0	0
σ_{lin}	0	$\frac{7}{90}$	$\frac{1}{9}$	0
$\sigma-$	0	$\frac{1}{45}$	$\frac{2}{9}$	0

TAB. 6.2: Facteur angulaire de la réaction de photoassociation. On considère l'excitation de deux atomes polarisés ($f = 4$, $M_f = +4$) dans un état de symétrie 0_g^- , pour des différentes polarisations du laser.

Ce résultat se retrouve en considérant des atomes polarisés (cf. TAB. 6.2), et, dans les deux situations, il n'est pas compatible avec l'expérience (cf. FIG. 6.8).

L'existence de la raie $J = 0$ résulte du fait que l'état $0_g^- P_{3/2}$, à distance internucléaire intermédiaire n'est pas un véritable état propre. Au chapitre 5, nous avons vu que l'état $0_g^- P_{1/2}$ contaminait l'état $0_g^- P_{3/2}$ lorsque la distance internucléaire diminuait. Comme le facteur angulaire de la raie $J = 0$ de l'état $0_g^- P_{1/2}$ n'est pas nul, car $j_f = 0$, le "mélange" permet d'exciter cette raie sous la limite $6S + 6P_{3/2}$. S'agissant de la raie vibrationnelle $v = 6$, l'excitation se situe vers

28 a_0 , la bonne base n'est plus la base asymptotique $|0_g^- P_{3/2}; R \rightarrow +\infty\rangle$. Nous avons évalué ce "mélange" au premier ordre (cf. équation 5.31 page 144). A une telle distance, on trouve que :

$$|0_g^- P_{3/2}; v = 6\rangle \simeq 0,96 \times |0_g^- P_{3/2}; R \rightarrow +\infty\rangle + 0,26 \times |0_g^- P_{1/2}; R \rightarrow +\infty\rangle \quad (6.30)$$

La présence dans le spectre de la raie $J = 0$ provient donc de l'excitation de la composante $0_g^- P_{1/2}$ de l'état propre, que les atomes soient polarisés ou non. En réalité, notre estimation du "mélange" est un peu fautive car nous ne considérons que le coefficient C_3 dans le développement multipolaire. L'échange, par exemple, peut contribuer à accentuer ce "mélange". Il semble, comme nous allons le voir, que les coefficients 0,26 et 0,96 dans l'équation doivent être remplacés par 0,42 et 0,91 afin de mieux décrire les résultats obtenus. Nous tolérons, au vu de nos approximations, ce faible changement des coefficients.

Pour les atomes polarisés, nous utilisons le facteur angulaire du tableau 6.2. Dans nos conditions expérimentales, ici, le photon est polarisé σ_{lin} . En normalisant l'intensité de la raie $J = 0$ à 50, l'intensité prédite de la raie $J = 2$, de 164 est en bon accord avec celle enregistrée de 170 (cf. FIG. 6.8).

Concernant les atomes non polarisés, on ne s'intéresse qu'aux poids relatifs des raies rotationnelles $J = 0$ par rapport à $J = 2$ et $J = 1$ par rapport à $J = 3$, résultant respectivement des collisions en ondes s et p . L'évaluation des intensités relatives s'effectue en utilisant la relation 5.61 page 163. On trouve en utilisant un mélange des états identique au précédent :

- un rapport $I(J = 2)/I(J = 0)$ de 4,5 alors qu'il est expérimentalement de 3,7 ;
- un rapport $I(J = 3)/I(J = 1)$ de 1,5 alors qu'il est expérimentalement de 0,8.

Cette fois ci, les résultats semblent en moins bon accord avec le calcul. Ceci provient probablement du fait que l'évaluation du facteur angulaire avec des atomes non polarisés a été effectué dans l'hypothèse où les atomes du piège se répartissent de manière équiprobable dans les différents sous niveaux Zeeman M_f . Comme il a été souligné lors de l'étude du fonctionnement du piège magnéto-optique, plus précisément dans la section 4.2.4 page 105, cette hypothèse peut s'avérer fautive. Des effets de pompage optique, par exemple, sont causés par la polarisation des faisceaux laser de refroidissement. Une modification de cette distribution de population peut notablement changer les intensités relatives des raies rotationnelles.

Notons aussi que, lorsque nous polarisons les atomes, le signal relatif aux raies $J = 0$ et $J = 2$ augmente approximativement d'un facteur 2. Dans le cas des atomes non polarisés, le facteur angulaire (cf. TAB. 5.14 page 163) est égal à 0,0321 et avec des atomes polarisés (cf. TAB. 6.2 page 222), il est égal à 0,082 en raison du "mélange", avec une polarisation σ_{lin} . Le rapport de ces facteurs est d'environ 2,5, en accord avec l'expérience. Ce résultat, où la photoassociation des bosons polarisés apparaît plus efficace que celle des non polarisés, est à rapprocher au doublement de la section efficace de collision élastique entre atomes (bosons) polarisés ou non (cf. relations 2.60 et 2.61 page 62).

Pour conclure, nous avons donc mis en évidence, par l'analyse détaillée de la structure rotationnelle de l'état $0_g^- P_{3/2}$, des situations expérimentales où nous pouvons avoir accès exclusivement à la contribution des ondes s à la collision.

6.7.2 Polarisation du laser de photoassociation

Lorsque les atomes sont polarisés, la distribution des raies rotationnelles excitées est sensible à la polarisation du laser de photoassociation. Dans les conditions expérimentales habituelles, le faisceau du laser Ti : Sa traverse un cube polariseur avant son arrivée dans le piège magnéto-optique, ce qui lui assure une polarisation linéaire. L'axe de polarisation étant perpendiculaire à l'axe du champ magnétique $\vec{B}$, cette polarisation est du type σ^{lin} . Afin d'obtenir une polarisation circulaire droite (σ^+) ou gauche (σ^-) de ce faisceau, il suffit d'ajouter une lame quart d'onde.

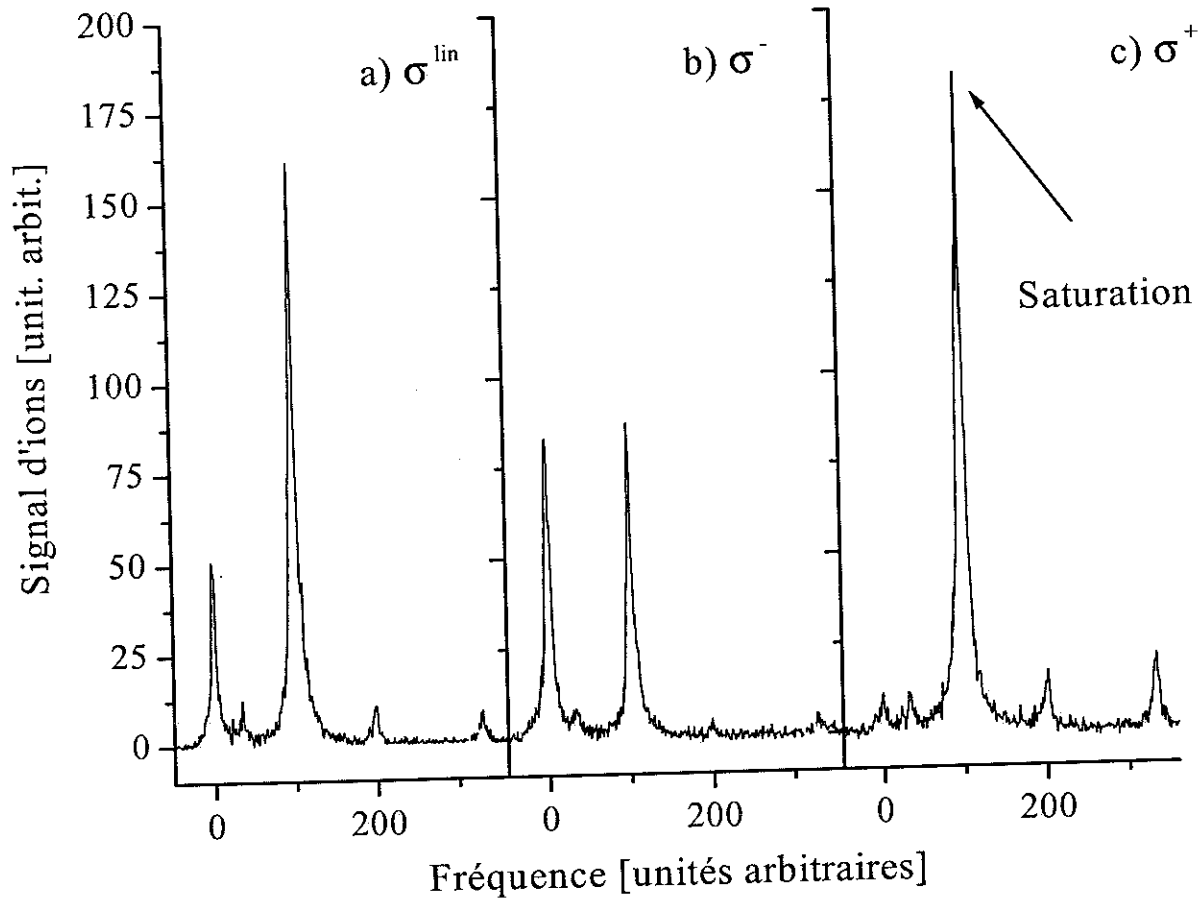


FIG. 6.10: Photoassociation d'atomes polarisés dans l'état $f = 4$, $M_f = +4$. Détail de la structure rotationnelle du niveau $v = 6$ du potentiel $0_g^- P_{3/2}$. Seule la polarisation du laser de photoassociation est modifiée.

Les trois spectres a, b et c, présentés sur la figure 6.10, ont été obtenus avec des atomes dans l'état interne $f = 4$, $M_f = +4$, seule la polarisation du laser de photoassociation est changée

respectivement en σ^{lin} , σ^- et σ^+ . Les différentes raies rotationnelles correspondent à la structure du niveau vibrationnel $v = 6$ de l'état $0_g^- P_{3/2}$. A nouveau, les atomes étant polarisés, les raies de rotation de J impair sont absentes de ce spectre, seul un signal résiduel apparaît correspondant au faible nombre d'atomes non polarisés.

Nous constatons aussi, sur cet enregistrement, la présence d'un signal faible de la raie $J = 4$. Comparée au cas du spectre de la figure 6.8, la température doit être ici un peu plus élevée, conduisant à la présence d'onde d . On peut tout d'abord chercher dans quelle proportion ce signal contribue aux raies $J = 0$ et $J = 2$. Pour cela, nous utilisons la relation 5.61 page 163, qui permet d'établir que :

$$\frac{I(j_f = 2, l = 2, J'_f = 4)}{I(j_f = 2, l = 2, J'_f = 2)} = \frac{9}{5} \text{ et } \frac{I(j_f = 2, l = 2, J'_f = 4)}{I(j_f = 2, l = 2, J'_f = 0)} = \frac{18}{7}$$

On déduit de l'intensité de la raie $J = 4$ du spectre de la figure 6.10, que seul 2% des ondes d contribuent à la raie $J = 2$ et 6% à la raie $J = 0$. On peut donc négliger, le poids de l'onde d dans ces raies.

Nous nous intéressons maintenant, à l'intensité relative des raies rotationnelles $J = 0$ et $J = 2$ en nous référant pour le calcul de moments angulaires au tableau 6.2. Pour ce faire, nous normalisons l'intensité des raies en prenant $I(J = 0, \sigma_{lin}) = 50$ et non prenons en compte l'effet du "mélange" (cf. équation 6.30). La comparaison est détaillée dans le tableau ci-dessous :

	Expérience		Théorie	
	$J_f = 0$	$J_f = 2$	$J_f = 0$	$J_f = 2$
σ^+	0	>190	0	280
σ_{lin}	50	160	50	165
σ^-	83	86	100	50

Cette fois, on vérifie bien que l'excitation de la raie $J = 0$ est impossible avec un photon polarisé circulairement à droite. Les différentes intensités prédites sont en accord avec les résultats expérimentaux. Un décalage apparaît simplement lorsque l'on considère la polarisation circulaire gauche. La différence s'explique ici par un réglage approximatif de la polarisation du laser de photoassociation. Dans ces expériences, d'un intérêt qualitatif, nous n'avons pas cherché à obtenir la polarisation la plus pure possible.

6.8 Spectroscopie photoassociative et détermination de a_T et C_6

Nous présentons dans cette section nos résultats expérimentaux et leur interprétation conduisant à la détermination de la longueur de diffusion et au coefficient C_6 du potentiel $^3\Sigma_u^+$. Les calculs numériques ont été effectués par Benoît T'Jampens et Anne Crubellier. L'ensemble de ces résultats sont publiés [62].

Après avoir exposé le résultat de nos travaux, nous comparons les valeurs obtenues avec celles mesurées dans la littérature, aussi bien pour la longueur de diffusion que pour le coefficient asymptotique du fondamental. Nous discutons aussi des conséquences diverses de nos résultats s'agissant des propriétés collisionnelles à basse température des atomes de césium. Nous évoquons les résonances de forme, les collisions inélastiques et la dépendance de la forme des raies de photoassociation en fonction de la température.

6.8.1 Procédure expérimentale et résultats

Que ce soit avec des atomes polarisés ou non, nous relevons systématiquement l'intensité de la raie $J = 2$ de chaque niveau vibrationnel du potentiel $0_g^- P_{3/2}$, qui correspond au signal le plus intense (cf. FIG. 5.5 page 158). Lorsque la structure rotationnelle est trop faible au regard de la structure hyperfine, nous supposons que le sommet de la raie correspond à la valeur de $J = 2$.

Le relevé s'effectue sur l'intensité du signal ionique, et la longueur d'onde du laser à colorant est choisie pour qu'elle ne dépende pas de la longueur d'onde d'ionisation (cf. 7.3 page 252). On se place ainsi à environ 14150 cm^{-1} et nous avons vérifié que la modulation du signal de photoassociation reste quasiment identique en fonction de la fréquence du laser à colorant.

Nous représentons sur la figure 6.11 l'intensité du signal de photoassociation en fonction du décalage en cm^{-1} des niveaux vibrationnels du potentiel excité $0_g^- P_{3/2}$, avec des atomes polarisés ou non. Lorsque les atomes ne sont pas polarisés, les spectres sont réalisés en présence des lasers de refroidissement. Ainsi, rappelons les différences très importantes entre ces deux enregistrements :

- spectre avec des atomes non polarisés : nous exploitons les intensités des raies $J = 2$ présentent sur la figure 5.1 de la page 131 du spectre ayant été effectué dans le piège magnéto-optique. Ici, l'état initial est mal défini, mettant en jeu différentes voies de collision. Les atomes sont dans un état interne $f = 4$, mais avec un nombre M_f indéterminé, compris entre -4 et $+4$. En outre, comme nous l'avons déjà mentionné dans la section 6.5.4, la présence des faisceaux pièges durant le processus de photoassociation conduit à augmenter le nombre d'ondes partielles contribuant au spectre. On observe jusqu'à $l = 6$. Chaque raie rotationnelle de l'état $0_g^- P_{3/2}$ en contient donc plusieurs, telles que $J = l, l \pm 2$. On ne peut dans ces conditions espérer ne mesurer qu'une longueur de diffusion moyenne, sans grand intérêt. Ainsi, le niveau rotationnel $J = 2$ du spectre réalisé avec des atomes non polarisés et les faisceaux pièges allumés contient des ondes partielles s ($l = 0$) et d ($l = 2$) de l'état initial. L'état interne de ces atomes est tel que $f = 4$, $-4 \leq M_f \leq +4$. De plus, au dessus de $v = 78$, comme la structure rotationnelle est mal résolue, d'autres ondes partielles peuvent contribuer à l'intensité du signal relevé ;
- spectre avec des atomes polarisés : comme nous l'avons mis en évidence précédemment (cf. section 6.6), les mêmes raies $J = 2$ avec des atomes polarisés ($f = 4$, $M_f = +4$) et les faisceaux pièges éteints, ne contient quant à elle que l'onde partielle s ($l = 0$), la température étant approximativement de $130 \text{ } \mu\text{K}$.

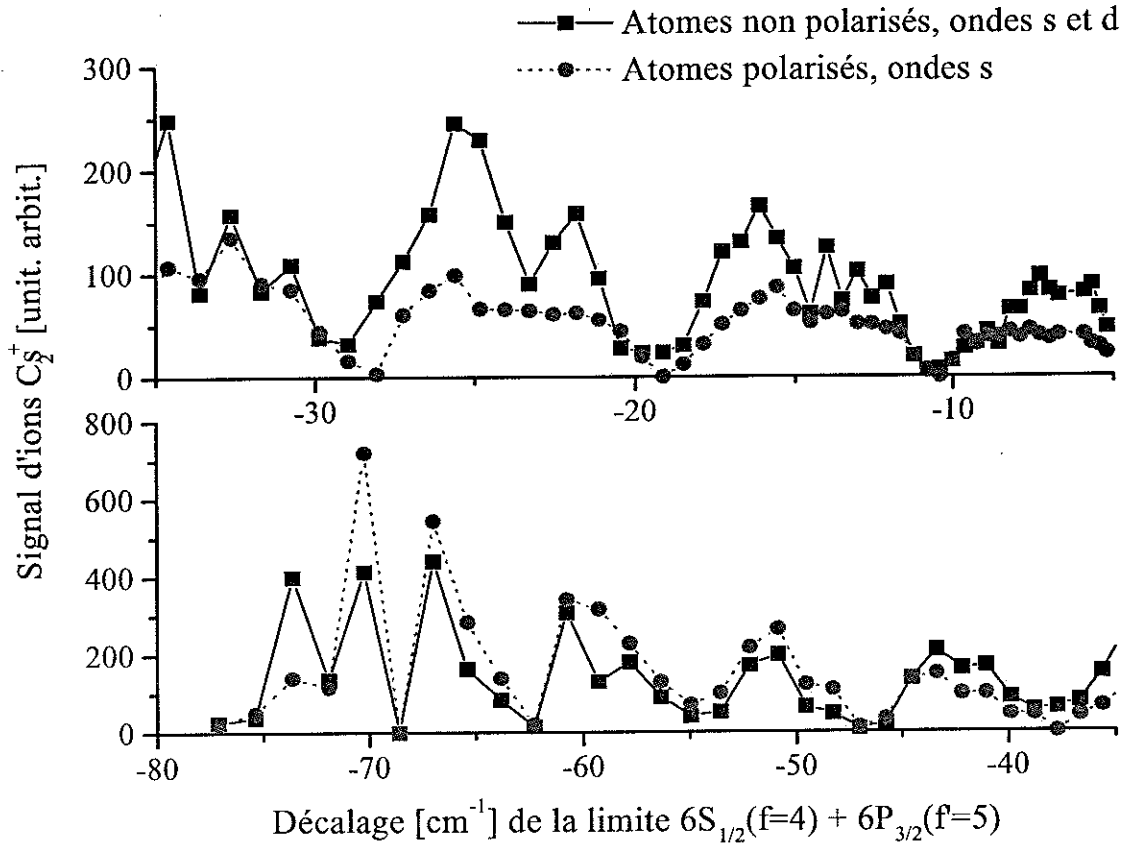


FIG. 6.11: Intensité du signal de photoassociation relatif aux raies $J = 2$ des états vibrationnels du potentiel $0_g^-P_{3/2}$ en fonction du décalage en fréquence du laser de photoassociation. Les deux courbes correspondent à des états différents des atomes (interne et rotation des noyaux).

Des différences marquantes se révèlent entre ces deux relevés expérimentaux. Dans le cas des atomes polarisés, il apparaît clairement 9 minima dans la modulation du signal. Ils sont plus marqués qu'avec des atomes non polarisés. S'agissant de ceux-ci, les différentes voies de collisions ont tendance à estomper les minima. En effet, les longueurs de diffusion étant à priori différentes, les fonctions d'onde doivent être déphasées. Une modulation étant tout de même visible, on peut déduire, si l'on suppose un équipement des différents sous-niveaux Zeeman, que les longueurs de diffusion doivent être peu différentes. Un décalage de la position de certains des minima est aussi clairement visible entre ces deux spectres.

Pour minimiser l'influence des conditions expérimentales, nous utilisons les minima d'intensité où nous sommes certains que l'absence de signal correspond à une probabilité de photoassociation quasi nulle. Ainsi, nous sommes peu sensibles à une variation de l'intensité des lasers, à la température, aux fluctuations quotidiennes du nombre d'atomes dans le piège etc. Lors du relevé de ces minima, deux possibilités se présentent. Le minimum peut correspondre à un niveau vibrationnel, on en déduit, alors, à quelle distance la fonction d'onde du fondamental est nulle. Si ce minimum ne correspond pas à une raie, nous recherchons sa position par interpolation de celle des niveaux

voisins. Nous traçons la racine carrée du signal de l'intensité des raies de photoassociation. On obtient ainsi une représentation proportionnelle à la fonction d'onde de l'état fondamental, déterminée à un facteur de phase à π près (cf. FIG. 6.12.a). On détermine la position des noeuds par l'intersection de cette fonction avec l'axe des abscisses.

Nous représentons aussi sur la figure 6.12.b ce que l'on peut à proprement parler appeler l'amplitude (relative) de la fonction d'onde radiale des deux atomes en interaction en fonction de la distance internucléaire. On "visualise" ainsi, à partir de données expérimentales, la forme de la fonction d'onde radiale à un facteur de phase π près. Cette courbe a cependant été construite à partir de certaines hypothèses :

- afin de construire l'axe des abscisses représentant la distance internucléaire, nous avons, pour chaque point, assimiler la distance de photoassociation à la position du point tournant classique externe du potentiel excité $0_g^- P_{3/2}$. On se place ainsi dans l'approximation delta (cf. section 3.2.3 page 73). La position du point tournant classique externe est issue du traitement R.K.R. du potentiel $0_g^- P_{3/2}$.
- afin de déterminer l'amplitude relative de la fonction d'onde radiale, il faut analyser ce qui est responsable du signal ionique. L'étude détaillée est effectuée au chapitre 7. A partir de la racine carrée du signal, nous avons tenu compte ici du facteur de Franck-Condon qui conduit à la production de molécules dans l'état $a^3\Sigma_u^+$ (cf. FIG. 7.4 page 250) et corrigé l'efficacité de la photoassociation qui varie en fonction du décalage Δ_n à la puissance $-7/6$ (cf. relation 3.36 page 77). Nous avons, en outre, négligé l'éventuelle variation de l'efficacité de la détection ionique en fonction du niveau vibrationnel initial peuplé du potentiel $0_g^- P_{3/2}$.

On relève pour chaque noeud n la valeur du décalage $\Delta_n^{ex} \pm \sigma_n$ où σ_n est l'incertitude absolue. Ces valeurs sont reportées dans le tableau 6.3 pour n allant de 2 à 9. On fait aussi figurer, à titre indicatif, dans ce tableau, les distances internucléaires auxquelles se trouvent ces noeuds en utilisant le potentiel R.K.R. de l'état $0_g^- P_{3/2}$ et en faisant l'hypothèse que l'approximation delta est valable partout. On constate aisément que les noeuds sont de moins en moins espacés à courte distance, l'impulsion locale étant de plus en plus grande. Cette variation est confirmée par le graphe b de la figure 6.12.

Remarque : en utilisant les atomes polarisés, il est difficile d'obtenir la position du premier noeud. En effet, le processus de photoassociation s'effectue ici sans les lasers pièges. A faible désaccord, le laser de photoassociation perturbe fortement les atomes en raison de la pression de radiation. Nous n'avons pas pu obtenir l'intensité des raies autour de cette position, trop proche de la limite de dissociation.

6.8.2 Analyse

L'exploitation des données, c'est-à-dire de la position des minima d'intensité du signal de photoassociation, est basée sur le principe exposé dans la section 6.4. Cependant, cette méthode a été améliorée grâce au calcul numérique. En ce qui concerne le potentiel de l'état du fondamental,

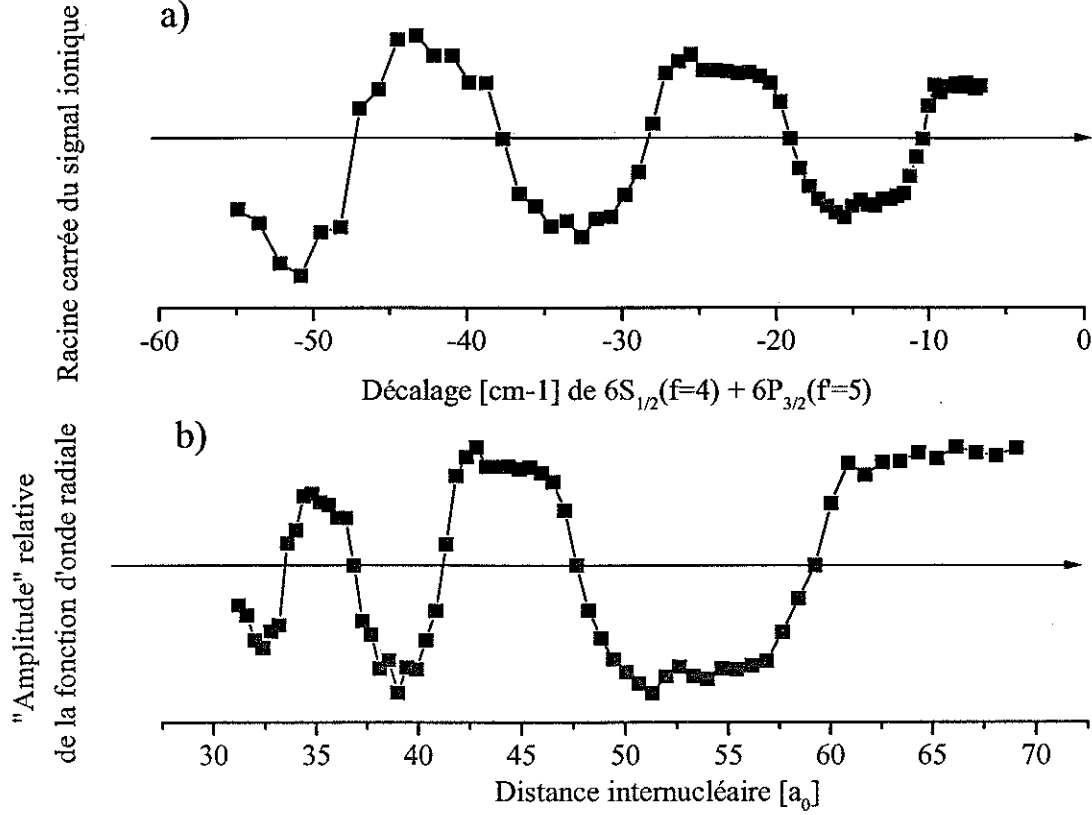


FIG. 6.12: a) Variation de l'amplitude (relative) du signal ionique en fonction du décalage du laser de photoassociation. Les états excités sont les niveaux vibrationnels du potentiel $0_g^- P_{3/2}$, $J = 2$. Les atomes, initialement dans l'état doublement polarisé, entrent en collision en onde s . b) Variation de l'amplitude (relative) de la fonction d'onde radiale de deux atomes en collision. Cette courbe expérimentale a été construite suivant différentes hypothèses explicitées dans le texte.

il résulte du calcul adiabatique dans la "base atomique hyperfine" (cf. équation 5.51 page 152). Excepté le coefficient C_6 , que nous allons déterminer, les coefficients C_8 et C_{10} du développement multipolaire sont issus de la littérature ([123], [146], [55] et [147]). Une valeur moyenne a été retenue pour ces coefficients et des tests numériques ont mis en évidence que le résultat final dépend peu du choix que l'on fait pour ces valeurs. La contribution de l'échange a aussi été incluse d'après les références [86] et [125].

Le potentiel excité, $0_g^- P_{3/2}$, résulte de l'analyse R.K.R. exposée dans la section 6.5. Au lieu de recourir à l'approximation delta pour évaluer l'intensité des raies de photoassociation, c'est-à-dire en utilisant la relation 6.23, le calcul complet de l'intégrale de recouvrement entre l'état initial et l'état final a été effectué. Il prend en compte la variation du moment dipolaire en fonction de la distance internucléaire, laquelle a été évaluée, comme dans la référence [180] à partir des potentiels adiabatiques.

L'équation radiale sans dimension (cf. équation 6.24) dans laquelle ont été inclus les termes correctifs (C_8 , C_{10} , échange...) avec les conditions aux limites (6.25) à l'infini, est intégrée. La

Noeud	$\Delta_n^{ex} [\text{cm}^{-1}]$	$\sigma_n [\text{cm}^{-1}]$	R [a_0]
2	-10,415	0.07	59
3	-19,142	0.05	47,6
4	-28,358	0.1	41,1
5	-37,723	0.05	36,8
6	-46,554	0.1	33,7
7	-54,331	0.1	31,3
8	-62,724	0.1	29
9	-68,604	0.1	27,4

TAB. 6.3: Position approximative des noeuds de la fonction d'onde radiale de l'état fondamental $f = 4$, $M_f = +4$. On assimile le point d'excitation au point tournant externe du potentiel $0_g^- P_{3/2}$.

valeur de a_T (ou du paramètre sans dimension L) est déterminée afin de retrouver la position des noeuds expérimentaux. Comme nous l'avons mentionné (cf. section 6.4), en raison de l'extrême sensibilité du calcul en fonction du coefficient C_6 , il est préférable de tracer la fonction $\theta = f(C_6)$ pour chaque noeud. La figure 6.13 représente ce graphe pour les noeuds allant du deuxième au sixième. Il existe bien une zone de convergence pour les différentes courbes, ce qui permet de déterminer graphiquement et grossièrement $6340 \text{ u.a.} < C_6 < 6660 \text{ u.a.}$ et $110^\circ < \theta < 135^\circ$. Il est à noter que nous ne représentons pas les incertitudes sur le graphe.

Pour une détermination précise du couple (C_6, a_T) , on évalue pour chaque noeud la position théorique Δ_n^{th} et on cherche le minimum du coefficient χ^2 défini comme :

$$\chi^2 = \sum_n \left[\frac{(\Delta_n^{th} - \Delta_n^{ex})}{\sigma_n} \right]^2$$

Cette analyse, en excluant les 7^{ème}, 8^{ème} et 9^{ème} noeuds (cf. ci-dessous) nous permet de déduire :

$$\boxed{\begin{aligned} a_T &= -530_{-295}^{+160} a_0 \\ C_6 &= 6510 \pm 70 \text{ u.a.} \end{aligned}} \quad (6.31)$$

La longueur de diffusion du triplet est, sans ambiguïté, négative et le coefficient C_6 du fondamental est déterminé au % près.

Remarques : l'influence des différents paramètres et approximations a été évaluée par Benoît T'Jampens, on se contente ici de résumer ses conclusions. De plus amples détails seront à venir dans sa thèse.

- un changement de 15% des valeurs de C_8 et C_{10} n'engendre pas de différence significative sur le coefficient χ^2 ;
- la valeur retenue de l'échange est celle de la référence [86], qui permet d'avoir un χ^2 deux fois plus faible ;

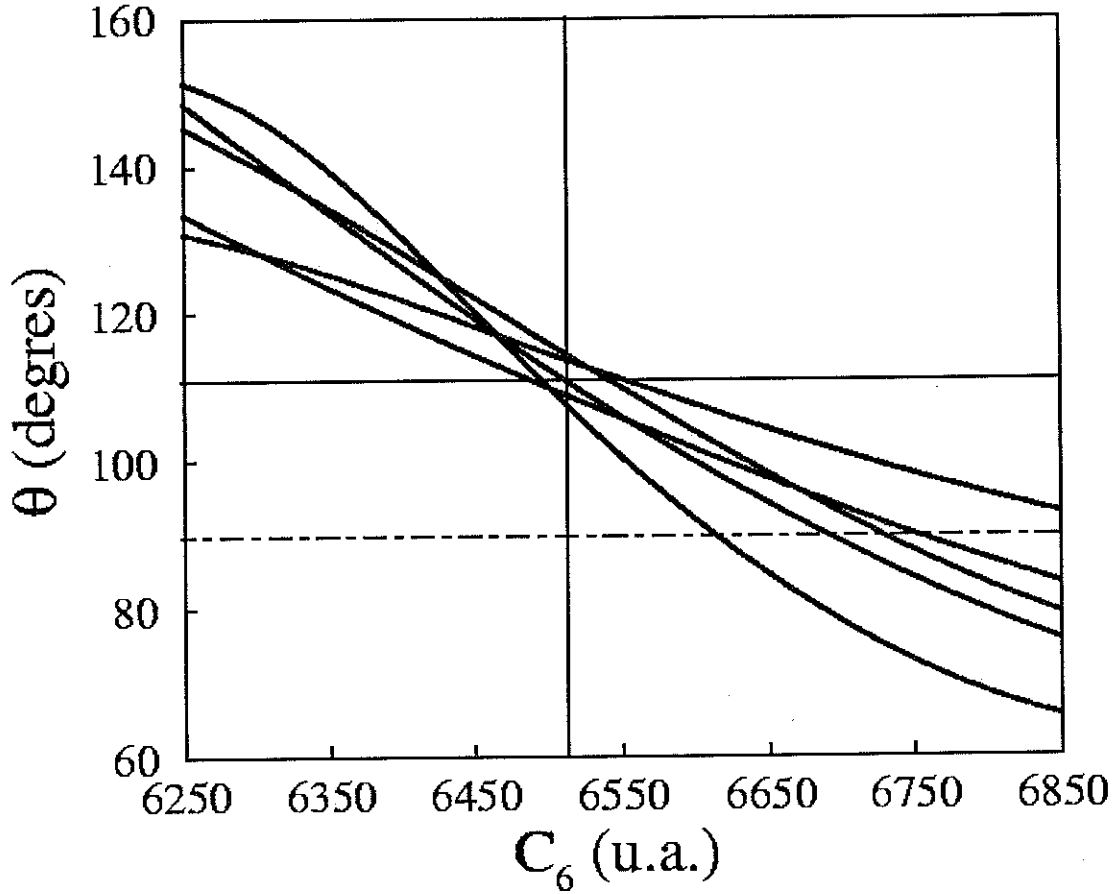


FIG. 6.13: Angle caractéristique de la longueur de diffusion, $\theta = \tan^{-1} \frac{a_T}{\alpha}$ (cf. section 6.4) en fonction du paramètre C_6 . Les différentes courbes correspondent aux valeurs de θ obtenues pour les 5 minima allant de 2 à 6. Pour une valeur de θ supérieure à la droite tracée en pointillés, la longueur de diffusion a_T est négative. Les résultats de notre analyse sont représentés en traits pleins.

- le calcul est effectué à énergie nulle. Cependant, en prenant en compte la température ($\simeq 130 \mu\text{K}$), on montre que la variation de la position du premier noeud, qui est théoriquement la plus sensible, n'est que de 1%. En ce qui concerne les autres noeuds, qui ont été utilisés pour le calcul, la variation est infime, ce qui signifie que la portée effective du potentiel est négligeable. Le premier noeud a simplement été exclu car il est mal déterminé expérimentalement ;
- les effets de retard sont négligeables, pour les deux asymptotes ;
- Les trois derniers noeuds (7,8 et 9) ont été exclus du traitement car on ne peut pas les interpréter simplement en terme de noeuds de la fonction d'onde initiale. De plus, comme les niveaux vibrationnels sont fort espacés, le nombre de points expérimentaux, autour d'un de ces noeuds est très réduit. La détermination des minima est alors peu précise.

En conclusion, la grande amplitude de la longueur de diffusion de l'état triplet du césium indique la présence d'une résonance de diffusion en onde s . Son signe négatif reflète la présence d'un niveau virtuel très proche de la limite de dissociation. D'après l'équation 6.15, l'énergie positive de ce niveau virtuel est d'environ 96 kHz. La modulation du spectre enregistré avec des atomes non polarisés est aussi bien apparente. On en déduit que toutes les longueurs de diffusion, a_{f,M_f} , des voies de collision doivent être très grandes, positives ou négatives.

6.9 Discussions des résultats

6.9.1 Autres méthodes expérimentales pour déterminer la longueur de diffusion

a. Généralités

Nous passons rapidement en revue les autres méthodes permettant la détermination de la longueur de diffusion. La méthode que nous avons utilisée précédemment, par l'analyse des spectres de photoassociation, a aussi été employée pour d'autres alcalins, par exemple pour le sodium [174], le lithium [45] ou le potassium [24].

Par ailleurs, la connaissance des derniers niveaux liés permet aussi la détermination de la longueur de diffusion. L'accès à ces niveaux peut être obtenu par photoassociation à deux couleurs ([177] pour le rubidium ou [2], [3] pour le lithium). On peut également les déterminer par la spectroscopie multiphotonique ([48] pour le sodium). Bien sûr, la détermination complète du potentiel de l'état fondamental, avec une méthode du type R.K.R., à courte distance, permet aussi de calculer la longueur de diffusion (cf. équation 6.21) (cf. par exemple la référence [46] pour le potassium).

La position d'une résonance de forme (cf. ci-dessous section 6.9.3) a permis une autre détermination de la longueur de diffusion du rubidium (photoassociation pulsée) [21] et [22].

D'autres mesures consistent à évaluer tout d'abord la section efficace de collision élastique, à laquelle la longueur de diffusion est liée par la relation 6.16. La section de collision est en effet proportionnelle à a^2 . Pour mesurer la section efficace de collision élastique, il faut préparer un nuage d'atomes hors équilibre dans un piège conservatif (magnétique ou dipolaire). L'énergie moyenne par atome est modifiée, en variant les paramètres du piège, puis on mesure la relaxation du nuage sous l'effet des collisions. La mesure du temps de relaxation permet de déterminer le taux de collisions, donc la section efficace de collision.

b. Résultats concernant la longueur de diffusion du triplet

Il est intéressant de comparer notre détermination de la valeur a_T du césium 133 à celles déduites par d'autres expériences. On récapitule dans le tableau 6.4 les différents résultats. On rappelle que $a_T = a(f = 4, M_f = +4)$. On constate que les résultats sont compatibles.

Longueur de diffusion triplet $[a_0]$	Méthode	Référence
$-1100 < a_T < -200$	déplacement collisionnel dans les horloges atomiques	[182]
$ a_T > 260$	relaxation d'un piège anisotrope	[12]
$-380 < a_T < -315$	synthèse des résultats expérimentaux	[105]
$ a_T > 600$	traitement théorique de [12] et [162]	[113]
$a_T \simeq -400$	collision de "deux balles" atomiques	[112]
$-825 < a_T < -370$	photoassociation	notre travail, [62]

TAB. 6.4: Valeurs de la longueur de diffusion a_T du césium déterminées par différentes équipes.

6.9.2 Comparaison de notre détermination du coefficient C_6 du fondamental avec les déterminations théoriques

Le traitement des données expérimentales de spectroscopie photoassociative nous a permis d'extraire une valeur du coefficient C_6 de l'état fondamental au 1% près. Nous avons déjà indiqué, dans le tableau 5.5 page 138, les calculs les plus récents concernant les coefficients asymptotiques des potentiels de dimères alcalins. Notre mesure expérimentale, est compatible avec les calculs du C_6 des références [123], [146] et [147]. L'incertitude sur les résultats, dans ces articles, est estimée d'un facteur allant de 5 à 10%.

Par contre, notre détermination ne concorde pas avec celle issue de la référence [55], qui est aussi notablement différente des autres valeurs de la littérature. Les auteurs trouvent, par des calculs *ab initio*, une valeur de 6851 ± 74 u.a. pour le césium, en dehors de notre barre d'erreur. Par ailleurs, leurs calculs des coefficients C_6 concernant les atomes de sodium et de rubidium, sont en bon accord avec les déterminations expérimentales. Nous n'expliquons, pas, à ce jour, ce désaccord entre les résultats.

6.9.3 Résonance de forme

Comme le signal de photoassociation, résultant de l'excitation d'un niveau vibrationnel, permet de déterminer la contribution de chaque onde partielle à la collision, on peut espérer mettre en évidence une résonance de forme, que l'on nomme aussi résonance de diffusion en onde partielle l ($l \geq 1$).

On considère un potentiel attractif à longue distance et répulsif près de l'origine. Lorsque l'on prend en compte la contribution de l'énergie centrifuge, le potentiel effectif présente un maximum d'énergie positive E_0 à une distance à l'origine R_{Max} (cf. FIG. 2.11 page 56). Dans le cas de l'atome de césium, ces valeurs, pour les différentes ondes partielles, sont indiquées dans le tableau 2.7 page 55. Nous avons déjà signalé qu'une particule fictive de moment l d'énergie E inférieure à E_0 ne

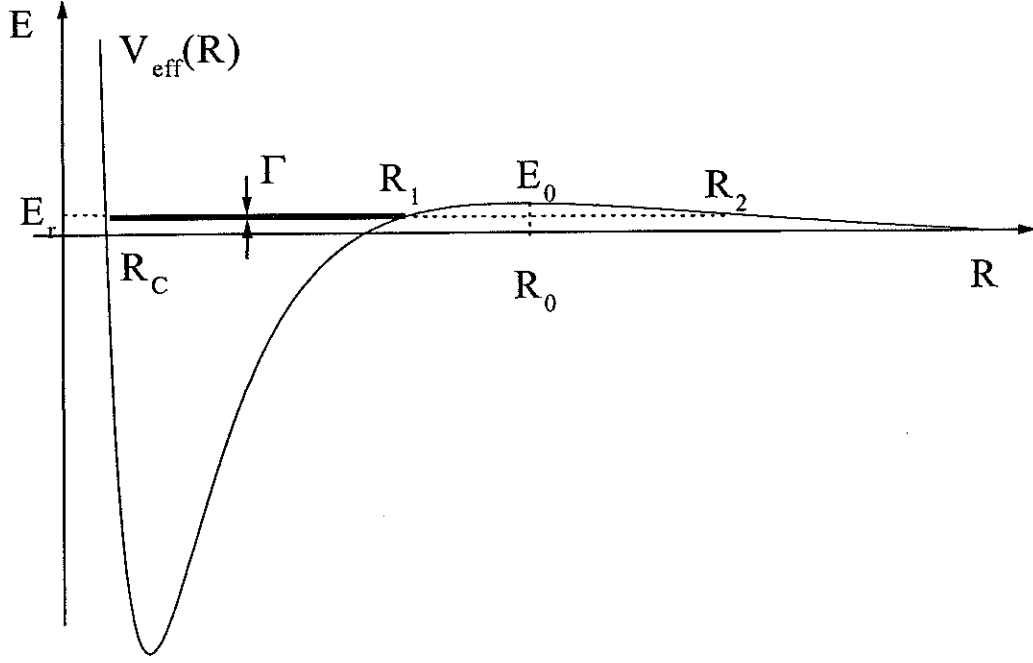


FIG. 6.14: *Potentiel effectif (énergie centrifuge). Il peut exister un niveau quasi-lié de largeur Γ de même énergie que celle des particules incidentes.*

peut pas, classiquement, franchir cette barrière.

Cependant, l'existence d'un niveau lié au voisinage de l'origine dans le puits de potentiel peut changer la situation. Si ce niveau a une énergie E_r avec $0 < E_r < E_0$, les particules incidentes d'énergie E proche de E_r pourront franchir la barrière centrifuge par un effet tunnel amplifié par couplage avec le niveau lié. Il y a alors, pour une ou plusieurs ondes partielles, une plus grande amplitude de la fonction d'onde radiale à courte distance, conduisant à une plus grande probabilité de présence dans la zone interne. La section efficace totale de collision en onde l au voisinage de E_r peut s'écrire :

$$\sigma_l = \frac{\sqrt{4\pi(2l+1)}}{k^2} \frac{\Gamma^2}{4(E - E_r)/\hbar^2 + \Gamma^2} \quad (6.32)$$

où Γ est la largeur du niveau quasi-lié.

La réaction de photoassociation s'effectuant à plus courte distance internucléaire que celle du sommet des barrières centrifuges, la présence d'une telle résonance de diffusion peut conduire à une augmentation significative du signal¹¹. Nous avons établi dans la section 6.5.4, que les effets coopératifs ou conjugués, entre les lasers de refroidissement et le laser de photoassociation

¹¹Pour déterminer une telle résonance par photoassociation, une autre idée est de réduire l'intensité du laser de photoassociation et de mesurer l'amplitude du signal des différents niveaux rotationnels. Si la décroissance n'est pas uniforme, et qu'une des raies reste intense même à basse puissance du laser, ceci peut indiquer une résonance de forme. Cette expérience a permis de mettre en évidence une telle résonance associée à l'onde d pour le rubidium 87 [22].

permettent d'observer des ondes partielles allant jusque $l = 6$. En analysant à nouveau le signal des différentes raies rotationnelles (cf. FIG. 5.5 page 158), on constate que le niveau $J = 7$ a toujours une intensité relativement importante comparé par exemple aux niveaux $J = 6$ et $J = 8$. Cette raie ne faisant intervenir que l'onde h , correspondant à un moment de rotation des noyaux $l = 5$, on peut alors présumer qu'il y a une résonance de forme pour celle-ci.

A ce jour, des calculs préliminaires ont été effectués au laboratoire. Ils consistent à évaluer les énergies des niveaux liés dans les potentiels, en prenant en compte les positions et les hauteurs des différentes barrières centrifuges. Les calculs montrent qu'il existe un niveau quasi-lié, d'énergie de 40 MHz, pour le potentiel effectif correspondant à $l = 5$ et aucun autre niveau quasi-lié, pour les autres valeurs de l .

On peut ensuite s'intéresser à la largeur d'une telle résonance. Des calculs simples, dans l'approximation semi-classique (B.K.W.) sont envisageables. On peut se référer, par exemple, aux méthodes développées dans la thèse de Maxime Ben Dahan [17]. On évalue la largeur de la résonance Γ , comme étant approximativement le produit de la probabilité P qu'une particule d'énergie E traverse la barrière par effet tunnel par τ^{-1} , où τ est la période d'oscillation d'une particule confinée entre R_1 et R_C (cf. relation 5.72 page 167). Semi-classiquement, la probabilité de traverser la barrière est :

$$P = \exp \left[-2 \int_{R_1}^{R_2} K(R) dR \right] \quad \text{avec} \quad \frac{\hbar^2 K^2}{2\mu} = V_{eff}(R) - E$$

Le calcul semi-classique de la largeur de la résonance, avec $E_r = 40$ MHz, conduit à une valeur de 32 MHz. Une telle largeur semble incompatible avec les données, car les raies $J = 3, 5$ et 7 sont plus fines. Leur profil est précisément analysé dans la section 7.5.2 page 272. Pour s'accorder aux largeurs expérimentales, nous pouvons tolérer un élargissement des raies par la résonance de forme d'environ quelques MHz. L'énergie de la résonance correspondante est de $E_r = 15$ à 30 MHz. Cette valeur diffère de celle déterminée par le calcul numérique, cependant, comme le potentiel de l'état $a^3\Sigma_u^+$ est mal connu, il est envisageable en le modifiant faiblement de changer d'une vingtaine de MHz la position de la résonance. Des calculs sont encore en cours au laboratoire.

Remarque : dans le calcul de $\Gamma = P\tau^{-1}$, il apparaît que τ^{-1} dépend très peu de la position de l'énergie, cette valeur est toujours égale à environ 50 s^{-1} . Il s'agit de la probabilité de franchir la barrière par effet tunnel qui dépend crucialement de la position énergétique.

6.9.4 Un mot sur les collisions inélastiques

Nous ne mesurons pas de telles collisions, cependant, il s'est avéré qu'elles jouaient un rôle très important en ce qui concerne les atomes de césium. Nous indiquons quelques résultats obtenus par l'équipe de J. Dalibard ([12], [162], [85],[17]) en ce qui concerne l'état $f = 4, M_f = +4$, ce qui nous permettra de compléter notre vision des processus collisionnels entre ces atomes. Nous vérifions aussi que ces effets ne perturbent pas notre détermination de la longueur de diffusion par photoassociation.

a. Généralités

On rappelle que les collisions inélastiques sont de deux types :

- il peut se produire un changement d'état interne à courte distance en raison d'un couplage. Nous avons évoqué, dans la section 2.4.2 page 54, un exemple de processus inélastique appelé relaxation de spin, dû à la dépendance du potentiel à courte distance (échange) vis à vis du spin électronique total des deux atomes. En réalité, ce processus ne se produit pas pour des atomes d'état interne $f = 4, M_f = +4$, en raison de la conservation du moment cinétique total ($m_A + m_B = m'_A + m'_B$). En revanche, le couplage dû à l'interaction dipolaire magnétique conduit à la relaxation dipolaire, qui est possible pour cet état. Malgré tout, le taux de relaxation dipolaire calculé est très faible ;
- la recombinaison à trois corps est un processus qui se produit lorsque deux atomes, en interaction (dipôle-dipôle), sont perturbés par un troisième atome. Nous reviendrons sur ce processus dans le chapitre traitant la formation de molécules froides (cf. section 7.10.2 page 308), car il peut conduire à leur production. Le troisième atome reste libre, avec une énergie cinétique supérieure correspondant à l'énergie de liaison de la molécule. En raison de ce processus, on observe une perte d'atomes dans le piège avec un taux proportionnel à la densité au cube.

Il a été mis en évidence, pour les atomes de césium, des taux de collisions inélastiques à deux corps considérables. Une première explication de l'importance du taux à deux corps est la prise en compte, dans le taux de relaxation dipolaire, d'un effet du second ordre du couplage spin-orbite [113], ayant la même structure que l'interaction dipolaire magnétique.

De plus, la valeur importante de la longueur de diffusion (nous sommes dans le régime de la résonance de diffusion) a des conséquences importantes sur les taux de collisions à deux corps. En effet, nous avons vu qu'une grande longueur de diffusion impliquait une forte amplitude de la fonction d'onde radiale à courte distance. Les atomes ont une plus grande probabilité d'être proches l'un de l'autre. Ainsi, les collisions inélastiques à deux corps, faisant intervenir des couplages à courte distance (spin-orbite 2nd ordre et spin dipolaire), sont alors plus efficaces.

En ce qui concerne les collisions à trois corps, l'interaction est aussi caractérisée à basse température par la longueur de diffusion. Il a été montré que le taux est proportionnel à a^4 lorsqu'il y a une résonance de diffusion pour $a > 0$ [68], et quelque soit le signe de a s'il n'y a pas d'effet de résonance ou d'interférence [67]. Pour des valeurs de longueur de diffusion non résonante, il a été établi que le taux varie en a^2 [134].

b. Conséquence vis-à-vis de la détermination de la longueur de diffusion a_T par photoassociation

Nous avons supposé implicitement, lors de la mesure de la modulation du signal de photoassociation des atomes dans l'état initial $f = 4, M_f = +4$, que cette voie était isolée. On peut se demander si des processus inélastiques ne peuvent pas modifier l'apparence du spectre en raison

de couplages négligés. En effet, les calculs adiabatiques des courbes de potentiel effectués dans la "base atomique hyperfine" ne prennent pas en compte l'influence de toutes les interactions entre les atomes¹². Dans les hamiltoniens fins et hyperfins, on néglige par exemple, comme nous l'avons précisé, les termes du type $H_{sf}(A, B)$ et $H_{shf}(A, B)$.

Il faut prendre garde à l'effet des couplages conduisant à la relaxation dipolaire. D'après la référence [113], le hamiltonien effectif "spin dipolaire", incluant l'interaction spin-orbite du second ordre, s'écrit sous la forme d'un hamiltonien effectif en unités atomiques :

$$\begin{aligned} H^{eff} &= D(R) [\vec{S}_A (3\hat{R} \cdot \hat{R} - 1) \cdot \vec{S}_B] \\ D(R) &= -\alpha^2 \left[\frac{1}{R^3} - C \exp[-\beta(R - R_S)] \right] \end{aligned}$$

où α est la constante de structure fine, $C = 0,02249$ u.a., $\beta = 0,830 a_0^{-1}$ et $R_S = 10 a_0$.

L'expression de $D(R)$ indique que ces couplages sont importants à courte distance, vers $10 a_0$. Les noeuds du signal de photoassociation exploités pour la détermination de la longueur de diffusion (cf. TAB. 6.3) correspondent à une distance internucléaire entre les deux atomes qui est au minimum de $27,4 a_0$. De ce fait, ces interactions sont trop internes pour perturber notre signal. Plus précisément, à $27,4 a_0$, elles ont une amplitude de l'ordre de 10 MHz.

6.9.5 Intensités des raies rotationnelles de photoassociation en fonction de la température

Nous considérons à nouveau l'excitation par photoassociation de l'état vibrationnel $v = 6$ du potentiel $0_g^- P_{3/2}$, afin de mettre en évidence une autre conséquence de la résonance de diffusion en onde s sur nos résultats.

Pour cela, nous revenons sur le spectres des figures 6.8 et 6.10 étudiés précédemment. Nous avons affirmé, par simple observation de la structure rotationnelle, qu'il y avait peu de collision en onde d car le signal correspondant à la raie $J = 4$ était toujours nul ou négligeable. Par ailleurs, nous verrons au chapitre 7 que ces enregistrements ont été effectués pour une température de l'ordre de $130 \mu\text{K}$, à laquelle nous travaillons typiquement.

On peut alors être étonné d'avoir si peu de collisions en onde d . En effet, la barrière centrifuge correspondant à cette onde a une hauteur de $182 \mu\text{K}$. A une température de $130 \mu\text{K}$, un grand nombre de paire d'atomes ont une énergie supérieure à cette limite. Pour être plus précis, on peut évaluer la distribution en énergie de collision à une telle température. La probabilité d'avoir une énergie de collision comprise entre E et $E + dE$ est proportionnelle à $\sqrt{E} \exp(-E/k_B T)$. Cette distribution ainsi que les hauteurs des barrières centrifuges p et d sont représentées sur la figure 6.15.a. Ensuite, on évalue le poids des ondes partielles présentes en modélisant la barrière centrifuge de manière classique. Nous adoptons ainsi une vision de la collision dans un modèle de sphères dures.

¹²Pour la voie de collision $f = 4$, $M_f = +4$, les couplages radiaux sont nuls.

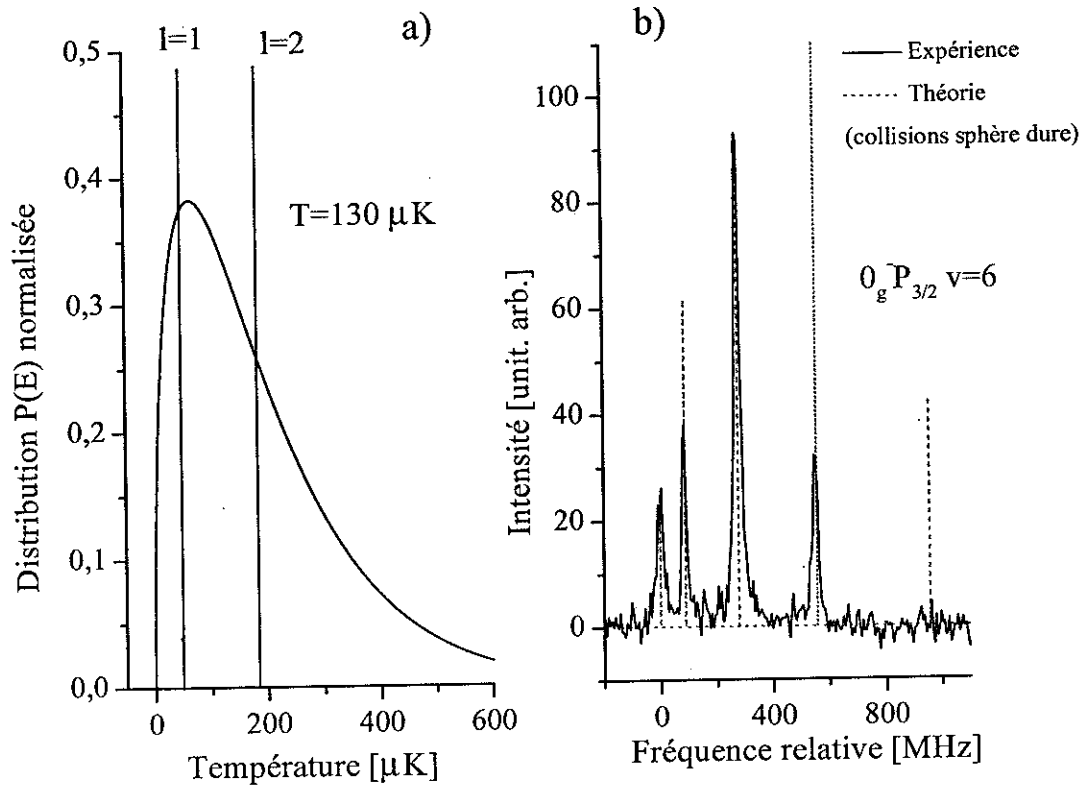


FIG. 6.15: Effet de la température sur la structure rotationnelle d'un niveau de vibration excité par photoassociation. a) Probabilité d'avoir une énergie de collision à la température T lorsque la température de l'échantillon d'atomes est de $130 \mu K$. b) Structure rotationnelle du niveau $v = 6$ du potentiel $0_g^- P_{3/2}$. On indique aussi l'amplitude attendue pour les différents J si l'on considère, pour les atomes, un modèle de collisions en sphères dures à une température de $130 \mu K$.

En préliminaire, on calcule la probabilité d'avoir une énergie de collision en dessous de la barrière centrifuge correspondant à l'onde p ($l = 1$), puis une énergie comprise entre la barrière p et d et enfin au dessus de la barrière d . On trouve des fractions respectives de 0,1, 0,5 et 0,4. On en déduit ensuite le nombre d'ondes partielles présentes à $130 \mu K$, sans oublier la dégénérescence en $(2l + 1)$. On obtient :

$$\begin{aligned} \% s &= \left(0,1 + \frac{1}{4} \times 0,5 + \frac{1}{9} \times 0,4 \right) \times 100 = 27 \\ \% p &= \left(\frac{3}{4} \times 0,5 + \frac{3}{9} \times 0,4 \right) \times 100 = 50 \\ \% d &= \left(\frac{5}{9} \times 0,4 \right) \times 100 = 23 \end{aligned}$$

A partir de cette distribution et des facteurs angulaires évalués dans la section 5.3.8 page 161, on peut estimer la population en J correspondant à une telle distribution d'ondes partielles. On trouve, pour des atomes non polarisés et en prenant en compte le mélange des états de symétrie

0_g^- , les pourcentages suivants :

$$\begin{array}{ll} \% (J = 0) = 7,3 & \% (J = 1) = 18 \\ \% (J = 2) = 26,6 & \% (J = 3) = 35,6 \\ \% (J = 4) = 12,5 & \end{array}$$

Cette répartition ne correspond pas du tout à celle obtenue expérimentalement (cf. FIG. 6.8). Pour illustrer la comparaison, nous avons représenté sur la figure 6.15.b le spectre de la raie $v = 6$ réalisé avec des atomes non polarisés et les répartitions en J prévues par le calcul précédent. Nous imposons seulement l'intensité théorique relative à la raie $J = 0$. On constate notamment un signal trop important pour la raie $J = 4$, plus intense dans notre calcul que la raie $J = 0$, alors qu'elle est absente du spectre. Les raies $J = 1$ et $J = 3$, correspondant aux ondes partielles p , sont aussi trop intenses, notamment vis-à-vis de la raie $J = 2$.

Pour des atomes polarisés, le désaccord subsiste. Au vu des pourcentages s et d , les raies $J = 2$ et $J = 4$ devraient avoir à peu près la même intensité, ce qui est encore en contradiction avec nos résultats (cf. FIG. 6.8).

La raison de cette discordance provient du fait que nous avons utilisé une vision de la collision trop classique. Celle-ci pourrait s'adapter à des longueurs de diffusion faible en valeur absolue, c'est-à-dire à des valeurs éloignées du régime de résonance de diffusion. Dans notre situation, où justement la longueur de diffusion est très grande, l'amplitude de la fonction d'onde radiale avec $l = 0$ à courte distance, est particulièrement importante. Pour préciser cette idée, il faut comparer le signal de photoassociation, d'après la théorie développée dans la section 3.2, relatif aux différentes ondes partielles.

Pour cela, nous nous plaçons à grande distance afin d'utiliser les formes approchées des fonctions d'ondes radiales. Nous évaluons la contribution relative des différentes ondes partielles à l'efficacité de la photoassociation. Nous omettons ici le facteur angulaire qui ne change pas l'ordre de grandeur des valeurs relatives. D'après les équations 3.29 et 3.30 page 75, ces contributions relatives sont [174] :

$$\begin{aligned} \frac{p}{s} &\sim \left(\frac{k^{3/2} R_c^2}{k^{1/2} (R_c - \bar{a})} \right)^2 = \frac{k^2 R_c^4}{(R_c - \bar{a})^2} \sim \frac{T R_c^4}{(R_c - \bar{a})^2} \\ \frac{d}{s} &\sim \left(\frac{k^{5/2} R_c^2}{k^{1/2} (R_c - \bar{a})} \right)^2 = \frac{k^4 R_c^4}{(R_c - \bar{a})^2} \sim \frac{T^2 R_c^4}{(R_c - \bar{a})^2} \end{aligned}$$

où R_c est le point de Condon où s'effectue la réaction de photoassociation. La contribution pour des ondes partielles élevées augmente, comme prévu, avec la température. Cependant, la longueur de diffusion intervient dans ce rapport.

On utilise ici une longueur de diffusion moyenne pour les différentes voies de collisions, $\bar{a}$, afin de discuter de la situation où les atomes sont non polarisés. Comme nous l'avons mentionné dans ce chapitre, les différentes voies de collisions ont très certainement toutes une grande longueur

de diffusion. On confirme ainsi que les collisions en onde s sont très favorisées par rapport aux autres, pour le régime de résonance de diffusion. Ce phénomène est encore plus important lorsque la longueur de diffusion est négative. Notons que dans nos expériences, R_c doit généralement être plus petit que $\bar{a}$.

Plus précisément, on peut considérer la situation où les collisions s'effectuent dans la voie $f = 4, M_f = +4$. On remplace bien sûr $\bar{a}$ par a_T mais les conclusions restent identiques.

Une grande longueur de diffusion, proche de la résonance, change de manière significative la structure rotationnelle des spectres de photoassociation. Elle favorise notablement les raies engendrées par les collisions en onde s , par rapport aux autres. On explique ainsi pourquoi les spectres de la structure rotationnelle de l'état $0_g^- P_{3/2}$ présentent un signal important pour les raies de rotation $J = 0$ et 2 .

Remarque : il est intéressant de considérer le cas d'une longueur de diffusion faible. Nous pouvons pour cela, utiliser les données spectroscopiques de l'états $0_g^- P_{3/2}$ d'un autre alcalin. Nous considérons le ^{39}K dont les spectres sont présentés, entre autres, dans la référence [186]. Nous n'avons pas la prétention ici de faire une analyse très poussée des données, car il faudrait alors refaire un calcul des facteurs angulaires avec d'autres valeurs de f (1 et 2 pour l'état fondamental du potassium).

Cependant, sur la figure 8 de la référence [186], la structure rotationnelle de la raie $v = 0$ de l'état $0_g^- P_{3/2}$ est présentée. Elle résulte de la photoassociation d'atomes dans le niveau $f = 1$. On remarque qu'il y a un signal important pour la raie $J = 4$, notamment par rapport aux raies $J = 0$ et 2 . De plus, la température, lors de la prise de ces données, était d'environ $500 \mu\text{K}$, alors que la hauteur de la barrière de l'onde d est approximativement $1,2 \text{ mK}$ [185]. Nous sommes donc dans une situation où la longueur de diffusion doit être faible. Ceci est confirmé par la référence [24] où la valeur $a_{f=1, M_f=-1}$ est estimée à $-20_{-64}^{+42} a_0$. A nouveau, il s'agit d'une longueur de diffusion unique alors que le spectre de photoassociation mentionné ci-dessus a été obtenu avec les trois voies $f = 1, M_f = 0, \pm 1$. Cependant, notre analyse qualitative semble confirmer l'idée, cette fois-ci, qu'avec une faible longueur de diffusion, que la répartition des différentes ondes partielles, à une température donnée, se comporte de manière "classique". On peut alors traiter cette répartition en considérant des collisions entre sphères dures.

6.10 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence le problème délicat de la détermination de la longueur de diffusion de l'état triplet du césium. Nous avons rappelé l'importance de ce paramètre dans la stabilité d'un condensat de Bose-Einstein. L'exploitation des données de spectroscopie photoassociative de la progression vibrationnelle correspondant à l'état $0_g^- P_{3/2}$ donne simultanément la longueur de diffusion de l'état triplet du césium, a_T , et le paramètre asymptotique de

l'interaction de Van der Waals de l'état fondamental, C_6 . Nous trouvons les valeurs :

$$\begin{array}{l} a_T = -530^{+160}_{-295} a_0 \\ C_6 = 6510 \pm 70 \text{ u.a.} \end{array}$$

Afin de déterminer ces paramètres, nous avons exploité la propriété fondamentale de la réaction de photoassociation : l'efficacité du processus est proportionnelle au carré du recouvrement entre la fonction d'onde radiale des deux atomes en collision et celle du niveau ro-vibrationnel excité. On montre que les modulations en intensité du signal de photoassociation donnent accès à la *structure nodale* de la fonction d'onde radiale initiale des deux atomes en collision. Les minimums de cette modulation correspondent aux noeuds de la fonction d'onde et dépendent peu des conditions expérimentales (température, intensité des lasers, ...). Nous avons focalisé notre attention sur ceux-ci. Pour interpréter nos données et effectuer les calculs de recouvrement, nous utilisons la détermination du potentiel 0_g^- par l'analyse R.K.R. du spectre de photoassociation. L'état fondamental est traité de manière asymptotique. Pour chaque noeud (du 2^{ème} au 6^{ème}), nous trouvons une relation entre la longueur de diffusion a_T et le paramètre C_6 . La cohérence des résultats obtenus pour les différents noeuds nous impose la détermination du couple (a_T, C_6) .

La détermination de la longueur de diffusion a_T a nécessité d'effectuer la photoassociation avec des atomes polarisés $f = 4, M_f = +4$, tels que deux atomes en collision sont corrélés adiabatiquement à l'état triplet.

Nous avons aussi analysé l'influence de la valeur de la longueur de diffusion sur l'amplitude relative des raies dans les progressions rotationnelles. Nous avons constaté, que le régime de résonance de diffusion, où la longueur de diffusion est très grande, avait aussi une conséquence sur l'amplitude de ces raies de rotation.

Par l'analyse de la structure rotationnelle nous avons montré l'influence des faisceaux lasers du piège sur la distribution des atomes en collision, nous avons nommé ces effets des effets conjugués, entre les lasers du piège et celui de photoassociation. Par excitation à très grande distance, aux alentours de $1500 a_0$, ces faisceaux contribuent à augmenter l'énergie relative des particules en collisions, accélérées sous l'effet du potentiel excité. Certaines particules peuvent alors franchir des barrières centrifuges anormalement élevées par rapport à la température et la structure rotationnelle d'un niveau vibrationnel permet de mettre clairement en évidence ces effets conjugués. Nous avons aussi étudié, de manière préliminaire et qualitative, la possibilité d'une résonance de forme pour les collisions en onde g ($l = 5$).

Ce chapitre montre la richesse de la spectroscopie par photoassociation pour l'étude des collisions froides. Il est intéressant de noter que la détermination de la longueur de diffusion présentée ici peut être considérée comme purement expérimentale dans la mesure où tous les paramètres moléculaires sont fixés par l'expérience.

Chapitre 7

Formation de molécules froides : taux de photoassociation et caractérisation du nuage de molécules

7.1 Introduction

La réaction de photoassociation nous a permis d'accéder à de nombreuses informations spectroscopiques originales et de sonder très efficacement les processus collisionnels entre atomes froids. Ces résultats sont issus à la fois de l'analyse des positions des résonances de photoassociation et de l'analyse de l'intensité. Nous nous sommes contentés, jusque ici, d'exploiter le signal sans trop nous préoccuper de la manière dont il avait été obtenu. Ce nouveau chapitre est consacré à l'analyse de l'efficacité de la photoassociation et à l'étude, qualitative et quantitative, des mécanismes conduisant à la production de molécules froides de césium.

Nous indiquons comment a été mis en évidence expérimentalement, dans le cas du césium, la formation de molécules froides et nous expliquons les mécanismes qui conduisent à ce résultat. Nous analysons le mouvement de vibration et de rotation des molécules ainsi formées et nous exposons les mesures de leur température.

Ensuite, nous nous attachons à détailler les divers aspects expérimentaux du processus de photoassociation et la manière dont le signal peut être optimisé. Nous exposons les mesures des taux de photoassociation et de formation de molécules froides. Nous comparons ces mesures aux résultats des calculs. Nous montrons que le modèle perturbatif, développé au chapitre 3, permet d'expliquer de manière quantitative l'intensité du signal obtenu, de photoassociation et de production de molécules froides.

En analysant le signal de molécules froides produites en photoassociant des états corrélés à la limite D1, nous mettons en évidence deux nouveaux mécanismes de formation de dimères froids. Les niveaux de vibration de l'état $0_g^- P_{1/2}$ conduisent à la production de molécules froides en raison

de la forme particulière du potentiel électronique, variant en $-C_6/R^6$. Les niveaux de l'état $0_u^+ P_{1/2}$ conduisent à la formation de dimère stable en raison de couplages radiaux de forte amplitude avec des niveaux de l'état $0_u^+ P_{3/2}$. Ces deux processus sont analysés en détail.

Nous évoquons aussi d'autres expériences actuelles, utilisant la photoassociation, qui ont permis d'obtenir un échantillon de molécules froides.

Enfin, nous discutons brièvement, à l'aide d'un modèle très simplifié, du phénomène de saturation que l'on peut observer lorsque lors de la réaction de photoassociation d'atomes froids.

Les résultats concernant le taux de photoassociation et de formation de molécules froides sont actuellement soumis à publication [63]. Les calculs numériques de recouvrement entre les fonctions d'ondes ont été effectués au laboratoire par Olivier Dulieu [65].

Remarque : différents taux ont été définis au chapitre 3 et vont être utilisés ici. Afin de faciliter la lecture de ce chapitre, nous récapitulons dans la table 7.1 les taux que nous déterminons ainsi que leur définition.

Définition du taux	Notations	Unités	Définition
Photoassociation	$\mathcal{R}_{PA}$	atomes photo./atome/sec.	3.9 et 3.13
Moléc. excitées (e, v, J)	$\mathcal{R}_{Moléc.}$	moléc. excitées/atome/sec.	$= \frac{1}{2} \mathcal{R}_{PA}$
Moléc. froides de niveau v', J'	$\mathcal{R}_{MF}^{e,v,J}(v', J')$	moléc. stables (v', J')/atome/sec.	3.49
Moléc. froides	$\mathcal{R}_{MF}^{e,v,J}$	moléc. stables/atome/sec.	3.52
Nombre moléc. froides	$\mathcal{R}_{MF}^{Total}$	moléc. stables/sec.	3.53

TAB. 7.1: *Définition des taux.*

7.2 Formation de molécules (ultra)-froides

Nous développons et commentons, dans cette section, un résultat important de notre expérience, qui est l'obtention de molécules froides produites par photoassociation. Ces expériences ont déjà été en partie relatées dans la thèse de Daniel Comparat [43]. Cette section complète les notions de base développées dans la section 3.3 page 82.

7.2.1 Problématique

Nous représentons sur la figure 7.1 une partie du spectre obtenu sous la limite de dissociation $6S(f = 4) + 6P_{3/2}(f' = 5)$. Il apparaît clairement sur cet enregistrement que tous les états photoassociés ne sont pas détectés par la photoionisation à la longueur d'onde du laser d'ionisation fixée à environ $14\,200\text{ cm}^{-1}$. Seuls les états $0_g^- P_{3/2}$ et $1_u P_{3/2}$ sont détectés par production d'ions

Cs_2^+ alors que les deux autres états, $1_g P_{3/2}$ et $0_u^+ P_{3/2}$, ne sont détectés qu'en pertes d'atomes du piège.

7.2.2 Mise en évidence expérimentale de la production de molécules froides de césium par photoassociation

Nous montrons dans cette section que la détection d'ions moléculaires est la signature de la formation de molécules dans un état stable.

a. Mise en évidence des molécules froides

L'analyse temporelle du signal d'ions moléculaires produits est représentée sur la figure 7.2.

Durant cet enregistrement, le temps de photoassociation est de 15 ms, contrôlé par un "chopper" mécanique placé le long du trajet du faisceau. La diode DBR, délivrant une puissance d'environ 70 mW, est décalée de -12 GHz de la limite $6S(f=4) + 6P_{3/2}(f'=5)$. Le pulse laser d'ionisation d'une durée de 7 ns et d'une longueur d'onde d'environ $14\,200\text{ cm}^{-1}$, est appliqué avec un délai allant de -15 ms à 27 ms. L'origine temporelle est fixée par la fin de la période de photoassociation.

Le temps de chute du signal d'ions, lorsque le laser de photoassociation est éteint, est de l'ordre de 10 ms. Ce temps est radicalement différent de la durée de vie des états moléculaires photoassociés (cf. TAB. 5.12 page 161), qui est approximativement de 30 ns. Ainsi, la durée de vie des molécules détectées par photoionisation est de 6 ordres de grandeur plus élevée que celle attendue. Les molécules détectées sont stables. Le temps de décroissance du signal est le temps caractéristique τ_g de chute des molécules dans l'état stable sous l'effet de la gravité. En effet, une fois produites, les molécules ne sont pas piégées par le dispositif de piège magnéto-optique. Cette extrapolation ne prend pas en compte la température du nuage de molécules, celle-ci sera déterminée dans la section 7.4.

Le temps de montée du signal est du même ordre de grandeur. Il résulte de l'accumulation des molécules dans la zone de piégeage, avant qu'elles ne chutent. Nous étudions ci-dessous ce phénomène plus en détail.

L'idée importante, ici, est que les molécules détectées sont stables. Le signal d'ions Cs_2^+ est une signature de la présence des molécules froides¹.

Ainsi, d'après le spectre de la figure 7.1, on en déduit que les états $0_g^- P_{3/2}$ et $1_u P_{3/2}$ conduisent à la formation de dimère stable contrairement aux états $1_g P_{3/2}$ et $0_u^+ P_{3/2}$.

¹Nous montrons expérimentalement l'équivalence de la température des molécules stables formées avec celle des atomes froids dans la section 7.4. Ce résultat est immédiat en invoquant les lois de conservation d'énergie et de quantité de mouvement et en négligeant l'effet sur ces quantités de l'absorption ou de l'émission d'un photon.

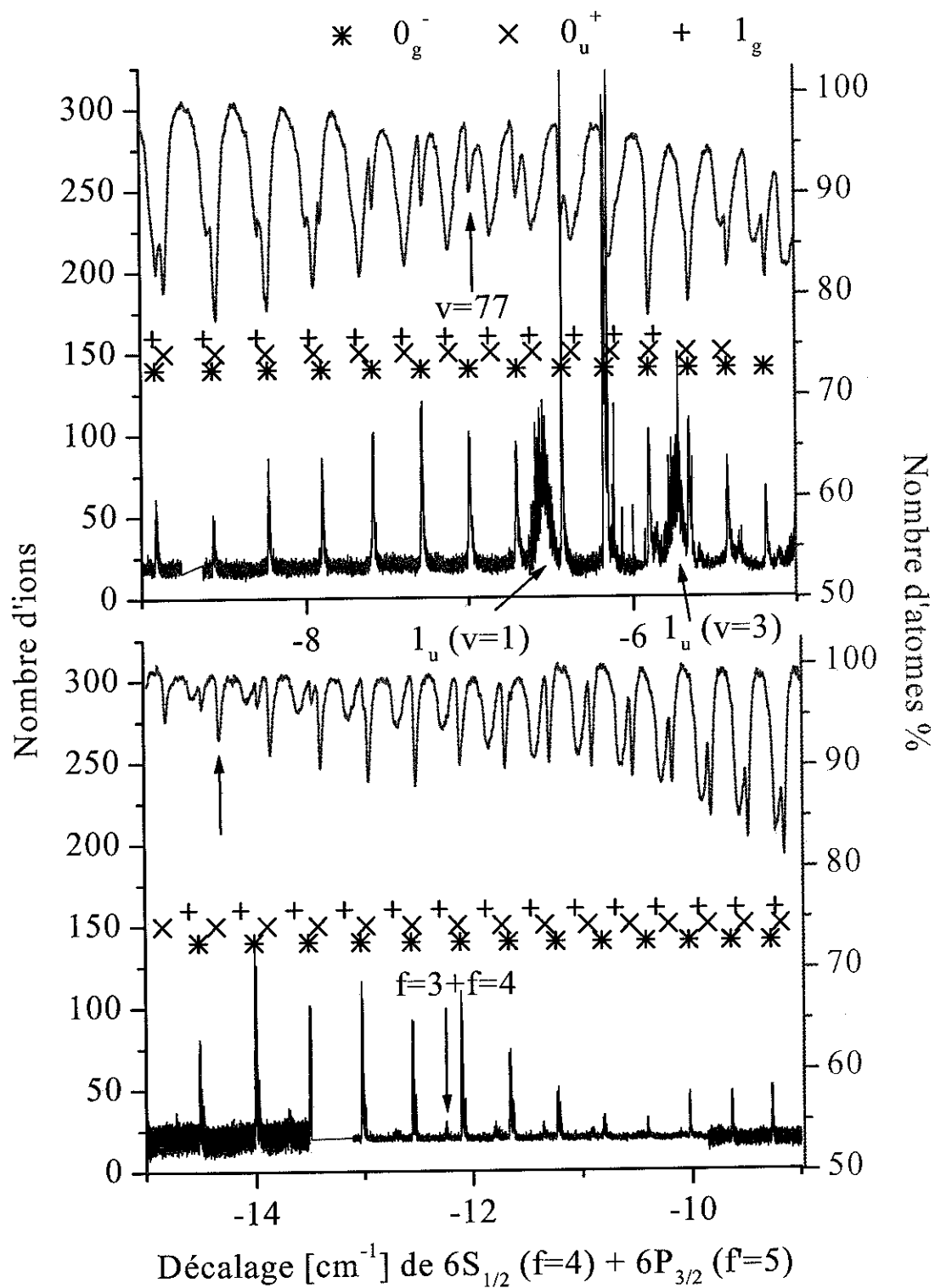


FIG. 7.1: Détail du spectre de photoassociation réalisé sous la limite asymptotique D2. L'origine des fréquences correspond à l'énergie $6S_{1/2}(f=4) + 6P_{3/2}(f'=5)$. On indique d'une flèche verticale orientée vers le haut les raies utilisées pour évaluer le taux de photoassociation en comptant les pertes d'atomes du piège (cf. section 7.6).

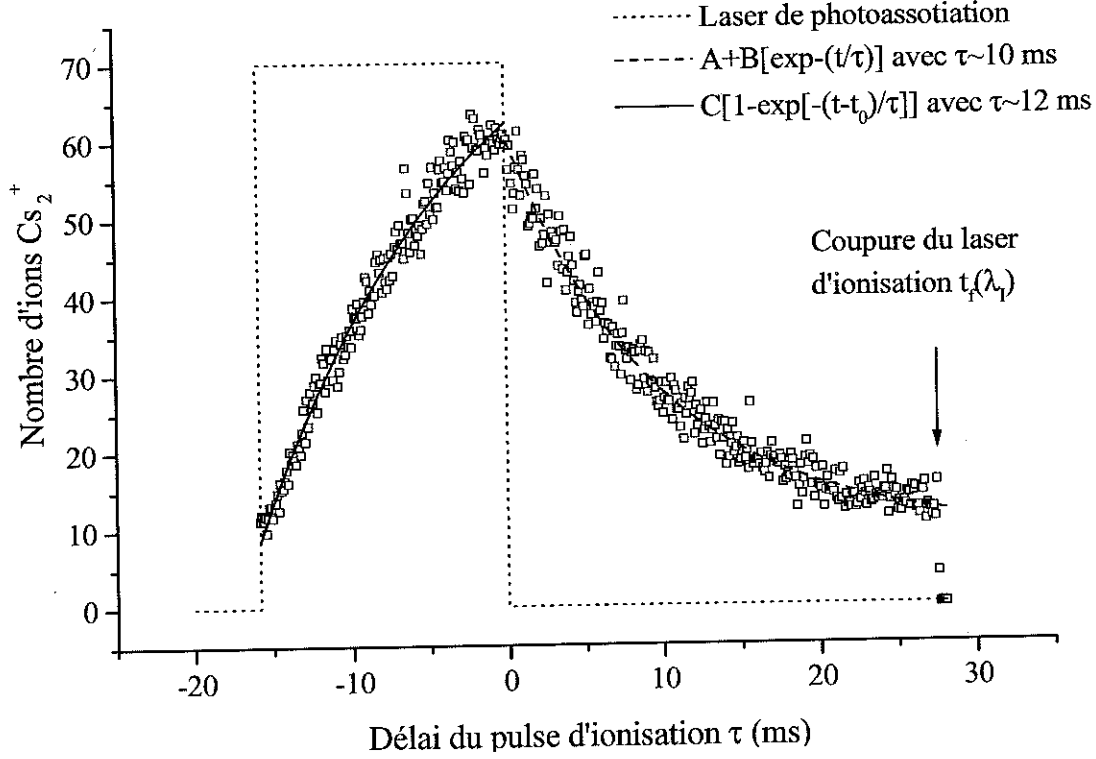


FIG. 7.2: Evolution du nombre d'ions moléculaires Cs_2^+ détectés en fonction du temps. Le laser de photoassociation est appliqué durant 15 ms avec une fréquence décalée de -12 GHz par rapport à la limite $6S_{1/2}(f=4) + 6P_{3/2}(f'=5)$. Le pulse laser d'ionisation est appliqué entre -15 et 27 ms. Durant cette expérience, les faisceaux lasers de refroidissement sont allumés en permanence.

b. Lien entre le signal ionique et le taux de photoassociation $\mathcal{R}_{PA}$

Nous établissons maintenant plus précisément le lien entre l'efficacité de la photoassociation, la formation de molécules froides et la production d'ions moléculaires. Nous avons défini $P_{e \rightarrow f}$ comme la probabilité qu'une molécule excitée conduise à un des états moléculaires stable. On définit ensuite $\eta_{photoion.}$ l'efficacité de l'ionisation des molécules stables en ions Cs_2^+ qui dépend de la longueur d'onde d'ionisation λ_I et $\eta_{détec.}$ l'efficacité de notre détection d'ions. De plus, nous envisageons également la possibilité de réexcitation des molécules formées par le laser de photoassociation lui même, avec une efficacité $\eta_{recoup.}$. Etant donné sa longueur d'onde, le laser de photoassociation peut réexciter les molécules stables dans d'autres états électroniques vers un niveau (v'', J'') . Le nombre d'ions observé est alors égal à :

$$N_{ions} = \sum_{v', J'} \mathcal{R}_{PA}(v, J) \times P_{e \rightarrow f}(v, J; v' J') \times \eta_{photoion.}(v', J', \lambda_I) \times \eta_{détec.} \times [1 - \eta_{recoup.}(v', J', \lambda_{PA})] \quad (7.1)$$

Nous discutons plus amplement dans la section 7.7 des paramètres $P_{e \rightarrow f}$, $\eta_{photoion.}(v', J', \lambda_I)$, $\eta_{détec.}$ et $\eta_{recoup.}$. Nous notons simplement ici le fait que le nombre d'ions détectés dépend directement

du taux de photoassociation $\mathfrak{R}_{PA}(v, J)$, lorsque l'état excité conduit à la formation de dimères stables.

c. Pourquoi observe-t-on une accumulation des molécules froides ?

L'accumulation des molécules froides, N_{MF} , dans la zone de piégeage résulte de temps caractéristiques radicalement différents entre leur production et leur disparition du fait de la gravité.

On définit tout d'abord N_{at}^{PA} le nombre d'atomes présents dans la zone de photoassociation. La zone de réaction est décrite par le facteur spatial $f(w_{PA}, \sigma_r)$ défini par la relation 3.14 page 71. Dans nos conditions expérimentales, nous avons déterminé $\sigma_r \simeq 300 \mu\text{m}$ et le laser Ti : Sa a une taille de l'ordre de $300 \mu\text{m}$ au niveau du piège, le facteur géométrique $f(w_{PA}, \sigma_r)$ est en conséquent égal à $\frac{1}{3}$.

On rappelle que le nombre moyen de molécules excitées formées $\langle N_{exc.} \rangle$, en fonction de N_{at}^{PA} et du taux de formation de molécules excitées $\mathfrak{R}_{Moléc.}$ est (cf. relation 3.45 page 3.45) :

$$\langle N_{exc.} \rangle = \mathfrak{R}_{Moléc.} \tau N_{at}^{PA} = \frac{\mathfrak{R}_{Moléc.} N_{at}^{PA}}{\Gamma} \quad (7.2)$$

où Γ est le taux d'émission spontanée des molécules excitées.

Ensuite, on définit la population de molécules froides N_{MF} , due à une probabilité non nulle de transition, $P_{lié^*-liés}^{v,J}$, entre l'état excité et des niveaux du $X^1\Sigma_g^+$ ou $a^3\Sigma_u^+$. Nous ne nous préoccupons pas ici des différents niveaux de rotation et de vibration, v', J' , peuplant l'état stable. L'équation bilan de l'évolution du nombre de molécules froides est alors :

$$\frac{dN_{MF}(t)}{dt} = P_{lié^*-liés}^{v,J} \Gamma N_{exc.}(t) - \frac{N_{MF}(t)}{\tau_g} \quad (7.3)$$

Le régime stationnaire pour les molécules excitées produites² est très rapidement atteint, en un temps de l'ordre de $1/\Gamma$. D'après la relation 7.2, il apparaît que :

$$\frac{dN_{MF}(t)}{dt} = P_{lié^*-liés}^{v,J} \frac{\mathfrak{R}_{PA} N_{at}^{PA}}{2} - \frac{N_{MF}(t)}{\tau_g}$$

L'intégration de l'équation 7.3, avec $N_{exc.}(t) = \langle N_{exc.} \rangle$, conduit à :

$$N_{MF} = P_{lié^*-liés}^{v,J} \tau_g \frac{\mathfrak{R}_{PA} N_{at}^{PA}}{2} (1 - e^{-t/\tau_g}) \quad (7.4)$$

Ainsi, on accumule des molécules dans l'état fondamental car leur vitesse de création est beaucoup plus rapide que la vitesse à laquelle elles quittent la zone de détection, qui couvre typiquement la zone de piégeage. En effet, nous allons établir dans la suite de ce chapitre, dans la section 7.6, que $\mathfrak{R}_{PA}$ n'est que de l'ordre de s^{-1} . Malgré tout, on produit vite des molécules car le taux de molécules excitées formées est un nombre extensif, proportionnel au nombre d'atomes présents

²En anticipant sur les mesures ultérieures, dans le piège magnéto-optique, lorsque le laser de photoassociation est à résonance, nous excitons par seconde environ $\frac{2}{2} \times 3.10^7$ molécules dont la durée de vie est de l'ordre de 30 ns. Le nombre stationnaire de molécules excitées présentes dans le piège est alors approximativement de 5 à 10.

dans le piège. Le taux de chute, sous l'effet de la gravité, est quant à lui un paramètre intensif. L'interpolation de la montée du signal ionique en fonction du temps (cf. FIG. 7.2), permet d'évaluer τ_g à environ 12 ms. On obtient une valeur proche du temps caractéristique de chute, qui est de 10 ms. La différence s'explique car nous ne prenons pas en compte, lors des interpolations, de la température du nuage de molécules.

d. Dépendance du signal en fonction de l'intensité du laser d'ionisation. Fenêtre d'ionisation

Après avoir mis en évidence la formation de molécules froides, nous avons étudié la dépendance du signal ionique en fonction de l'intensité du laser pulsé à colorant, en fixant sa longueur d'onde approximativement vers $14\,200\text{ cm}^{-1}$. Il s'avère que le signal d'ions Cs^+ croît quadratiquement avec l'intensité des pulses et que le signal d'ions Cs_2^+ croît, pour sa part, linéairement. Cette dépendance linéaire, alors qu'il faut deux photons en utilisant notre longueur d'onde afin d'ioniser les molécules des états $X^1\Sigma_g^+$ et $a^3\Sigma_u^+$, suggère l'existence d'un état relais.

La compréhension du mécanisme d'ionisation a été réalisée grâce à des expériences et à l'étude des potentiels théoriques. Une analyse des spectres, obtenus par balayage en fréquence du laser d'ionisation durant l'excitation permanente d'un des états des potentiels $0_g^-P_{3/2}$ ou $1_uP_{3/2}$, est déjà présentée dans la référence [43]. L'expérience indique qu'il existe une "fenêtre" de détection des molécules froides très efficace dans un domaine d'énergie de 700 cm^{-1} , compris entre $13\,900\text{ cm}^{-1}$ et $14\,600\text{ cm}^{-1}$. D'après les courbes de potentiel, calculées *ab initio*, cette fenêtre d'ionisation est liée aux potentiels corrélés sous la limite $6S + 5D$. L'analyse plus fine de la référence [43] permet d'établir que nous détectons seulement les états peuplant le potentiel $a^3\Sigma_u^+$. Nous rappelons succinctement dans la section 7.3 les divers points de cette analyse que nous complétons.

7.2.3 Mécanismes de production de molécules froides par photoassociation sous la limite D2

Nous reprenons ici de manière moins qualitative les éléments développés dans la section 3.3.3 page 86. Comme il a été précisé, la forme particulière³ des potentiels $0_g^-P_{3/2}$ et $1_uP_{3/2}$, en double puits, permet de former efficacement des dimères stables suite à la réaction de photoassociation (cf. les photons (II), (III) et (IV) de la figure 7.3). Les états de longue elongation, $1_gP_{3/2}$ et $0_u^+P_{3/2}$ ont pour leur part une probabilité négligeable de se désexciter vers un état des potentiels $X^1\Sigma_g^+$ et $a^3\Sigma_u^+$. Ils se désexcitent à longue distance en deux atomes libres (cf. le photon (I) de la figure 7.3).

³Les potentiels $0_g^-P_{3/2}$ et $1_uP_{3/2}$ possèdent un puits profond à courte distance, respectivement d'environ 673 cm^{-1} et 2360 cm^{-1} d'après les calculs *ab initio*, et un puits externe beaucoup moins profond. L'analyse R.K.R du potentiel externe de l'état $0_g^-P_{3/2}$ nous a permis de déterminer les caractéristiques de ce dernier : il a une profondeur de $77,94\text{ cm}^{-1}$ et son minimum est situé à $23,36\text{ a}_0$. D'après les calculs asymptotiques, nous avons estimé la profondeur du puits externe de l'état $1_uP_{3/2}$ à environ 7 cm^{-1} et sa distance d'équilibre à environ 32 a_0 .

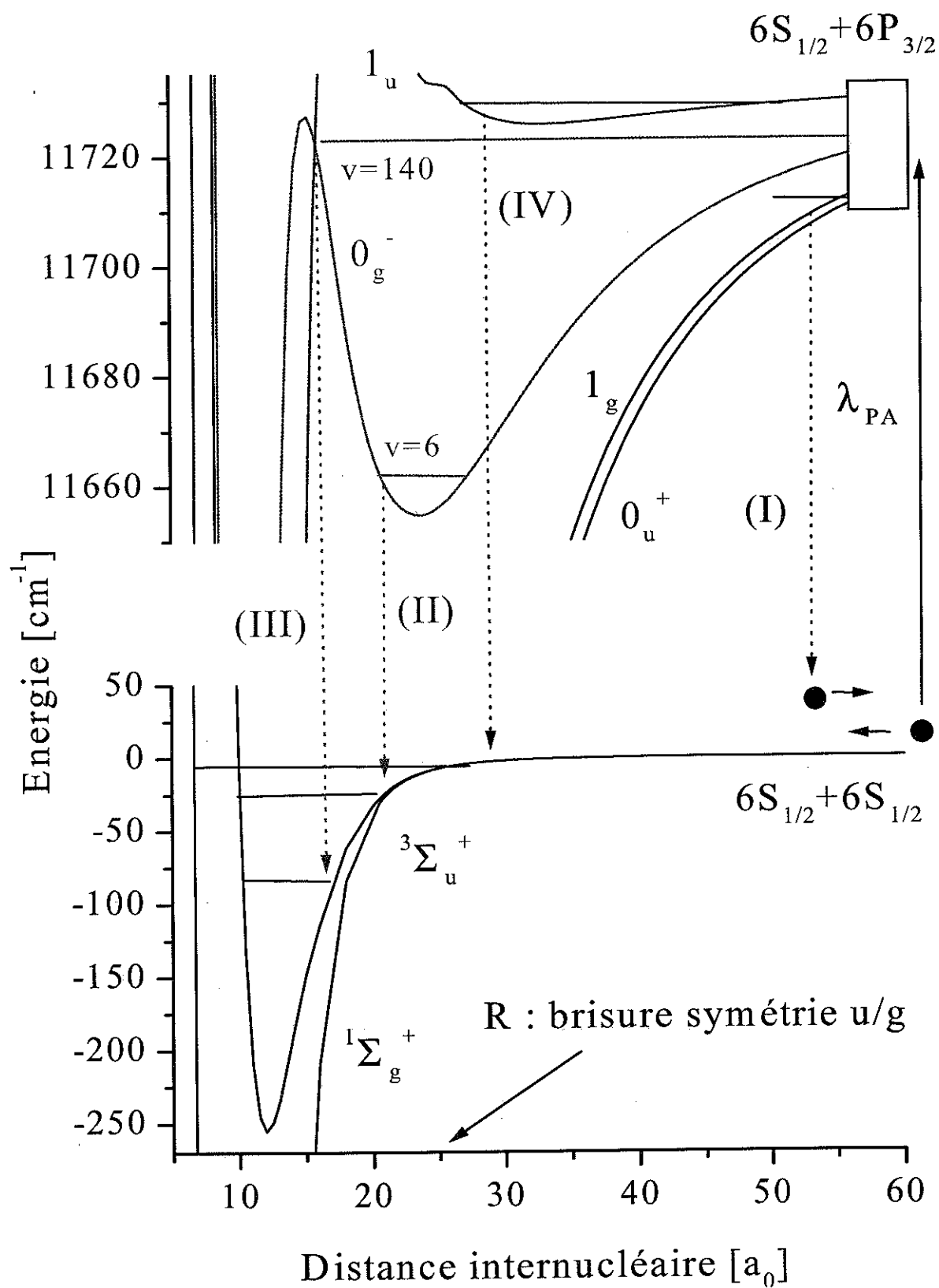


FIG. 7.3: Représentation schématique des mécanismes de production de molécules froides par excitation des états $0_g^-P_{3/2}$ et $1_uP_{3/2}$.

Ces rappels étant effectués, nous utilisons les calculs de recouvrement entre les fonctions d'onde radiales pour préciser ces phénomènes. Nous présentons sur la figure 7.4, pour différents états moléculaires excités, le facteur de Frank-Condon de transition⁴ entre un état lié excité v vers les niveaux liés stables ($P_{lié* - liés}^v$), en fonction du décalage Δ_n . Pour ce calcul de probabilité, nous nous limitons aux premiers 80 cm^{-1} , qui correspondent aux décalages maximums où nous avons réalisé des spectres de photoassociation. Ce calcul n'indique pas quels niveaux vibrationnels sont peuplés, il s'agit de la somme sur tous les états liés (cf. équation 3.51 page 88). Les valeurs indiquées sur la figure 7.4 sont comprises entre 0 et 1. Elles correspondent donc au rapport de branchement. Par complémentarité à 1, on en déduit aussi, pour chaque niveau vibrationnel, la fraction d'atomes libres produits.

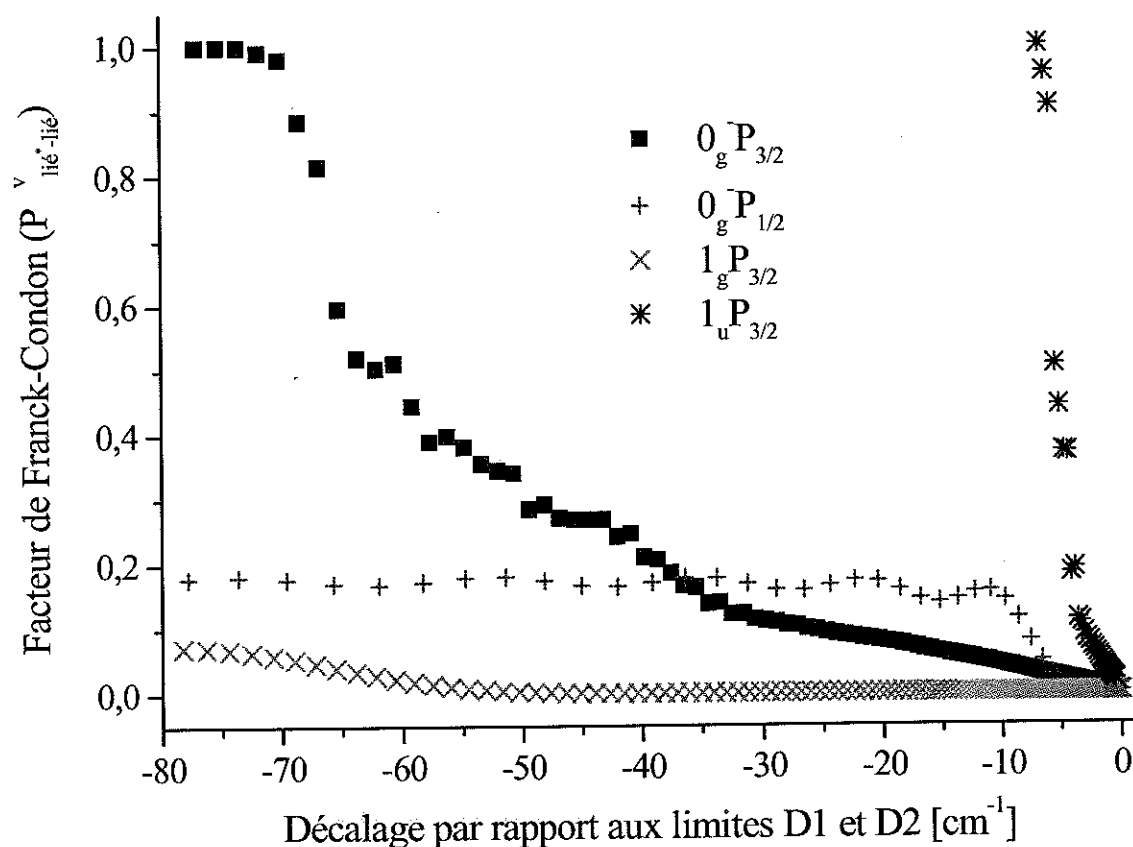


FIG. 7.4: Calcul du facteur de Franck-Condon des transitions entre chaque niveau vibrationnel des états $0_g^- P_{3/2}$, $0_g^- P_{1/2}$, $1_g P_{3/2}$ et $1_u P_{3/2}$ et tous les niveaux vibrationnels des états $X^1\Sigma_g^+$ et $a^3\Sigma_u^+$. Les niveaux vibrationnels excités sont répertoriés en fonction du décalage Δ_n par rapport aux limites D1 et D2.

Intéressons nous pour commencer aux états corrélés à la limite D2, c'est-à-dire aux états $0_g^- P_{3/2}$, $1_u P_{3/2}$ et $1_g P_{3/2}$. D'après le calcul exposé sur la figure 7.4, les états $0_g^- P_{3/2}$ et $1_u P_{3/2}$,

⁴On néglige ici les interactions hyperfines et la dépendance en fonction de la distance internucléaire du moment dipolaire électronique.

en raison de leur structure en double puits, ont toujours une probabilité de transition vers les états liés stables importante et ceci même aux faibles décalages du laser de photoassociation. On comprend ainsi qu'une fois les molécules excitées à grande distance, elles produisent efficacement des molécules froides au prorata de la probabilité de transition vers les états liés électroniquement stables. Nous discutons quantitativement de l'efficacité de cette production de molécules froides par photoassociation dans la section 7.7.

Au contraire, s'agissant de l'état $1_g P_{3/2}$, cette probabilité est toujours négligeable. Même avec un taux important de photoassociation, on ne produit pas de molécules stables. La situation est identique pour les états liés⁵ du potentiel $0_u^+ P_{3/2}$.

Un aspect délicat reste à éclaircir, nous avons jusque ici parlé de désexcitation dans les états de plus basse énergie sans préciser duquel il s'agissait, en l'occurrence, dans notre cas, le $X^1\Sigma_g^+$ ou le $a^3\Sigma_u^+$. La réponse à cette question dépend fortement de la distance internucléaire à laquelle la désexcitation s'effectue en raison de la brisure de symétrie u/g des états du fondamental évoquée dans la section 5.3.5 du chapitre 5. Pour mémoire, signalons que cette brisure se produit vers $25 a_0$. Ainsi, nous adoptons les règles de transitions radiatives vis-à-vis du changement de symétrie g/u, lorsque la transition s'effectue à des distances inférieures à $20 a_0$ et nous les oublions, en raison du mélange hyperfin, au delà de $30 a_0$. Les distances intermédiaires ne sont pas examinées. Il faut considérer également si l'état excité a un caractère u/g défini.

Enfin, pour savoir à quelle distance la désexcitation s'effectue, nous appliquons le principe de Franck-Condon stipulant que la transition radiative a lieu à une distance internucléaire fixe, où l'amplitude de la fonction d'onde radiale est importante. Pour connaître combien d'états vibrationnels stables sont peuplés, nous considérons la densité de niveaux vibrationnels et leur écart à cette distance. Nous en déduisons, approximativement, si l'on peuple peu ou beaucoup de niveaux. S'agissant de la désexcitation des 54 premiers états vibrationnels du potentiel $0_g^- P_{3/2}$, nous disposons du calcul détaillé de la probabilité, $P_{e \rightarrow f}(v, J; v' J')$, de peuplement des différents niveaux de $a^3\Sigma_u^+$. On représente les facteurs de Franck-Condon qui sont supérieurs à 0,01, 0,05 et 0,1 sur la figure 7.5. La position énergétique des niveaux est repérée par rapport aux limites asymptotiques $6S_{1/2} + 6S_{1/2}$ pour l'état électronique stable $a^3\Sigma_u^+$ et $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$ pour les niveaux de l'état excité. En encart de cette figure, nous représentons aussi les facteurs de Franck-Condon entre le niveau excité $v = 6$ et tous les états vibrationnels du $a^3\Sigma_u^+$.

⁵Dans ce niveau électronique, on rappelle que ces états liés peuvent se prédissocier en une paire d'atomes ayant une grande énergie cinétique et un état interne $6S_{1/2} + 6P_{1/2}$.

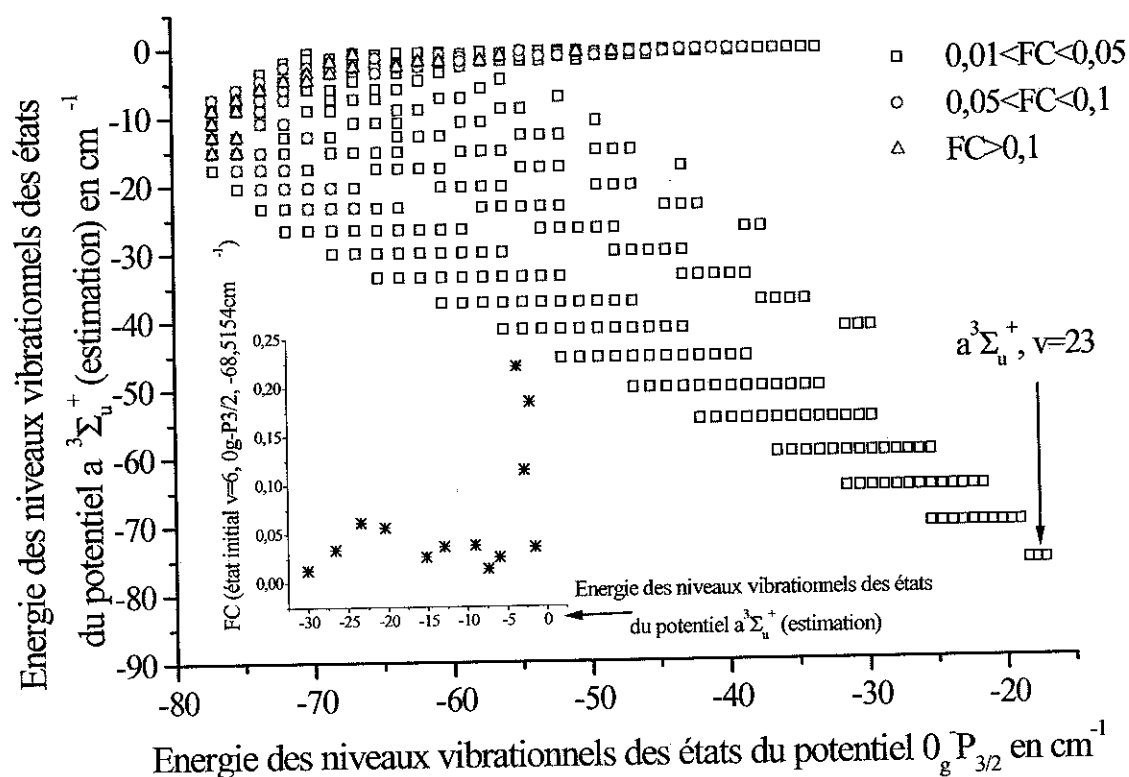


FIG. 7.5: Peuplement des différents niveaux vibrationnels du fondamental. Pour chaque niveau vibrationnel du potentiel $0_g^-P_{3/2}$, compris entre 0 et 54, on représente les plus coefficients de Franck-Condon vers les états liés du $a^3\Sigma_u^+$. Ceux-ci sont repérés par rapport à la limite $6S_{1/2}+6S_{1/2}$ tandis que les autres sont repérés par rapport à la limite $6S_{1/2}+6S_{3/2}$. On ne représente que les Franck-Condon compris entre 0,01 et 0,05, ceux compris entre 0,05 et 0,1 et enfin ceux supérieurs à 0,1. En encart, on représente le facteur de Franck-Condon de l'état lié $v=6$ du potentiel $0_g^-P_{3/2}$ vers tous les états liés du fondamental.

7.3 Analyse expérimentale des niveaux liés stables peuplés après photoassociation des états $0_g^-P_{3/2}$ et $1_uP_{3/2}$: Mouvement de vibration et de rotation

Les spectres du deuxième étage sont réalisés en balayant le laser à colorant tout en fixant le laser de photoassociation sur une des résonances. La durée de l'enregistrement de ces spectres étant relativement longue, il peut se produire par endroits une légère diminution du signal due à la dérive en fréquence du laser de photoassociation. Sur ces spectres apparaissent aussi les résonances atomiques, (cf. FIG. 7.6) qui nous permettent de repérer facilement la longueur d'onde du laser à colorant. Le colorant utilisé est le LDS722 avec la puissance est de l'ordre de 1 à 3 mJ/pulse. Précisons que cette puissance décroît très rapidement au delà de $14\,400\text{ cm}^{-1}$, car le colorant n'est plus efficace.

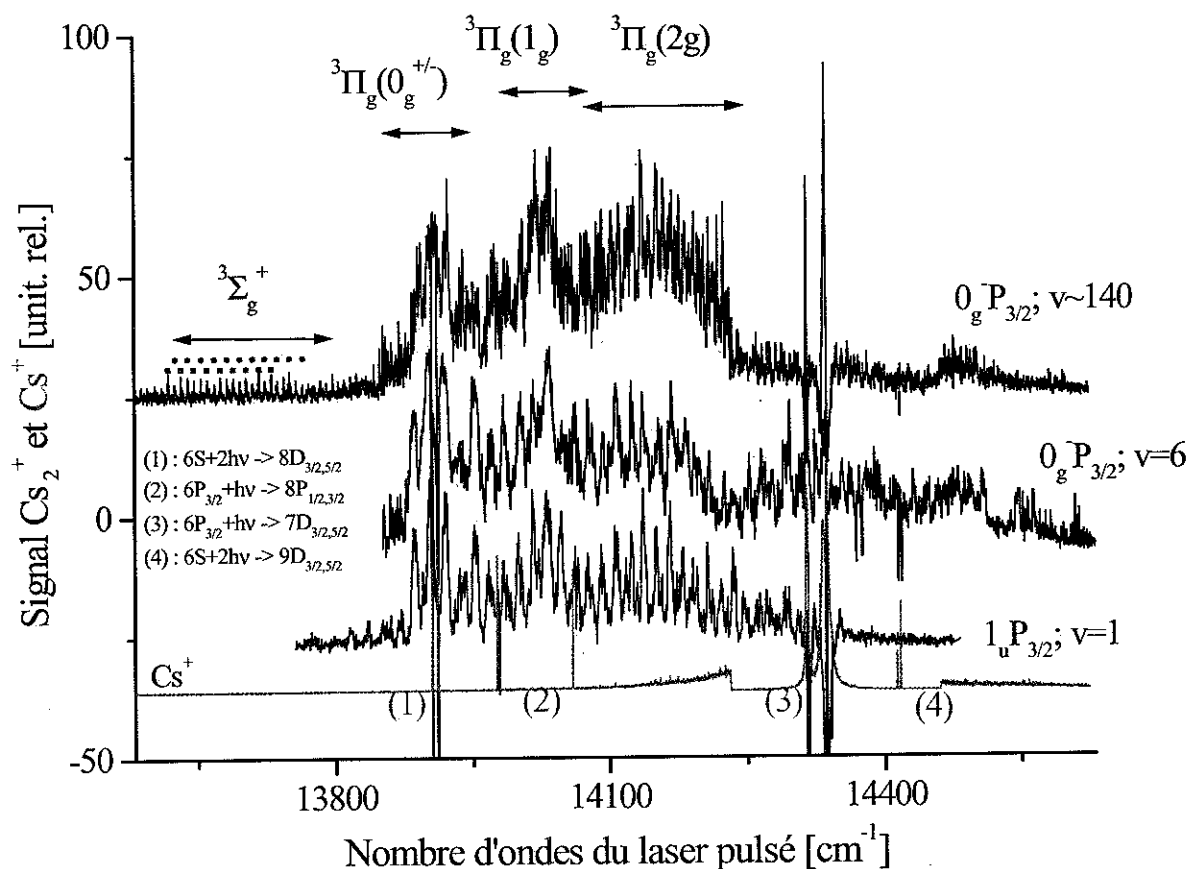


FIG. 7.6: Signal ionique moléculaire en fonction du laser d'ionisation dont la longueur d'onde est repérée en cm^{-1} . Les trois courbes correspondent à différentes longueurs d'onde du laser de photoassociation. On excite ainsi trois états moléculaires différents. On indique sur cette figure les potentiels relais qui sont excités par la photoionisation à deux photons. On représente aussi le signal d'ions atomiques et les transitions résonnantes à un ou deux photons [138]. Le colorant utilisé est le LDS 722 et la puissance est d'environ 1,5 mJ/pulse vers 14000 cm^{-1} .

On présente sur la figure 7.6 les spectres du deuxième étage des trois raies de photoassociation $[0_g^- P_{3/2}, v \simeq 140]^6$, $[0_g^- P_{3/2}, v = 6, J = 2]$ et $[1_u P_{3/2}, v = 1]$. Pour cette dernière, nous nous plaçons au centre de la structure hyperfine, afin d'éviter une trop grande dépendance du signal avec la fréquence du laser de photoassociation. Les spectres présentent une structure complexe mais sont très similaires pour ces trois états. Nous reprenons en quelques lignes l'analyse effectuée dans la référence [43], à partir du principe de Franck-Condon. Cette analyse que nous complétons nous est utile pour interpréter des spectres ultérieurs. Nous ne considérons pas ici la structure rotationnelle car elle n'est pas résolue, ce point est détaillé dans la section 7.3.7.

⁶La fréquence du laser de photoassociation est décalée de -12 GHz par rapport à la limite $6S_{1/2}(f = 4) + 6P_{3/2}(f' = 5)$. A un tel décalage, nous ne résolvons pas la structure vibrationnel mais nous estimons le niveau ($v \simeq 140$) d'après le traitement R.K.R. du potentiel $0_g^- P_{3/2}$.

7.3.1 Production de molécules froides après photoassociation du niveau $0_g^- P_{3/2}$, $v = 6$, $J = 2$

Nous commençons l'analyse en considérant le spectre relatif au niveau $[0_g^- P_{3/2}, v = 6, J = 2]$, situé à environ $-68,515 \text{ cm}^{-1}$ de la limite $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$. D'après l'analyse R.K.R. du potentiel (cf. section 6.5.a page 208), le point interne du mouvement de vibration de ce niveau se situe vers $20,3 a_0$. Malgré les oscillations lentes de la fonction d'onde radiale (il n'y a que 6 périodes), nous assimilons le point de Condon de la désexcitation au point tournant interne. A cette distance, les niveaux peuplés par émission spontanée sont des niveaux vibrationnels très excités (cf. le photon (II) de la figure 7.3). La distance étant de l'ordre de $20 a_0$, le changement de caractère u/g lors de la transition radiative est une règle stricte. Plus précisément, d'après la figure 7.5, nous peuplons essentiellement quelques niveaux vibrationnels, d'énergie située entre $-3,5$ et -2 cm^{-1} de la limite asymptotique du potentiel $a^3\Sigma_u^+$.

L'excitation avec le laser pulsé s'effectue donc vers un état triplet de symétrie g. D'après l'analyse des articles de spectroscopie [57] et [104], il a été établi que la détection s'effectue par le potentiel⁷ $(2)^3\Pi_g(6S + 5D)$ et, en raison du facteur du principe de Franck-Condon, cette excitation aura lieu dans la partie interne des potentiels. Le potentiel $(2)^3\Pi_g(6S + 5D)$ comporte trois courbes en raison de l'interaction spin-orbite [57], les courbes⁸ $0_g^{+/-}, 1_g$ et 2_g (cf. FIG. 7.7.a) espacées chacune d'environ 100 cm^{-1} . On observe ces trois bandes sur le spectre de la figure 7.6. Afin de confirmer l'attribution de ces bandes, on représente aussi, sur la figure 7.7.a, le potentiel $a^3\Sigma_u^+$ augmenté de l'énergie correspondant au photon d'ionisation de longueur d'onde de 14100 cm^{-1} . On "visualise" sur cette figure à la fois la conservation de l'énergie et le principe de Franck-Condon. Dans notre cas, la conservation de l'énergie est immédiate, le niveau habillé par le photon coïncide avec un état probable d'un des puits. Ajoutons que les états de départ, résultant de la désexcitation du niveau $v = 6$, sont constitués principalement d'un nombre de niveaux peu dispersés en énergie (cf. FIG. 7.5), les raies d'ionisation obtenues sont assez bien distinctes. Ces raies correspondent à la progression vibrationnelle des états vibrationnels du $(2)^3\Pi_g(6S + 5D)$, car elles sont trop larges pour résoudre les structures éventuelles de l'état de départ. En raison de la position du potentiel d'ionisation (cf. FIG. 7.7.a), la deuxième transition s'effectuera au point de Condon externe du $(2)^3\Pi_g(6S + 5D)$.

Remarque concernant la saturation et la largeur des raies : Sur le spectre de la figure 7.6, on observe expérimentalement des raies assez larges, de l'ordre de 3 à 5 cm^{-1} . On peut expliquer cet élargissement, en plus de la dispersion de l'état initial, par la puissance utilisée. On évalue pour cela la fréquence de Rabi de la transition d'après la relation 2.40 page 51. En raison

⁷Nous employons ici une notation redondante des états moléculaires. La première parenthèse correspond à la notation spectroscopique usuelle. Nous ajoutons aussi, dans la deuxième parenthèse, une notation très "atomique". Nous indiquons la limite vers laquelle le potentiel est corrélé à grande distance internucléaire, en omettant la structure fine.

⁸On considère que les états 0_g^+ et 0_g^- sont dégénérés alors qu'ils sont en réalité séparés à courte distance d'environ 3 cm^{-1} [104].

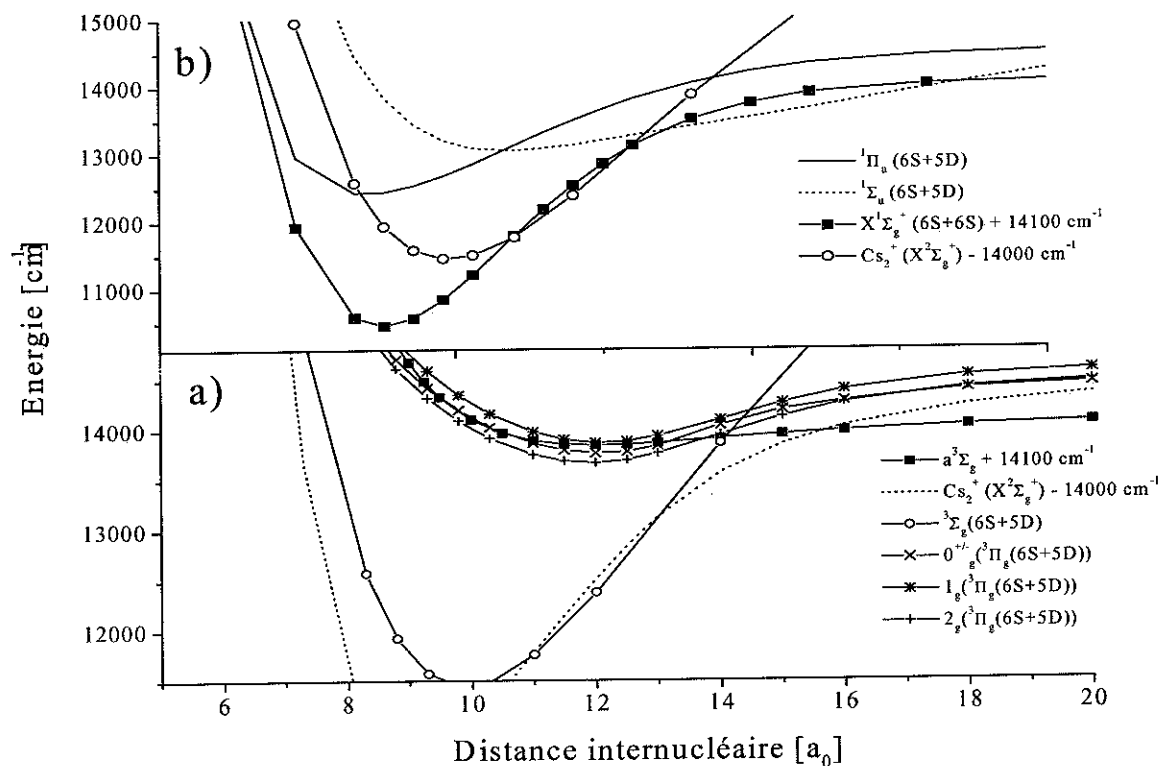


FIG. 7.7: Potentiels moléculaires intervenant dans le processus de photoionisation des molécules de l'état fondamental.

du manque d'information concernant les propriétés de la transition entre l'état $a^3\Sigma_u^+$ de l'état $(2)^3\Pi_g(6S+5D)$, on évalue avec de fortes approximations ce couplage optique. Précisons que la transition atomique entre 6S et 5D étant interdite, il doit être impossible d'effectuer asymptotiquement la transition entre les deux états moléculaires⁹. On suppose le facteur de Franck-Condon être au maximum de 0,1. Nous prenons comme moment dipolaire celui de la transition atomique $6S-6P$ afin de disposer d'un ordre de grandeur. Enfin, nous considérons une transition $\Delta J = 0$, où le facteur de Hönl-London est égal à $1/2$. L'intensité du laser pulsé est d'environ 7×10^{11} W/m² ce qui correspond à un champ E_0 de $2,3 \times 10^7$ V.m⁻¹. La fréquence de Rabi estimée avec ces hypothèses est alors d'environ $(2\pi) \times 50$ GHz, soit $1,6$ cm⁻¹. Cette fréquence de Rabi est bien plus élevée que la largeur naturelle de l'état moléculaire excité à courte distance, qui est d'environ $(2\pi) \times 4,5$ MHz [19]. Ainsi, la puissance élevée du laser pulsé explique la largeur de nos structures. Ajouter à cela que nous avons estimé la largeur des pulses lasers, limités en temps, à environ $0,4$ cm⁻¹ (cf. section 4.4.2 page 120). Parfois, nous observerons sur les spectres des structures moins larges, qui correspondent probablement à des moments dipolaires de transition plus faibles.

⁹Cette règle de sélection rend peut être très difficile la détection des tous derniers niveaux vibrationnels de l'état $a^3\Sigma_u^+$.

7.3.2 Production de molécules froides après photoassociation du niveau $0_g^- P_{3/2}$, $v \simeq 140$

Pour le niveau $[0_g^- P_{3/2}, v \simeq 140]$, le point de Condon interne est situé cette fois à une distance d'environ $16 a_0$, à nouveau inférieure à la distance de brisure de symétrie du fondamental. La désexcitation se produit vers des niveaux vibrationnels moins élevés du $a^3\Sigma_u^+$ et plus dispersés en énergie, leur écart étant plus grand (cf. le photon (III) de la figure 7.3). Ce comportement est mis en évidence sur la figure 7.5, bien que le niveau le plus élevé représenté soit le $v = 54$. L'allure du spectre d'ionisation en fonction du deuxième étage est à peu près identique, mis à part deux différences. Les raies sont plus fines et leur nombre plus élevé. Ceci provient de la distribution différente des états vibrationnels de départ, plus espacés et dispersés en énergie.

Cependant, bien que les états de départ ne soient pas identiques, on remarque que l'allure des deux spectres du 2^{ème} étage est très semblable en ce qui concerne les trois composantes fines du $(2)^3\Pi_g(6S+5D)$. Une telle situation s'explique par le fait que les potentiels, $a^3\Sigma_u^+$ et $(2)^3\Pi_g(6S+5D)$, sont l'un sous l'autre et que les formes des courbes sont très proches (cf. FIG. 7.7). Même si les états vibrationnels de départ et d'arrivée ne sont pas les mêmes, l'ionisation via le potentiel $(2)^3\Pi_g(1_g)(S+5D)$, par exemple, commencera toujours vers 13900 cm^{-1} .

De plus, il existe des raies très fines, peu intenses, dans la région d'énergie inférieure à 13800 cm^{-1} . Ces raies sont interprétées, d'après les courbes théoriques de la figure 7.7.a, par l'ionisation via le potentiel $(2)^3\Sigma_g^+(6S+5D)$. Cette fois, la transition se produit au niveau du point tournant externe de vibration dans le potentiel $a^3\Sigma_u^+$. Le signal est plus faible, en raison d'un facteur de recouvrement et d'un moment dipolaire de transition moins importants. Les raies sont aussi plus fines, l'élargissement par puissance étant moins important. Des calculs restent encore à effectuer afin de caractériser cette fenêtre de détection. Comme la structure est moins complexe, on peut déjà identifier clairement deux séries dans la région d'énergie inférieure à 13800 cm^{-1} sur le spectre de la figure 7.6, repérées par des points ronds et carrés. Pour chacune de ces séries, l'écart entre les niveaux, en allant du rouge vers le bleu, décroît progressivement d'environ $14,6 \text{ cm}^{-1}$ à $13,2 \text{ cm}^{-1}$. Comme l'écart entre les niveaux vibrationnels du $a^3\Sigma_u^+$ est au maximum de 11 cm^{-1} , qui est la valeur de ω_e pour ce potentiel, on en déduit que les écarts de l'ordre de 14 cm^{-1} correspondent aux progressions vibrationnelles de l'état relais $(2)^3\Sigma_g^+(6S+5D)$. De l'espacement des deux peignes, on déduit l'espacement entre les deux niveaux détectés du $a^3\Sigma_u^+$ qui est d'environ $7,6 \text{ cm}^{-1}$. D'après les calculs *ab initio*, cette progression vibrationnelle correspond à des niveaux allant de $v = 10$ à 15 du potentiel $a^3\Sigma_u^+$. Ces états vibrationnels ont un point de Condon externe situé vers $15 a_0$, qui est bien la distance où le niveau $v \simeq 140$ du potentiel $0_g^- P_{3/2}$ se désexcite (cf. le photon (III) de la figure 7.3).

Plus vers le bleu, avant d'atteindre l'état $(2)^3\Pi_g(0_g^{+/-})(6S+5D)$, il existe d'autres séries que nous n'avons pas encore identifiées, qui proviennent d'autres états vibrationnels. En effet, cette fois, les potentiels $a^3\Sigma_u^+$ et $(2)^3\Sigma_g^+(6S+5D)$ ont des formes différentes et les longueurs d'onde de détection peuvent se décaler notablement lorsque l'on change le peuplement de l'état $a^3\Sigma_u^+$ par

photoassociation. Enfin, il apparaît sur la figure 7.7 que l'ionisation s'effectue au point de Condon interne du potentiel $^3\Sigma_u^+$.

Malgré tout, retenons comme règle générale que la présence d'ions Cs_2^+ vers le rouge de la longueur d'onde 13800 cm^{-1} implique que nous détectons des niveaux vibrationnels de nombre v relativement faible, du $a^3\Sigma_u^+$. En peuplant différents niveaux du potentiel $0_g^- P_{3/2}$, il est possible d'effectuer en partie la spectroscopie du $a^3\Sigma_u^+$. Ce travail est encore en cours.

7.3.3 Production de molécules froides après photoassociation du niveau $1_u P_{3/2}$, $v = 1$

Etudions à présent l'enregistrement réalisé en fixant le laser de photoassociation sur la raie $[1_u P_{3/2}, v = 1]$. Le spectre est très similaire à ceux obtenus par la détection des molécules froides produites par la désexcitation des états du potentiel $0_g^- P_{3/2}$, $v = 6$, $J = 2$. Cette analogie rend indiscutable le fait que les molécules détectées peuplent à nouveau les derniers niveaux vibrationnels du potentiel $a^3\Sigma_u^+$. Pour comprendre ce phénomène, référons nous au processus de désexcitation de l'état $[1_u P_{3/2}, v = 1]$ (cf. photon (IV) de la figure 7.3). Le point de Condon est situé à environ 30 a_0 , où le caractère u de l'état excité est pur (cf. FIG. 5.9 page 181). Cependant, à une telle distance, les potentiels corrélés à la limite $6S + 6S$ n'ont pas de caractère u/g défini en raison de la brisure de symétrie par interactions hyperfines et du mélange singulet-triplet. Une grande fraction des molécules de l'état $1_u P_{3/2}$ peut peupler des états vibrationnels très excités du potentiel $a^3\Sigma_u^+$ en raison du mélange des états électroniques. Ce sont ces molécules que nous détectons par photoionisation. Comme la désexcitation s'effectue à longue distance, on ne peuple les états vibrationnels que sur un faible domaine d'énergie, proche de la limite de dissociation¹⁰. Il faut signaler que nous peuplons aussi des états vibrationnels asymptotiques du fondamental $X^1\Sigma_g^+$. Cependant, nous n'avons pas déterminé un processus de détection permettant de différencier la présence de telles molécules par rapport à celles du $a^3\Sigma_u^+$.

7.3.4 Photoassociation à haute température

Il convient de signaler que ces fenêtres de détection ont été mise en évidence dans d'autres expériences, dites de photoassociation d'atomes chauds. Par exemple, nous pouvons citer une expérience récente de photoassociation d'atomes de césium à environ 700°C , dans un domaine de longueurs d'onde comprises entre 540 et 560 nm, par l'équipe de Goran Pichler [16]. On parle alors de "bandes d'absorption" dites "satellites" lorsque l'excitation a lieu à grande distance. Cependant la résolution des spectres est faible en raison de la distribution thermique (plusieurs centaines de cm^{-1}) et du grand nombre d'ondes partielles présentes. Le processus de photoassociation est efficace, dans ces expériences à haute température, car la réaction est réalisée avec des atomes de

¹⁰Bien que les spectres d'ionisation soient très similaires, nous pouvons optimiser la longueur d'onde du laser à colorants afin de détecter préférentiellement les états $0_g^- P_{3/2}$ ou $1_u P_{3/2}$.

densité très élevée, de l'ordre de 10^{17} at/cm³. De plus, les transitions observées sont celles qui ont les moments dipolaires les plus importants. Notons aussi que la réaction s'effectue si la distribution en température ($k_B T$) est inférieure à la profondeur du potentiel excité (D_e).

En ce qui concerne les fenêtres de détection décrites précédemment, nous réalisons actuellement un article en commun avec l'équipe de Goran Pichler. Avec le même montage que celui de la référence [16], ils ont mis en évidence les bandes d'absorption du $^3\Pi_g(6S + 5D)$. Les données sont très semblables aux nôtres et on peut comparer précisément les résonances entre états liés, enregistrées dans notre expérience et celles entre états libres et liés, qu'ils ont déterminées.

De manière générale, la détermination de ces bandes de détection mises en évidence par photoassociation à haute température, offre la possibilité pour tous les alcalins d'identifier des schémas de photoionisation de molécules froides, éventuellement produites, comme ici, par photoassociation.

7.3.5 Les autres états corrélés à la limite $P_{3/2}$

Nous avons utilisé le domaine de longueurs d'onde, centré vers 14000 cm^{-1} et très efficace pour la détection des molécules froides, afin de vérifier que les états $0_u^+P_{3/2}$ et $1_gP_{3/2}$ ne conduisent pas, eux aussi, à la formation de molécules froides stables. Nous avons fixé la fréquence du laser de photoassociation à résonance, sur différents niveaux vibrationnels de ces potentiels. Ensuite, nous avons balayé le laser à colorant entre 13600 et 14600 cm^{-1} . Dans la limite de résolution de nos moyens de détection, nous n'avons jamais observé de molécules froides suite à l'excitation des états $0_u^+P_{3/2}$ et $1_gP_{3/2}$.

7.3.6 Autres fenêtres de détection

En fixant le laser de photoassociation à un décalage d'environ $-12,5\text{ GHz}$ de la limite $6S_{1/2}(f = 4) + 6P_{3/2}(f' = 5)$, nous avons déterminé en utilisant comme colorant la Rhodamine 560 une autre fenêtre d'ionisation, via des potentiels corrélés à la limite $6S_{1/2} + 7S_{1/2}$.

La Rhodamine 560 a une bande de gain comprise entre 541 et 583 nm , c'est-à-dire entre 17150 à 18500 cm^{-1} et nous détectons des ions essentiellement entre 17700 et 18300 cm^{-1} (cf. FIG. 7.8). D'après la forme des potentiels (cf. par exemple la figure 3 de la référence [16]), cette excitation s'effectue probablement avec des états vibrationnels relais du potentiel $^3\Sigma_g^+(6S + 7S)$. Par contre, nous constatons que nous observons beaucoup moins d'ions que précédemment, avec l'utilisation du LDS722. En réalité, le recouvrement est certainement équivalent, la diminution du signal s'explique davantage par la valeur de la puissance du laser à colorant. En effet, en utilisant la Rhodamine 560, nous ne disposons que d'une puissance maximale de $100\text{ }\mu\text{J/pulse}$, soit environ 10 à 20 fois moins qu'avec le LDS722.

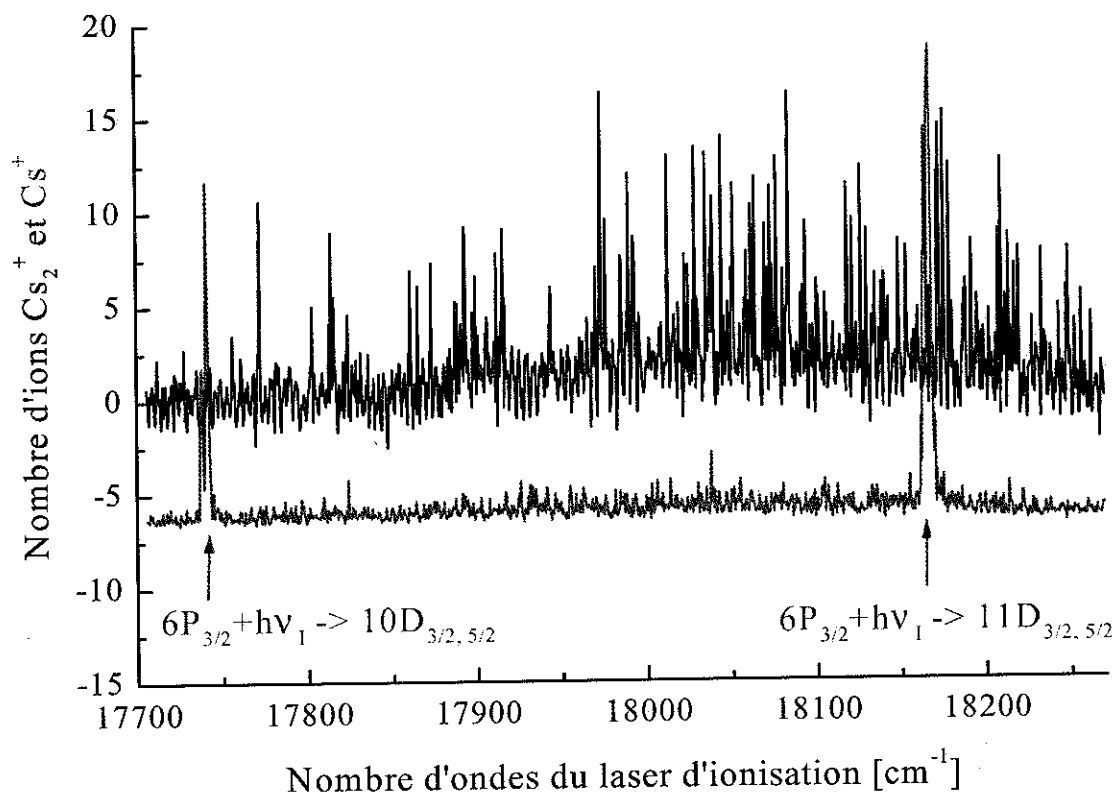


FIG. 7.8: Signal d'ions moléculaires en fonction de la longueur d'onde du laser d'ionisation. Le laser de photoassociation est décalé de -12 GHz par rapport à la limite $6S_{1/2}(f=4) + 6P_{3/2}(f'=5)$. Le colorant utilisé est la Rhodamine 560 et la puissance est d'environ $100 \mu\text{J/pulse}$.

7.3.7 Mouvements de rotation et vibration des molécules froides

Nous avons mis en évidence, par l'étude des spectres du 2^{ème} étage, que la répartition des niveaux vibrationnels des molécules froides produites est assez mal connue dans le détail. Cependant, nous avons clairement établi que nous peuplons généralement plusieurs niveaux de longue élévation du potentiel $a^3\Sigma_u^+$.

Dans cette étude, nous n'avons pas considéré la structure rotationnelle car les valeurs de J mises en jeu sont petites. En effet, le nombre d'ondes partielles présentes durant la collision est faible ($l \leq 6$) donc le nombre de niveaux rotationnels excités est petit. Par conséquent, la distribution en J des molécules froides est restreinte et de valeur peu élevée (sous-entendu pour une transition effectuée à des distances où $\vec{J}$ et $\vec{I}$ sont des moments découplés). Pour savoir dans quelle proportion ces états sont peuplés¹¹, il faut considérer chaque état électronique séparément, car cette répartition dépend du moment dipolaire (cf. relation 2.37 page 50).

¹¹A titre d'exemple, un état $J=0$ du potentiel $0_g^-P_{3/2}$ se désexcite exclusivement dans le niveau $J'=1$ du $a^3\Sigma_u^+$ avec des valeurs de M_J équiprobables. En excitant le niveau rotationnel $J=1$ du même potentiel, la population des niveaux $J'=0, 1$ et 2 se répartit dans des proportions respectives de $1/3$, $1/2$ et $1/6$ (cf. section 2.3.9 du chapitre 2).

Par exemple, lorsque l'état rotationnel initial est le niveau $J = 2$ du potentiel $0_g^- P_{3/2}$, nous ne peuplons que des états stables tels que $J' = 1, 2$ et 3 . Ces niveaux ne sont séparés que d'une valeur maximale de deux GHz. Cette valeur est estimée en considérant la plus grande structure rotationnelle possible des états du fondamental, celle du niveau $v = 0$ du $X^1\Sigma_g^+$ qui est de $1,17313 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ [191].

Comme les raies ioniques sont généralement élargies par puissance et par l'élargissement spectral du laser pulsé (environ $0,4 \text{ cm}^{-1} \simeq 12 \text{ GHz}$), nous ne résolvons pas les progressions rotationnelles des niveaux vibrationnels des états stables.

7.4 Température des molécules froides produites par photoassociation

Nous analysons, dans cette section, la température associée au mouvement de translation des molécules stables que nous formons suite à la réaction de photoassociation. Lorsque les molécules stables sont créées, elles ne sont pas concernées par le processus de piégeage et de refroidissement. L'analyse de leur expansion permet de déduire la température du nuage moléculaire. Un modèle, basé sur des méthodes différentes, a déjà été exposé dans la référence [43].

7.4.1 Modèle de la chute d'un nuage de molécules

Nous analysons la chute du nuage d'atomes (ou de molécules) froids afin de caractériser la température associée à leur mouvement de translation (temps de vol et expansion balistique). Nous adaptons un modèle exposé dans la thèse d'Isabelle Serre [158]. Les molécules formées, par absorption puis émission spontanée d'un photon, ont la même température translationnelle que les atomes, leur distribution de vitesse $\vec{V}$ obéit à une loi de Maxwell-Boltzman :

$$P(\vec{V})d^3V = \frac{1}{(2\pi\sigma_V^2)^{3/2}} \exp\left[-\frac{\vec{V}^2}{2\sigma_V^2}\right]d^3V = \frac{1}{(2\pi\sigma_V^2)^{3/2}} \exp\left[-\frac{V_x^2 + V_y^2 + V_z^2}{2\sigma_V^2}\right]dV_x dV_y dV_z \quad (7.5)$$

avec $\sigma_V = \sqrt{\frac{k_B T}{M}}$ et $M = 2m_{Cs}$. La température d'équilibre T est associée à la vitesse quadratique moyenne.

Nous utilisons, tout d'abord, une approche à une dimension en négligeant la taille initiale du nuage de molécules. L'axe z est l'axe vertical et les molécules, à l'instant initial, sont supposées être à la cote z^0 et avoir une vitesse V_z^0 . Lorsqu'elles tombent, elles se trouvent à l'instant t à la cote z . La loi de chute sous l'effet de la gravité est simplement :

$$z = \frac{1}{2}gt^2 + V_z^0 t + z^0$$

En supposant que la distribution initiale de vitesse est gaussienne, on évalue le nombre de molécules

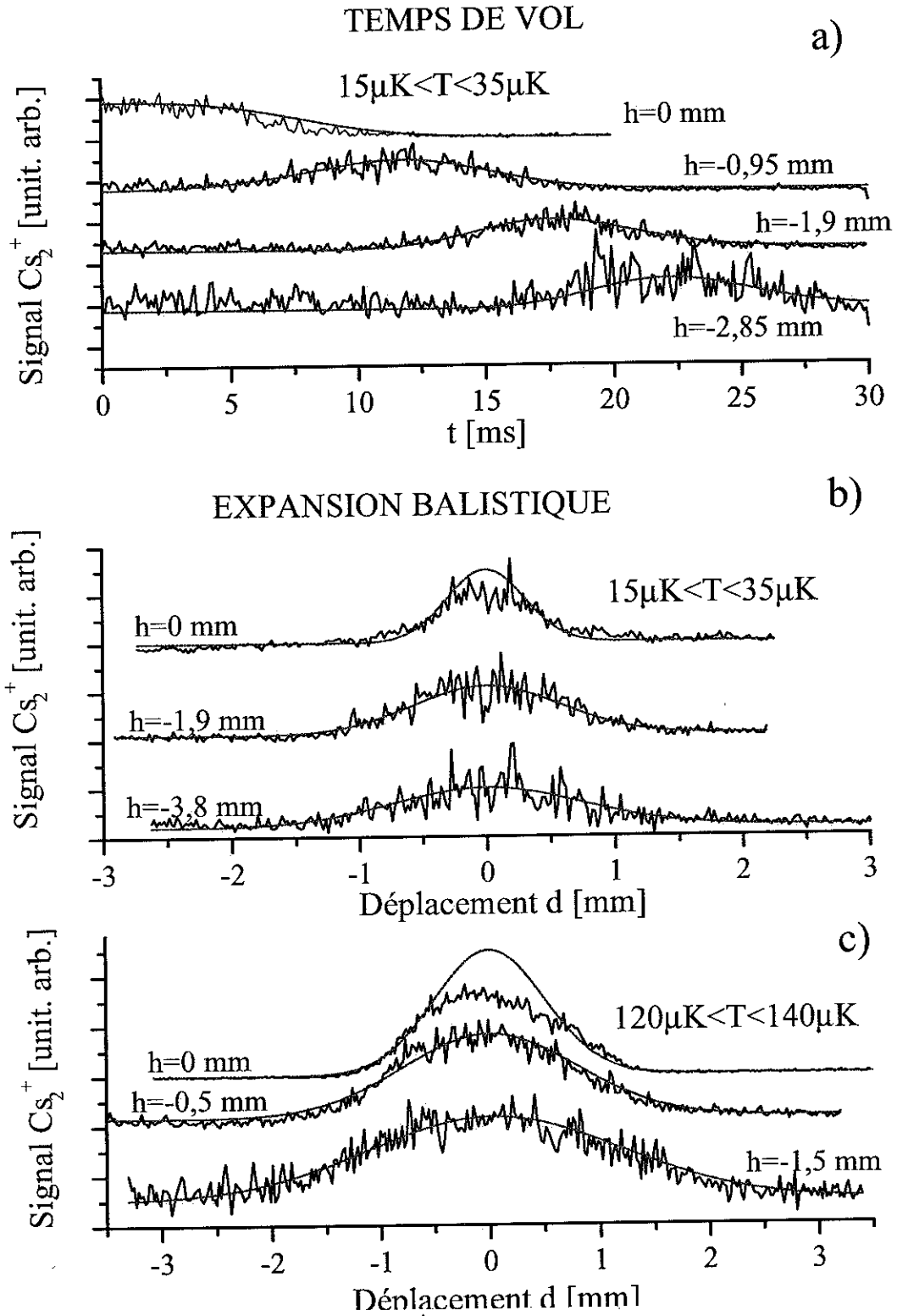


FIG. 7.9: Mesure de la température translationnelle des molécules produites par photoassociation d'atomes froids. Les deux mesures, par temps vol et par expansion balistique, sont modélisées par l'équation 7.8. Les graphes (a) et (b) correspondent au temps de vol et à l'expansion balistique de molécules froides créées par excitation de l'état $v = 1$ du potentiel $1_u P_{3/2}$. Le graphe (c) correspond à l'expansion balistique de molécules créées par l'excitation de l'état $v = 6$ du potentiel $0_g^- P_{3/2}$. La différence de température est due à l'application ou non d'une phase de refroidissement (cf. texte).

se trouvant à l'instant t en z :

$$P(z, t) = \frac{1}{(2\pi\sigma_V^2)^{1/2}} \exp \left[-\frac{1}{2\sigma_V^2} \left(\frac{(z - z^0) - 1/2gt^2}{t} \right)^2 \right]$$

Le nuage de molécules n'est cependant pas ponctuel à l'instant initial, nous avons établi que sa taille résultait du recouvrement entre le laser de photoassociation et le nuage d'atomes froids. On suppose que la distribution des molécules est gaussienne, on définit sa largeur, σ_r^{MF} , qui dépend du facteur géométrique $f(w_{PA}, \sigma_r)$ de recouvrement spatial (cf. relation 3.14).

Le laser traverse tout le piège suivant l'axe x , il advient, à trois dimensions que :

$$N_{MF}(\vec{r}) = A \exp -\frac{x^2}{2\sigma_r^{at}} \exp -\frac{y^2 + z^2}{2\sigma_r^{MF}}$$

$$(\sigma_r^{MF})^2 = f(w_{PA}, \sigma_r) \times (\sigma_r^{atom.})^2$$

Le facteur de proportionnalité A prend en compte l'efficacité avec laquelle le nombre total de molécules sont produites.

On reprend le traitement à une dimension. Par intégration spatiale sur le nuage initial de molécules, le nombre de molécules froides présentes dans une tranche dz est :

$$\frac{dN(z, t)}{dz} = \frac{A}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sigma_r^{MF}(t)} \exp \left[-\frac{(z - 1/2gt^2)^2}{2(\sigma_r^{MF}(t))^2} \right]$$

$$\text{avec } \sigma_r^{MF}(t) = \sqrt{(\sigma_r^{MF})^2 + \sigma_V^2 \times t^2}.$$

Afin de détecter les molécules, on applique le laser d'ionisation dont la distribution spatiale en amplitude est aussi supposée gaussienne. Le pulse, quasi instantané, est appliqué à un instant t_I . On peut le décaler spatialement à une distance h sous le piège et à une distance d de l'axe vertical. Ce faisceau se propage dans la même direction, x , que le laser de photoassociation. Le point de focalisation n'est pas au centre du piège, le faisceau est conique avec une taille que l'on suppose constante d'environ $w_I = 300 \mu\text{m}$. La distribution d'intensité est :

$$I_I(x, y, z) = I_I^0 \exp \left[-\frac{2((y - d)^2 + (z + h)^2)}{w_I^2} \right]$$

Nous reprenons notre calcul suivant la direction verticale. L'intégration conduit à nouveau à la convolution spatiale de deux distributions gaussiennes. Le nombre d'ions ainsi produits en considérant l'efficacité de la détection η , est :

$$\begin{aligned} N_{ions}(h, t_I) &= \frac{\eta A}{\sqrt{2\pi}} \frac{w_I^2}{w_I^2 + 4(\sigma_r^{MF}(t))^2} \exp \left[-\frac{2(h - 1/2gt_I^2)^2}{w_I^2 + 4(\sigma_r^{MF}(t))^2} \right] \\ &= \frac{\eta A}{\sqrt{2\pi}} \frac{w_I^2/4}{(\sigma_r^{ions})^2 + \sigma_V^2 \times t_I^2} \exp \left[-\frac{(h - 1/2gt_I^2)^2}{2[(\sigma_r^{ions})^2 + \sigma_V^2 \times t_I^2]} \right] \end{aligned} \quad (7.6)$$

L'extension de la répartition gaussienne des ions formés, à l'instant $t = 0$, est égale à $\sigma_r^{ions} = \frac{1}{2} (\sigma_r^{MF})^2 + w_I^2/4$. La généralisation à trois dimensions sera explicitée ci-dessous.

7.4.2 Modèle de la chute incluant la durée de la photoassociation

Précédemment, nous avons étudié la chute d'un nuage de molécules. Cependant, lors de nos mesures, le laser de photoassociation est appliqué pendant un intervalle de temps τ , compris entre t_i^{PA} et t_f^{PA} . Nous considérons la fonction temporelle $F(t)$ qui décrit le processus de formation de molécules froides et leur accumulation. Le nombre d'ions détectés à la cote h à l'instant d'ionisation t_I devient :

$$N_{ions}(h, t_I) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{F(t)dt}{(\sigma_r^{ions})^2 + \sigma_V^2 \times (t_I - t)^2} \exp \left[-\frac{[h - 1/2g(t_I - t)^2]^2}{2[(\sigma_r^{ions})^2 + \sigma_V^2 \times (t_I - t)^2]} \right] \quad (7.7)$$

Il nous faut maintenant déterminer l'expression de $F(t)$. Nous adaptons pour cela notre modèle à l'expérience qui sera exposée ci-dessous. Le temps de photoassociation choisi est court, de deux ms. D'après la figure 7.2, sur laquelle est représentée l'évolution du nombre d'ions détectés durant le processus de photoassociation, nous constatons que le signal croît quasi-linéairement durant les deux premières millisecondes. La fonction $F(t)$ est simplement définie par :

$$F(t) = \alpha t \quad \text{pour } t_i^{PA} < t < t_f^{PA}$$

Le fait que le temps de photoassociation soit court va nous permettre de simplifier l'équation 7.7. On appelle Δt l'extension du temps d'arrivée des ions détectés à la cote h . Lorsque la durée de photoassociation τ est inférieure à cette extension Δt , on utilise un développement de Taylor pour simplifier le produit de convolution :

$$N_{ions}(h, t_I) = \frac{K}{(\sigma_r^{ions})^2 + \sigma_V^2 \times t_I^2} \exp \left[-\frac{[h - 1/2g(t_I - \tau/2)^2]^2}{2[(\sigma_r^{ions})^2 + \sigma_V^2 \times (t_I - \tau/2)^2]} \right]$$

où K est une constante, dépendant de l'efficacité de la photoassociation et de l'ionisation. Enfin, on considère les autres dimensions. La direction x , suivant laquelle les lasers de photoassociation et d'ionisation traversent le piège, n'intervient pas. Par contre, on peut faire varier la position du laser d'ionisation suivant l'axe y . On note d cette position. Le nombre d'ions détectés est alors :

$$N_{ions}(d, h, t_I) = \frac{K}{(\sigma_r^{ions})^2 + \sigma_V^2 \times (t_I - \tau/2)^2} \exp \left[-\frac{d^2 + [h - 1/2g(t_I - \tau/2)^2]^2}{2[(\sigma_r^{ions})^2 + \sigma_V^2 \times (t_I - \tau/2)^2]} \right] \quad (7.8)$$

L'équation 7.8 permet d'extraire la température du nuage d'atomes ou de molécules, à partir de deux expériences. La méthode du temps de vol consiste à se placer à une hauteur fixe h , et, généralement, à une distance à l'axe d nulle. On détecte les particules, traversant le faisceau sonde, en fonction du temps t_I . L'analyse de l'expansion balistique consiste, quant à elle, à mesurer la largeur transverse du nuage en variant la position d du faisceau, à une hauteur h et un instant t_I déterminés. Généralement, on choisit le temps de détection t_I en fonction de la hauteur à laquelle on se place, afin de recueillir le maximum de signal, c'est-à-dire approximativement à $t_I = \sqrt{2h/g}$.

7.4.3 Mesures

Les mesures de température sont effectuées en laissant évoluer le nuage froid d'atomes et de molécules. Elles sont d'autant plus précises que l'on effectue l'analyse après un temps de chute plus long. Cependant, la configuration expérimentale dont nous disposons ne permet pas d'utiliser des temps de chute très longs. Nous photoionisons les molécules froides, puis les ions produits sont accélérés par un champ électrique appliqué sur une paire de grilles et détectés par les galettes micro-canaux. La géométrie du dispositif nous empêche de détecter des ions présents à plus d'environ 5 mm en dessous de la zone de piégeage.

Nous présentons sur la figure 7.9 deux mesures de températures, prises dans des conditions différentes :

- sur les figures 7.9.a et 7.9.b, il s'agit de mesures de temps de vol et d'expansion balistique effectuées sur un même échantillon de molécules froides produites, via l'excitation du niveau $v = 1$ de l'état $1_u P_{3/2}$. Nous répétons la même séquence temporelle à 10 Hz. Nous définissons l'instant $t = 0$ comme instant où nous commençons l'analyse du signal par détection ionique, c'est-à-dire le moment où les faisceaux pièges sont éteints. Tout d'abord, de $-10 \text{ ms} < t < 0$, nous décalons la fréquence des lasers pièges de -9Γ et nous réduisons leur intensité, initialement d'environ $5,2 \text{ mW/cm}^2$, d'un facteur 2. Ceci permet de réduire la température. Ensuite, à partir de -6 ms , nous coupons le gradient de champ magnétique et, à partir de -4 ms , nous éteignons le laser repompeur afin de peupler le niveau Zeeman $f = 3$. Ceci nous permet d'optimiser le signal de photoassociation obtenu par l'excitation de l'état $1_u P_{3/2}(v = 1)$ (cf. section 5.5.4 page 177). Le processus de photoassociation s'effectue entre -2 et 0 ms . Ensuite, les lasers pièges, repompeurs ainsi que le gradient de champ magnétique sont rallumés après 30 ms . L'analyse couplée du temps de vol et de l'expansion balistique, en utilisant la relation 7.8, nous permet de déterminer une température comprise entre 15 et $35 \mu\text{K}$.

- sur la figure 7.9.c, il s'agit de l'expansion balistique de molécules froides produites par excitation du niveau $v = 6$, $J = 2$ de l'état $0_g^- P_{3/2}$. Cette fois, la séquence temporelle est plus simple. On coupe les faisceaux pièges et le gradient de champ magnétique à $t = 0$. La photoassociation s'effectue entre $-2,5$ et 0 ms . L'analyse transverse du signal est réalisée à différentes hauteurs sous le piège. Le retard du laser de photoionisation est choisi pour obtenir un signal maximum. Sur cette figure, les trois balayages correspondent à des valeurs de t_I égales à 0 puis 9 et $16,5 \text{ ms}$. La température ainsi évaluée est comprise entre 120 et $140 \mu\text{K}$.

Nous pouvons effectuer quelques remarques concernant la procédure d'interpolation des données de la figure 7.9 :

- le point de départ de l'analyse des températures par la relation 7.8 consiste à évaluer σ_r^{ions} a priori. Typiquement, les paramètres sont tels que $\sigma_r^{\text{atom.}} \simeq 600 \mu\text{m}$, $w_{PA} \simeq 300 \mu\text{m}$ et $w_I \simeq 300 \mu\text{m}$. D'après les définitions explicitées ci-dessus, on évalue σ_r^{ions} à environ $210 \mu\text{m}$. Ensuite, nous ajustons cette valeur, qui est constante durant l'expansion du nuage ;
- nous reproduisons assez mal la distribution initiale du nuage de molécules dans le piège avec

les lasers de refroidissement et de photoassociation allumés. Ceci est lié au fait à la présence de ces lasers conduit à une diminution du signal de molécules froides en raison de recouplages (cf. section 7.7.2) ;

- la relation 7.8 a été établie dans l'hypothèse où l'on peut négliger la durée de photoassociation par rapport à l'extension temporelle Δt du nuage de molécules froides. On vérifie a posteriori, d'après la figure 7.9, que cette hypothèse était justifiée. Le temps de photoassociation, pour ces enregistrements, n'étant que de l'ordre de 2 ms et Δt environ 10 ms ;
- pour chacune de ces mesures, nous avons aussi enregistré le signal ionique correspondant à la photoionisation des atomes. Nous avons déterminé, par les mêmes méthodes (cf. relation 7.6), une température équivalente de l'échantillon d'atomes froids et ceci pour les deux procédures expérimentales, avec phase de refroidissement ou non ;
- enfin, notons que nos mesures de température sont en bon accord avec la loi empirique 4.7 de la page 100 déterminée dans la référence [64].

7.5 Signal de photoassociation : pertes d'atomes et forme des raies

Dans cette section, nous étudions de manière qualitative, l'efficacité du processus de photoassociation d'une assemblée d'atomes froids. Nous caractérisons en premier lieu le signal de diminution du nombre d'atomes dans le piège qui apparaît pour les résonances de photoassociation. Cette analyse nous permet d'identifier les paramètres physiques importants de la réaction de photoassociation. Nous nous attachons notamment à vérifier, que la théorie développée au chapitre 3, est en bon accord avec les observations expérimentales. Ensuite, nous analysons l'influence de la température sur la forme des raies de photoassociation aussi bien pour le signal de fluorescence des atomes du piège que le signal ionique.

7.5.1 Signal en pertes d'atomes du piège

Lorsque le laser de photoassociation est à résonance, il crée des molécules excitées qui, la plupart du temps, se dissocient lors de leur désexcitation en deux atomes à nouveau libre, qui ont assez d'énergie pour quitter le piège (cf. section 3.3.2 page 84). La diminution du nombre d'atomes est enregistrée par la baisse du signal de fluorescence du piège. On appelle ce signal "les pertes d'atomes du pièges".

Les résonances de photoassociation entraînent donc de nouvelles collisions binaires. Afin de détecter efficacement ces résonances, il est nécessaire que le taux de collisions engendré par la photoassociation soit comparable aux autres taux de pertes d'atomes du piège (gaz résiduel, deux corps).

D'autre part, l'efficacité de la photoassociation dépend directement des pertes d'atomes qu'elle engendre. Celles-ci nous permettent donc de mesurer le taux de photoassociation, ce que nous ferons dans la section 7.6. Avant d'effectuer de telles mesures et de les confronter à un calcul numérique, nous comparons la forme du signal de pertes à la théorie, en utilisant une expression approchée du taux de photoassociation. En omettant le facteur angulaire et en choisissant une énergie de collision E_r , nous avons établi au chapitre 3 :

$$\mathfrak{R}_{PA} = \beta_{PA}(I_0^{PA})n_{at}(\vec{r} = \vec{0}) \propto n_0 T^{-3/2} \Delta_n^{-7/6} I_0^{PA} \left(C_3^{eff}\right)^{2/3} \exp\left(-\frac{E_r}{k_B T}\right) |G_{k,l}(R_{ext}^*)|^2 \quad (7.9)$$

Le but, ici, est de vérifier les différentes dépendances du signal en fonction des paramètres physiques importants tels que le décalage Δ_n de la fréquence du laser, l'intensité et la forme du potentiel excité par l'intermédiaire du coefficient C_3^{eff} .

Nous avons déjà exposé au chapitre 6, que le signal était modulé au prorata de l'amplitude au carré de la fonction radiale de l'état fondamental évaluée au point tournant externe du potentiel excité. Cette variation est contenue dans le terme $|G_{k,l}(R_{ext}^*)|^2$. De manière générale, on vérifie que ces modulations apparaissent pour les différents états sur les spectres 5.1 et 5.2 des pages 131 à 132. La position des minima dépend bien évidemment des potentiels moléculaires excités qui ont des variations, notamment dans la partie externe, différentes.

Ajoutons que la compréhension de tous ces processus permet de trouver les réglages optimums pour obtenir des pertes d'atomes froids du piège importantes et un bon rapport signal sur bruit.

a. Optimisation des pertes par photoassociation par rapport aux autres processus collisionnels

Lors de l'étude des caractéristiques du piège magnéto-optique, nous avons rappelé l'équation régissant l'évolution du nombre d'atomes N dans le piège. Cette équation exprime simplement le bilan des taux de pertes d'atomes du piège, engendrées soit par les collisions avec le gaz résiduel caractérisées par le paramètre γ , soit par les collisions binaires entre atomes froids caractérisées par le coefficients β . Ces taux de pertes sont opposés au taux de remplissage R , on rappelle l'équation bilan fondamentale :

$$\frac{dN}{dt} = R - \gamma N - \beta \int d^3 \vec{r} n^2(\vec{r}, t)$$

Lorsque le laser de photoassociation est à résonance, de nouvelles pertes apparaissent dans ce bilan. Soit N_{PA} le nombre d'atomes en présence du laser de photoassociation, l'équation devient :

$$\begin{aligned} \frac{dN_{PA}}{dt} = & R - (\gamma + \gamma_{PA})N_{PA} - \beta \int d^3 \vec{r} n_{PA}^2(\vec{r}, t) \\ & - P_{éject} \beta_{PA}(I_0^{PA}) \int d^3 \vec{r} n_{PA}^2 \frac{I^{PA}(\vec{r})}{I_0^{PA}}(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad (7.10)$$

$P_{éject}$ est la probabilité pour que lorsque l'état excité émet un photon, la paire d'atomes à nouveau libre ait une énergie cinétique, ou une vitesse, suffisante pour quitter le piège magnéto-optique.

Nous avons montré dans la section 3.3.2 page 84 que, pour des états de longue elongation, dès que le décalage en fréquence du laser de photoassociation par rapport aux limites D1 ou D2 était supérieur à environ 4 cm^{-1} , alors les atomes à nouveau libres suite à la désexcitation de l'état moléculaire, ont assez d'énergie cinétique pour quitter le piège. Ce phénomène est identique pour l'état $0_g^- P_{3/2}$ (cf. section 6.5 page 208) si l'on ne considère pas les premiers niveaux vibrationnels. Nous avons évoqué le cas particulier du puits de potentiel $1_u P_{3/2}$, peu profond, dans la section 5.5.4 page 177.

Le terme γ_{PA} reflète les collisions entre les atomes qui s'échappent du piège après photoassociation et les atomes froids. Le terme n_{PA} est la densité atomique en présence du laser de photoassociation.

On rappelle que nous avons défini le taux de photoassociation $\mathfrak{R}_{PA}$, comme le produit du coefficient $\beta_{PA}(I_0^{PA})$, évalué avec la valeur de l'intensité laser au centre du piège et que l'on note pour simplifié β_{PA} , par la densité n_0 au centre du piège ("peak density")¹².

En supposant, que la distribution d'atomes dans le piège reste gaussienne et en prenant en compte le profil d'intensité du laser, l'équation 7.10, après intégration spatiale, conduit à,

$$\frac{dN_{PA}}{dt} \simeq R - (\gamma + \gamma_{PA})N_{PA} - \beta \bar{n}_{PA} N_{PA} - P_{\text{éject}} \beta_{PA} \bar{n}_{PA} \times f(w_{PA}, \sigma_r) N_{PA} \quad (7.11)$$

où $\bar{n}_{PA}$ est la densité moyenne en présence du laser de photoassociation. Le facteur $f(w_{PA}, \sigma_r)$ décrit le recouvrement partiel du piège par le laser de photoassociation (cf. relation 3.14 et FIG. 7.10.a).

L'équation 7.11 nous permet de déterminer expérimentalement le taux de photoassociation. Nous émettons encore deux hypothèses simplificatrices. Nous négligeons le terme γ_{PA} et on considère, comme nous l'avons vérifié lors de nos mesures (cf. section 7.6.2), que la densité moyenne $\bar{n}_{PA}$ en présence du laser de photoassociation est de l'ordre de la densité moyenne $\bar{n}$ du piège. Au vu de ces simplifications, l'équation 7.11 s'écrit :

$$\boxed{\frac{dN_{PA}}{dt} = R - [\gamma + (\beta + P_{\text{éject}} \beta_{PA} \times f(w_{PA}, \sigma_r)) \bar{n}] N_{PA}} \quad (7.12)$$

En comparant, les régimes stationnaires en présence du laser de photoassociation ou non (cf. équation 4.13 page 107), on établit que :

$$\frac{N_{PA}}{N} = \frac{\gamma + \beta \bar{n}}{\gamma + (\beta + P_{\text{éject}} \beta_{PA} \times f(w_{PA}, \sigma_r)) \bar{n}} \quad (7.13)$$

Le rapport $\frac{N_{PA}}{N}$, compris entre zéro et un, représente la fraction d'atomes restant dans le piège lorsque le laser de photoassociation est à résonance. On souhaite que ce nombre soit petit ce qui traduit un signal de pertes important. Cette condition implique que :

$$\begin{aligned} \gamma + \beta \bar{n} & \text{ doit être petit} \\ P_{\text{éject}} \beta_{PA} \times f(w_{PA}, \sigma_r) \bar{n} & \text{ doit être grand} \end{aligned}$$

¹²Dans le cas d'une distribution gaussienne des atomes dans le piège, la densité au centre n_0 est reliée à la densité moyenne $\bar{n}$ par la relation $n(\vec{r} = \vec{0}) = n_0 = 2^{3/2} \times \bar{n}$.

La condition sur le terme $\gamma + \beta\bar{n}$ peut être optimisée expérimentalement :

- le taux de collisions à deux corps, $\beta\bar{n}$, doit être le plus faible possible. D’après les études réalisées sur les pièges magnéto-optiques de césium dont nous avons rappelé le contenu dans la section 4.2.2.a page 98, on sait qu’il existe un minimum local du coefficient β en fonction de l’intensité des faisceaux pièges. Ce minimum, évalué dans la référence [159] en ce qui concerne l’atome de césium, est atteint pour une valeur de l’intensité totale des faisceaux du piège de l’ordre de $I(\beta_{Min}) \simeq 4 \text{ mW/cm}^2$. Ceci nous conduit à utiliser, lors des expériences de photoassociation, une intensité totale assez faible des faisceaux pièges. Couramment, nous choisissons la plage d’injection de la DBR la plus faible (cf. TAB. 4.1 page 105) ce qui correspond à une intensité totale de l’ordre de $5,2 \text{ mW/cm}^2$;
- la relation 7.13 nous indique aussi que pour avoir un bon contraste du signal des pertes par photoassociation, il convient de minimiser les collisions entre les atomes du piège et les atomes du gaz résiduel, caractérisées par le facteur γ . Il nous faut alors effectuer les expériences avec peu de gaz résiduel. Nous contrôlons ce paramètre de manière assez grossière en ouvrant plus ou moins la vanne séparant la cellule à vide du queusot contenant le césium. On tente d’optimiser ensuite la quantité de vapeur de césium en visualisant le temps de chargement du piège à l’oscilloscope. Cependant, ce réglage est délicat car la quantité de vapeur dépend notamment de la température de la salle qui varie au cours de la journée. Cette quantité dépend aussi de la qualité du vide dans l’enceinte. Notons enfin que la quantité de vapeur de césium ne doit pas être trop faible car le temps de chargement du piège ne doit pas être trop long. Le cas échéant, cela peut conduire, comme nous le verrons dans la section 7.5.2, à une modification de la largeur des raies de photoassociation au cours des spectres. Le compromis est réalisé avec un temps caractéristique de l’ordre de la seconde.

Pour conclure, on peut indiquer que l’équation 7.13 nous permet de déterminer, à partir du régime stationnaire, le taux de photoassociation. En changeant la forme de cette équation, on obtient :

$$\mathcal{R}_{PA}^{exp,stat} = \frac{2^{3/2}}{f(w_{PA}, \sigma_r)} [(\gamma + \beta\bar{n}) (\frac{N}{N_{PA}} - 1)] \quad (7.14)$$

Cette relation très importante nous permet entre autres de définir la résolution de notre détection par la mesure des pertes d’atomes. Typiquement, le temps de chargement du piège est de l’ordre 700 ms et nous pouvons finalement apprécier des pertes relatives¹³ d’atomes d’environ 5%. De plus faibles pertes sont difficilement observables en raison de la modulation du nombre d’atomes dans le piège magnéto-optique, dont l’amplitude dépend entre autres de la qualité de l’asservissement des lasers du piège. Ainsi, nous pouvons apprécier un taux minimal d’environ $0,6 \text{ s}^{-1}/\text{atome}$.

¹³Cette mesure peut être bien meilleure dans des conditions expérimentales optimales, jusque 1%. Nous donnons ici la valeur la plus mauvaise.

b. Le laser de photoassociation : intensité et décalage en fréquence

Il faut trouver un compromis pour choisir la focalisation du laser de photoassociation. Comme il est démontré théoriquement et de manière assez intuitive, la photoassociation est d'autant plus efficace que l'intensité laser est forte, ce qui nous pousse à focaliser le faisceau. Malgré tout, d'après l'expression du facteur géométrique¹⁴ $f(w_{PA}, \sigma_r)$, le laser doit bien couvrir spatialement le piège. C'est ainsi que nous avons choisi une taille de l'ordre de 300 μm (cf. FIG. 7.10.a).

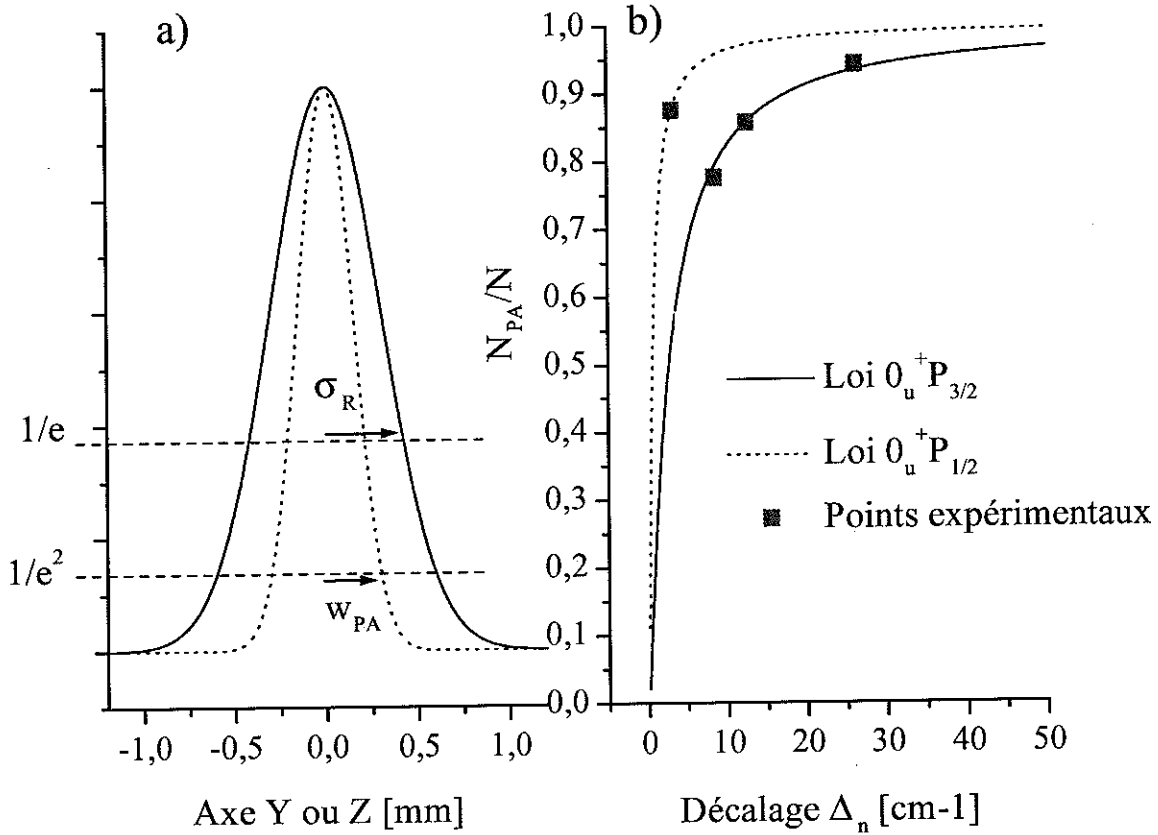


FIG. 7.10: a) Recouvrement partiel $f(w_{PA}, \sigma_r)$ du nuage d'atomes du piège magnéto-optique par le laser de photoassociation. On représente en trait plein le profil gaussien de la distribution d'atomes et en pointillés celui de l'intensité du laser. b) Variation des pertes relatives du nombre d'atomes du piège lorsque le laser de photoassociation est à résonance en fonction du décalage Δ_n .

D'autre part, l'efficacité de la photoassociation dépend fortement du décalage Δ_n de la fréquence du laser par rapport à la limite asymptotique. Plus précisément, cette variation suit une loi en $\Delta_n^{-7/6}$. Nous nous proposons de vérifier ce comportement à partir du signal de pertes. Les

¹⁴Ce facteur intervient aussi dans le calcul théorique du taux. Il disparaît simplement en raison de la définition que nous avons choisi de $\mathcal{R}_{PA}$.

relations 7.14 et 7.9 permettent de relier simplement le décalage Δ_n et le rapport N_{PA}/N :

$$\frac{N_{PA}}{N} = \frac{1}{1 + K\Delta_n^{-7/6}} \quad (7.15)$$

N'oublions pas que, dans cette forme simplifiée, nous ne prenons pas en compte la modulation du signal et nous égalons $P_{éject}$ à 1. Nous vérifions cette loi en choisissant par exemple l'état $0_u^+ P_{3/2}$. La constante K est fixée expérimentalement. En notant que $N_{PA}/N \simeq 0,86$ pour un décalage de $\Delta_n = 12,54 \text{ cm}^{-1}$, on évalue K à environ $3,11 \text{ cm}^{-7/6}$. On représente sur la figure 7.10.b cette variation de N_{PA}/N en fonction du décalage Δ_n . On place sur cette courbe deux autres points expérimentaux relevés pour un niveau vibrationnel v où les pertes sont maximales, afin de s'affranchir de la modulation du signal, $(8,54 \text{ cm}^{-1}, 0,76)$ et $(26,22 \text{ cm}^{-1}, 0,94)$. Ces points concordent bien avec la loi.

De manière plus générale, les pertes d'atomes du piège ne sont plus observées à partir d'un certain décalage, en raison de la loi exprimée par la relation 7.15. La courbe de la figure 7.10.b, qui concerne l'état $0_u^+ P_{3/2}$, nous indique qu'au delà d'un décalage de 40 cm^{-1} , il nous faudrait, pour détecter les pertes de pièges, apprécier une variation très faible du nombre d'atomes dans le piège, de quelques %. Nous atteignons là notre limite de résolution, définie précédemment. L'effet des modulations de la fonction d'onde radiale de l'état initial, calculé théoriquement sur la figure 7.15, rend encore plus difficile l'observation des pertes à de tels décalages. Ces conclusions se généralisent aux autres états. On explique alors la disparition de signal de pertes à environ 40 cm^{-1} sous la limite D2 (cf. FIG. 5.1 page 131).

Remarque : lorsque nous photoassocions des états corrélés à la limite de dissociation D1, il existe aussi un décalage maximum au delà duquel on n'observe plus de pertes. A titre d'exemple, nous avons représenté, sur la figure 7.10.b l'évolution de N_{PA}/N en fonction du décalage Δ_n pour l'état $0_u^+ P_{1/2}$, en utilisant un unique point expérimental $(3,177 \text{ cm}^{-1}, 0,88)$. Comme précédemment, les pertes d'atomes du piège seront difficilement mesurables à partir cette fois-ci d'une quinzaine de cm^{-1} , ce qui est visible sur le spectre de la figure 5.2 page 132. Cependant, sur ce spectre, la décroissance du signal de pertes est moins brutale que ne le prévoit la loi établie. En fait, nous avons toujours eu un peu plus de difficulté à obtenir un signal important de photoassociation sous la limite D1. Comme nous étions intéressés, dans un premier temps, à l'obtention de données spectroscopiques, la région $[-15 \text{ cm}^{-1}; -4 \text{ cm}^{-1}]$ du spectre de la figure 5.2 a été lentement balayée en utilisant un piège magnéto-optique contenant moins de gaz résiduel que d'habitude, afin d'accroître le signal de pertes.

c. Taux aux faibles décalages. Pression de radiation

On peut, par ailleurs, se poser légitimement la question de savoir ce qu'il advient à de faibles décalages en fréquence du laser, où le taux de photoassociation, en raison de sa dépendance en $\Delta_n^{-7/6}$, et donc les taux de pertes prévus sont très importants (cf. FIG. 7.10.b). On constate par ailleurs sur les premiers cm^{-1} des spectres effectués sous les deux limites asymptotiques,

une forte perturbation du nombre d'atomes en présence du laser de photoassociation. En réalité, la situation est compliquée car le laser de photoassociation, avec une fréquence proche de la transition atomique, exerce aussi une force de pression de radiation importante sur les atomes du piège. Cette force est de même nature que celle servant au refroidissement des atomes mais elle n'agit que suivant une seule direction. Elle conduit à pousser les atomes hors du piège. Comme l'analyse des spectres le confirme, le nombre d'atomes du piège est très diminué même lorsque le laser est hors de résonance avec les états moléculaires excités.

Ainsi, lors de l'enregistrement des spectres de photoassociation, nous réduisons approximativement d'un facteur 5 l'intensité du laser sur les premiers cm^{-1} de décalage. Nous avons aussi remarqué que cet effet de pression de radiation, comme il est prévisible, est plus important lorsque la fréquence du laser est proche de la transition D2 que de la transition D1. Ce phénomène s'explique par la différence entre les deux forces d'oscillateurs des transitions. Elle est deux fois plus importante pour la transition D2 que D1. Cette différence apparaît expérimentalement sur les figures 5.1 et 5.2, pages 131 et 132. Nous n'avons pas cherché à caractériser ce phénomène précisément.

d. Influence de la forme du potentiel : dépendance en C_3^{eff} . Facteur angulaire

L'efficacité de la photoassociation dépend du coefficient C_3^{eff} à la puissance 3/2, comme il apparaît dans la relation approchée 7.9.

A titre indicatif, on peut comparer les efficacités de photoassociation des différents potentiels. Cette comparaison, bien entendu, ne concerne pas le potentiel $0_g^- P_{1/2}$ dont le comportement asymptotique est en C_6^{eff}/R^6 . Dans le tableau 7.2, les taux relatifs sont normalisés en attribuant un taux unité pour le potentiel $0_g^- P_{3/2}$. Il est assez clair, malgré les modulations et malgré la pré-

Potentiel	$1_u P_{3/2}$	$0_g^- P_{3/2}$	$1_g P_{3/2}$	$0_u^+ P_{3/2}$	$1_g P_{1/2}$	$0_u^+ P_{1/2}$
Taux relatif	0,36	1	1,34	1,4	0,76	1,21

TAB. 7.2: Estimation de l'efficacité relative de la réaction de photoassociation pour les différents potentiels attractifs corrélés sous les limites D1 et D2.

sence d'éventuels effets de saturation (cf. section 7.6.1 page 274), que l'allure générale des spectres reflète ces valeurs. Il faut être aussi prudent en ce qui concerne la comparaison entre les états de symétrie différente car les paires initiales d'atomes concernées par le processus ne sont pas les mêmes et, dans le cadre de l'approximation dipolaire, les excitations électroniques peuvent avoir des efficacités très différentes (facteur angulaire). On constate cependant que les états vibrationnels les plus difficiles à photoassocier sont ceux du potentiel $1_u P_{3/2}$.

7.5.2 Forme des raies de photoassociation

Il a été établi dans la section 3.2.4 page 76 que la forme des raies de photoassociation dépend de la durée de vie de l'état moléculaire excité, mais aussi de la distribution d'énergie de l'état initial, qui est fonction de la température de l'échantillon. Il est difficile d'observer ce phénomène en analysant les pertes d'atomes du piège car les raies sont fortement élargies vers le bleu lors du balayage en fréquence du laser de photoassociation.

En effet, considérons une raie dont le rapport N_{PA}/N , en raison de l'efficacité de la réaction, est de l'ordre de 80% à résonance. Une fois le laser hors résonance, le piège doit se remplir à nouveau durant un temps caractéristique $\tau = 1/(\gamma + \beta\bar{n})$. On peut aisément évaluer ce temps de remplissage sachant que nous travaillons typiquement avec un temps de chargement du piège magnéto-optique de l'ordre de 700 ms. Cette fois, il faut récupérer le nombre d'atomes $\frac{N-N_{PA}}{N}$ perdus par photoassociation, au moment où le laser est hors résonance, $t_{H.R.}$.

$$N(t) = N[1 - \frac{N - N_{PA}}{N} \exp(-\frac{t}{\tau})] \quad \text{pour } t > t_{H.R.} \quad (7.16)$$

Ainsi, il faut environ deux secondes, dans notre expérience, afin de retrouver le nombre d'atomes initial N à 1% près. Lors du balayage en fréquence du laser qui prend environ 5 minutes pour 30 GHz, allant du rouge vers le bleu, les raies s'élargissent donc vers le bleu par ce phénomène. Cet effet est visible, entre autre, sur les raies de pertes en atomes du spectre de la figure 7.11.b où nous reportons aussi, pour comparer, le signal d'ions. Il s'agit de la progression rotationnelle de la raie située à -12 cm^{-1} de la limite $6S_{1/2}(f = 4) + 6P_{1/2}(f' = 4)$ et qui est notée (ii) sur le spectre de la figure 5.3 page 133. L'élargissement vers le bleu est, sur le spectre de pertes d'atomes, d'environ 100 MHz. Ainsi, même si un faible coefficient γ caractérisant les collisions entre le gaz résiduel et les atomes du piège est souhaitable, afin d'augmenter le contraste des raies de photoassociation, la relation 7.16, confirmée par les observations expérimentales, nous indique par ailleurs que l'élargissement des raies sera d'autant plus important que γ est petit.

Par contre, les raies ioniques ne présentent pas un tel élargissement. Le temps de désexcitation de la molécule est très court, de l'ordre de 30 ns. Une fois le laser de photoassociation hors résonance, aucun signal ionique¹⁵ n'est enregistré.

Pour illustrer l'influence de la température, nous représentons sur la figure 7.11.a le spectre de la raie $v = 4, J = 3$ de l'état $0_g^- P_{3/2}$, en effectuant un balayage en fréquence sur 400 MHz. Sur un balayage si étroit, la calibration est relative. Elle est effectuée grâce à la détermination de la constante rotationnelle B_v et à l'écart entre les niveaux $J = 2$ et $J = 3$. L'enregistrement est effectué avec les lasers pièges éteints, ce qui permet de nous affranchir des effets conjugués (cf. section 6.5.4 page 213). Ainsi, pour cette raie, seules les ondes partielles p contribuent au signal de photoassociation. Afin de reproduire la forme de cette raie, nous utilisons la discrétisation (cf. équation 3.41 page 79) qui prend en compte à la fois le profil lorentzien dû à l'émission spontanée et l'influence de la distribution en énergie de l'état initial, en supposant les lois de seuil valides.

¹⁵On néglige ici le temps caractéristique de chute de ces molécules sous l'effet de la gravité (cf. section 7.2.2).

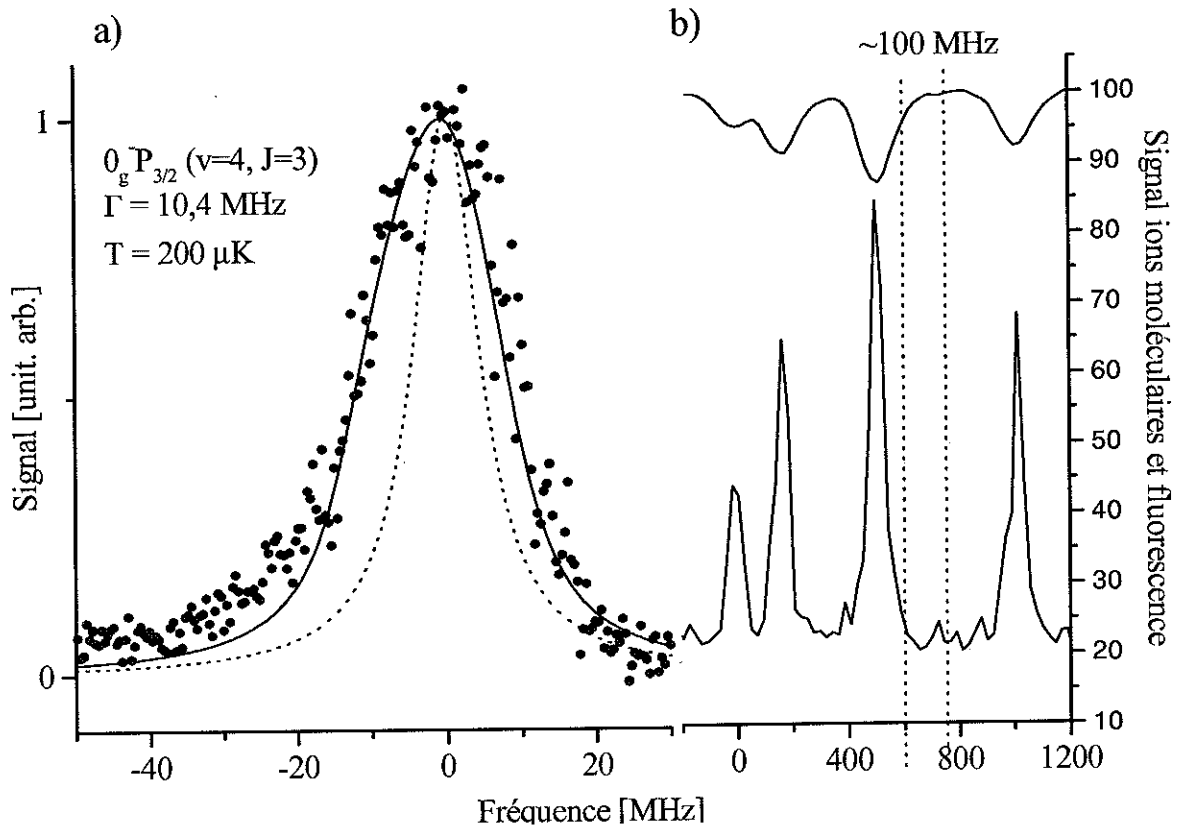


FIG. 7.11: *Forme des raies de photoassociation a) Effet de la température sur la forme d'une raie rotationnelle d'un état moléculaire excité par photoassociation. Il s'agit de l'état $0_g^- P_{3/2}$, $v = 4$, $J = 3$. On reproduit la forme d'une raie en l'ajustant par une lorentzienne (pointillés) et par une courbe (traits pleins) prenant en compte les effets de température de l'échantillon d'atomes en collisions (cf. texte). b) Comparaison du signal de pertes d'atomes au signal d'ions moléculaires. La progression rotationnelle présentée est celle de la raie située à -12 cm^{-1} de la limite $6S_{1/2}(f = 4) + 6P_{1/2}(f' = 4)$.*

Notons aussi que pour un niveau vibrationnel si faible, donc profond, les effets hyperfins qui pourraient élargir la raie sont négligeables (cf. FIG. 5.5 page 158).

On rappelle que la discrétisation des énergies conduit à :

$$W_l(\nu_{PA}, \nu_n) \approx B' \sum_{n=0}^N n^{l+1/2} e^{-n\alpha} \left[\frac{1}{(\nu_{PA} - \nu_n + n\alpha T')^2 + (\frac{\Gamma}{2\pi}/2)^2} \right]$$

Cette fonction décrit la contribution des différentes énergies de collision (cf. FIG. 3.2.a page 80).

L'état $0_g^- P_{3/2}$ considéré a une largeur de $2 \times \Gamma_{atom} \simeq (2\pi) \times 10,4 \text{ MHz}$. On représente sur la figure 7.11.a la lorentzienne normalisée correspondant à une telle largeur. On constate que cette courbe est trop étroite afin de reproduire la forme de la raie.

Ensuite, on trace sur cette même figure la fonction $W_{l=1}(\nu_{PA}, \nu_n = 0)$. La largeur Γ choisie est la même et on ajoute l'effet de la température. La valeur de T' est de $3,9 \text{ MHz}$ ce qui correspond

à une température de $200 \mu\text{K}$, mesurées expérimentalement (cf. section 7.4). La discrétisation choisie est de $N = 30$ énergies de collision et $\alpha = 0,2$. On tient ainsi compte des énergies de collisions allant jusque $6 k_B T$. Les seuls paramètres ajustés sont B' , afin de normaliser la courbe, et ν_n , pour positionner son sommet. On constate que sans autres ajustements, on reproduit bien la forme de la raie, notamment sa dissymétrie.

La distribution de l'énergie de collision de l'état fondamental est donc clairement perceptible par la spectroscopie photoassociative, en analysant la largeur des raies.

7.6 Taux de photoassociation

Après avoir considéré qualitativement les principales dépendances du signal de photoassociation, nous décrivons nos mesures du taux de photoassociation et nous les comparons aux calculs théoriques. Ces mesures sont réalisées à partir du signal de pertes d'atomes plutôt qu'à partir du signal ionique. En effet, comme nous l'avons mentionné dans la section 7.2.2, celui-ci dépend de nombreux paramètres. Par contre, s'agissant du signal de pertes d'atomes, il suffit de s'assurer que la probabilité pour que les atomes quittent le piège $P_{\text{éject}}$ soit égale à un, afin de ne pas sous-estimer le taux. Pour cela, on se placera à des décalages supérieurs à 4 cm^{-1} (cf. section 3.3.2 page 84). On déduit ensuite le taux par la relation 7.12, issue du bilan du nombre d'atomes présents dans le piège, le laser de photoassociation étant à résonance.

Malgré tout, l'inconvénient majeur de ce signal pour effectuer les mesures reste qu'il n'est pas possible de s'affranchir des effets coopératifs ou conjugués (cf. section 6.5.4 page 213), les lasers pièges étant toujours allumés. La distribution en ondes partielles est alors assez complexe, pour les calculs, nous ferons des hypothèses simplificatrices.

7.6.1 Etude de la saturation

Nous avons remarqué que lorsque nous excitons l'état $0_g^- P_{3/2}$, le signal de photoassociation atteint une saturation quand la puissance du laser augmente, et ceci lorsque nous observons les pertes d'atomes et le signal provenant de l'ionisation. Comme la théorie de la photoassociation, exposée au chapitre 3, a été établie en champ faible, il est important d'étudier ce phénomène en détail.

a. Résultats expérimentaux

Nous présentons tout d'abord les résultats obtenus en ce qui concerne le nombre d'ions produits. L'avantage, déjà souligné, de ce signal est qu'il permet une bonne résolution, notamment de la structure rotationnelle. Nous étudions la saturation pour le niveau vibrationnel $v = 4$ dans les conditions expérimentales habituelles. La figure 7.12.b représente un spectre des 8 premiers niveaux rotationnels, étalonné grâce au Fabry-Perot. L'intensité du laser de photoassociation varie de $3,9 \text{ W/cm}^2$ à 400 W/cm^2 . Le signal sature pour une intensité $I_S(0_g^- P_{3/2}, v = 4) = 80 \text{ W/cm}^2$. Malgré

tout, on n'observe pas d'élargissement des raies en fonction de l'intensité quel que soit le niveau rotationnel considéré. Il est aussi à noter que l'amplitude des différentes raies augmente dans les mêmes proportions avec l'intensité du laser. Plus précisément, la figure 7.12.a représente en détail

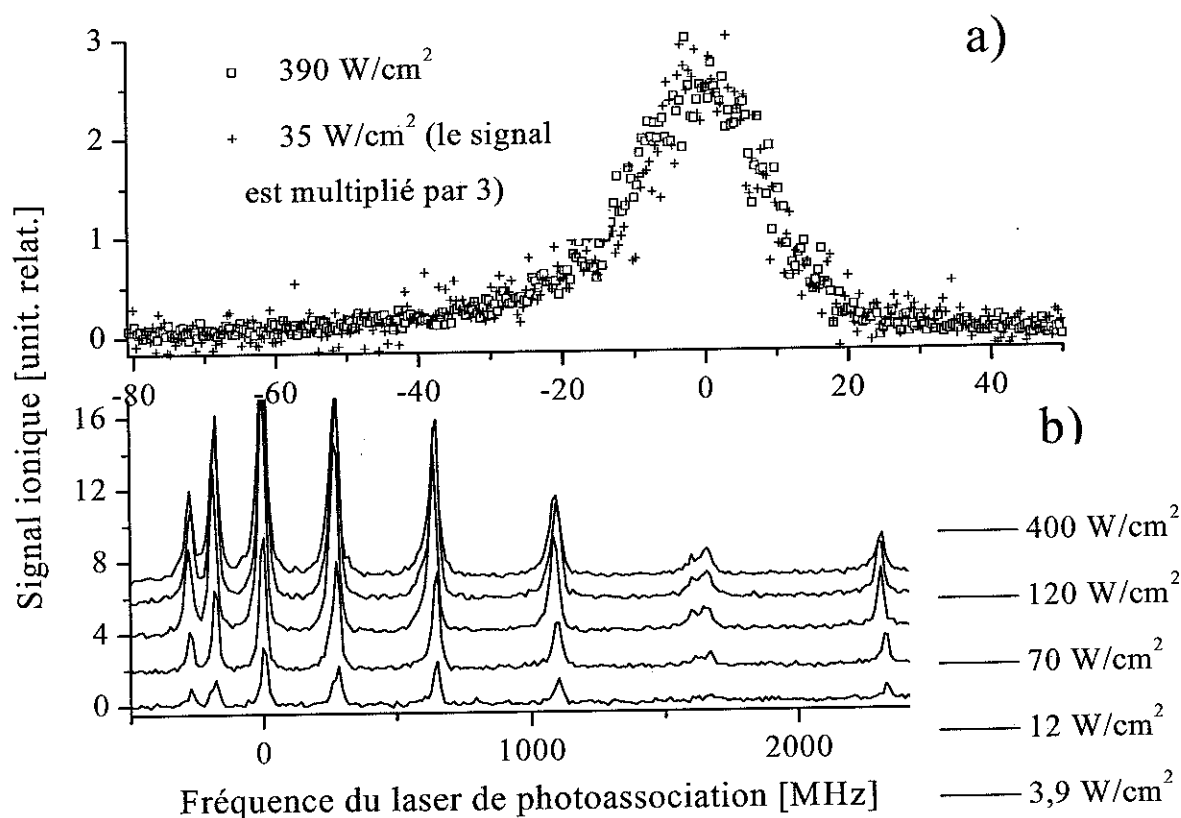


FIG. 7.12: Effet de la puissance du laser de photoassociation sur le signal détecté par photoionisation. a) Détail de la raie $0_g^- P_{3/2}$, $v = 4$, $J = 3$ pour deux intensités. b) Détail de la structure rotationnelle de la raie $0_g^- P_{3/2}$, $v = 4$ pour différentes intensités du laser de photoassociation.

le spectre de la raie rotationnelle $J = 3$, réalisé en effectuant un balayage sur 400 MHz du laser Ti : Sa. On a effectué l'enregistrement pour $I_1 = 35 \text{ W/cm}^2$ et pour $I_2 = 390 \text{ W/cm}^2$. D'après l'évaluation précédente de l'intensité de saturation, $I_S(0_g^- P_{3/2}, v = 4)$, ces valeurs correspondent respectivement environ à $I_S/2$ et à $5 \times I_S$. Afin de comparer les signaux, nous avons multiplié l'amplitude de la raie obtenue avec l'intensité I_1 par un facteur 2,5 environ, ce qui explique l'augmentation du bruit observable sur ce spectre. A nouveau, on ne constate aucun élargissement de cette raie.

Par ailleurs, nous avons aussi effectué une étude similaire en mesurant les pertes d'atomes. Dans cette configuration, nous avons étudié d'autres états photoassociables. Nous indiquons le résultat de ces expériences sur la figure 7.13.a concernant la raie de photoassociation $v = 77$, $J = 2$ de l'état $0_g^- P_{3/2}$ et la raie vibrationnelle de l'état $0_u^+ P_{3/2}$ située à un décalage de $-14,35 \text{ cm}^{-1}$ de la limite D2. Ces deux raies sont indiquées par une flèche orientée vers le haut sur la figure 7.1.

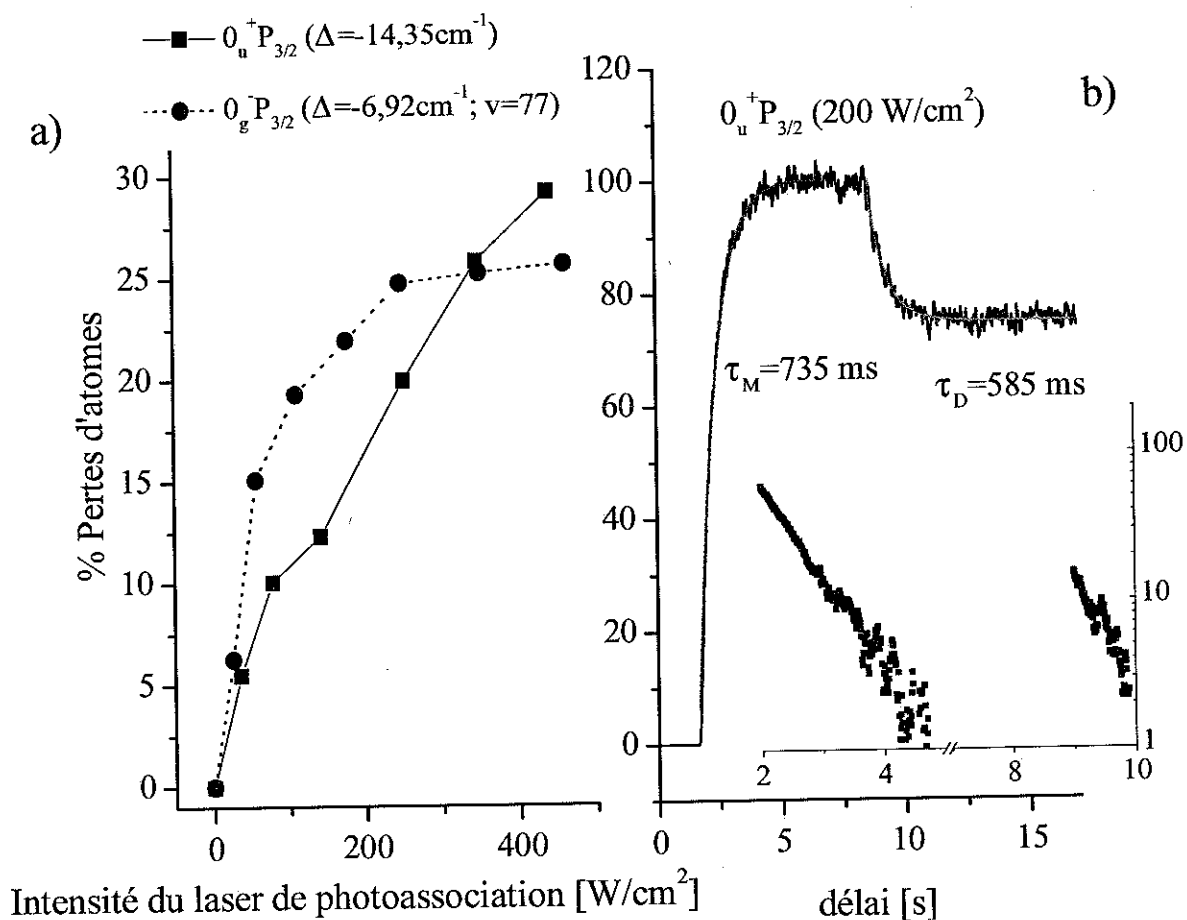


FIG. 7.13: a) Pourcentage des pertes d'atomes du piège magnéto-optique en fonction de l'intensité du laser de photoassociation, pour deux résonances. b) Evolution du nombre d'atomes dans le piège magnéto-optique en fonction du temps lorsque le laser de photoassociation est à résonance. En encart, représentation logarithmique.

Le signal de pertes concernant l'état $0_g^- P_{3/2}$ commence à saturer à partir d'une intensité d'environ 70 W/cm^2 . Le résultat est différent pour le signal relatif à l'état vibrationnel $0_u^+ P_{3/2}$, qui ne sature pas jusqu'à une intensité égale à environ 440 W/cm^2 .

b. Interprétation et calcul du taux d'absorption-émission stimulée pour l'état $0_g^- P_{3/2}$

Comme nous n'observons pas, pour le niveau vibrationnel de l'état $0_g^- P_{3/2}$, d'élargissement des raies pour des intensités supérieures à l'intensité de saturation déterminée expérimentalement, on suppose que cette saturation n'est pas de nature optique. En effet, nous savons que lorsqu'une transition optique est à saturation, elle s'élargit par puissance.

Pour vérifier cette hypothèse, nous calculons le taux d'absorption-émission stimulée, noté Γ_{PA} et défini par la relation 3.23 page 73. Comme nous l'avons exposé dans la section 3.2.2 du chapitre 3, les effets de champs fort pour la réaction de photoassociation sont négligeable si Γ_{PA} est inférieur

à la largeur naturelle Γ de l'état photoassocié.

Dans notre situation expérimentale, on évalue Γ_{PA} pour l'état électronique $0_g^- P_{3/2}$. Afin de simplifier le facteur angulaire, nous considérons seulement des collisions en ondes s ($l = 0$) avec des atomes polarisés dans l'état $f = 4, M_f = +4$ et nous supposons la polarisation du laser de photoassociation linéaire. D'après la relation 3.23 et le tableau 6.2 page 222, on obtient :

$$\hbar\Gamma_{PA}(0_g^- P_{3/2}) = |S_n|^2 \cdot 753 \cdot I \cdot (3,7910^{-29})^2 \cdot \frac{7}{90}$$

Le facteur S_n correspond au recouvrement des fonctions d'onde et il a été évalué numériquement. Il est à noter que la densité d'état $\rho(E = E_r)$ est égale à 1 car nous faisons l'hypothèse que tous les atomes ont la même énergie de collision.

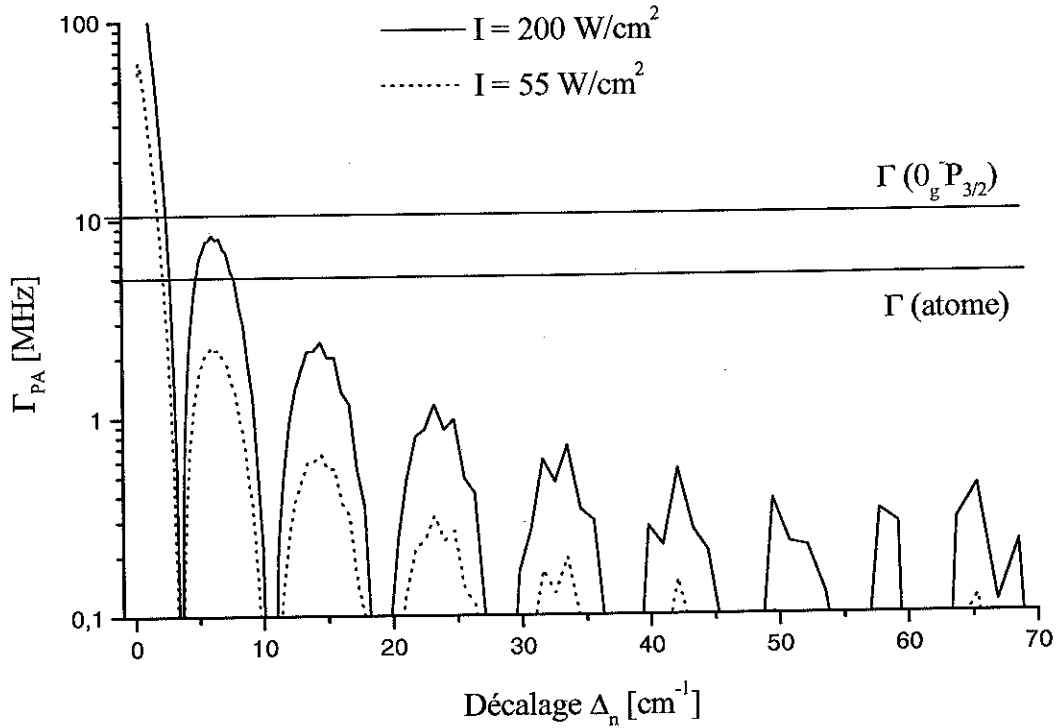


FIG. 7.14: Valeur de Γ_{PA} en fonction du décalage du laser de photoassociation par rapport à la limite $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$ pour l'état $0_g^- P_{3/2}$. Nous choisissons deux valeurs de l'intensité du laser de photoassociation, 55 et 200 W/cm².

Nous représentons sur la figure 7.14, pour l'état $0_g^- P_{3/2}$, la valeur de Γ_{PA} en fonction du décalage du laser de photoassociation par rapport à la limite $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$. Nous choisissons deux valeurs de l'intensité, 55 et 200 W/cm².

Sachant que la largeur naturelle de l'état $0_g^- P_{3/2}$ est d'environ $(2\pi) \times 10,4$ MHz, nous vérifions sur le graphe que nous sommes, en fonction du décalage, rapidement dans les conditions de champ faible. Cette condition n'est pas vérifiée dans la région des faibles décalages, allant jusque 2 à 3 cm⁻¹, mais nous avons vu que le signal de photoassociation est difficilement exploitable lorsque le laser de photoassociation a une fréquence si proche de la transition atomique.

Pour les expériences de la figure 7.12, où l'on photoassocie la raie $v = 4$ avec une intensité maximale d'environ 400 W/cm^2 , la valeur de Γ_{PA} est approximativement de $(2\pi) \times 0,8 \text{ MHz}$. On explique ainsi pourquoi l'on n'observe pas d'élargissement par puissance car la condition de champ faible est respectée.

Nous donnerons par la suite, dans la section 7.11, quelques éléments de réponse concernant le phénomène de saturation observé. Nous mettrons en évidence des effets de saturation liés à la dynamique des atomes en collision. Notons que les calculs effectués ici pour l'état $0_g^- P_{3/2}$ sont généralisables aux autres états électroniques et que les conclusions sont certainement identiques, les facteurs de recouvrement étant du même ordre de grandeur.

7.6.2 Mesures du taux de photoassociation

a. Variation de la densité

Sur les spectres de photoassociation présentés (cf. par exemple la figure 7.1), il apparaît que les pertes d'atomes peuvent être importantes, de l'ordre d'une vingtaine de %. Nous avons voulu savoir dans quelle mesure la densité du piège pouvait être affectée par la présence du laser de photoassociation à résonance. Pour ce faire, nous avons effectué des images du piège avec la caméra CCD (cf. section 4.2.4 du chapitre 4) avec ou sans le laser de photoassociation à résonance et pour des taux de pertes différents. Cette analyse nous a montré que la densité n'était pas trop affectée par la création de molécules excitées. Nous avons noté une faible baisse de la densité, et d'après nos différentes mesures, nous avons établi une loi empirique décrivant la diminution de la densité. Soit N_{PA} et N le nombre d'atomes avec ou sans laser de photoassociation, soit n_{PA} et n la densité avec ou sans laser de photoassociation, la loi empirique est :

$$\frac{n_{PA}}{n} \simeq \frac{1}{2} \frac{N_{PA}}{N}$$

b. Comparaison des régimes stationnaire et transitoire

La détermination du taux de photoassociation est basée sur l'équation bilan de l'évolution du nombre d'atomes dans le piège indiquée par la relation 7.12. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux régimes stationnaire et transitoire. En régime stationnaire, l'équation 7.12 devient :

$$\frac{N_{PA}}{N} = \frac{\gamma + \beta \bar{n}_{PA}}{\gamma + (\beta + P_{\text{éject}} \beta_{PA} \times f(w_{PA}, \sigma_r)) \bar{n}_{PA}} \quad (7.17)$$

et en régime transitoire, elle s'écrit :

$$\begin{aligned} N_{PA}(t) &= N - \frac{N - N_{PA}}{N} \times (1 - \exp - [\gamma + (\beta + P_{\text{éject}} \beta_{PA} \times f(w_{PA}, \sigma_r)) \bar{n}_{PA}] t) \quad t > t_{PA} \\ &= N - \frac{N - N_{PA}}{N} \times \left\{ 1 - \exp - \left[\underbrace{\left(\frac{1}{\tau_M} + \frac{1}{\tau_{PA}} \right)}_{1/\tau_D} t \right] \right\} \quad t > t_{PA} \end{aligned} \quad (7.18)$$

où t_{PA} est l'instant, à partir duquel nous appliquons le laser de photoassociation, une fois que le piège est chargé et qu'il contient N atomes. Les temps τ_M et τ_{PA} sont respectivement inversement proportionnels à $\gamma + \beta\bar{n}$ et à $P_{\text{éject}}\beta_{PA} \times f(w_{PA}, \sigma_r)\bar{n}$.

Afin de comparer la détermination du taux de photoassociation dans ces deux régimes, nous avons choisi la raie vibrationnelle de l'état $0_u^+ P_{3/2}$ située à un décalage de $-14,35 \text{ cm}^{-1}$ dont le signal est relativement important et dont la position est facilement repérable. Cette raie est en coïncidence avec une raie bien visible de la molécule d'iode. De plus, elle est bien isolée des autres (cf. la raie marquée d'un flèche orientée vers le haut sur la figure 7.1). En raison du décalage important, le facteur $P_{\text{éject}}$ est égal à 1.

L'élargissement de la raie en raison de la structure hyperfine est encore important à ces distances, de l'ordre du GHz, c'est pourquoi nous relevons le taux de photoassociation correspondant au signal maximum.

D'après les équations 7.17 et 7.18, il s'avère que la mesure du taux de photoassociation est indépendante de la densité si nous connaissons le temps de chargement du piège. La détermination de ce temps est assez simple, il suffit d'enregistrer l'évolution du nombre d'atomes lorsque l'on allume le piège. On rappelle que la loi de chargement, en supposant que la densité reste constante, est de la forme :

$$N(t) = \frac{R}{\gamma + \beta\bar{n}} [1 - \exp -(\gamma + \beta\bar{n})t]$$

Nous avons déjà indiqué au chapitre 4 un exemple de cette mesure sur la figure 4.6.b page 108.

Les mesures ont été effectuées avec une intensité de 200 W/cm^2 . Pour déterminer le taux en régime stationnaire, nous relevons le rapport N_{PA}/N après avoir effectué un balayage lent du laser de photoassociation et en mesurant le temps de chargement du piège. A une telle puissance et pour un temps de chargement de 720 ms, les pertes enregistrées de 23% conduisent, en négligeant la variation de la densité qui n'est que de 10% et en utilisant la relation 7.14, à un taux :

$$\begin{aligned} \mathfrak{R}_{PA}^{\text{exp,sta}}[(0_u^+ P_{3/2}(-14,35 \text{ cm}^{-1}); 200 \text{ W/cm}^2] &= 2^{3/2} 3 [1,38 \times (\frac{1}{0.77} - 1)] \\ &= 3,5 \text{ s}^{-1}/\text{atome} \end{aligned}$$

Par ailleurs, pour la même raie, nous effectuons la mesure en régime transitoire. On se place à résonance en contrôlant manuellement la fréquence du laser Ti : Sa et en minimisant la fluorescence du piège, afin d'être bien à résonance. L'évolution du nombre d'atomes est indiquée sur la figure 7.13.b, le temps de chargement du piège est de 735 ms¹⁶. Ensuite, on détermine le temps d'évolution du nombre d'atomes en régime transitoire en présence du laser de photoassociation, il est de l'ordre de 585 ms. Il faut remarquer que ce dernier paramètre est assez difficile à obtenir, le temps caractéristique interpolé dépend beaucoup du choix de l'instant initial choisi. Afin de contrôler

¹⁶L'évolution en fonction du temps du nombre d'atomes en présence du laser de photoassociation à résonance atteint une valeur stationnaire ($t > 12 \text{ s}$ sur la figure 7.13.b). Les pertes relatives d'atomes sont de 25%. En prenant en compte le temps de chargement, de 735 ms, on trouve un taux de $3,8 \text{ s}^{-1}/\text{atome}$ proche de celui que l'on a mesuré précédemment en considérant le régime stationnaire atteint lors du balayage lent du laser de photoassociation.

l'hypothèse selon laquelle le nombre d'atomes varie exponentiellement en fonction du temps, nous l'avons tracé en échelle logarithmique (cf. FIG. 7.13.b). Cette représentation confirme que le temps de remplissage des atomes suit bien une loi exponentielle. Lorsque le laser de photoassociation est appliqué, le régime transitoire suit un peu moins bien une loi de ce type. En représentation logarithmique, la pente est linéaire par morceaux. Nous avons déterminé le temps caractéristique du régime transitoire en extrapolant la partie linéaire la plus longue.

Ces deux temps d'évolution permettent de déterminer le taux de photoassociation. En négligeant à nouveau la variation de la densité, la relation 7.18 conduit à :

$$\mathfrak{R}_{PA}^{exp,trans} = \frac{2^{3/2}}{f(w_{PA}, \sigma_r)} \frac{1}{\tau_{PA}} = \frac{2^{3/2}}{f(w_{PA}, \sigma_r)} \left(\frac{1}{\tau_D} - \frac{1}{\tau_M} \right)$$

soit, avec nos valeurs,

$$\begin{aligned} \mathfrak{R}_{PA}^{exp,trans} [(0_u^+ P_{3/2}(-14, 35 \text{ cm}^{-1}); 200 \text{ W/cm}^2)] &= 2^{3/2} \left(\frac{1}{0.585} - \frac{1}{0.735} \right) \times 3 \\ &= 3 \text{ s}^{-1}/\text{atome} \end{aligned}$$

En raison de la difficulté à extrapoler le temps caractéristique du régime transitoire, la détermination précédente du taux est effectuée à $\pm 1 \text{ s}^{-1}/\text{atome}$.

En conclusion, les mesures donnent un même ordre de grandeur, on préférera cependant celles effectuées en régime stationnaire car la détermination des pertes, en mesures relatives, est plus précise que l'extrapolation du régime transitoire. En outre, la mesure est plus facile à effectuer et se déduit directement des spectres où figurent le signal de fluorescence des atomes du piège.

Ensuite, avant de comparer ces données à la théorie, on peut estimer l'erreur relative commise lors des mesures. En régime stationnaire, d'après l'équation 7.14 :

$$\frac{\Delta \mathfrak{R}_{PA}^{exp,sta}}{\mathfrak{R}_{PA}^{exp,sta}} = \overbrace{\frac{\Delta f(w_{PA}, \sigma_r)}{f(w_{PA}, \sigma_r)}}^{(i)} + \overbrace{\frac{\Delta(\gamma + \beta \bar{n})}{(\gamma + \beta \bar{n})}}^{(ii)} + \overbrace{\frac{\Delta(\frac{N_{PA}-N}{N})}{(\frac{N_{PA}-N}{N})}}^{(iii)} \quad (7.19)$$

Le terme (iii) représente l'évaluation des pertes par rapport au signal normalisé. Comme nous l'avons déjà indiqué, on apprécie ces pertes à quelques % lorsque le signal est assez important et peu bruiteux. Le terme, (ii), vient de l'erreur commise sur le temps de chargement du piège. Le résultat de l'extrapolation de la loi en exponentielle croissante, a une précision aussi de quelques %. Par contre, le premier terme, (i), est beaucoup plus grand. D'après l'expression de $f(w_{PA}, \sigma_r)$, donnée par la relation 3.14 :

$$\frac{\Delta f(w_{PA}, \sigma_r)}{f(w_{PA}, \sigma_r)} = \frac{\Delta w_{PA}^2}{w_{PA}^2} + \frac{\Delta[2\sigma_r^2 + w_{PA}^2]}{2\sigma_r^2 + w_{PA}^2}$$

Les mesures de la taille du faisceau laser et de la largeur de la distribution des atomes dans le piège sont toutes deux déterminées approximativement à environ $30 \mu\text{m}$ près. L'erreur relative sur le facteur géométrique est donc d'environ (20%+20%). Au total, on peut estimer l'erreur relative sur les mesures aux alentours de 40%.

Pour finir, signalons qu'un mauvais réglage d'alignement entraîne rapidement un taux de photoassociation nul!!! De plus, le facteur géométrique est évalué avec des profils de distribution d'atomes dans le piège et d'intensité du laser de photoassociation qui sont idéalisés.

c. Taux de photoassociation de l'état $0_g^- P_{3/2}$

Au vu de l'étude précédente, nous préférons dorénavant, pour la mesure du taux de photoassociation, utiliser les pertes obtenues en régime stationnaire. Nous sommes avant tout intéressés à la mesure concernant l'état $0_g^- P_{3/2}$ pour deux raisons. Il s'agit d'un des états conduisant de manière privilégiée à la formation de molécules froides. De surcroît, la structure rotationnelle est résolue sur un grand domaine de décalage en fréquence ce qui permet d'évaluer assez facilement le facteur angulaire.

La mesure est effectuée sur la raie vibrationnelle $v = 77$, située à $-6,92 \text{ cm}^{-1}$ de la limite $6S_{1/2} + 6S_{1/2}(f = 4) \rightarrow 6S_{1/2} + 6P_{3/2}(f' = 5)$ qui est indiquée d'une flèche orientée vers le haut sur la figure 7.1. Celle-ci est bien isolée des autres et le signal est relativement important. Le facteur $P_{\text{éject}}$ est à nouveau égal à 1 en raison du décalage de la fréquence du laser. Cependant, la structure rotationnelle est moins résolue (cf. FIG. 5.5 page 158) d'autant plus que nous enregistrons les pertes d'atomes du piège. Malgré tout, comme nous l'avons établi par le calcul du facteur angulaire et ainsi que nous l'observons à des décalages importants, le signal maximum observé correspond à la raie $J = 2$. Il faut aussi noter que la raie excitée correspond à une distance internucléaire importante, de l'ordre $55 a_0$. Il résulte, d'après le calcul du facteur angulaire (cf. section 5.3.8 page 161), que les collisions entre ondes s ne contribuent qu'à la raie $J = 2$. L'onde d y contribue aussi mais nous négligeons son effet.

Nous choisissons, pour la mesure, une intensité hors saturation, de 55 W/cm^2 . Les pertes correspondantes enregistrées sont de 15%. La mesure du temps de chargement du piège, de 615 ms conduit à un taux en régime stationnaire :

$$\mathfrak{R}_{PA}^{exp, sta}[(0_g^- P_{3/2}(v = 77, J = 2); 55 \text{ W/cm}^2] = 2,4 \text{ s}^{-1}/\text{atome} \quad (7.20)$$

d. Généralisation

De manière moins précise, on peut estimer approximativement le taux de photoassociation sur des domaines spectraux plus étendus. La résolution, dans nos conditions expérimentales habituelles, permet d'apprécier au moins un taux de $0,6 \text{ s}^{-1}/\text{atome}$. Ainsi, d'après les spectres de photoassociation des états corrélés à la limite asymptotique D2, où apparaît la fluorescence des atomes du piège, il s'avère que nous observons un taux compris approximativement entre $0,6$ et $5 \text{ s}^{-1}/\text{atome}$ sur les quarante premiers cm^{-1} de décalage. Par contre, sous la limite D1, les pertes ne sont observables que sur un domaine plus restreint, comprenant environ les quinze premiers cm^{-1} et le taux s'avère, en général, plus faible, avec un maximum d'environ 3 s^{-1} .

De plus, au vu des différents coefficients C_3^{eff} , on vérifie que la photoassociation est efficace à longue distance, jusqu'à environ $45 a_0$. Malgré tout, en analysant le signal relatif à l'état $0_g^- P_{1/2}$,

de forme asymptotique en C_6^{eff}/R^6 , on peut observer des pertes d'atomes dues aux résonances de photoassociation qui sont encore significatives à une distance d'environ 35 a_0 , où le taux reste de l'ordre de la s^{-1}/atome (cf. raie à $-7,8884 \text{ cm}^{-1}$ sur la figure 5.2 page 132).

7.6.3 Comparaison avec la théorie

Pour comparer les mesures du taux de photoassociation, on se réfère au développement théorique effectué dans la section 3.2 du chapitre 2. Nous utilisons l'expression approchée suivante :

$$\mathfrak{R}_{Moléc.} = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2} \frac{n_0 \pi \Lambda_{dB}^3}{2\epsilon_0 c \hbar} I_0^{PA} \exp\left(-\frac{E_r}{k_B T}\right) \sum_{m_S, p, q, M_J, M_{J_f}} \left| S_n(E_r, q) A_{l, J, M_J}^{J_f M_{J_f}}(p, q) \right|^2 \quad (7.21)$$

Cette expression est approchée car nous n'effectuons pas l'intégration sur toutes les énergies de collision. Nous la fixons à une valeur moyenne égale à $k_B T/2$. L'intégrale de recouvrement a été évaluée numériquement.

Toutefois, il convient de préciser que des paramètres expérimentaux interviennent pour le calcul du taux. Ce calcul est proportionnel à la densité au centre du piège, qui n'est déterminée expérimentalement qu'à un facteur 3 près et à l'intensité du laser de photoassociation, connue à 10 % près, en raison principalement de l'erreur sur la mesure de la taille du faisceau. La dépendance linéaire du taux en fonction de l'intensité, tant qu'il n'y a pas de saturation, nous permet d'adapter facilement les calculs effectués à d'autres puissances du laser de photoassociation.

Le résultat des calculs de $\mathfrak{R}_{Moléc.}$, pour les états $0_g^- P_{1/2}$, $0_g^- P_{3/2}$, $0_u^+ P_{1/2}$ et $0_u^+ P_{3/2}$, est représenté sur la figure 7.15. Ils ont été réalisés pour une température de 140 μK , une intensité au centre de 55 W/cm^2 et une densité au centre de $1,2 \times 10^{11} \text{ atomes}/\text{cm}^3$.

Le facteur angulaire contient les probabilités de projection des états atomes sur les états $^1\Sigma_g^+$ et $^3\Sigma_u^+$. Dans le détail du calcul, non explicité ici, on trouve qu'une paire d'atomes initialement dans le niveaux $f = 4$ avec une distribution équiprobable des sous niveaux M_f , se projette dans les états moléculaires $^1\Sigma_g^+$ et $^3\Sigma_u^+$, dans un rapport de 0,25 et 0,75. Le résultat du calcul, quant à lui, est issu du tableau 5.14 page 163.

Les interactions hyperfines sont négligées, l'interaction s'effectue via les deux potentiels de plus basse énergie. Les potentiels théoriques ont été modifiés, dans leur partie interne, afin d'être cohérents avec les valeurs des coefficients C_6 et a_T déterminées au chapitre 6. Précisons que cela implique que nous ayons volontairement choisi une longueur de diffusion "moyenne". En effet, comme nous l'avons mentionné au chapitre précédent, le fait d'observer une modulation importante du signal, avec des atomes non polarisés, suggère que beaucoup de voies de collisions, dans le cas du césium, ont une grande longueur de diffusion, positive ou négative. Cependant, les noeuds apparaissant sur le graphe théorique sont parfois légèrement décalés par rapport aux données expérimentales.

Commentons, à présent, les résultats des calculs. Tout d'abord, concernant l'allure générale des efficacités de photoassociation, notre discussion préalable sur les différents paramètres reste

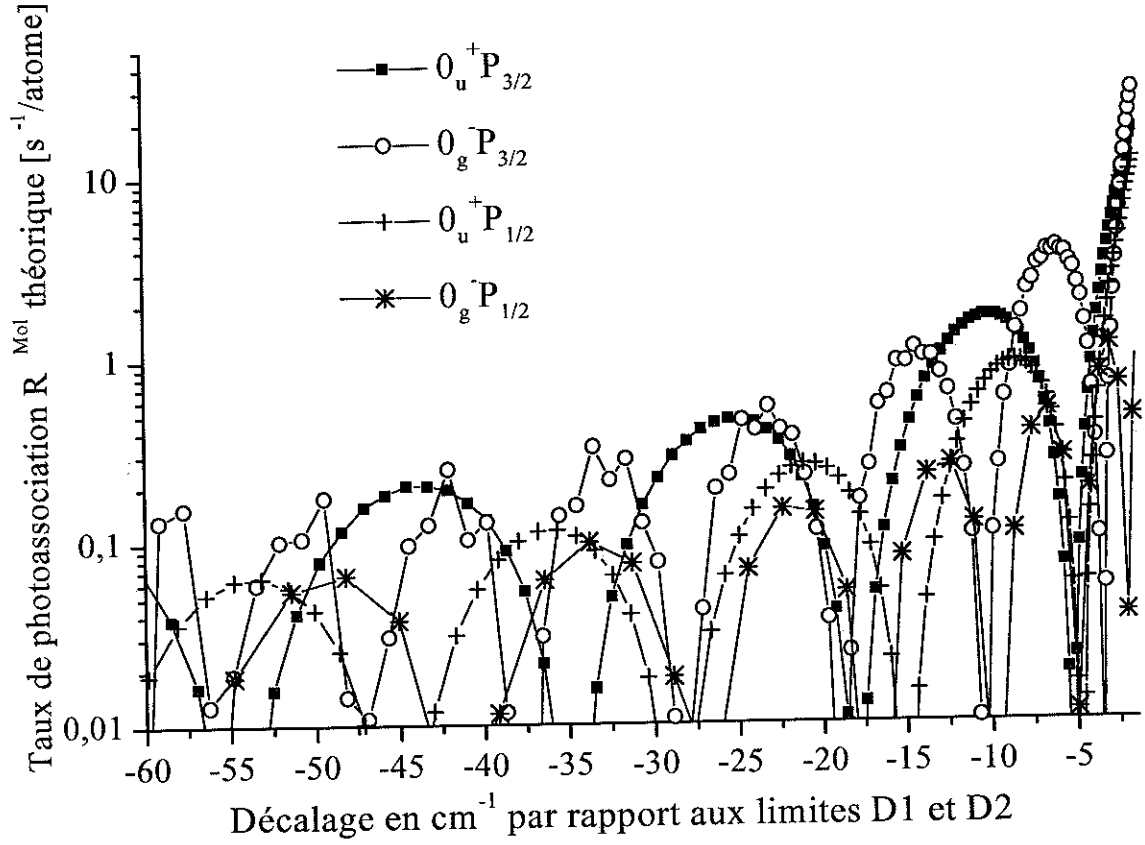


FIG. 7.15: Taux théorique de photoassociation par seconde et par atome. Il est évalué pour les états de symétrie $\Omega = 0$ en fonction du décalage du laser de photoassociation par rapport aux limites asymptotiques $6S_{1/2} + 6P_{1/2}$ ou $3/2$. L'échelle des ordonnées est logarithmique.

valable. Ainsi se confirme la décroissance rapide de l'efficacité en fonction du décalage. D'autre part, pour des états de même symétrie à un décalage équivalent, le processus de photoassociation est moins favorable pour ceux corrélés à la limite asymptotique D1 que pour ceux corrélés à la limite D2. Comme nous l'avons déjà mentionné, ce comportement a été observé expérimentalement, via l'observation des pertes d'atomes du piège.

S'agissant de la mesure du taux absolu, nous considérons principalement l'état $0_g^- P_{3/2}$ où la structure rotationnelle est considérée bien résolue. Le calcul indique que le taux de photoassociation, c'est à dire $\mathcal{R}_{Moléc.}/2$, est égal à :

$$\mathcal{R}_{PA}^{th}[(0_g^- P_{3/2}(v = 77, l = 0); 55 \text{ W/cm}^2] = 6,6 \text{ s}^{-1}/\text{atome} \quad (7.22)$$

Ce résultat est tout à fait compatible avec la détermination expérimentale (cf. relation 7.20), à un facteur trois près. Les erreurs sur la détermination des paramètres expérimentaux et les approximations théoriques contribuent à expliquer l'écart entre les résultats. De plus, les distributions supposées gaussiennes, des atomes du piège et du laser de photoassociation, ne sont pas

parfaitement contrôlées dans les expériences. Malgré cela, l'ordre de grandeur est bon, notre approche théorique de la photoassociation permet, de manière approchée mais quantitativement, de prédire l'efficacité du processus.

Signalons aussi que nous avons émis l'hypothèse que seules les collisions en onde s contribuent à l'intensité de la raie $J = 2$, alors qu'en raison de la présence des faisceaux lasers pièges, à cause des effets coopératifs ou conjugués (cf. section 6.5.4), nous savons que la distribution $f(l)$, en ondes partielles, est plus compliquée. Notamment, des ondes d ($l = 2$) contribuent à l'amplitude de cette raie ($J = 2$).

Deux améliorations peuvent être apportées au calcul, la prise en compte de toutes les ondes partielles et de toutes les énergies de collisions. Cependant, ces deux raffinements ne changeront probablement pas l'ordre de grandeur.

Remarque : nous pouvons aussi comparer notre détermination expérimentale du taux au calcul théorique en ce qui concerne l'état $0_u^+ P_{3/2}$. Cette fois, il convient d'être encore plus prudent car la structure rotationnelle n'est pas résolue, en raison des interactions hyperfines. On constate tout de même que l'ordre de grandeur est à nouveau convenable, le taux théorique, pour une intensité de 200 W/cm^2 , étant de $5,8 \text{ s}^{-1}/\text{atome}$ alors que nous avons mesuré une valeur d'environ $3,5 \text{ s}^{-1}/\text{atome}$.

7.7 Efficacité de la production de molécules froides par photoassociation

Les mécanismes de production de molécules froides par photoassociation, pour les états corrélés aux limites $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$ ont été expliqués, nous évaluons maintenant l'efficacité de cette production. Nous nous restreignons à connaître le nombre de molécules froides formées suite à l'excitation des états de symétries $0_g^- P_{3/2}$. Les résultats que l'on obtiendrait pour l'état $1_u P_{3/2}$ sont semblables, car les potentiels ont une structure identique, en double-puits. Cependant, comme nous ne détectons que les états peuplant le $a^3\Sigma_u^+$, et que la désexcitation des états du $1_u P_{3/2}$ s'effectue à la fois vers des états de symétrie u et g (cf. section 7.3.3), il est possible que nous ne détectons pas toutes les molécules ainsi produites.

Nous nous attachons, tout d'abord, à reproduire la forme du signal d'ions du spectre des états du potentiel $0_g^- P_{3/2}$. Ensuite, nous mesurons, par trois méthodes différentes, le nombre de molécules froides que nous produisons. Cette étude est basée sur la production de molécules froides via la photoassociation des états ro-vibrationnels de l'état $0_g^- P_{3/2}$. Nous comparons alors précisément nos résultats avec les calculs théoriques.

7.7.1 Le principe de production efficace de molécules froides par photoassociation

a. Généralités

D'après l'étude de l'efficacité de la formation de molécules froides, développées au chapitre 3, nous avons établi qu'un compromis existait entre l'excitation efficace par photoassociation et l'émission spontanée vers les états liés. Nous avons démontré (cf. relation 3.56 page 90) :

$$\mathcal{R}_{MF}^{e,v} \propto \overbrace{P_{lié^*-libre}^{v,J}(E \simeq E_{Collision})}^{\propto \mathcal{R}_{PA}} \times \overbrace{\left[1 - P_{lié^*-libre}^{v,J}(\forall E > 0)\right]}^{= P_{lié^*-liés}^{v,J}(\forall E > 0)} \quad (7.23)$$

Ainsi, lorsque le laser de photoassociation est fortement décalé par rapport à la limite asymptotique, l'augmentation de la probabilité de transition entre l'état excité et les états $X^1\Sigma_g^+$ et $a^3\Sigma_u^+$ (cf. FIG. 7.4) compense la diminution, en $\Delta_n^{-7/6}$ (cf. relation 7.9), de l'efficacité du processus de photoassociation.

b. Application à l'état $0_g^- P_{3/2}$

Ce comportement, décrit par l'équation 7.23, est mis clairement en évidence lorsque l'on considère la production de molécules froides via l'excitation des états du potentiel $0_g^- P_{3/2}$. On peut se référer aux figures 7.15 et 7.4 où l'on représente, en fonction du décalage vers le rouge par rapport à la limite asymptotique du laser de photoassociation, la taux de photoassociation et le facteur de Franck-Condon de l'émission spontanée des niveaux liés du potentiel excité vers le $a^3\Sigma_u^+$. Les états proches de la limite de dissociation sont peuplés efficacement par photoassociation, en raison d'un facteur de Franck-Condon important, à grande distance, entre les états libres d'énergie $E_{Collision}$ et les états liés (cf. FIG. 7.15). Mais une faible fraction de ces états se désexcitent vers un état lié du $a^3\Sigma_u^+$, au point de Condon interne, en raison d'une probabilité de transition vers les états liés plus faible (cf. FIG. 7.4). Pour les états vibrationnels moins excités de ce potentiel, les situations s'inversent.

Plus précisément, on représente sur la graphie 7.16 les résultats du calcul théorique de formation de molécules froides, par excitation de l'état $0_g^- P_{3/2}$. Pour cela, il suffit de multiplier le taux de photoassociation par la probabilité de transition entre états liés, pour chaque état vibrationnel. Ce calcul permet de reproduire la forme générale¹⁷ du spectre (cf. FIG. 5.1 page 131), et on comprend pourquoi le signal d'ions détectés est du même ordre de grandeur sur les 80 cm^{-1} . Notons que nous supposons le moment de rotation des noyaux l nul et que la raie rotationnelle excitée par photoassociation est le niveau $J = 2$. Nous discuterons du taux absolu ci-dessous.

¹⁷On suppose implicitement que l'ionisation est indépendante de la raie photoassociée.

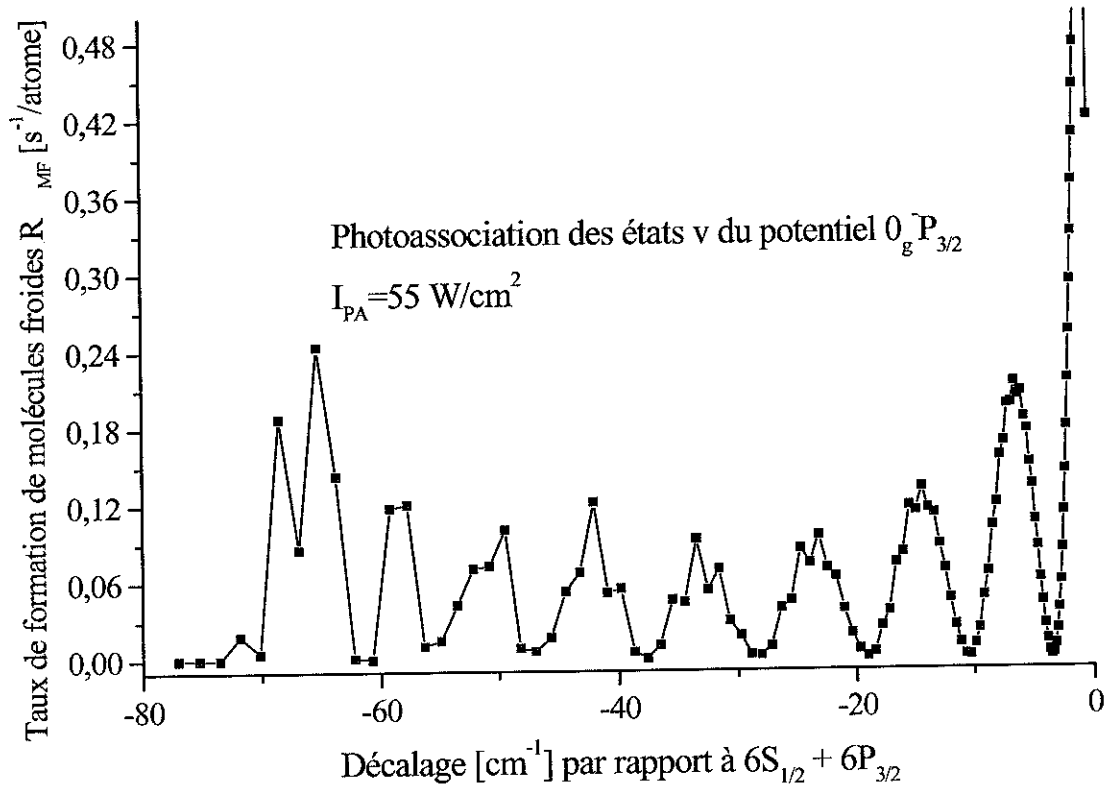


FIG. 7.16: Taux théorique de formation de molécules froides par atome et par seconde. Le calcul est effectué pour les états vibrationnels du potentiel $0_g^- P_{3/2}$. Les niveaux sont repérés en énergie par rapport à la limite $D2$.

7.7.2 Mesures du nombre de molécules froides produites par photoassociation (état $0_g^- P_{3/2}$)

Nous disposons de trois méthodes différentes afin de mesurer le taux molécules froides produites par photoassociation. Ces méthodes s'appliquent à tous les états, mais nous nous contentons de déterminer l'efficacité du processus, lorsque nous excitons un des états vibrationnels du potentiel $0_g^- P_{3/2}$.

a. Détermination du taux à partir du nombre d'ions détectés

Du nombre d'ions détectés N_{ions} , on peut déduire le nombre de molécules froides, N_{MF} , présentes dans la zone d'ionisation. Si l'on ne détaille pas la population v' , J' des niveaux de rotation et de vibration de l'état stable peuplé, le nombre d'ions détecté est donné par :

$$N_{ions} = \eta_{photoion.}(\lambda_I) \times \eta_{d\acute{e}tec.} \times [1 - \eta_{recoup.}(\lambda_{PA})] \times N_{MF} \quad (7.24)$$

Cette zone, d'après la focalisation choisie pour le laser de photoionisation (environ $300 \mu\text{m}$), correspond approximativement au volume de formation de molécules froides.

Le coefficient $\eta_{photoion.}(\lambda_I)$ est le facteur qui décrit avec quelle efficacité, les molécules sont ionisées en Cs_2^+ par le laser pulsé. Cette quantité est assez difficile à évaluer car les sections efficaces d'ionisation sont mal connues. De plus, nous ne sommes pas certains que nous excitons tous les niveaux v, J , bien que cela soit très probable lorsque nous peuplons des niveaux v très excités, peu distants entre eux. Il convient de préciser que nous avons essayé de saturer la transition à deux photons et que, même à une intensité de l'ordre de $I(\lambda_I) = 2 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$, atteinte en focalisant le laser pulsé ($w_I \simeq 50 \mu\text{m}$), nous n'y sommes pas parvenu.

Nous avons déjà signalé qu'une des transitions était saturée. Nous considérons ici la détection lorsque la longueur d'onde du laser pulsé correspond à une des trois fenêtres de Franck-Condon (cf. FIG. 7.6). On rappelle que ces fenêtres résultent de l'excitation via les états vibrationnels du potentiel $(2)^3\Pi_g(6S + 5D)$ des molécules dans l'état $a^3\Sigma_u^+$. Nous avons estimé grossièrement la fréquence de Rabi moyenne de la transition avec une intensité du laser d'ionisation de $7 \times 10^{11} \text{ W/m}^2$ dans la section 7.3. Elle est supérieure à la largeur naturelle de l'état excité. Cette transition est donc saturée, la moitié des molécules du $a^3\Sigma_u^+$ peuplent l'état excité. La deuxième transition, qui porte le système dans le continuum d'ionisation, n'est pas saturée. Comme nous n'avons pas enregistré de saturation pour une intensité du laser pulsé d'environ $I(\lambda_I) \simeq 10^{13} \text{ W/m}^2$, on estime l'efficacité de la transition entre l'état excité et le continuum d'ionisation moléculaire comprise entre environ 5% et 10%. Ainsi, le facteur $\eta_{photoion.}(\lambda_I)$ est estimé, dans nos conditions expérimentales, entre environ 1 et 5%.

Une fois les ions produits, il faut prendre en compte le rendement de leur détection, $\eta_{détéc.}$. Les galettes micro-canaux, d'après la documentation technique, ont un rendement d'environ 30%. S'ajoute à cela l'efficacité de la collection des ions, sous l'effet de l'accélération par le champ électrique. Les grilles, sur lesquelles le champ électrique est appliqué, ont une transmission de l'ordre de 90%. On évalue ainsi $\eta_{détéc.}$ à environ 27%.

Enfin, nous considérons l'éventuelle réexcitation, que l'on nomme parfois recouplage et que l'on note $\eta_{recoup.}(\lambda_{PA})$, des molécules stables par le laser de photoassociation ou éventuellement par les lasers pièges. En effet, leur longueur d'onde, proche de 850 nm (cf. FIG. 4.11.a), permet de réexciter des molécules qui peuplent un niveau v, J , vers des états corrélés sous la limite $6S + 6P$. Ces molécules se dés excitent ensuite vers d'autres niveaux v', J' . Divers phénomènes conduisent alors à faire diminuer le signal de détection :

- il est envisageable que les nouveaux états v', J' , d'énergie différente de celle des états v, J , soient moins bien en résonance avec le laser d'ionisation ;
- l'absorption consécutive de deux photons peut porter le système vers des courbes dissociatives. Les atomes se séparent avec une énergie cinétique si importante qu'ils quittent le piège.

Il nous est très difficile de quantifier ces phénomènes de pompage optique. Nous les avons toutefois mis en évidence, expérimentalement, de manière qualitative.

Pour cela, nous détectons par photoionisation des molécules froides produites par le laser de photoassociation. Par exemple, nous avons effectué cette expérience en photoassociant le niveau

$v = 6$, $J = 2$ de l'état $0_g^- P_{3/2}$. Ensuite, nous appliquons un autre laser d'une intensité de l'ordre de 50 W/cm^2 , la diode D.B.R., hors de résonance pour la photoassociation, avec une longueur d'onde décalée de quelques cm^{-1} sous la limite $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$. Nous nous assurons aussi, que l'effet de la pression de radiation causé par cette source lumineuse, est nul. Le signal ionique obtenu dans ces conditions baisse toujours d'un facteur allant de 2 à 3.

Une autre expérience permet de mettre en évidence ces phénomènes de recouplage. Pour cela, on analyse le signal d'ions produits par photoassociation de l'état $0_g^- P_{3/2}$ en fonction de l'intensité du laser. Nous avons déjà évoqué dans la section 7.11, que les signaux, enregistrés par perte d'atomes ou par détection ionique, saturaient à une intensité de l'ordre de 100 W/cm^2 . Au delà de cette intensité, le signal de perte d'atomes reste constant ce qui signifie que l'on ne produit pas plus de molécules excitées. Le signal d'ions, quant à lui, diminue légèrement au fur et à mesure que l'intensité augmente (cf. FIG. 7.21).

L'effet d'une redistribution des niveaux, par le laser de photoassociation lui-même, est évident. Malgré tout, il est difficilement quantifiable. Nous considérons par la suite que $\eta_{recoup.}(\lambda_{PA}) = 0$. Nous gardons cependant à l'esprit que le taux de molécules froides présentes sera sous-estimé en raison de ce processus.

Enfin, il convient de préciser que nous négligeons les variations de l'ionisation en fonction de l'état initial. Nous considérons toujours la première transition avec le photon pulsé comme étant saturée. Il est possible que l'efficacité d'ionisation, avec le deuxième photon, dépende de l'état initial.

Revenons à l'évaluation du nombre de molécules froides formées. Nous avons vu que les molécules quittaient la zone de piégeage sous l'effet de la gravité. Le temps caractéristique de chute, τ_g , est d'environ 12 ms (cf. FIG. 7.2). En prenant en compte cette perte et en utilisant l'équation 7.24, on déduit le taux de production de molécules froides par seconde et par atome $\mathcal{R}_{MF}^{exp}$:

$$\mathcal{R}_{MF}^{exp} = \frac{\overbrace{N_{ions}}^{\text{Nombre de molécules formées par seconde}}}{\underbrace{\eta_{photoion.}(\lambda_I) \times \eta_{détec.} \times [1 - \eta_{recoup.}(\lambda_{PA})]}_{\text{Nombre de molécules présentes dans la zone de piégeage}}} \times \frac{1}{\tau_g} \times \frac{1}{N_{PA} [\simeq 1,6 \times 10^7]} \quad (7.25)$$

où N_{PA} est le nombre d'atomes dans la zone de photoassociation, supposé constant (cf. équation 3.14).

D'après les spectres 5.1 et 5.3, pages 131 et 133, normalisés en nombre d'ions, il apparaît que l'on récolte typiquement 100 ions par pulse laser. Ce chiffre est utilisé pour une estimation, il peut varier notablement pour les différents états électroniques et en fonction du décalage. Les spectres ont été réalisés en photoassociant en continu, avec une zone d'ionisation qui couvre bien le piège.

De 4.000 à 18.000 molécules sont donc présentes dans la zone de piégeage, avant qu'elles ne quittent le piège. On en déduit donc que l'on produit de 0,3 à 1,5 millions de molécules par seconde dans le piège magnéto-optique. Au vu des approximations effectuées, il est tout à fait réaliste de considérer que cette estimation est correcte à un facteur 10 près. Le taux de formation de molécules

froides¹⁸ par seconde et par atome est donc de :

$$\mathcal{R}_{MF}^{exp,ions}(100 \text{ ions}) \simeq 0,015 \text{ à } 0,09 \text{ s}^{-1}/\text{atome} \quad (7.26)$$

b. Détermination du taux à partir du signal de perte d'atomes "chauds" qui quittent le piège

Afin d'appréhender le nombre de molécules froides produites par photoassociation, nous pouvons utiliser la mesure du taux de photoassociation effectuée en comptant les pertes d'atomes à résonance. Il suffit ensuite de multiplier le chiffre issu des mesures de pertes d'atomes par la probabilité de transition vers les états liés des deux potentiels stables, représentée sur la figure 7.4. Ce calcul, réalisé à partir des potentiels *ab initio*, est assez fiable car le recouvrement ne dépend pas de manière trop critique de la position des potentiels. Seule, ici, la variation du moment dipolaire avec la distance internucléaire a été négligée. De plus, contrairement au taux de photoassociation, ce facteur n'inclut pas de nombreux paramètres physiques, déterminés avec une forte incertitude.

Nous considérons à nouveau le niveau $0_g^- P_{3/2}(v = 77, J = 2)$. Nous avons déterminé expérimentalement un taux $\mathcal{R}_{PA}^{exp,sta}$ de $2,4 \text{ s}^{-1}$ pour une intensité du laser de 55 W/cm^2 . Cette résonance est située à environ $-6,92 \text{ cm}^{-1}$ de la limite de dissociation D2 et, d'après les calculs de facteur de Franck-Condon, à un tel décalage, la probabilité de transition vers les états du $a^3\Sigma_u^+$ est de 0,031. La définition du taux de molécules froides produites par seconde et par atome, (cf. relation 3.49), conduit à :

$$\mathcal{R}_{MF}^{exp,sta}[(0_g^- P_{3/2}(v = 77, J = 2); 55 \text{ W/cm}^2] \simeq 0,04 \text{ s}^{-1}/\text{atome} \quad (7.27)$$

On en déduit, pour 50 millions d'atomes dans le piège magnéto-optique, que l'on produit environ 700 000 molécules par seconde en excitant ce niveau vibrationnel :

$$\mathcal{R}_{MF}^{Total}[(0_g^- P_{3/2}(v = 77, J = 2); 55 \text{ W/cm}^2] \simeq 7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$$

Il est intéressant, maintenant, de comparer cette estimation au nombre d'ions détectés. Sur le spectre de la figure 7.1, cette raie correspond à environ 100 ions. Cependant, ce spectre a été réalisé avec une intensité supérieure à la saturation (environ 350 W/cm^2). Afin d'estimer le nombre d'ions produits pour une intensité de 55 W/cm^2 , nous utilisons un autre résultat expérimental. En anticipant, nous nous référons à la figure 7.21 où l'on représente l'évolution du signal ionique pour différentes intensités du laser de photoassociation à résonance avec des niveaux vibrationnels de l'état $0_g^- P_{3/2}$. D'après cette figure, on déduit que le nombre d'ions produits pour une intensité de 55 W/cm^2 doit être diminuer d'un facteur 2 ou 3 par rapport au nombre produits avec 300 W/cm^2 . Ainsi, les résultats sont donc cohérents entre eux, alors que les deux approches sont radicalement différentes. L'estimation de l'efficacité de la détection ionique (cf. relation 7.26) et la mesure des pertes d'atomes du piège (cf. relation 7.27) conduisent à des valeurs similaires.

¹⁸Il faut prendre garde à corriger d'éventuels effets de saturation de la réaction de photoassociation.

c. Détermination du taux à partir du signal de perte d'atomes en raison de la formation de molécules froides

Nous avons toujours, pour le moment, considéré qu'en mesurant les pertes d'atomes du piège, nous détectons les paires d'atomes ayant acquis une énergie cinétique suffisante pour que les deux particules quittent le piège. Cependant, lorsque des molécules froides sont produites, elles contribuent aussi à la diminution du nombre d'atomes détectés dans le piège magnéto-optique. Malgré tout, lorsque nous observons des pertes d'atomes notables sur les spectres, jusqu'à un décalage de l'ordre de 40 cm^{-1} s'agissant de l'état $0_g^- P_{3/2}$, seule une faible fraction du signal est due à la formation de molécules, la probabilité de transition vers les états liés étant toujours faible (cf. FIG. 7.4). En d'autres termes, le rapport de branchement à faible décalage favorise la production de deux atomes libres.

La situation est très différente lorsque nous photoassocions des états vibrationnels du fond du puits de potentiel. D'une part, le signal ionique est le plus important, ce qui correspond à la production de molécules froides la plus efficace. Il s'agit, par exemple¹⁹, du niveau vibrationnel $v = 6$. D'autre part, pour cet état, il est intéressant de noter que la probabilité de transition vers des états liés du $a^3\Sigma_u^+$ est de 90%. Ainsi, si nous observons des pertes d'atomes du piège, elles résultent cette fois majoritairement de la diminution du nombre d'atomes en raison de la formation de molécules froides.

Cependant, pour ce type de raies, nous n'avons pas enregistré de pertes dans les conditions normales de fonctionnement de notre piège magnéto-optique. Evaluons quelles quantités de pertes doivent être observées dans nos conditions expérimentales. Nous avons déterminé pour le niveau $v = 77$ un taux de production de molécules de l'ordre de $0,04 \text{ s}^{-1}/\text{atome}$ (cf. section 7.7.c). On en déduit, d'après le signal d'ions du spectre 5.1 page 131, que le taux de production de molécules pour l'état $v = 6$ doit être de l'ordre de $0,15 \text{ s}^{-1}/\text{atome}$. Le temps de chargement du piège étant typiquement de l'ordre de 700 ms, la relation 7.14 nous indique que ce taux correspond à une variation attendue du nombre d'atomes du piège d'environ 2%. Il nous est très difficile d'observer une si faible fluctuation du nombre d'atomes du piège, en raison du bruit permanent dans le signal de fluorescence recueilli du piège.

Ainsi, nous avons été amenés à changer les conditions expérimentales pour mesurer la production de molécules froides par pertes d'atomes du piège. Pour cela, nous réduisons la quantité de gaz de vapeur de césium dans l'enceinte afin de diminuer la contribution des collisions résiduelles. Le temps de chargement du piège est cette fois d'environ 1,5 s. Dans ces conditions, le nombre d'atomes est plus faible, approximativement de $5,5 \times 10^6$. Nous émettons l'hypothèse que la densité est constante, le piège est alors plus petit, comme nous l'avons observé. Sans mesures, on estime assez grossièrement la largeur σ_r de la distribution gaussienne des atomes du piège magnéto-optique à environ $150 \text{ }\mu\text{m}$. Nous défocalisons aussi le laser de photoassociation afin de mieux couvrir le nuage d'atomes. La taille du faisceau est maintenant d'environ $600 \text{ }\mu\text{m}$, ce qui

¹⁹Nous excluons les raies "pathologiques", que nous avons appelées géantes dans notre analyse spectroscopique, des états de ce potentiel (cf. section 6.5 page 208).

conduit à un facteur de recouvrement $f(w_{PA}, \sigma_r) \simeq 0,88$ (cf. relation 3.14). L'intensité du laser de photoassociation est de l'ordre de 140 W/cm^2 . Il s'agit approximativement de l'intensité pour laquelle le signal de photoassociation commence à saturer, lorsque l'on excite l'état $0_g^- P_{3/2}$ (cf. FIG. 7.13 et 7.21). Le signal de fluorescence des atomes du piège, normalisé de 0 à 10, est représenté sur la figure 7.17 pour une longueur d'onde correspondant à l'excitation de la raie $v = 6$ de l'état $0_g^- P_{3/2}$. Sur le même graphe, on reporte le signal ionique, non calibré, issu du spectre de la figure 5.1 page 131. Pour comparer les fréquences, on reporte aussi le signal d'absorption de l'iode issu des deux balayages. La calibration, ici, est effectuée de manière grossière.

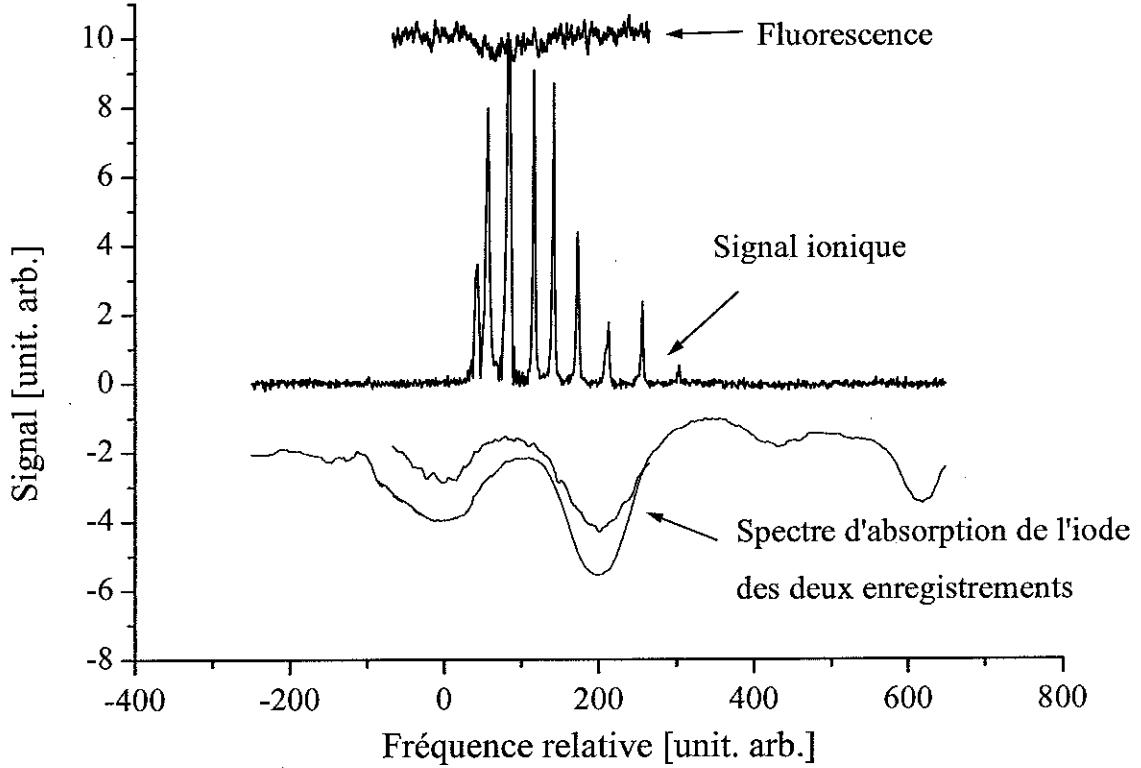


FIG. 7.17: Mise en évidence de la perte d'atomes du piège en raison de la formation de molécules froides. Signaux de pertes d'atomes du piège et d'ions moléculaires dus à la photoassociation de la raie $v = 6$ de l'état $0_g^- P_{3/2}$. Ces spectres n'ont pas été enregistrés simultanément. La calibration en fréquence est ici, grossière. On superpose le signal d'absorption de l'iode enregistré sur les deux spectres. Les conditions expérimentales sont décrites dans le texte.

On observe un signal de perte, que nous avons enregistré à plusieurs reprises, d'environ 7%. On en déduit le taux de formation de molécules froides produites, en utilisant la relation 7.14 :

$$\begin{aligned} \Re_{MF}[0_g^- P_{3/2}(v = 6; 140 \text{ W/cm}^2)] &= \frac{1}{2} \frac{2^{3/2}}{f(w_{PA}, \sigma_r)} [(\gamma + \beta\bar{n}) (\frac{N}{N_{PA}} - 1)] \\ &= \frac{2^{3/2}}{2} \times 0,88 \times [0,66 \times (\frac{100}{93} - 1)] \simeq 0,06 \text{ s}^{-1}/\text{atome} \end{aligned}$$

Ce taux correspond à la formation d'environ 1,1 millions de molécules par seconde pour 50 millions d'atomes, soit un nombre d'ions estimé entre 80 et 360. Cette mesure directe du taux de molécules froides produites par photoassociation est à nouveau cohérente avec ce que nous avons établi précédemment. En effet, on observe 350 ions pour ce niveau sur le spectre de la figure 5.1 de la page 131 où l'intensité du laser de photoassociation est de 350 W/cm^2 . De plus, nous observons trois fois plus d'ions en excitant le niveau $v = 6$ que le $v = 77$. Dans ces conditions, on doit trouver par déduction de la mesure du taux de formation de molécules froides par l'excitation du niveau $v = 77$, un taux, en incluant une correction sur l'intensité laser, d'environ $0,24 \text{ s}^{-1}/\text{atome}$ pour le niveau $v = 6$. Une différence subsiste mais le résultat ne varie que d'un facteur 4. Précisons à nouveau que la densité des atomes du piège a été très grossièrement estimée pour la dernière mesure présentée.

Remarques :

- Nous avons négligé, dans cette mesure de perte d'atomes par formation de molécules froides, la contribution des atomes chauds qui quittent le piège. Lorsque l'on excite la raie $v = 6$ du potentiel $0_g^- P_{3/2}$, nous avons vu que seul 10% de ceux-ci quittent le piège magnéto-optique.
- La structure rotationnelle est mal résolue lors de l'enregistrement des pertes d'atomes (cf. section 7.5.2). Cependant, au vu des nombreuses études effectuées concernant la structure rotationnelle des états vibrationnels du potentiel $0_g^- P_{3/2}$, nous pouvons considérer que le taux maximum est atteint pour la raie $J = 2$.

7.7.3 Comparaison entre la théorie et l'expérience du taux de formation de molécules froides ($0_g^- P_{3/2}$)

Nous avons déterminé, par trois méthodes expérimentales différentes, le taux de formation de molécules froides par excitation d'un niveau vibrationnel de l'état $0_g^- P_{3/2}$. Les résultats sont cohérents entre eux, à un facteur 4 près. Les disparités entre les mesures s'expliquent par le grand nombre de paramètres expérimentaux et par les fluctuations éventuelles des grandeurs mises en jeu (puissance des lasers, densité et nombre d'atomes du piège etc...). Malgré tout, nous disposons à partir de ces résultats d'un ordre de grandeur de l'efficacité de la formation de molécules froides par photoassociation.

Nous comparons maintenant, de manière absolue, notre détermination expérimentale du taux de formation de molécules froides aux calculs théoriques. Pour cela, nous considérons à nouveau la raie $v = 77$ du potentiel $0_g^- P_{3/2}$. L'estimation, entièrement basée sur les calculs, du taux de formation de molécules froides se déduit simplement du taux théorique de photoassociation (cf. équation 7.22). Avec la définition du taux de formation de molécules froides (cf. équation 3.49), on trouve que :

$$\mathfrak{R}_{MF}^{th}[(0_g^- P_{3/2}(v = 77, l = 0); 55 \text{ W/cm}^2] \simeq 0,1 \text{ s}^{-1}/\text{atome}$$

Ce taux est du même ordre grandeur que celui estimé expérimentalement, de $0,04 \text{ s}^{-1}/\text{atome}$, et les différences entre les résultats (facteur 2,5) ont déjà été largement commentées dans la section 7.6. En effet, la disparité entre la théorie et l'expérience concernant le calcul du taux de photoassociation se répercute immédiatement sur la comparaison du taux de formation de molécules froides. Nous avons notamment vu que des paramètres expérimentaux, estimés à un facteur deux ou trois, interviennent dans le calcul théorique.

Il convient ici de rappeler que les taux prédits à des décalages proches de la limite de dissociation, sur les cinq premiers cm^{-1} , sont beaucoup trop importants par rapport aux taux expérimentaux (cf. FIG. 7.16). Cette différence s'explique de la même manière que pour le signal en pertes d'atomes. A de très faibles décalages par rapport à la limite asymptotique, il faut prendre en compte le fait que le laser de photoassociation, par effet de pression de radiation, perturbe fortement le piège magnéto-optique. Le nombre d'atomes, ainsi que la densité, sont fortement diminués.

Malgré tout, le calcul théorique, représenté sur la figure 7.16 en fonction du décalage de la fréquence du laser de photoassociation, fournit le bon ordre de grandeur du nombre de molécules froides produites par seconde et par atome. Ainsi que nous l'avons déjà indiqué, ce calcul théorique confirme que la production de molécules froides, par l'excitation de l'état $0_g^- P_{3/2}$, est à peu près constante quel que soit le décalage en fréquence du laser de photoassociation par rapport à la limite asymptotique.

En conclusion, sur les 80 cm^{-1} de décalage²⁰, nous produisons par excitation des états vibrationnels du potentiel $0_g^- P_{3/2}$, approximativement de 0,5 à 5 millions de molécules par seconde.

7.8 Production de molécules froides par photoassociation d'états corrélés à la limite D1 : mise en évidence de deux nouveaux mécanismes

On observe sur le spectre 5.3 page 133, un signal d'ions pour des décalages en fréquence du laser de photoassociation compris entre -14 et -5 cm^{-1} sous la limite asymptotique $6S + 6P_{1/2}$. A nouveau, nous avons vérifié que ces ions proviennent de molécules présentes dans les deux états électroniques stables. Comme nous l'avons mentionné au chapitre 5, nous n'avons pas encore identifié clairement toutes les raies présentes sur le spectre. Nous ne disposons ainsi que d'informations partielles sur les mécanismes de formation de molécules froides sous cette limite asymptotique. Cependant, certains points sont compris. Nous mettons en évidence deux nouveaux mécanismes de production de molécules froides. Ceux-ci sont illustrés sur la figure 7.18. Nous considérons tout d'abord le cas très particulier de l'état $0_g^- P_{1/2}$, pour lequel la variation asymptotique du potentiel est en $1/R^6$. Nous commentons alors les possibilités de photoassociation

²⁰Nous négligeons la modulation de la fonction d'onde radiale des deux atomes, qui peut faire chuter ce nombre à zéro.

et de production de molécules froides par photoassociation de systèmes mixtes. Ensuite, nous mettons en évidence que des couplages permettent de produire des molécules froides par excitation de l'état $0_u^+ P_{1/2}$.

7.8.1 Production de molécules froides après photoassociation des états

$$0_g^- P_{1/2}$$

En analysant attentivement le spectre de la figure 5.3 page 133 réalisé sous la limite asymptotique D1, nous observons un signal ionique correspondant à quelques raies des niveaux vibrationnels de l'état $0_g^- P_{1/2}$. Ces raies sont situées vers $-6,5 \text{ cm}^{-1}$ de la limite $6S(f=4) + 6P_{1/2}(f'=4)$. Nous n'avons pas effectué de spectre de deuxième étage en fixant le laser de photoassociation sur une de ces résonances. Lors de la prise du spectre 5.3, la longueur d'onde du laser d'ionisation était de 14060 cm^{-1} .

La formation de molécules froides s'explique ici, à nouveau, par une probabilité non négligeable de transition liée-liée entre les états discrets du potentiel $0_g^- P_{1/2}$ et ceux du $a^3\Sigma_u^+$ (on néglige les interactions hyperfines). La situation est ici particulière, en raison de la forme en C_6^{eff}/R^6 du potentiel excité. Les deux potentiels ont une forme asymptotique similaire et les fonctions d'onde radiales des états liés oscillent à des fréquences proches. Comme il est schématisé sur la figure 7.18, la réaction de photoassociation, l'émission spontanée vers le continuum (photon II) et l'émission spontanée vers l'état lié (photon III) sont trois processus qui ont lieu à la même distance internucléaire, relativement proche de l'origine, vers $40 a_0$. Cette distance varie bien entendu avec l'état vibrationnel excité considéré.

Nous utilisons à nouveau la relation 7.23 afin d'appréhender quel niveau vibrationnel conduit le plus efficacement à la formation de molécules froides. On utilise pour ce faire les coefficients de Franck-Condon entre les états liés du potentiel $0_g^- P_{1/2}$ vers les états liés du $a^3\Sigma_u^+$ (cf. FIG. 7.4) et de la probabilité de photoassociation (cf. FIG. 7.15). Près de la limite de dissociation, le taux de photoassociation est important mais la probabilité de désexcitation vers un état lié est faible. Ensuite, le taux diminue constamment quand le décalage augmente mais la probabilité de transition vers le $a^3\Sigma_u^+$ augmente aussi jusqu'à être constante à environ -10 cm^{-1} . Il existe donc une valeur optimum de la production de molécules froides via cet état. On peut vérifier que le maximum de molécules froides produites se situe à un décalage de $-6,9293 \text{ cm}^{-1}$, comme on l'observe d'après le signal ionique du spectre de la figure 5.3. Pour cela, nous calculons le taux de molécules excitées produites, d'après l'amplitude du signal des pertes d'atomes du piège. Nous effectuons cette mesure en considérant un temps de chargement du piège de l'ordre de la seconde, ce qui correspond aux conditions d'enregistrement de ce spectre. Ensuite, nous multiplions ce taux par la probabilité de transition vers le $a^3\Sigma_u^+$ en supposant que la détection ionique ne dépend pas du niveau vibrationnel initial du potentiel $0_g^- P_{1/2}$. Les résultats sont indiqués dans le tableau 7.3. On vérifie que le signal de molécules froides maximum correspond à la raie située à $-6,9293 \text{ cm}^{-1}$.

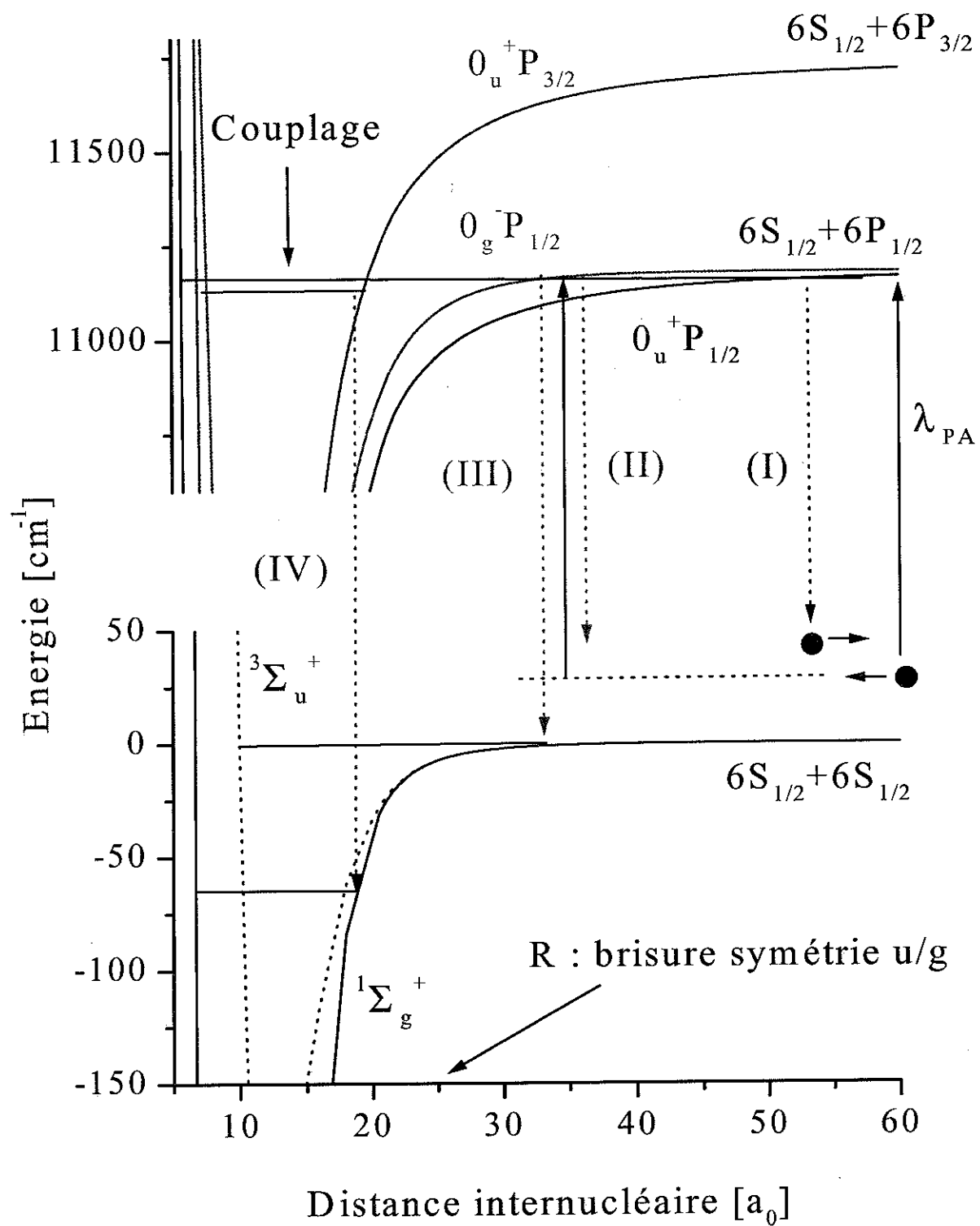


FIG. 7.18: Représentation schématique des mécanismes de production de molécules froides par excitation des états $0_g^-P_{1/2}$ et $0_u^+P_{1/2}$.

Décalage [cm^{-1}]	-3,8325	-4,4219	-6,0422	-6,9293	-7,8884
N_{PA} [%] avec $\tau \simeq 1\text{s}$	92	91	89	79	93
$\mathcal{R}_{PA}^{exp,stat}$ [s^{-1}]	1,04	1,18	1,47	3,16	0,9
$\sum_{v'} P_{e \rightarrow f}(v; v')$	$1,9 \times 10^{-3}$	5×10^{-3}	$3,15 \times 10^{-2}$	$5,6 \times 10^{-2}$	$8,9 \times 10^{-2}$
$\mathcal{R}_{MF}^{0_g^- P_{1/2}, v}$ [s^{-1}]	$9,8 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-2}$	$8,5 \times 10^{-2}$	4×10^{-2}

TAB. 7.3: Efficacité de la production de molécules froides par excitation des différents niveaux vibrationnels de l'état $0_g^- P_{1/2}$.

Ainsi, il existe une possibilité assez faible mais non nulle de produire des molécules froides via l'excitation d'états de longue elongation. La dépendance en C_6^{eff}/R_6 du potentiel $0_g^- P_{1/2}$ joue un rôle favorable dans ce mécanisme, les deux fonctions d'onde radiales ayant des fréquences d'oscillation similaire. Nous n'avons pas indiqué quel état électronique de plus basse énergie nous peuplons. En fait, comme la désexcitation se produit à une distance supérieure à $30 a_0$, de $37 a_0$ à $53 a_0$, nous ne pouvons affirmer que nous formons que des molécules dans l'état $a^3\Sigma_u^+$, toujours en raison de la brisure de symétrie u/g du fondamental à de telles distances internucléaires. Une fraction de molécules excitées peuplent le fondamental $X^1\Sigma_g^+$.

Nous avons utilisé le signal de pertes d'atomes et la probabilité de transition entre états liés pour évaluer le taux de formation de molécules froides. Celui-ci a été évalué à environ $0,085 \text{ s}^{-1}/\text{atome}$, pour l'état vibrationnel du potentiel $0_g^- P_{1/2}$ situé à $-6,9293 \text{ cm}^{-1}$. Par contre, à la même fréquence du laser de photoassociation, nous ne détectons qu'une dizaine d'ions (cf. FIG. 5.3 page 133). Précédemment, nous avons évalué qu'un taux de formation de molécules, approximativement de $0,1 \text{ s}^{-1}/\text{atome}$, conduisait à la détection d'une centaine d'ions (cf. section 7.7.2). Il paraît étonnant de trouver une telle différence alors que les taux de formation ont été évalués par une procédure identique. En réalité, nous n'avons pas effectué, pour les raies de photoassociation des états du potentiel $0_g^- P_{1/2}$, de spectre de deuxième étage. La longueur du laser d'ionisation de 14060 cm^{-1} , utilisée pour ce spectre, ne correspond certainement pas à l'optimum d'ionisation pour la détection. En outre, à grande distance internucléaire, les états vibrationnels se désexcitent en partie dans des états de symétrie g. A notre avis, cette différence dans le nombre d'ions détectés n'est pas significative. Des données complémentaires permettront de discuter cette affirmation.

Remarque concernant la possibilité de photoassocier et de produire de molécules froides avec des systèmes hétéronucléaires :

La forme asymptotique, variant en C_6/R^6 , du potentiel $0_g^- P_{1/2}$, est similaire à celle des potentiels excités corrélés sous la limite $nS + n'P$ des dimères alcalins hétéronucléaires (cf. section 5.5.3 page 176). Nous avons déterminé, dans notre expérience, un taux de photoassociation pouvant atteindre 3 s^{-1} pour cet état (cf. TAB. 7.3). On peut alors espérer une efficacité similaire pour la

photoassociation de molécules hétéronucléaires.

Dans notre situation, le processus est favorable car le coefficient C_6 , déterminé au chapitre 5, est très important, de l'ordre de 100 000 u.a.. Ainsi, même à des décalages du laser de photoassociation de quelques cm^{-1} , le point de Condon du niveau excité se situe à relativement grande distance, vers $50 a_0$, où la probabilité de photoassocier est encore importante. De manière générale, pour espérer obtenir une forte probabilité de photoassociation des molécules hétéronucléaires, il faut que le coefficient C_6^{eff} de l'état excité décrivant l'interaction entre les deux atomes à longue distance, soit grand.

Ce principe a été étudié quantitativement par des calculs présentés dans la référence [190]. Les auteurs utilisent les coefficients asymptotiques des molécules hétéronucléaires évalués dans la référence [32]. Signalons tout d'abord, que pour les systèmes hétéronucléaires composés de deux alcalins A et B , il existe quatre états atomiques asymptotiques possibles, qui sont $A(S) + B(P_{1/2})$, $A(S) + B(P_{3/2})$, $A(P_{1/2}) + B(S)$ et $A(P_{3/2}) + B(S)$. Par convention, nous notons un état hétéronucléaire AB l'état $A(S) + B(P)$. D'autre part [190], les potentiels corrélés aux deux asymptotes de plus basse énergie sont généralement attractifs à longue distance et ceux corrélés aux deux asymptotes de plus grandes énergies sont répulsifs. Il existe quelques exceptions à cette règle [190].

Parmi les 10 molécules hétéronucléaires que l'on peut construire à partir des 5 atomes alcalins (Li, K, Na, Rb et Cs), il est montré dans la référence [190], par des calculs de recouvrement des fonctions d'onde radiales, que KRb, RbCs et KCs sont les meilleurs candidats possibles pour le processus de photoassociation. Ces résultats s'interprètent aisément en comparant les coefficients C_6^{eff} des potentiels excités. Ceux des molécules KRb, RbCs et KCs sont les plus importants quelle que soit la symétrie des états moléculaires excités. Ce résultat apparaît clairement lorsque l'on trace les courbes de potentiel, on peut consulter à cet égard la figure 3 de la référence [190]. Ajoutons qu'il y a un sens physique au fait que ces trois molécules hétéronucléaires ont le coefficient C_6^{eff} le plus important. Les longueurs d'onde des transitions D, des alcalins K, Rb et Cs sont les plus proches.

On reporte dans le tableau 7.4 les coefficients C_6^{eff} pour ces molécules [32].

	$A(S_{1/2}) + B(P_{1/2})$	$A(S_{1/2}) + B(P_{3/2})$
$K(n=4) + Rb(n=5)$	-305850	-83070
$Rb(n=5) + Cs(n=6)$	-110058	-29987
$K(n=4) + Cs(n=6)$	-85992	-36900

TAB. 7.4: Coefficients asymptotiques C_6^{eff} d'interaction entre deux alcalins hétéronucléaires, avec un atome dans l'état fondamental et l'autre dans le premier état excité. On indique les paires d'atomes d'alcalins ayant la plus grande probabilité d'être photoassociées.

Il apparaît, au vu de ces coefficients, que le processus sera plus efficace en photoassociant sous

la limite de dissociation. Il semble tout à fait possible d'observer le phénomène de photoassociation pour ces états hétéronucléaires, si l'on regarde le taux que nous avons mesuré concernant l'excitation de l'état $0_g^- P_{1/2}$. Cependant, il faut préciser que les expériences de photoassociation de molécules hétéronucléaires sont certainement plus difficiles que celles réalisées avec des molécules hétéronucléaires.

En premier lieu, lorsque l'on cherche des résonances de photoassociation d'états moléculaires corrélés à la limite $AS + BP$, on enregistre en même temps le signal de photoassociation des états corrélés à la limite $BS + BP$. Ainsi, dans l'enregistrement du signal de pertes d'atomes, par exemple, il faut pouvoir isoler et identifier le signal recherché parmi toutes les autres séries.

Une difficulté supplémentaire, pour la photoassociation de molécules hétéronucléaires, provient du fait que les densités obtenues dans les pièges mixtes, où deux types d'alcalins sont dans une même cellule, sont en général plus faibles que dans un piège magnéto-optique simple. Malgré tout, des mesures de collisions inélastiques entre des espèces d'atomes différents ont déjà été effectuées entre Na-Rb [172], Li-Cs [155] et Na-Cs [161]. S'agissant de la photoassociation proprement dite, des expériences préliminaires ont été réalisées pour NaCs [160]. La production d'ions moléculaires froids NaCs^+ par photoionisation associative avec deux photons a été observée.

Remarque : bien que nous n'ayons effectué aucun calcul, il est intéressant de noter que si l'on peut photoassocier des états moléculaires excités de systèmes hétéronucléaires, il existe une grande chance qu'une fraction de ceux-ci se dés excitent dans l'état stable. Comme pour les molécules froides observées en photoassociant des états du potentiel $0_g^- P_{1/2}$ de la molécule de césium, on peut penser que les probabilités de transitions vers des états liés du fondamental, à relativement courte distance, seront assez importantes pour les molécules hétéronucléaires.

Dans cette éventualité, l'intérêt de telles molécules froides provient surtout du fait qu'elles possèdent un moment dipolaire permanent, ce qui peut permettre, par exemple, un piégeage de celles-ci par application d'un piège quadrupolaire électrique (cf. les références [198] et [157]).

7.8.2 Production de molécules froides après photoassociation des états

$$0_u^+ P_{1/2}$$

a. Analyse spectroscopique

Sur le spectre de la figure 5.2 de la page 132, nous observons 76 raies dans l'intervalle $[-14, 0227 \text{ cm}^{-1}; -0,5522 \text{ cm}^{-1}]$, de faible largeur, attribuées au potentiel $0_u^+ P_{1/2}$, la structure hyperfine n'excédant pas 200 MHz. En effet, parmi les trois seuls états accessibles par photoassociation sous la limite $6S + 6P_{1/2}$, seuls deux sont faiblement perturbés par interaction hyperfine, l'état $0_u^+ P_{1/2}$ et l'état $0_g^- P_{1/2}$. L'état $0_g^- P_{1/2}$ a été déterminé sans ambiguïté par la variation de son potentiel à longue distance en $-C_6/R^6$. Cependant, il s'avère qu'il nous est impossible d'interpoler la position des niveaux vibrationnels expérimentaux de l'état $0_u^+ P_{1/2}$ par la loi asymptotique 5.85. Nous présentons sur la figure 5.6 page 174, en représentation Lu-Fano, le "meilleur" accord possible que nous puissions obtenir. Ce graphe nous indique que le comportement asymptotique est très

pertubé et nous permet de visualiser un fort écart à la loi prévue.

b. Interprétation théorique

Ce phénomène est dû au couplage spin-orbite dont nous avons fait état dans le section 2.3.6 page 41. Comme nous l'avons vu, il engendre un croisement évité de grande amplitude à courte distance entre les états $^1\Sigma_{0,u}^+$ et $^3\Pi_{0,u}^{\sigma^c=+1}$. De ce fait, les états du cas (c) sont fortement couplés, la fonction d'onde radiale s'écrit alors :

$$\Psi_v^{Moléc}(\vec{R}, \vec{r}_i) = \chi_v^{1/2} |0_u^+ P_{1/2}\rangle + \chi_v^{3/2} |0_u^+ P_{3/2}\rangle$$

Dans cette représentation du cas (c) de Hund, les couplages sont de type radiaux.

Les calculs effectués par Viatcheslav Kokoouline dans sa thèse [106] sont réalisés par la méthode de représentation de grille de Fourier, dite FGH de l'anglais "Fourier Grid Hamiltonien". Les principes fondamentaux sont expliqués dans la référence [107]. Ces méthodes ont permis d'appréhender différentes situations physiques. Nous mentionnons ici les résultats qui permettent d'interpréter nos données expérimentales. A partir des potentiels *ab initio* et en introduisant les équations couplées, différents phénomènes ont été mis en évidence pour les états 0_u^+ de Cs_2 [106] :

- une probabilité de prédissociation des états $0_u^+ P_{3/2}$ variant de manière oscillante, suivant les niveaux vibrationnels considérés ;
- des perturbations importantes dans les constantes rotationnelles et dans les écarts entre les niveaux vibrationnels des états du potentiel $0_u^+ P_{1/2}$, chaque fois que leur énergie $E(0_u^+ P_{1/2}, v)$, est égale à celle d'un des niveaux de l'autre potentiel $E(0_u^+ P_{3/2}, v')$. En effet, nous avons vu dans la section 2.3.6 page 41, que le couplage radial était d'autant plus fort que les niveaux étaient proches en énergie.

En ce qui concerne nos expériences de photoassociation, nous avons déjà mentionné que l'on ne pouvait pas apprécier l'élargissement des niveaux du potentiel $0_u^+ P_{3/2}$ dû à leur prédissociation. Nous ne pouvons pas non plus mesurer une variation des constantes rotationnelles des états du potentiel $0_u^+ P_{1/2}$, parce que nous ne résolvons pas cette structure.

Cependant, le grand écart à la loi LeRoy-Bernstein représenté sur la figure 5.6 résulte du couplage entre les états des deux potentiels. Le calcul utilisant la méthode FGH permet d'interpréter ces irrégularités. Près de la limite de dissociation, ces perturbations résultent de l'interaction d'un niveau vibrationnel de l'état interne avec une série dense de niveaux de l'autre état. Bien que les potentiels de Cs_2 calculés *ab initio* ne soient pas très précis, il est possible de changer le potentiel numérique à courte distance pour reproduire les données expérimentales, en connaissant la forme asymptotique des énergies par la spectroscopie photoassociative. Ces calculs ont montré que la présence d'un niveau du puits $0_u^+ P_{3/2}$ situé à environ -7 cm^{-1} de la limite $6S_{1/2} + 6P_{1/2}$ permettait de reproduire la position des niveaux vibrationnels du spectre de $0_u^+ P_{1/2}$.

Remarque : L'étude de la perturbation entre les états $A^1\Sigma_u^+(0_u^+)$ et $b^3\Pi_u(0_u^+)$ a donné lieu depuis longtemps à de nombreuses recherches sur les dimères alcalins. En ce qui concerne les alcalins

légers (de Li_2 à K_2), où la constante de spin-orbite est plus faible, un traitement perturbatif local a permis d'interpréter les données expérimentales. Cependant, en ce qui concerne les alcalins plus lourds comme le rubidium et le césium, seules les équations couplées permettent une interprétation des données. Par exemple, récemment, ces calculs ont permis d'interpréter des spectres de la molécule de rubidium réalisés par transformée de Fourier au Laboratoire Aimé Cotton. Ces spectres ont été effectués par excitation de l'état $^1\Pi_g$ et les progressions rovibrationnelles enregistrées semblaient ne suivre aucune loi habituelle et ceci sur des domaines spectraux très larges [7380 cm^{-1} à 9000 cm^{-1}]. Ces progressions chaotiques étaient incomprises, seules des structures quasi-périodiques apparaissaient. Le calcul de la position des niveaux à partir de la méthode FGH, en utilisant les équations couplées, a permis l'attribution des progressions de rotation et de vibration expérimentales [7].

c. Mécanismes de production de molécules froides via les états $0_u^+P_{1/2}$

Le domaine de production de molécules froides est plus étendu que précédemment, allant de -9 à -5 cm^{-1} sous la limite. Le signal d'ions est observable sur le spectre de la figure 5.3 et les raies sont en coïncidence avec le signal de perte d'atomes résultant de l'excitation des niveaux vibrationnels du potentiel $0_u^+P_{1/2}$. La longueur d'onde du laser d'ionisation est aussi de 14060 cm^{-1} . Le phénomène conduisant à la production de molécules froides est plus complexe, et des calculs sont encore en cours au laboratoire [58]. Cependant, l'approche qualitative du mécanisme est bien comprise. Nous n'évoquons pas, quantitativement, le taux de production de molécules froides.

Nous venons de montrer dans la section précédente que la fonction d'onde radiale de l'état $0_u^+P_{1/2}$ est fortement mélangée à celle de l'état $0_u^+P_{3/2}$, en raison de couplages radiaux. Nous avons alors écrit la fonction d'onde vibrationnelle :

$$\Psi_v^{Moléc}(\vec{R}, \vec{r}_i) = \chi_v^{1/2} |0_u^+P_{1/2}\rangle + \chi_v^{3/2} |0_u^+P_{3/2}\rangle \quad (7.28)$$

L'indice v se réfère à un niveau vibrationnel de l'état $0_u^+P_{1/2}$ et les coefficients $\chi_v^{1/2}$ et $\chi_v^{3/2}$ dépendent fortement de ce niveau. Lorsque qu'un niveau du puits interne $0_u^+P_{3/2}$ a la même énergie que celui du puits externe $0_u^+P_{1/2}$, les fonctions d'ondes radiales sont fortement couplées, le coefficient $\chi_v^{3/2}$ est maximum. Lorsque l'on s'éloigne de cette énergie, l'effet du couplage devient moins important et $\chi_v^{3/2}$ tend rapidement vers zéro.

Nous avons indiqué la présence d'un niveau vibrationnel du puits interne $0_u^+P_{3/2}$ situé aux alentours de -7 cm^{-1} par rapport à la limite $6S_{1/2}(f=4) + 6P_{1/2}(f'=4)$.

Venons-en au mécanisme de production de molécules froides. Rappelons que, sans couplage, les fonctions d'ondes des états $0_u^+P_{1/2}$ et $0_u^+P_{3/2}$ sont très localisées au niveau des points tournants classiques externes de leur potentiel. Pour un décalage de -7 cm^{-1} de la limite $6S(f=4) + 6P_{1/2}(f'=4)$, ces points se situent respectivement aux alentours de 75 a_0 et $19,5\text{ a}_0$. Ainsi la fonction d'onde radiale résultant du mélange (cf. équation 7.28) possède deux points où son amplitude est importante, au prorata des coefficients $\chi_v^{1/2}$ et $\chi_v^{3/2}$. Le point à longue distance

permet une efficacité du processus de photoassociation importante. Le point interne permet, quant à lui, l'existence d'un recouvrement important avec la fonction d'onde radiale de l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$. En effet, à courte distance, la probabilité de transition entre états liés augmente de manière significative (photon IV de la figure 7.18). On explique ainsi la présence de molécules dans l'état fondamental, produites en photoassociant l'état $0_u^+P_{1/2}$, à un décalage d'environ -7 cm^{-1} . Ce mécanisme résulte de la présence, à une telle énergie, d'un niveau vibrationnel dans le puits $0_u^+P_{3/2}$. De plus, comme le point de désexcitation est situé vers $19,5\text{ a}_0$, on en déduit que l'on produit exclusivement des molécules froides dans l'état $X^1\Sigma_g^+$, les règles de transition radiative relatives à la symétrie u/g étant strictes à une telle distance.

La production de molécules froides s'étend dans un domaine de 4 cm^{-1} autour de l'énergie pour laquelle le couplage est maximum, et devient moins efficace lorsque l'on s'éloigne de la résonance. Les premiers calculs confirment l'allure du spectre à ces énergies, il ne reste que quelques ajustements à effectuer concernant la position exacte du niveau interne et la force du couplage [58].

Comme nous produisons sans ambiguïté des molécules froides dans l'état $X^1\Sigma_g^+$, il sera intéressant par la suite, d'effectuer des spectres d'ionisation en excitant par photoassociation ces raies vibrationnelles de l'état $0_u^+P_{1/2}$.

7.8.3 Autre signal ionique moléculaire sous la limite $6S_{1/2}+6P_{1/2}$: Quels mécanismes de formation de molécules froides ?

Nous observons sur le spectre 5.3 de la page 133 différentes raies correspondant au signal de détection ionique. Nous leur attribuons un numéro (allant de (i) à (x)). Décrivons leurs caractéristiques :

- les raies (iii), (iv), (v), (viii), (ix) et (x) sont très fines spectralement et ne comportent pas de structure rotationnelle. On les observe à un décalage qui semble correspondre à la série $1_gP_{1/2}$ obtenue en pertes d'atomes du piège. Cependant, la largeur spectrale est très différente ;
- les autres raies, observables aussi bien en pertes d'atomes qu'en détection ionique, ont une structure rotationnelle résolue. Nous indiquons sur la figure 7.19 les constantes rotationnelles et les valeurs moyennes de la distance internucléaire pour les progressions rotationnelles résolues. Cette figure montre aussi des agrandissements des structures rotationnelles observées, par détection ionique. Ces raies ont un mouvement de vibration moyen très interne et leur position ne correspond à aucune des progressions vibrationnelles précédemment identifiées. Il faut remarquer, que les raies (iii) et (iv) sont incompatibles pour faire une progression rotationnelle avec la raie (ii).

Aucune interprétation convainquante n'a été émise à ce jour afin d'expliquer la présence de ces raies. Nous pouvons cependant, s'agissant de celles où la structure rotationnelle est résolue, formuler des hypothèses sur les états électroniques excités.

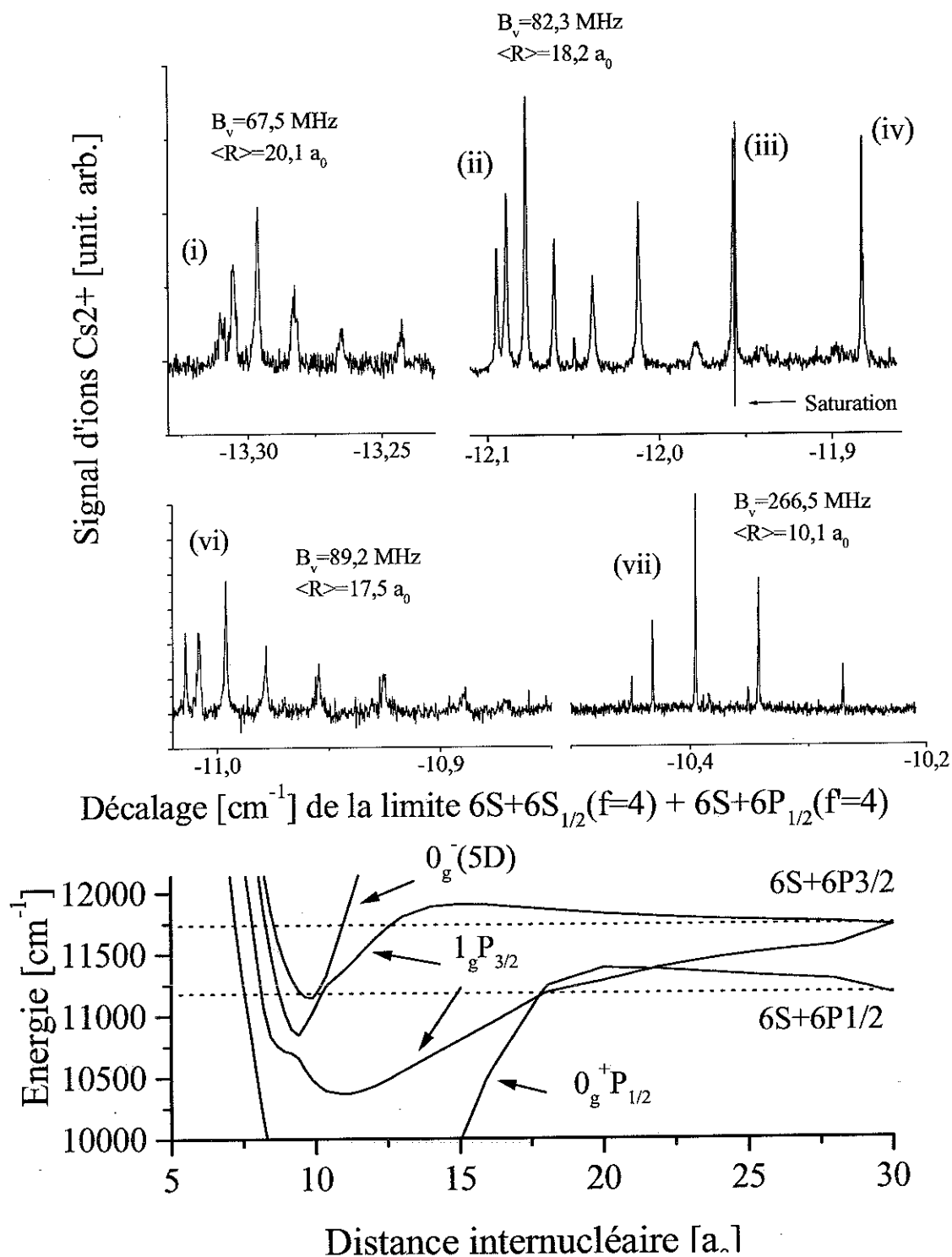


FIG. 7.19: Signal d'ions moléculaires obtenu à des décalages supérieurs à -9 cm^{-1} sous la limite $6S_{1/2}(f=4) + 6P_{1/2}(f'=4)$. Pour chaque structure rotationnelle on indique la constante de rotation et la valeur moyenne de R correspondante. Les raies, non identifiées, sont repérées par un numéro arbitraire. En bas : courbes de potentiel qui permettraient d'interpréter les structures rotationnelles observées.

Au vue des très faibles valeurs de la distance moyenne de vibration, on peut penser que des puits à courte distance sont peuplés. Leur minimum doit se situer à une énergie inférieure à celle de la limite $6S + 6P_{1/2}$ et avoir un point tournant externe à courte distance.

Par ailleurs, signalons aussi que pour ces raies, nous avons procédé à des spectres du deuxième étage, en fixant le laser de photoassociation sur les raies rotationnelles d'intensité maximale. Pour les quatre structures, (i), (ii), (vi) et (vii), les spectres sont identiques à ceux obtenus sur la figure 7.6, on en déduit que l'on peuple, par désexcitation, des niveaux vibrationnels du potentiel $a^3\Sigma_u^+$. Comme l'émission spontanée, au vu des constantes rotationnelles, semble s'effectuer à une distance inférieure à $20 a_0$, ces états excités sont de symétrie g .

Ces deux conditions, la symétrie g et un point de Condon assez interne, nous conduisent à représenter, sur la figure 7.19, les potentiels 0_g^-5D , $0_g^+P_{3/2}$ et les deux potentiels de symétrie $1g$ corrélés à la limite $6S + 6P_{3/2}$.

Un mouvement de vibration dans ces potentiels peut tout à fait expliquer la structure des raies (ii), (vi) et (vii). Il convient de rappeler que ces potentiels sont ceux calculés *ab initio* [163] et que leur précision n'est que d'une dizaine de cm^{-1} . Nous n'avons pas trouvé, par ce type de raisonnement, l'explication de la présence sur le spectre de la raie (i).

De plus, une question reste à résoudre. De quelle manière peuple-t-on ces niveaux vibrationnels de potentiel très interne? Les mécanismes, à ce jour, ne sont pas expliqués. Malgré tout, nous avons vu, concernant le dimère de césium, qu'il existait de nombreux couplages d'intensités importantes (radiaux, Coriolis, etc.). On peut alors penser que des états photoassociés à longue distance peuplent des niveaux de ces potentiels situés à courte distance. Ajoutons, à la lumière de la théorie de la photoassociation, qu'il est très peu probable que l'excitation de la paire d'atomes s'effectue à courte distance. Seule une très forte coïncidence entre les fonctions d'ondes radiales permettrait une telle réaction.

Pour finir cette étude très qualitative, nous pouvons évoquer les autres raies isolées (cf. FIG. 5.3 page 133) que nous avons également nommées arbitrairement. Nous n'avons aucun élément justifiant la présence de ces raies. Nous pouvons cependant citer une observation expérimentale très intéressante. Il s'agit du spectre d'ionisation réalisé en fixant le laser de photoassociation à résonance sur la raie notée (iii). Celui-ci est présenté sur la figure 7.20, sur laquelle, pour mémoire, on représente à nouveau le spectre du deuxième étage réalisé avec excitation du niveau $v \simeq 140$ du potentiel $0_g^-P_{3/2}$ qui correspondait à la détection de molécules dans le potentiel $a^3\Sigma_u^+$.

Le nouveau spectre du 2^{ème} étage, quant à lui, présente une structure radicalement différente. Tout d'abord, le signal débute seulement à environ 14050 cm^{-1} et il n'apparaît pas les trois domaines distincts d'ionisation décrits précédemment, qui correspondaient aux trois états non dégénérés du $(2)^3\Pi_g(6S + 5D)$. On en déduit que l'on détecte ici des molécules peuplant l'état $X^1\Sigma_g^+$. On peut également noter que les structures sont bien isolées et que la détection est très sélective. Cependant, les raies semblent à nouveau saturées.

Pour confirmer l'éventuelle détection de molécules du $X^1\Sigma_g^+$, nous représentons sur la figure 7.7.b les potentiels $^1\Sigma_u$ et $^1\Pi_u$ du cas (a) de Hund, corrélés sous la limite $6S + 5D$. Nous y faisons

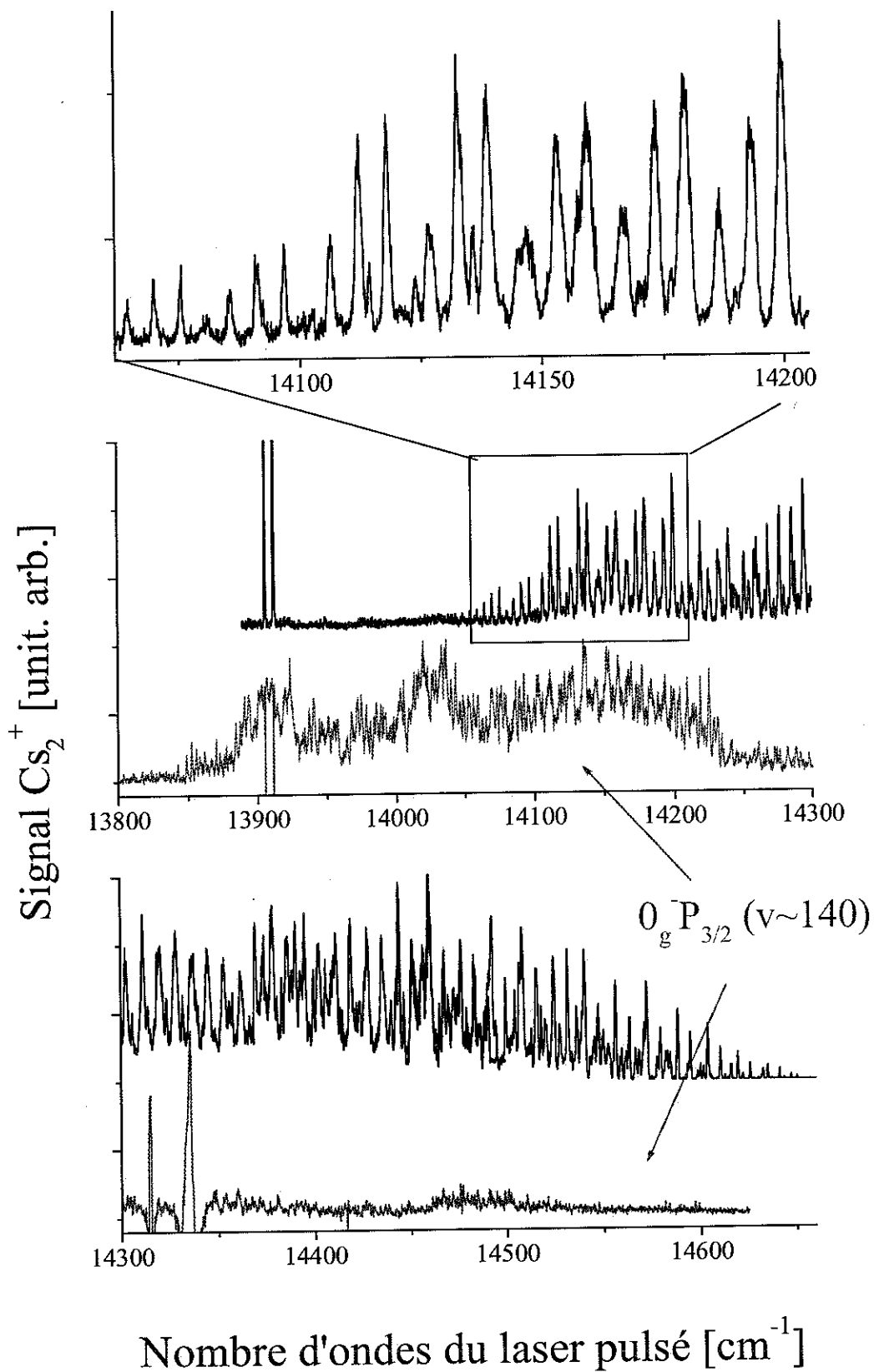


FIG. 7.20: Spectre en fonction du nombre d'ondes du laser d'ionisation de la raie excitée par photoassociation notée (iii) corrélée à la limite $6S_{1/2} + P_{1/2}$, excitée par photoassociation. Pour comparer, on reporte le spectre réalisé alors que la raie excitée par photoassociation est la raie $v \simeq 140$ du potentiel $0_g^-P_{3/2}$.

aussi figurer le potentiel $X^1\Sigma_g^+$ augmenté de l'énergie 14100 cm^{-1} , qui correspond au photon employé lorsque le signal apparaît. En raison du principe de Franck-Condon et, dans l'hypothèse où nous peuplons des états à des distances allant de 14 à 20 a_0 , il semble que la détection s'effectue via des états vibrationnels relais du potentiel $C^1\Pi_u(6S + 5D)$. L'analyse précise de ces spectres est encore en cours, il semble cependant clair que nous détectons des molécules du fondamental $X^1\Sigma_g^+$.

Remarque : lors de l'étude de la détection des molécules froides produites par excitation de l'état $1_uP_{3/2}$ (cf. section 7.3.3), nous avons dit que nous n'avions pas caractérisé le moyen de détecter les éventuelles molécules formées dans le $X^1\Sigma_g^+$. Ici, nous venons de mettre en évidence la détection de ces molécules. Nous pensons que cette disparité provient du fait que les états vibrationnels peuplés du $X^1\Sigma_g^+$, dans les deux expériences, sont très différents et que cela peut influencer la détection.

L'étude de ces raies ioniques, qui apparaissent à des décalages supérieurs à -9 cm^{-1} sous la limite de dissociation $6S_{1/2} + 6P_{1/2}$, est pour le moment très partielle et qualitative. Des spectres complémentaires doivent être effectués, en modifiant les longueurs d'ondes des deux étages. Il serait notamment souhaitable, pour une analyse plus poussée, de connaître précisément les états peuplés par photoassociation, surtout en ce qui concerne les raies que nous avons appelées "isolées". Cependant, cette étude peut être corrélée à la connaissance du second étage. En effet, sur le dernier spectre présenté en fonction de la longueur d'onde du laser d'ionisation, où l'on excite par photoassociation une des raies "isolées", la détection est très sélective (cf. FIG. 7.20). Il est fort possible que nous ne détectons pas, à une longueur d'ionisation fixée, toutes les résonances de photoassociation. Ceci pourrait expliquer la présence de raies "isolées", sans structure apparente.

7.9 Formation de molécules froides par les lasers du piège

7.9.1 Mécanisme

Tous les spectres ioniques, présentés jusqu'ici, calibrés en nombre d'ions détectés et non en signal relatif, présentent un bruit de fond non négligeable. De même, sur la figure 7.2, le nombre d'ions Cs_2^+ produits, après que le laser d'ionisation soit coupé ($t > t_f(\lambda_I)$), passe d'environ dix à zéro alors que nous sommes certains qu'à ce moment, les molécules stables formées par photoassociation puis désexcitation ont toutes quitté la zone de détection. Sans laser de photoassociation et en présence des lasers du piège, on détecte un signal d'ions moléculaires. Enfin, ce phénomène apparaît aussi très clairement sur la figure 4.13 page 123 qui représente le signal d'ions enregistré à l'oscilloscope.

On en déduit que les faisceaux du piège, eux-même, conduisent à la production de molécules froides de césium²¹. Ce phénomène est complémentaire de ce que l'on a appelé les effets conjugués

²¹Ce fond de signal de molécules froides augmente avec l'intensité des faisceaux pièges. Pour améliorer le rapport du signal sur le bruit, concernant la détection des ions produits par photoassociation, nous sommes amenés

(cf. section 6.5.4 page 213). Quelques paires d'atomes d'état interne $6S_{1/2}(f = 4)$ sont excitées à longue distance dans des potentiels attractifs par les lasers pièges décalés d'environ 15 MHz de la transition $6S_{1/2}(f = 4) + 6P_{3/2}(f' = 5)$. Elles peuvent se désexciter, après accélération sous l'effet du potentiel, en une nouvelle paire d'atomes dans l'état $6S(f = 3) + 6S(f = 4)$ ou $6S(f = 3) + 6S(f = 3)$. Ensuite, les lasers pièges (refroidissement et repompeur) peuvent alors réexciter ces paires, dont l'énergie est désormais décalée d'environ $-9,2$ GHz et $-18,4$ GHz, dans un des états (ro)-vibrationnels des potentiels $0_g^-P_{3/2}$ ou le $1_uP_{3/2}$. A un tel décalage, les atomes ont un mouvement de vibration (cf. relation 3.47 page 84) sous l'effet du potentiel excité, d'une période d'environ 1 ns. Ensuite, ces états se désexcitent vers des niveaux liés. Ainsi, une fraction des paires d'atomes excitées par les lasers pièges conduit à la formation de molécules froides. Cette explication est confirmée par le fait que le nombre de molécules froides produites en configuration Dark SPOT par les lasers pièges est encore plus important. L'excitation des paires d'atomes initialement dans l'état $6S(f = 3)$, dont l'énergie est décalée d'environ $-18,4$ GHz, a lieu vers des états moléculaires excités qui ont le temps de vibrer et éventuellement de produire des molécules froides.

7.9.2 Nombre de molécules froides produites par les faisceaux du piège

En exploitant les mesures précédemment effectuées du taux de formation de molécules froides, nous pouvons évaluer le nombre présentes dans un piège magnéto-optique de césium. Sans laser de photoassociation, nous enregistrons typiquement un fond constant d'une vingtaine d'ions, lorsque la détection est optimisée. Par comparaison avec les taux précédemment mesurés, cela correspond à un nombre de molécules produites par seconde compris entre 60.000 et 300.000. Celles-ci restent dans la zone de piégeage environ 10 ms, il y a donc en permanence approximativement de 600 à 3.000 molécules de césium dans un piège magnéto-optique, pour une intensité totale des faisceaux pièges de l'ordre de 6 mW/cm^2 .

7.10 Autres expériences de formation de molécules froides par photoassociation

Nous décrivons d'autres expériences de formation de molécules froides par photoassociation, en l'occurrence, celles effectuées par le groupe de Stwalley avec des atomes de potassium [143][144]. Nous discutons ensuite des possibilités de formation de dimères froids sous l'effet des collision à trois corps, à partir d'un échantillon d'atomes froids. En effet, une autre équipe, celle de Knize, a mis aussi en évidence la production de molécules froides de césium par photoassociation [169][170]. Cependant, ils ont interprété la formation de dimères, en présence des faisceaux pièges, par l'existence de collision à trois corps. Nous évoquons également l'obtention très récente de molécules

à travailler avec de faibles intensités laser et peu de gaz résiduel. Ces conditions vont dans le même sens que l'optimisation de la détection des pertes d'atomes.

froides à partir d'atomes de rubidium [77].

Il convient de mentionner la parution d'un article de revue récent [14] concernant les mécanismes de production de molécules froides à des températures translationnelles inférieures à 1 K. Nous citons pour mémoire quelques possibilités d'obtention de molécules froides avec des techniques non optiques :

- l'utilisation d'agrégats d'hélium refroidis comme site d'autres espèces moléculaires [82][89] ;
- la technique du refroidissement sympathique dans un piège magnétique avec un gaz tampon [194].

Signalons aussi que malgré les problèmes de pompages optiques, quelques effets de la lumière sur les degrés de libertés externes des molécules ont tout de même été observés. A. Hermann et col. [90] ont mis en évidence la photodéflexion d'un jet moléculaire supersonique de dimères de sodium en éclairant transversalement ce jet par un laser à colorant accordable. De plus, l'idée de Kastler de Lumino-réfrigération [102] a été appliquée aux molécules. Elle a été utilisée en refroidissant un échantillon mixte de CO_2 et Xe par diffusion anti-stokes spontanée [61].

En outre, signalons l'existence de transfert cohérent de population entre deux niveaux moléculaires. Ces méthodes de type STIRAP (de l'anglais "STImulated Raman Adiabatic Passage") ont été employées avec des niveaux vibrationnels du dimère de sodium [79]. La référence [18] passe en revue les différentes expériences réalisées dans ce domaine.

Enfin, il existe dans la littérature des schémas théoriques permettant d'optimiser la production de molécules froides, à partir de la réaction de photoassociation ou non [14].

7.10.1 Obtention de molécules froides par photoassociation d'atomes de potassium

Le groupe de Stwalley a mis en évidence la formation de molécules froides de potassium par photoassociation. Ils ont utilisé deux processus, différents de ceux que nous avons décrits précédemment dans ce chapitre.

Dans la référence [143], les auteurs ont observé une production avec un taux, $\mathfrak{R}_{MF}^{Total}$, de 1000 molécules par seconde avec 10^7 atomes, soit un taux par atome, $\mathfrak{R}_{MF}$, de $10^{-4} \text{ s}^{-1}/\text{atome}$. Pour ce faire, ils photoassocient l'état $v = 191$ du potentiel $0_u^+(4S_{1/2} + 4P_{1/2})$. Un facteur de Franck-Condon de 0,15% entre l'état lié excité et l'état $X^1\Sigma_g^+$, $v' = 36$, permet de former par désexcitation des molécules dans l'état fondamental. Celles-ci sont détectées, d'une manière très similaire à la nôtre, par photoionisation à deux photons et par l'utilisation de la méthode du temps de vol. Le recouvrement entre l'état fondamental et l'état excité résulte d'une coïncidence entre les oscillations des fonctions d'onde radiales.

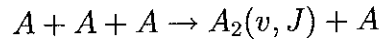
Plus récemment [144], ils ont amélioré ce rendement d'un facteur 100, en utilisant un état intermédiaire excité. Un premier photon permet de photoassocier l'état attractif à longue distance $1_g(4S_{1/2} + 4P_{3/2})$, puis, avec un deuxième photon, l'état $^1\Pi_u(4S + 4D \text{ ou } 4F)$ est excité. L'émission spontanée vers le fondamental $X^1\Sigma_g^+$ est alors plus favorable. Cette technique permet d'atteindre,

avec le même nombre d'atomes que précédemment, un taux de l'ordre de 10^5 molécules par seconde dans les cas les plus favorables. De plus, cette technique permet, par un choix judicieux des fréquences des lasers, de peupler le niveau $v = 0$ du fondamental.

Dans ces deux références, l'estimation de l'efficacité des molécules froides produites est réalisée à partir du nombre d'ions détectés. Comme dans notre expérience, on peut penser que cette estimation est valable à un facteur 10 près. Cependant, l'expérience réalisée avec un seul laser de photoassociation [143], conduit à un taux compatible à un facteur 10 près avec le calcul du facteur de Franck-Condon et de leur estimation du taux de photoassociation. Il est difficile de mener plus loin les comparaisons car leurs spectres sont tous publiés en unités arbitraires.

7.10.2 Production de molécules froides par collisions à trois corps ?

L'idée est à nouveau de partir d'un échantillon d'atomes froids. L'énergie excédentaire de la paire d'atomes, par rapport à l'énergie du dimère stable, est évacuée par une recombinaison à trois corps :



En général, l'énergie de collision initiale E_{Coll} est très inférieure à l'énergie $E_{liée}$ de la liaison de l'état $A_2(v, J)$. On appelle $\vec{p}$ l'impulsion de l'atome A produit et $-\vec{p}$ celle de la molécule $A_2(v, J)$. La conservation de l'énergie permet d'écrire en négligeant les énergies cinétiques initiales :

$$E_{liée} \simeq \frac{p^2}{2m} + \frac{p^2}{4m} = \frac{3p^2}{4m}$$

Si cette impulsion p , suffit à faire quitter les trois atomes du piège initialement présents, les collisions à trois corps entraînent des pertes telles que :

$$\frac{dn}{dt} = -Ln^3$$

où n est la densité du piège. On trouve aussi dans la littérature des valeurs du taux de recombinaison à trois corps α_{rec} , défini par $L = 3\alpha_{rec}$. On peut préciser que cette recombinaison s'effectue préférentiellement sur le dernier niveau du potentiel [135].

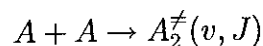
Nous avons déjà signalé dans la section 6.9.4 que ce type de collision pouvait avoir un caractère limitatif pour la densité lorsque l'on cherche à atteindre la condensation de Bose-Einstein ou dans tout type de piège non dissipatif, dès que la densité est élevée. Concernant le dimère de césium, ce taux peut être très élevé, notamment en raison des résonances de diffusion qui existent pour certaines voies de collisions. Par exemple, le taux L de collision entre atomes dans l'état $f = 3, M_f = -3$, produisant une molécule dans le niveau $v = v_{Max}$ et $J = 0$, a été évalué dans la référence [134] à $5 \times 10^{-29} \text{ cm}^6/\text{s}^{-1}$. Nous avons aussi mentionné les références [68] et [67] où le taux de recombinaison α_{rec} est relié simplement à la longueur de diffusion à la puissance quatrième.

La formation de molécules froides de césium a aussi été réalisée par l'équipe de Knize [170]. Ils ont observé de molécules produites à la fois par les lasers de piégeage et par un laser de

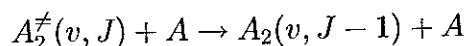
photoassociation, via l'excitation des états du $0_g^- P_{3/2}$. Pour ioniser les molécules stables, ils utilisent un laser YAG pulsé doublé en fréquence ($\lambda = 532$ nm) et une méthode de temps de vol. Cependant, les auteurs interprètent la création de molécules froides, lorsque le laser de photoassociation est éteint, par la recombinaison à trois corps. Ils estiment avoir un taux de formation de 600 molécules s^{-1} avec 7×10^6 atomes dans un piège magnéto-optique, soit un taux $\mathfrak{R}_{MF} = 7 \times 10^{-4} s^{-1}/\text{atome}$. Les auteurs ont effectué cette estimation à partir de la calibration de leur détection ionique. Ils établissent, à partir du taux de recombinaison $L = 5 \times 10^{-29} \text{ cm}^6/s^{-1}$ et en prenant $n_0 = 10^{12} \text{ at./cm}^3$, un taux théorique de formation de molécules de $130 s^{-1}$, compatible avec leurs données. Malgré tout, on peut penser, au vu des résultats que nous avons établi (cf. section 7.9.2), que cette interprétation est éronnée. Les auteurs ont certainement surestimé leur efficacité de détection. Ils ont notamment égalé la probabilité de photoionisation à un, ce qui pour une transition à deux photons est un peu optimiste, notamment s'il n'existe pas un véritable état relais. On rappelle que pour la même expérience, où l'on évalue le taux de formation de molécules froides formées par seconde sans laser de photoassociation, nous avons trouvé un taux compris entre 8000 et 40000 molécules/seconde (cf. section 7.9.2), soit 15 à 70 fois plus que dans cette référence [170]. A notre avis, en raison des faibles densités atteintes dans les pièges magnéto-optiques et des mesures que nous avons effectuées, on peut exclure dans notre cas le mécanisme de recombinaison à trois corps pour expliquer la présence d'un si grand nombre de molécules froides dans ce type de piège. Le phénomène de recombinaison à trois corps est probablement présent, mais dans des proportions moindres.

Notons que cette équipe a réalisé un piège dipolaire pour les molécules froides de césium, en utilisant un laser continu à CO_2 [169]. Ils n'ont pas réalisé la photoassociation d'atomes froids dans ce type de piège. Les molécules piégées concerne celles formées spontanément dans le piège magnéto-optique.

Remarque : il faut mentionner un autre mécanisme, les collisions à trois corps résonnantes [14]. Il s'agit d'une succession de deux collisions à deux corps. La recombinaison est fortement altérée par la présence d'une résonance à deux corps de longue durée. Nous avons envisagé un tel phénomène, lors de l'étude préliminaire de la résonance de forme en onde partielle $l = 5$ (cf. section 6.9.3 page 233). Pour deux atomes A , la collision résonnante s'écrit :



où le symbole $\neq$ indique que le niveau est quasi-lié. Une nouvelle collision peut conduire à la formation d'un niveau plus stable :



L'énergie qui permet de baisser l'état interne est dissipée par l'atome en collision. Lorsque les faisceaux pièges sont allumés et que l'on observe des molécules dans le piège, est-il envisageable de détecter de tels dimères, $A_2^\neq(v, J)$ ou $A_2(v, J - 1)$, par photoionisation ? Il s'avère que non car ce type d'état à une durée de vie trop courte, par rapport au temps caractéristique de 10 ms que

l'on mesure pour les molécules que l'on détecte. Par exemple, nous avons estimé la durée de vie de la résonance de forme dans la section 6.9.3 page 233, probable dans le cas du césium pour $l = 5$, à seulement $\tau \simeq 1/(50 \text{ MHz}) \simeq 20 \text{ ns}$. Ce n'est pas ce type de collisions qui permet de rendre de compte de la présence de dimères de césium dans les états électroniques de plus basse énergie créés par les faisceaux du piège magnéto-optique.

7.10.3 Obtention de molécules froides par photoassociation d'atomes de rubidium

Récemment, des molécules froides de rubidium ont été détectées dans un piège magnéto-optique [77]. Plusieurs résultats sont mis en évidence dans cet article. Tout d'abord, leurs auteurs ont observé la production de molécules froides par photoassociation à partir d'atomes de ^{85}Rb et ^{87}Rb . Le mécanisme est identique à un de ceux que nous avons décrit, ils excitent par photoassociation l'état $0_g^- P_{3/2}$. La courbe de potentiel possède aussi un puits à longue distance (cf. TAB. 5.8 page 146) et les molécules excitées se dés excitent par émission spontanée dans le $a^3\Sigma_u^+$, au point de Condon intermédiaire. Celles-ci sont détectées par photoionisation à deux photons, via l'état relais $2^3\Pi_g$, les ions sont ensuite détectés par une méthode de temps de vol. Par contre, ils observent aussi des molécules froides sans laser de photoassociation, mais seulement avec des atomes de ^{85}Rb et pas avec ceux de ^{87}Rb . Ils interprètent cette différence en termes de collisions à trois corps, ils s'appuient sur le fait que les longueurs de diffusion de ces deux isotopes sont très différentes. Leur estimation du taux de collisions à trois corps, basée sur les taux de recombinaison publiés dans la littérature, sont compatibles avec leur estimation du nombre de molécules froides détectées, de 400 molécules par seconde. Pour cela, ils ont considéré que leur efficacité de détection des molécules froides formées était de 0,5. Ce qui confirme, dans leur expérience, le mécanisme de formation de molécules par collisions à trois corps est l'étude, du nombre d'ions moléculaires détectés par atome de ^{85}Rb , en fonction de la densité. Le signal croît quadratiquement ce qui confirme le processus de collision à trois corps.

Il est aussi intéressant de noter, d'après l'analyse de leur spectre de photoassociation en fonction du décalage en fréquence, qu'ils observent des phénomènes de recouplages ou réexcitations des molécules stables, comme nous l'avons décrit dans nos expériences (cf. section 7.7.2.a). En effet, lorsque le laser de photoassociation est hors de résonance pour les niveaux excités, le nombre d'ions détectés est plus faible que lorsqu'il est éteint (pour les atomes de ^{85}Rb où l'on obtient des molécules froides sans laser de photoassociation). Même lorsque le laser est à résonance avec un des niveaux vibrationnels de l'état $0_g^- P_{3/2}$, qui conduit à la formation de molécules dans le $a^3\Sigma_u^+$, le nombre de molécules froides détectées est aussi plus faible que lorsque le laser de photoassociation est éteint (cf. FIG. 3 de leur article). Ils interprètent aussi cette diminution de signal par des phénomènes de réexcitations des molécules froides par le laser de photoassociation (cf. note 16 de leur article).

Pour finir, signalons que les auteurs n'indiquent pas de taux de formation de molécules froides

par photoassociation, via l'état $0_g^- P_{3/2}$. Cependant, d'après l'estimation qu'ils ont effectuée de leur sensibilité de détection de molécules froides et d'après les spectres représentés sur la figure 3, on peut estimer que le taux de production de molécules froides de rubidium par photoassociation est d'environ 400 s^{-1} , soit de $4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}/\text{atome}$.

Remarque : l'excitation de l'état $0_g^- P_{3/2}$ par photoassociation permet, pour le césium et de façon moindre pour le rubidium, de former efficacement des molécules froides. On peut alors penser, à tort, que ce mécanisme est généralisable à tous les alcalins. En réalité, la désexcitation est possible si le fond du puits se situe à distance intermédiaire, ce qui permet d'avoir un point de Condon à relativement courte distance. D'après le tableau 5.8 page 146, il apparaît, pour des alcalins de plus en plus légers, que le minimum du puits de potentiel se situe de plus en plus loin de l'origine. Ainsi, pour les alcalins plus légers que le rubidium, ce mécanisme de production de molécules froides sera moins efficace, voire inexistant.

7.11 Une approche de la saturation : vision "dynamique"

Nous revenons dans cette section sur le phénomène de saturation du signal de photoassociation que nous avons mis en évidence dans la section 7.6.1. Nous avons constaté que le signal de photoassociation relatif à l'état $0_g^- P_{3/2}$ saturait à partir de $I_S \simeq 80 \text{ W/cm}^2$, aussi bien pour l'état vibrationnel $v = 4$ que $v = 77$. Ce résultat a été établi avec les deux modes de détection dont nous disposons : la fluorescence émise par les atomes du piège et le signal d'ions moléculaires. D'autre part, nous avons montré qu'aucun élargissement par puissance n'apparaissait au delà de cette intensité, ce qui nous a conduit à éliminer l'hypothèse d'une saturation optique de la transition. Ce résultat expérimental a été confirmé par le calcul de l'émission stimulée par le laser de photoassociation. De plus, les spectres réalisés à forte intensité (environ $5 \times I_S$), concernant l'état $0_g^- P_{3/2}$ (cf. FIG. 5.1 page 131 et 7.1), montrent clairement que le signal est modulé sur les 80 cm^{-1} de décalage en fréquence du laser de photoassociation. Il peut paraître alors paradoxal d'observer, même à saturation, de telles modulations du signal.

Nous nous proposons maintenant d'apporter, en analysant des expériences complémentaires, des éléments de réponse pouvant expliquer le phénomène de saturation observé. En anticipant sur les résultats, nous pouvons indiquer que le problème est lié au flux d'atomes en collision. La réaction de photoassociation, s'effectuant à une distance atomique R_{PA} , peut être si efficace que tous les atomes traversant cette distance internucléaire soient excités dans l'état de vibration moléculaire.

Nous adoptons une approche très simplifiée et peu formelle pour traiter de l'aspect dynamique du problème. A défaut d'être rigoureuse, elle nous permet de comprendre de manière intuitive et approchée les problèmes liés au mouvement des atomes. L'intérêt est aussi d'interpréter des expériences qui illustrent bien les problèmes dynamiques. Pour étudier plus précisément la dynamique des atomes soumis au processus de photoassociation, des développements théoriques plus poussés sont en cours actuellement au laboratoire. Ils sont basés sur une description du système en terme

de paquets d'ondes. Notons aussi que les phénomènes que nous présentons n'ont jamais été relatés dans les expériences de photoassociation.

Afin de comprendre le phénomène de saturation, nous adoptons un autre point de vue pour décrire l'efficacité du processus de photoassociation. Soit un atome du piège; un atome voisin se trouve, en considérant une densité constante, dans une sphère de diamètre R avec la probabilité de présence égale à $4\pi R^2 n |G_{k,l}(R)|^2 dR$. Soit $\langle v_r \rangle$ la vitesse moyenne relative des atomes, la probabilité qu'un atome traverse la tranche comprise entre R et $R + dR$ pendant dt s'écrit :

$$P(R, R + dR, dt) = 4\pi R^2 n |G_{k,l}(R)|^2 \langle v_r \rangle dt dR$$

Par unité de temps, cette dernière équation représente le flux d'atomes traversant la couche d'épaisseur dR , en R . Nous ne nous préoccupons pas du problème de normalisation de la fonction d'onde radiale et nous ne considérons qu'un seul état du continuum.

Les atomes sont photoassociés lorsque la condition de résonance est vérifiée. La résonance correspond à une certaine distance internucléaire, notée R_{PA} , qui dépend de la forme du potentiel attractif excité et nous négligeons son éventuelle extension, dR_{PA} . Lorsque les atomes sont à bonne distance, R_{PA} , on introduit la probabilité, $P(R_{PA}, I_{PA})$ que cette paire soit excitée par le laser dans un état moléculaire. On ne calcule pas ici cette grandeur, on la caractérise ci-dessous expérimentalement. Ainsi, la probabilité de photoassociation par unité de temps et par atome, $\mathfrak{R}_{PA}$, dépend des paramètres suivants :

$$\mathfrak{R}_{PA} \propto 4\pi R_{PA}^2 |G_{k,l}(R_{PA})|^2 \langle v_r \rangle P(R_{PA}, I_{PA}) \quad (7.29)$$

Avec cette approche du problème, on peut expliquer pourquoi l'on observe la modulation de la fonction d'onde de l'état initial même lorsque que le signal de photoassociation de l'état $0_g^- P_{3/2}$ sature à forte intensité du laser. Les atomes qui sont à bonne distance internucléaire sont tous photoassociés, $P(R_{PA}, I_{PA}) = 1$. Ce phénomène peut se produire même si le couplage optique est en champ faible dès que le temps d'interaction est suffisamment long. Le taux reste proportionnel à l'amplitude de la fonction d'onde radiale au carré, évaluée à la distance R_{PA} qui correspond au point de Franck-Condon du potentiel excité $0_g^- P_{3/2}$.

Pour confirmer ces hypothèses, nous avons tout d'abord effectué une expérience assez simple. Elle consiste à mesurer, en fonction de l'intensité du laser, la quantité d'ions détectés pour trois raies consécutives du spectre de l'état $0_g^- P_{3/2}$ (cf. FIG. 7.21.a). Les niveaux choisis, $v = 17, 18$ et 20 correspondent, d'après l'analyse R.K.R. du potentiel $0_g^- P_{3/2}$, à des distances respectives des points de Condon externes de $32,4 a_0$, $32,8 a_0$ et $33,6 a_0$. Nous photoassocions des niveaux vibrationnels très voisins, nous faisons alors l'hypothèse raisonnable que nous produisons des molécules dans les mêmes niveaux vibrationnels de l'état $a^3\Sigma_u^+$ (cf. section 7.2.3). On relève l'amplitude de la raie rotationnelle $J = 2$.

Quelle que soit l'intensité du laser de photoassociation, l'amplitude du signal d'ions moléculaires reste continuellement dans le rapport $1,1/3$ et $1/9$. Même à saturation atteinte vers $I_s = 100$ W/cm², ces proportions sont conservées. Comme nous travaillons à la même température, la vitesse moyenne $\langle v_r \rangle$ peut être considérée comme constante ainsi que R_{PA} , car nous avons choisi

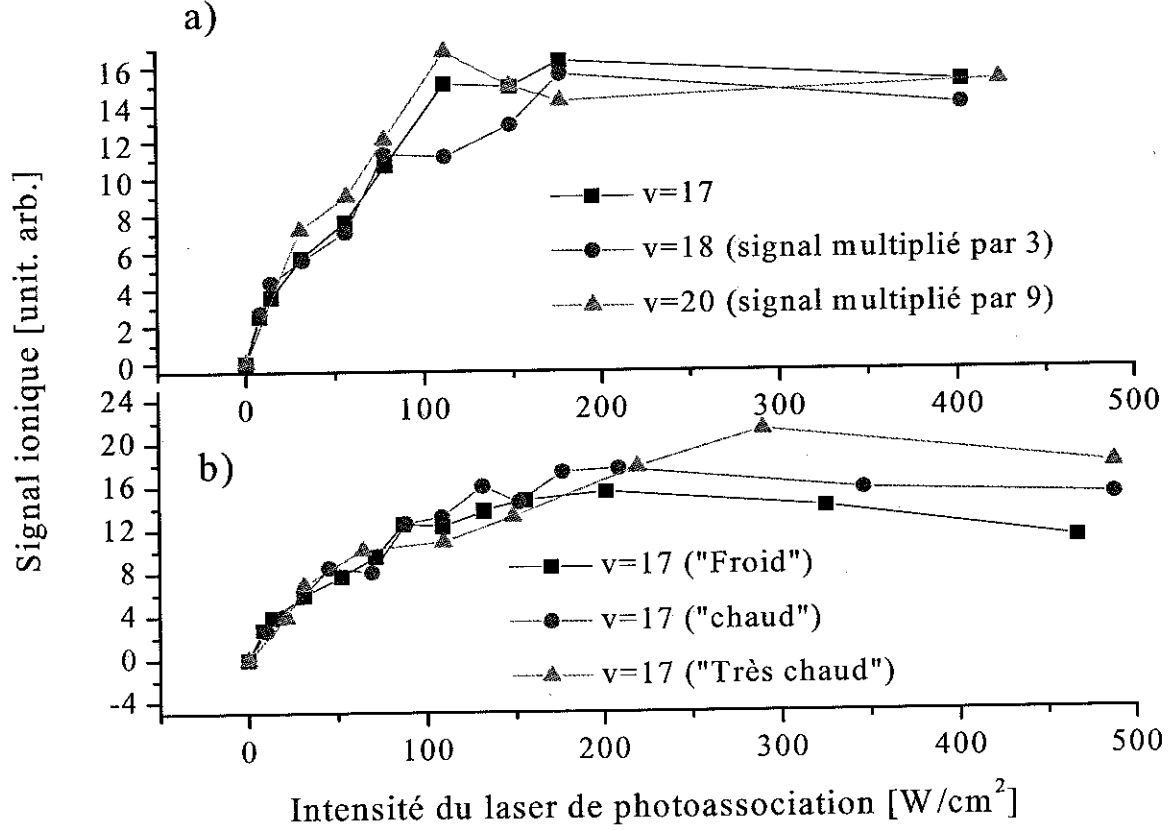


FIG. 7.21: Evolution du signal d'ions moléculaires en fonction de l'intensité du laser de photoassociation. Les états excités sont de symétrie $0_g^- P_{3/2}$. a) On excite différentes raies vibrationnelles consécutives. b) La température des atomes du piège est modifiée (95, 140 et 200 μK).

trois raies vibrationnelles proches. Nous constatons donc, expérimentalement, que pour chaque valeur de l'intensité, la probabilité de photoassocier des atomes à bonne distance, $P(R_{PA}, I_{PA})$, est constante. La modulation de la fonction d'onde radiale explique la variation d'amplitude du signal enregistré, et ceci même à saturation.

Cela nous amène à supposer que la saturation intervient lorsque la couche d'atomes, située à R_{PA} , se vide sous l'effet de la photoassociation, car toutes les paires d'atomes atteignant cette distance sont obligatoirement excitées. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons effectué une autre expérience avec deux lasers (cf. FIG. 7.22), un laser photoassociant à distance fixe, le Ti : Sa et l'autre servant de sonde, que l'on balaye sur un petit domaine de longueur d'onde, la diode DBR. Ces deux lasers sont superposés au niveau du piège magnéto-optique. On balaye tout d'abord la diode DBR seule afin d'exciter les états vibrationnels $v = 77, 78$ et 79 , qui correspondent cette fois ci à des distances de photoassociation R_{PA} respectives de $68, 1 a_0$, $69, 1 a_0$ et $70, 2 a_0$. La détection est effectuée en comptant le nombre d'atomes du piège. Ce spectre n'est pas normalisé par rapport au nombre total d'atomes mais les pertes enregistrées pour ces trois états sont de l'ordre de 10%. Ensuite, nous fixons la longueur d'onde du laser Ti : Sa afin d'exciter en permanence le niveau

$v = 78$, qui correspond à une distance $R_{PA}^{Ti:Sa}$ de $69,1 a_0$. Nous constatons alors, en balayant à nouveau la diode DBR dans le même domaine spectral que précédemment, que seul le niveau $v = 79$, correspondant à $R_{PA} = 70,2 a_0$, est visible. Les deux autres raies, correspondant à des distances d'excitation inférieures ou égales à $R_{PA}^{Ti:Sa}$, sont absentes. Les paires d'atomes entrant en collision sont toutes excitées par le laser Ti : Sa lorsqu'elles s'approchent et qu'elles traversent la distance $R_{PA}^{Ti:Sa}$. Le laser de photoassociation vide une tranche de distance relative que l'on a supposé très étroite, correspondant à la résonance, et empêche alors les atomes de s'approcher les uns des autres à distance internucléaire inférieure.

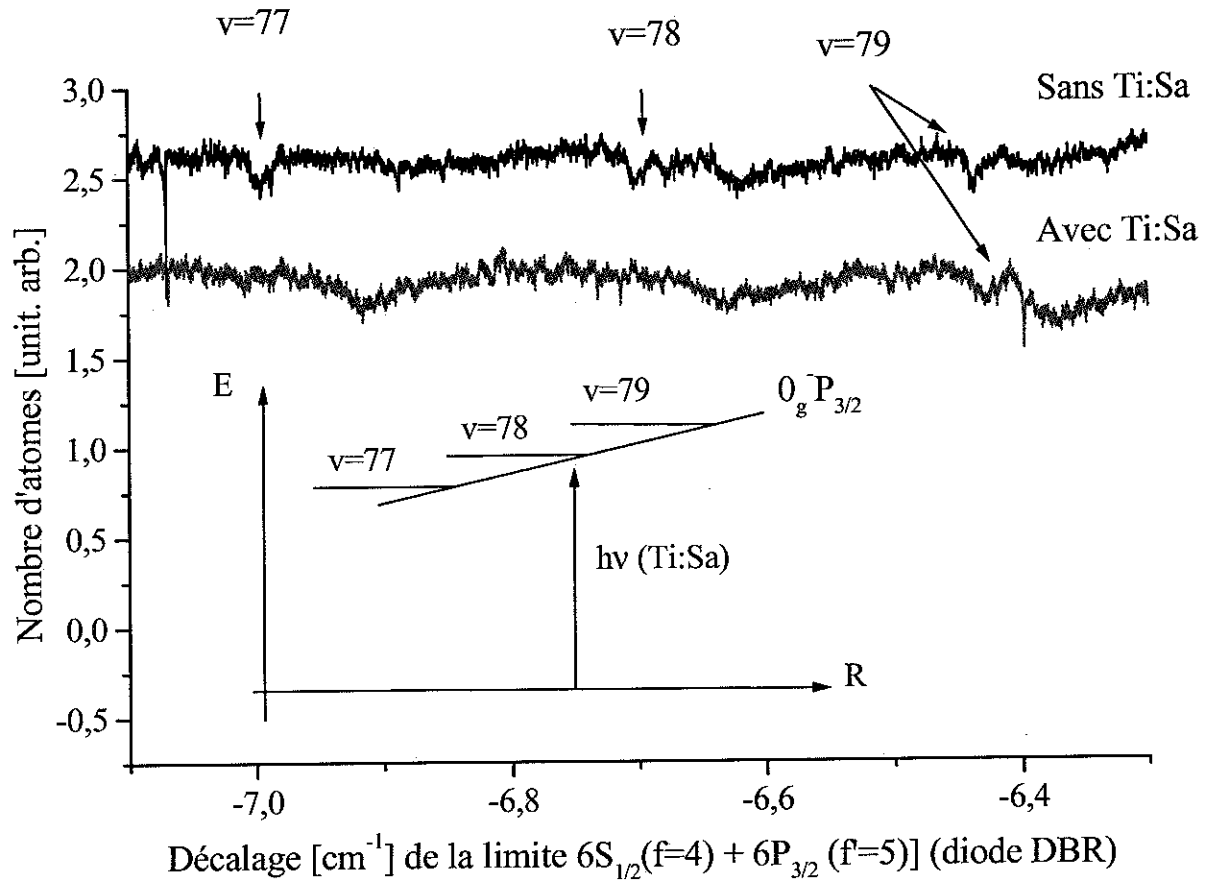


FIG. 7.22: Mise en évidence de la "saturation dynamique". On réalise un spectre de photoassociation en détectant les résonances par la mesure des pertes d'atomes du piège. Les raies $v = 77$, 78 et 79 du potentiel $0_g^-P_{3/2}$ sont excitées. Le premier spectre est réalisé avec la diode DBR seule et le second avec la laser Ti : Sa en résonance avec la raie $v = 78$ du potentiel $0_g^-P_{3/2}$.

Enfin, nous avons effectué une dernière expérience, en peuplant la raie vibrationnelle $v = 17$. Cette fois, l'expérience consiste à modifier la température du piège (cf. FIG. 7.21.b). Pour les trois enregistrements, le temps de photoassociation est de 2 ms et les différentes températures sont estimées avec la loi empirique donnée par la relation 4.7 page 100. La détection s'effectue à nouveau en comptant le nombre d'ions produits. En fonctionnement normal, la température

du piège est d'environ $130 \mu\text{K}$. Afin de refroidir les atomes, nous augmentons le décalage δ des faisceaux pièges jusque $7,5 \Gamma/2\pi$ durant 7 ms avant la phase de photoassociation, la température est alors estimée à $40 \mu\text{K}$. Enfin, pour travailler avec des atomes plus chauds, le décalage est fixé à environ $-1,5 \Gamma/2\pi$ et l'intensité des faisceaux est augmentée d'un facteur 2,75, en changeant de plage d'injection. Le nombre d'atomes augmente et, dans ces nouvelles conditions, la température est estimée à environ $200 \mu\text{K}$. On remarque que lorsque l'intensité du laser de photoassociation est au-dessus de la saturation, pour une valeur de 300 W/cm^2 par exemple, le taux atteint des valeurs différentes et qu'il est d'autant plus fort que la température est élevée. D'après l'équation 7.29, on explique qu'à plus forte température, l'augmentation de la vitesse moyenne relative permet à plus d'atomes de traverser la distance R_{PA} et donc d'obtenir un taux de photoassociation plus important. Bien sûr, la fonction d'onde radiale dépend aussi de la température, mais l'analyse de son comportement est plus délicate. Nous avons négligé cette dépendance pour notre raisonnement simplifié. Malgré tout, des effets liés à la température confirme que le phénomène de saturation est lié au mouvement des atomes dans le piège.

L'ensemble des résultats décrits ci-dessus indique que le processus de photoassociation peut être si efficace qu'il modifie l'équilibre des atomes du piège. Ainsi, l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique effectuée lors du traitement théorique n'est plus valable. Une fois la tranche d'atomes vidée à la distance R_{PA} , il faut prendre en compte de quelle manière les autres atomes vont venir à nouveau la remplir. Il convient de faire intervenir les paramètres décrivant la dynamique des atomes dans le piège, qui sont mal connus, surtout pour des atomes comme le césium où la dégénérescence Zeeman est importante.

Cependant, on peut remarquer que nous n'observons pas de saturation lorsque l'état photoassocié est le $0_u^+ P_{3/2}$. Ceci même lorsque les pertes d'atomes du piège mesurées sont importantes, de l'ordre de 30%. De plus, même si les décalages choisis pour les expériences représentées sur la figure 7.13.a sont différents, par le biais des coefficients C_3^{eff} , la distance de photoassociation est la même pour les deux états, $0_u^+ P_{3/2}(-14,35 \text{ cm}^{-1})$ et $0_g^- P_{3/2}(-6,92 \text{ cm}^{-1})$. Elle est approximativement de $55 a_0$. Cette disparité dans l'évolution du signal n'est pas encore clairement expliqué.

Malgré tout, quelques éléments peuvent être pris en compte afin d'appréhender ces différences. Notons, tout d'abord, que les états excités ne concerne pas les mêmes paires d'atomes initiales car ils sont de symétrie différente, dans un cas u et dans l'autre g. L'efficacité dépend alors de la répartition des atomes du piège magnéto-optique dans les différents sous-niveaux Zeeman M_f . Signalons aussi que, dans nos conditions expérimentales, le laser de photoassociation ne couvre pas tout le piège. La dynamique est alors compliquée car il y a une zone de photoassociation au centre du piège avec un réservoir d'atomes autour, non concernés par la réaction. Il est difficile de savoir dans quelle mesure ces atomes vont contribuer à régénérer la "tranche vidée".

Cette étude est préliminaire. Pour confirmer ces idées concernant la "saturation dynamique", d'autres expériences complémentaires peuvent être utiles : en prenant garde à ce que le laser de photoassociation couvre tous les atomes du piège, en généralisant cette étude à tous les états photoassociables et en choisissant l'état de départ des collisions.

7.12 Conclusion

Ce chapitre est consacré à la formation de dimères stables froids, produits suite à la réaction de photoassociation. Les schémas de formation sont reliés à la forme particulière en double puits des états $0_g^-P_{3/2}$ et $1_uP_{3/2}$. Cette configuration permet efficacement de produire des molécules froides. L'excitation par photoassociation s'effectue facilement à grande distance et la présence d'une branche répulsive "douce" à distance intermédiaire dans le puits de potentiel externe, permet une désexcitation spontanée efficace dans les niveaux de vibration dans l'état fondamental singulet et dans l'état métastable triplet.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à caractériser précisément le nuage de molécules ainsi produites.

Les mesures de températures des molécules formées avec les mécanismes décrits ci-dessus sont basées sur l'analyse du temps de vol et de l'expansion ballistique du nuage moléculaire en chute libre. Leur température correspond à celle du nuage atomique du piège. On mesure typiquement des températures dans le domaine $20\ \mu\text{K} - 200\ \mu\text{K}$ à $15\ \mu\text{K}$ près en fonction de la température initiale du nuage atomique.

L'analyse de la détection en fonction de la longueur d'onde du laser d'ionisation montre que les molécules froides formées peuplent essentiellement des niveaux de vibration de l'état triplet. Ce résultat est attendu lorsque nous photoassocions l'état $0_g^-P_{3/2}$ mais est plus surprenant dans le cas de l'état $1_uP_{3/2}$ qui se désexcite à priori dans l'état singulet. Les facteurs de Frank-Condon montrent que les niveaux de vibration, peuplés dans le fondamental après désexcitation du $1_uP_{3/2}$, sont situés près de la limite $6S_{1/2} + 6S_{1/2}$. Pour ces niveaux le caractère gerade/ungerade n'est pas une bonne symétrie. Les molécules formées sont donc dans un mélange singulet-triplet. Il semble cependant que notre système de détection soit plutôt adapté aux états triplets.

Nous nous sommes aussi intéressés à déterminer les taux de photoassociation et de molécules froides formées. Nous avons dégagé quels paramètres permettaient d'optimiser la réaction de photoassociation. En particulier, nous avons mis en évidence la limite du traitement perturbatif de la photoassociation en caractérisant expérimentalement le phénomène de saturation. Nous avons mesuré des taux de photoassociation pouvant atteindre une valeur de $\mathfrak{R}_{PA}^{exp} \simeq 5\ \text{s}^{-1}/\text{atome}$. Ces mesures ont été comparées aux résultats du modèle théorique, avec un bon accord. Ensuite, en considérant essentiellement la photoassociation des niveaux du potentiel $0_g^-P_{3/2}$, nous avons mesuré par trois méthodes le taux de formation de molécules froides produites. Ces méthodes donnent des résultats concordants. Nous produisons typiquement, dans le piège magnéto-optique contenant environ 50 millions d'atomes, approximativement 1 millions de molécules/seconde. Ces mesures ont été comparées avec des calculs théoriques, aussi avec un bon accord. Ces mesures du taux de photoassociation et de formation de molécules froides sont difficiles. En effet, elles demandent de bien caractériser le nuage atomique initial. Il est difficile d'espérer connaître le nombre d'atomes ou la densité au mieux à un facteur trois, ce qui conduit immédiatement à un ordre de grandeur d'incertitude pour des phénomènes collisionnels. Ainsi, l'accord entre la théorie et l'expérience à

un facteur trois peut être remarqué.

Finalement, ce chapitre conclut sur les nouveaux mécanismes possibles de formation de molécules froides. La photoassociation de l'état $0_g^- P_{1/2}$ conduit à la production de molécules froides en raison de la forme particulière du potentiel électronique, variant en $-C_6/R^6$. Il y a simultanément, pour chaque niveau vibrationnel, une efficacité relativement importante pour que la réaction de photoassociation se produise et que l'émission spontanée vers le fondamental ne soit pas négligeable. Nous n'avons cependant pas observé le nombre de molécules attendues malgré le bon accord pour l'efficacité de la photoassociation. Des expériences sont en cours. Ce schéma est important car il est généralisable à des systèmes hétéronucléaires dont les premiers états excités ont aussi un comportement en $1/R^6$.

De manière inattendue, un autre schéma de formation de molécules froides a été observé et interprété. La photoassociation de l'état $0_u^+ P_{1/2}$ conduit aussi à la formation de dimères stables. L'interprétation repose sur l'existence de couplages radiaux de forte amplitude entre les états 0_u^+ corrélés sous les deux limites asymptotiques, $6S_{1/2} + 6P_{1/2}$ et $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$. L'excitation par photoassociation s'effectue toujours à grande distance, au point tournant classique externe du niveau vibrationnel de l'état $0_u^+ P_{1/2}$. Pour certains niveaux, l'existence de couplages conduit aussi à la présence d'un point de Condon à distance intermédiaire. Il est intéressant de noter que les molécules ainsi produites peuplent l'état fondamental singulet.

D'autres schémas de formation de molécules froides, ponctuels, ont été mis en évidence et attendent une interprétation précise. Remarquons que nous avons mis en évidence la détection de molécules dans l'état fondamental $X^1\Sigma_u^+$ sans avoir caractérisé l'état photoassocié et les niveaux vibrationnels formés.

Les schémas de formation de molécules froides constituent un problème ouvert. De leur analyse dépendra le développement des futures expériences. Plusieurs groupes travaillent sur ce sujet pour différents dimères (Cs_2 , K_2 , Rb_2). Les potentiels en double puits sont extrêmement intéressants car ils conduisent à des taux de formation de dimères importants. Leur généralisation est cependant limitée. Le cas des couplages internes semble beaucoup plus général et devrait conduire à de nombreuses possibilités pour différents systèmes. La possibilité d'excitation à deux étages augmentent encore les perspectives, mais augmente aussi les difficultés des expériences.

Chapitre 8

Conclusion

Au cours de cette thèse, j'ai rapporté des résultats expérimentaux concernant les processus de formation de molécules froides. Ces molécules, dimères de césium, sont produites après photoassociation d'atomes froids de césium. L'échantillon atomique, constitué d'une assemblée d'environ 50 millions d'atomes à une température allant de 20 à 200 μK et avec une densité au centre d'environ $5 \times 10^{11} \text{ at./cm}^3$, est obtenu dans un piège magnéto-optique en cellule de vapeur de césium. La réaction de photoassociation permet d'exciter par laser, de manière résonnante et à grande distance inter-atomique, des paires d'atomes en collision afin de former des molécules, dites de *grande élongation*, dans des niveaux de vibration proches de la limite de dissociation excitée $6S+6P$. Certains états moléculaires électroniquement excités par le laser de photoassociation se dés excitent spontanément dans un des états stables du dimère, dans l'état fondamental singulet et dans l'état triplet de plus basse énergie. Les molécules ainsi formées ont une température, associée au mouvement de translation, du même ordre de grandeur que celle des atomes préalablement refroidis : ce sont des molécules froides. La première mise en évidence de molécules froides est liée à l'existence de puits faiblement liés à longue distance (états 0_g^- et 1_u corrélés à la limite $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$). Ces puits présentent un point de Condon à distance intermédiaire favorisant la transition vers des états liés du fondamental.

Les chapitres 2 et 3 sont consacrés à des rappels de physique moléculaire et de collisions froides. Un modèle permettant de rendre compte de l'efficacité de la réaction de photoassociation y est exposé. L'approche utilisée est celle du formalisme de la matrice densité dans le cadre de trois approximations : l'état moléculaire excité est décrit en régime stationnaire, l'assemblée d'atomes est supposée être à l'équilibre thermodynamique et l'interaction atomes/laser/molécule est décrite dans le régime du champ faible. Des formules analytiques approchées permettent d'estimer les ordres de grandeur des taux de photoassociation et de production de molécules froides.

Nous détaillons au chapitre 4 le montage expérimental : le piège magnéto-optique et le laser utilisé pour effectuer la réaction de photoassociation. Dans nos expériences, tous les états molé-

lares électroniques corrélés sous la première limite de dissociation excitables par photoassociation ont été obtenus. Deux procédures de détection de la photoassociation sont utilisées. Les résonances de photoassociation sont mises en évidence en mesurant à l'aide d'une photodiode les variations de fluorescence du piège liées aux pertes d'atomes dues au "chauffage" du piège après photoassociation et pour une contribution moindre, à la formation de molécules froides. Les molécules froides produites sont aussi détectées directement par temps de vol après leur photoionisation moléculaire.

Nous présentons au chapitre 5 les spectres réalisés par excitation d'états moléculaires électroniques corrélés sous la première limite de dissociation $6S + 6P$. Après avoir étudié les propriétés physiques des états de longue elongation et les méthodes semi-classiques permettant d'exploiter les données spectroscopiques (modèle R.K.R. et la théorie de LeRoy-Bernstein), nous avons rendu compte de l'interprétation des progressions vibrationnelles des potentiels $0_u^+(6S + 6P_{3/2})$, $1_g(6S + 6P_{3/2})$, $0_g^-(6S + 6P_{1/2})$ et $1_u(6S + 6P_{3/2})$. Nous avons analysé particulièrement les spectres relatifs aux niveaux de vibration du potentiel $1_u(6S + 6P_{3/2})$ effectués dans différentes conditions expérimentales (piège magnéto-optique, Dark SPOT et atomes polarisés). Ces progressions vibrationnelles sont complexes, en raison de couplage hyperfin du même ordre de grandeur que le terme dans le hamiltonien correspondant au mouvement de rotation. Ces progressions ont été interprétées dans une approche asymptotique. Les molécules $1_u(6S + 6P_{3/2})$ produites sont des *molécules purement longue distance*. Il existe un minimum local de potentiel à grande distance internucléaire ($30a_0$), où le terme d'échange est complètement négligeable et où seules les interactions multidipolaires électrostatiques sont responsables de la cohésion de la molécule. Ce système original consituté d'une paire d'atomes liés par leurs interactions est donc "à peine" une molécule.

Nous exposons au chapitre 6 une autre application de la spectroscopie photoassociative, relative à l'étude des propriétés collisionnelles entre atomes froids de césium. L'efficacité du processus de photoassociation est proportionnelle au carré du recouvrement (facteur de Franck-Condon) entre la fonction d'onde radiale des deux atomes en collision et celle du niveau ro-vibrationnel excité. Pour les niveaux vibrationnels proches de la limite de dissociation, le facteur de Franck-Condon est proportionnel à la fonction d'onde radiale du fondamental prise au point tournant externe du potentiel excité (approximation delta). Ainsi, les modulations en intensité du signal de photoassociation donnent accès à la *structure nodale* de la fonction d'onde radiale initiale des deux atomes en collision. La spectroscopie par photoassociation d'atomes polarisés $f = 4, M_f = +4$, tels que deux atomes en collision soient corrélés adiabatiquement à l'état triplet, nous permet d'avoir accès simultanément à la longueur de diffusion de l'état triplet du césium, a_T , et le paramètre asymptotique de l'interaction de Van der Waals de l'état fondamental, C_6 . Nous avons donné comme valeurs :

$$\begin{array}{l} a_T = -530^{+160}_{-295} a_0 \\ C_6 = 6510 \pm 70 \text{ u.a.} \end{array}$$

Cette détermination expérimentale est "auto-suffisante" dans le sens où tous les paramètres moléculaires sont fixés par l'expérience. La fonction d'onde des niveaux de vibration de l'état 0_g^- corrélé sous la limite $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$ est connue par l'analyse R.K.R. des données spectroscopiques. L'état fondamental est quant à lui décrit de manière asymptotique en utilisant essentiellement le seul paramètre C_6 .

Nous avons aussi constaté, que le régime de résonance de diffusion, où la longueur de diffusion est très grande, avait une conséquence sur l'amplitude relative des raies de rotation des spectres de photoassociation. L'analyse de l'amplitude des raies de rotation nous a d'autre part permis d'étudier l'influence des faisceaux lasers du piège sur la distribution des atomes en collision qui peuvent être excités à très longue distance (effets conjugués) et d'exposer une étude préliminaire sur la possibilité d'une résonance de forme pour les collisions en onde g ($l = 5$).

Enfin, au chapitre 7, nous nous sommes attachés à étudier, qualitativement et quantitativement, les processus de photoassociation et de formation de molécules froides. Nous avons analysé la production de molécules froides par photoassociation d'états excités de forme particulière en double puits (états $0_g^-(6S + P_{3/2})$ et $1_uP_{3/2}(6S + P_{3/2})$). Nous avons caractérisé les molécules produites : leur mouvement de rotation, de vibration et de translation associé à leur température qui varie suivant les conditions expérimentales choisies entre $20 \mu\text{K}$ - $200 \mu\text{K}$.

Nous avons mesuré l'efficacité de la réaction de photoassociation ainsi que celle de formation de molécules froides. Ces mesures sont difficiles et dépendent de nombreux paramètres expérimentaux. Généralement, les spectres de photoassociation issus des autres références sont publiés en unités arbitraires et l'efficacité des processus est rarement discutée de manière absolue. Nos mesures nous ont permis de fixer les ordres de grandeur. Nous avons déterminé des taux de photoassociation pouvant atteindre une valeur de $\mathcal{R}_{PA}^{exp} \simeq 5 \text{ s}^{-1}/\text{atome}$. En considérant essentiellement la photoassociation des niveaux du potentiel $0_g^-P_{3/2}$, nous avons aussi mesuré par trois méthodes que le taux de formation de molécules froides est de l'ordre de $\mathcal{R}_{MF}^{th} \simeq 0,1 \text{ s}^{-1}/\text{atome}$. Typiquement, nous formons dans un piège magnéto-optique contenant environ 50 millions d'atomes de césium, 1 millions de molécules/seconde. Nous trouvons un bon accord entre ces mesures et les calculs théoriques.

Deux nouveaux mécanismes de formation de molécules froides par photoassociation d'atomes de césium ont été caractérisés expérimentalement. La photoassociation de l'état $0_g^-(6S + 6P_{1/2})$ conduit à la production de molécules froides en raison de la forme particulière du potentiel électronique, variant asymptotiquement en $-C_6/R^6$. Il y a simultanément, pour chaque niveau vibrationnel et à même distance internucléaire, une efficacité relativement importante pour que la réaction de photoassociation se produise et que l'émission spontanée vers le fondamental ne soit pas négligeable. Nous n'avons cependant pas détecté le nombre de molécules attendues bien que le taux de photoassociation mesuré par pertes d'atomes soit en accord avec les prédictions. Des expériences complémentaires sont en cours. Ce schéma est important car il est généralisable à des systèmes hétéronucléaires dont les premiers états excités ont également un comportement en $1/R^6$. Un autre schéma de formation de molécules froides a été observé par photoassociation de l'état

$0_u^+(6S + 6P_{1/2})$. L'interprétation repose sur l'existence de couplages radiaux de forte amplitude entre les états 0_u^+ corrélés sous les deux limites asymptotiques, $6S_{1/2} + 6P_{1/2}$ et $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$. L'excitation par photoassociation s'effectue à grande distance, au "point tournant classique externe" du niveau vibrationnel de l'état $0_u^+(6S + 6P_{1/2})$. Pour certains niveaux, l'existence de couplages radiaux conduit aussi à l'existence d'un point de Condon à distance intermédiaire. Ce schéma est intéressant car probablement généralisable à un grand nombre de systèmes.

Depuis 1998, le domaine des molécules froides s'est développé. Les premières expériences utilisant la photoassociation ont été réalisées au laboratoire Aimé Cotton. Des molécules froides de CaH ont aussi été obtenues par refroidissement sympathique avec un gaz tampon d'hélium dans un piège magnétique [194]. Les processus utilisant la photoassociation ouvrent des perspectives de production efficace de molécules à des températures de l'ordre du microKelvin. Différents schémas de formation de molécules par photoassociation d'atomes alcalins (potassium, rubidium et césium) ont été exposés dans ce manuscrit. On peut penser qu'ils s'appliquent à d'autres systèmes de molécules homonucléaires. Ils conviennent encore de caractériser les différentes configurations favorables. Nous avons aussi discuté dans ce manuscrit de la possibilité d'étendre la formation de molécules froides par photoassociation aux systèmes hétéronucléaires. Les expériences sont malgré tout plus complexes car les pièges mixtes sont assez difficile à réaliser. La détection est rendue plus compliquée car il faut être capable de différencier les signaux attribués aux molécules hétéronucléaires excitées. Une détection de photoionisation et de temps de vol semble être la plus indiquée. Ces molécules sont intéressantes en raison de leur moment dipolaire permanent. Il est relativement aisé de piéger ces molécules dans un piège électrostatique (quadrupolaire) et cela permettrait d'étudier des systèmes de dipôles froids sur lesquels des comportements très particuliers sont attendus : formation de chaînes, cristallisation... Ces systèmes ne sont pas sans lien avec les systèmes d'atomes de Rydberg froids qui ont aussi été étudiés au laboratoire.

Le succès des futures expériences dans le domaine émergent des molécules froides dépend des possibilités permettant de les piéger et aussi de les former dans un niveau de rotation vibration défini. Nous avons vu dans l'annexe A, consacrée à la faisabilité d'un piège dipolaire à la longueur $1,064 \mu\text{m}$ (laser YAG : Nd^{3+}) pour les molécules froides de césium, que les systèmes moléculaires apportaient de nouvelles contraintes par rapport aux systèmes atomiques. Cependant, comme nous l'avons mentionné, un piège dipolaire à $10,64 \mu\text{m}$ (laser à CO_2 continu) a été réalisé [169]. Le nombre de molécules piégées est assez restreint dans cette expérience, il ne reste qu'une quinzaine de molécules dans le piège après 500 ms. Cependant, dans cette expérience, les molécules piégées sont celles initialement contenues dans le piège magnéto-optique de césium. La photoassociation des atomes dans un piège dipolaire devrait permettre de former et de piéger un nombre de molécules plus important. Ce type de piégeage est applicable aussi bien aux molécules singulet que triplet, dès qu'elles sont polarisables.

Un piégeage magnétique est aussi envisageable. Dans un tel piège, on peut espérer accumuler quelques millions de molécules froides et disposer d'un échantillon ouvrant la voie à de nombreuses

expériences. L'effet Zeeman, à l'origine de la force de piégeage, limite cependant cette possibilité aux molécules de l'état triplet (paramagnétique).

Des efforts particuliers portent aussi sur la formation de molécules froides dans un seul état défini de rotation et de vibration, (v, J) , en peuplant éventuellement l'état $(v = 0, J = 0)$. Comme nous l'avons montré lors de l'analyse de nos données expérimentales, nous produisons actuellement des molécules froides dans un nombre très limité de niveaux rotationnels en raison du faible nombre d'ondes partielles présentes durant la collision. Cependant, la population des niveaux vibrationnels est mal contrôlée. Deux solutions assez rapides sont envisageables à court terme. Dans la référence [144], les auteurs proposent de peupler par photoassociation un état moléculaire excité tel que, en raison du facteur de Franck-Condon, l'émission spontanée conduise directement à peupler le niveau vibrationnel $v = 0$ du fondamental $X^1\Sigma_g^+$. On peut aussi penser à favoriser l'émission vers un des niveaux stables en utilisant un deuxième laser [23]. Récemment, la photoassociation Raman stimulée (2 couleurs) a été démontrée avec des atomes ultrafroids condensés de ^{87}Rb [199]. Cette technique est un nouveau moyen de production de molécules froides. L'état excité n'est pas peuplé et il y a un transfert de population entre les états du continuum vers un niveau de rotation-vibration défini d'énergie liée inférieure.

Un éventuel échantillon dense de molécules froides dans un état de rotation-vibration donné ouvre de nombreux champs d'investigation. Des processus collisionnels peuvent être étudiés comme les collisions atome-molécule et molécule-molécule. De nombreux processus peuvent être appréhendés comme la relaxation vibrationnelle, la thermalisation du nuage moléculaire par collision élastique, la production de trimères par collisions inélastiques ou par photoassociation. On peut aussi espérer étendre les techniques de refroidissement évaporatif à ces échantillons. Avec des nuages de molécules froides, on peut penser à des expériences similaires à celles d'atomes froids. Une question vient immédiatement à l'esprit. Est-il envisageable, à plus long terme, d'obtenir un condensat de Bose-Einstein de molécules ?

La réalisation d'un condensat moléculaire semble beaucoup plus difficile que celle des atomes. Plusieurs points doivent être discutés. Toutes les molécules doivent être dans un niveau de rotation-vibration défini de l'état électronique fondamental. L'état fondamental des molécules diatomiques homonucléaires est généralement un état singulet. Ainsi, le seul moment magnétique que possèdent ces molécules est très faible, engendré par le spin nucléaire. Il semble préférable d'utiliser un piège optique pour ces particules, piège qui à ce jour n'a pas permis la condensation d'atomes.

La réalisation du condensat moléculaire est aussi rendue difficile en raison du spin nucléaire et de sa dégénérescence. Considérons l'exemple du dimère de ^{133}Cs et l'état $v = 0, J = 0$ du fondamental. En raison des propriétés de symétrie de la molécule, le niveau $J = 0$ peut avoir des valeurs de spins nucléaires $I_T = 0, 2, 4$ et 6 [92], ce qui conduit à 28 états de nombres quantiques (I_T, m_{I_T}) . Si cette dégénérescence n'est pas levée, on obtient a priori simultanément 28 condensats dégénérés à une température donnée ce qui requiert d'atteindre 28 fois la densité requise pour atteindre la condensation. Enfin, les potentiels d'interaction entre molécules et les longueurs de diffusion étant mal connus, il est difficile de prévoir quel système serait favorable pour atteindre

la condensation.

L'autre voie consiste à partir d'un condensat d'atomes. Il est intéressant de considérer le processus de photoassociation à deux photons dans un condensat. Des propositions théoriques mettent en avant plusieurs possibilités pour former des molécules stables (photoassociation Raman stimulée [100], STIRAP [121]). La photoassociation Raman stimulée a été réalisée dans un condensat de ^{87}Rb [199] avec deux faisceaux lasers cohérents se propageant dans la même direction. La formation de molécules froides est démontrée indirectement en dénombrant le nombre d'atomes restant dans le condensat autour de la résonance Raman. Les molécules produites ainsi ne sont pas condensées. Elles sont dans le même état interne mais dans des niveaux du puits de potentiel externe (magnétique) différents. De plus, leur durée de vie est courte, de l'ordre de la ms.

Par analogie avec les atomes, on peut aussi envisager d'obtenir un "laser à molécules", c'est à dire un jet moléculaire cohérent. Cette fois, la transition Raman à deux photons s'effectue avec deux lasers se propageant en direction opposée. Cette source peut avoir des applications nombreuses notamment pour les expériences d'interférométrie moléculaire [33].

Le contrôle de la matière froide, particulièrement en ce qui concerne les molécules, connaîtra certainement des développements dans les années qui viennent.

Annexe A

Photoassociation d'atomes froids et formation de molécules froides dans un piège dipolaire. Expériences préliminaires en vue du piégeage de molécules

A.1 Introduction

Nous avons montré au chapitre 7, qu'il était possible par le processus de photoassociation, de produire des molécules froides. Dans nos conditions expérimentales, on obtient un nuage de molécules d'une température pouvant atteindre quelques dizaines de μK . Elles sont typiquement formées avec une efficacité de l'ordre d'une molécule par microseconde. Ces molécules, qui ne sont pas piégées, quittent la zone du piège magnéto-optique continuellement, ce qui limite leur nombre à une dizaine de milliers.

Pour obtenir un échantillon plus important de molécules froides, il faut les placer dans un piège conservatif. Deux techniques, couramment utilisées pour les atomes, peuvent être employées. Il s'agit des pièges magnétiques¹ ou dipolaires. En ce qui concerne notre montage expérimental, le piège magnétique demande d'importantes modifications à notre dispositif. Ce projet est en cours de réalisation mais nécessite encore quelques préparations.

Nous avons disposé temporairement d'un laser continu YAG : Nd^{3+} , de longueur d'onde égale à $1,064 \mu\text{m}$. Nous avons effectué avec celui-ci une série d'expériences pour tester la faisabilité d'un

¹Seules les molécules de l'état fondamental triplet peuvent être piégées dans un piège magnétique car l'effet Zeeman (en champ faible) est nul pour les molécules de l'état singulet.

piège dipolaire pour les molécules de césium. Le principe, comme pour les atomes, est de créer un puits de potentiel optique par l'intermédiaire de la force dipolaire.

Ce type de piège s'est avéré efficace pour les atomes neutres. La première réalisation expérimentale, sur des atomes alcalins, a été réalisée par l'équipe de Chu en 1986 [35]. Signalons aussi que la photoassociation du rubidium a été réalisée par l'équipe de Heinzen [133] à partir d'atomes piégés dans un piège dipolaire très désaccordé (FORT de l'anglais "Far-Off Resonance optical dipole force atom Trap").

Une étude approfondie du piégeage dipolaire d'atomes de césium réalisé avec un faisceau YAG : Nd^{3+} est présentée dans la thèse de Denis Boiron [25]. Nous allons décrire ici les résultats que nous avons obtenu en ce qui concerne la photoassociation d'atomes froids dans un tel piège et le piégeage des molécules froides.

Durant cette période, il convient de préciser qu'un piège dipolaire pour les molécules froides de césium a été réalisé par l'équipe de Knize [169], en utilisant un laser continu à CO_2 . Il est à noter que la photoassociation d'atomes froids n'a pas été réalisée dans ce piège. Les molécules piégées concernaient celles formées spontanément dans le piège magnéto-optique, constituant la source d'atomes froids (cf. section 7.9 page 305). Nous revenons brièvement sur cette expérience dans la section A.3.2.

Concernant les différentes réalisations de pièges à partir de la force dipolaire lumineuse et des multiples applications possibles, on peut se référer à l'article de revue de Grimm et col. [84].

On rappelle le principe du piégeage optique par force dipolaire, puis les caractéristiques de ce type de piège. Nous étudions le cas particulier du piégeage par un faisceau YAG : Nd^{3+} focalisé. Enfin nous décrivons nos expériences de photoassociation d'atomes de césium dans le piège dipolaire ainsi que les expériences préliminaires de piégeage de molécules froides de césium.

A.2 Le potentiel optique dipolaire

Nous présentons les concepts de base du piégeage d'atomes neutres dans un potentiel optique dipolaire. Celui-ci résulte de l'interaction des atomes avec une source lumineuse fortement hors résonance. Dans cette situation, l'excitation optique est très faible et la force de pression de radiation, due à l'absorption de photons, est négligeable comparée à la force dipolaire. Nous évoquons ensuite les pièges réalisés à partir d'un faisceau gaussien fortement décalé vers le rouge et nous étudions les conditions optimums permettant un piégeage efficace. La plupart des conclusions sont issues de la référence [25].

A.2.1 Modèle de l'oscillateur

La force dipolaire résulte de l'interaction dispersive du moment dipolaire induit avec le gradient d'intensité d'un champ lumineux. Cette force est conservative, elle dérive donc d'un potentiel. Les atomes peuvent être piégés dans une région où ce potentiel est minimum.

On considère l'atome comme un simple oscillateur soumis à une radiation lumineuse. Le champ électrique $\vec{E}$ induit un moment dipolaire atomique $\vec{p}$, qui oscille à la fréquence de la radiation ω . L'amplitude du moment dipolaire, p , est reliée simplement à celle du champ, notée E , par la polarisabilité complexe α :

$$p = \alpha E$$

Le potentiel d'interaction du moment dipolaire induit $\vec{p}$ dans le champ $\vec{E}$ est donné par :

$$U_{dip}(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \left\langle \vec{p} \cdot \vec{E} \right\rangle = -\frac{1}{2\varepsilon_0 c} \text{Re}(\alpha) I(\vec{r}) \quad (\text{A.1})$$

Le bracket représente ici la moyenne temporelle sur les oscillations rapides et l'intensité I est reliée au champ par $I = \frac{\varepsilon_0 c}{2} |E|^2$. Du gradient du potentiel, on déduit la force dipolaire :

$$\vec{F}_{dip}(\vec{r}) = -\vec{\text{grad}} U_{dip}(\vec{r}) = \frac{1}{2\varepsilon_0 c} \text{Re}(\alpha) \vec{\text{grad}} I(\vec{r})$$

La force est proportionnelle au gradient de l'intensité du champ lumineux.

Parallèlement, la puissance absorbée par l'oscillateur du champ électrique, et ré-émise radiativement, est donnée par :

$$P_{abs} = \left\langle \frac{d\vec{p}}{dt} \cdot \vec{E} \right\rangle = \frac{\omega}{\varepsilon_0 c} \text{Im}(\alpha) I(\vec{r})$$

Si l'on considère la lumière comme un jet de photons d'énergie $\hbar\omega$, l'absorption peut être interprétée en terme de cycles d'absorption-émission spontanée. Le taux de diffusion, Γ_{diff} est :

$$\Gamma_{diff} = \frac{P_{abs}}{\hbar\omega} = \frac{1}{\hbar\varepsilon_0 c} \text{Im}(\alpha) I(\vec{r}) \quad (\text{A.2})$$

Il faut maintenant évaluer la polarisabilité des particules neutres. On peut tout d'abord considérer un modèle classique. On décrit l'atome comme un oscillateur classique dans le modèle de Lorentz. L'électron de masse m_e et de charge e , est considéré comme élastiquement lié au noyau, avec une fréquence ω_0 qui correspond à la fréquence de la transition optique. On introduit un amortissement Γ_ω qui décrit la radiation dipolaire de l'électron oscillant. Il résulte de l'intégration de l'équation décrivant le mouvement de l'électron, que :

$$\alpha = \frac{e^2}{m_e} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_\omega}$$

où

$$\Gamma_\omega = \frac{e^2 \omega^2}{6\pi\varepsilon_0 m_e c^3}$$

En introduisant le coefficient d'amortissement à résonance, $\Gamma = \Gamma_{\omega_0} = (\omega/\omega_0) \Gamma_\omega$, l'expression de α devient :

$$\alpha = 6\pi\varepsilon_0 c^3 \frac{\Gamma/\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i(\omega^3/\omega_0^2) \Gamma} \quad (\text{A.3})$$

Pour améliorer ce calcul, on peut se placer dans une approche semi-classique en considérant un système à deux niveaux. Hors saturation, on retrouve l'expression classique de α . Cependant, on exprime le coefficient d'amortissement Γ par l'élément de matrice dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité (cf. équation 5.11 page 137) :

$$\Gamma = \frac{\omega_0^3}{3\pi\epsilon_0\hbar c^3} |\langle e|\mu|g\rangle|^2 \quad (\text{A.4})$$

Notons à nouveau que l'expression A.3 n'est pas valable à saturation, cependant, on peut se contenter d'une telle approche dans le cadre de notre théorie où le laser est très fortement hors résonance.

On peut maintenant réexprimer le potentiel dipolaire (équation A.1) et la diffusion par émission spontanée (équation A.2) avec les coefficients α et Γ précédemment calculés. On introduit l'écart à la résonance $\Delta = \omega - \omega_0$. Généralement, $|\Delta| \ll \omega_0$, on utilise alors l'approximation bien connue du champ tournant. Les expressions du potentiel dipolaire et du taux de diffusion deviennent :

$$U_{dip}(\vec{r}) = \frac{3\pi c^2}{2\omega_0^3} \frac{\Gamma}{\Delta} I(\vec{r}) \quad (\text{A.5})$$

$$\Gamma_{diff}(\vec{r}) = \frac{3\pi c^2}{2\hbar\omega_0^3} \left(\frac{\Gamma}{\Delta}\right)^2 I(\vec{r}) \quad (\text{A.6})$$

Ces deux équations fournissent les points essentiels de la réalisation du piégeage optique. Le signe du désaccord, Δ , indique si le potentiel est attractif ou répulsif. Vers le rouge de la transition, $\Delta < 0$, le potentiel dipolaire est négatif et les atomes sont attirés vers les fortes intensités lumineuses. Pour un décalage bleu, $\Delta > 0$, le potentiel est minimum pour un minimum d'intensité et les atomes sont expulsés de la zone de champ intense. Ces équations font aussi apparaître le rôle de l'intensité et de l'amplitude du décalage. La profondeur du potentiel varie en I/Δ et le taux de diffusion en I/Δ^2 . Ainsi, les pièges dipolaires sont généralement réalisés avec une forte intensité et un grand désaccord, afin d'avoir simultanément un faible taux de diffusion et un puits de potentiel relativement profond.

A.2.2 Atomes à plusieurs niveaux. Modèle de l'atome habillé

En général, les atomes ont une structure à plusieurs niveaux. Dans le cadre du formalisme présenté précédemment, on pourrait prendre en compte la nature de chaque transition en définissant plusieurs polarisabilités. On peut aussi, afin de traiter ce problème, considérer le modèle de l'atome habillé ([50] et Chapitre VI de [40]). Le hamiltonien non perturbé est la somme du hamiltonien atomique et de celui du champ quantifié. On considère le système "atome+champ". L'état initial a une énergie atomique nulle et une énergie du champ $N\hbar\omega$, où N est le nombre de photons. L'état excité a une énergie qui est la somme de l'énergie de la transition atomique, $\hbar\omega_0$ et celle du champ constitué de $(N - 1)$ photons. Pour un atome à deux niveaux, le couplage est de la forme $W = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}$. Hors résonance, ce couplage intervient au second ordre des perturbations.

La correction à l'énergie pour un système à deux niveaux, ΔE , est égale à :

$$\Delta E = \pm \frac{|\langle e | \mu | g \rangle|^2}{\Delta = E_i - E_f} |E|^2 = \pm \frac{3\pi c^2 \Gamma}{2\omega_0^3 \Delta} I$$

Le signe + correspond au déplacement lumineux du niveau atomique fondamental et le signe - à celui de l'excité. Le déplacement lumineux de l'état fondamental correspond au potentiel dipolaire (équation A.5). A faible intensité, l'atome est la plupart du temps dans l'état fondamental. Le déplacement lumineux de cet état correspond au potentiel dans lequel s'effectue son mouvement.

Pour un atome à plusieurs niveaux, on introduit les éléments de matrice de chaque transition, μ_{ij} . Le déplacement lumineux, ΔE_i , d'un des états du fondamental $|g_i\rangle$ devient :

$$\Delta E_i = \frac{3\pi c^2}{2\omega_0^3} \Gamma I \times \sum \frac{\mu_{ij}}{||\mu||} \frac{1}{\Delta_{ij}} \quad (\text{A.7})$$

où $||\mu||$ est l'élément de matrice réduit.

A.2.3 Utilisation d'un faisceau Gaussien

Nous avons utilisé, dans nos expériences, un piège dipolaire avec un seul faisceau focalisé se propageant suivant l'horizontal (plus précisément, suivant l'axe x sur notre montage, cf. FIG. 4.1 page 93).

Le champ électrique, dans l'hypothèse d'un faisceau gaussien, s'écrit en notant z l'axe vertical :

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

La dépendance de la taille transverse w du faisceau et du rayon de courbure R , en fonction de x est :

$$w^2(x) = w_0^2 \left[1 + \left(\frac{x}{z_R} \right)^2 \right] \quad \text{et} \quad R(x) = x \left[1 + \left(\frac{x}{z_R} \right)^2 \right]$$

où $z_R = kw_0^2/2$ est la longueur de Rayleigh et w_0 est le waist du faisceau.

On déduit la dépendance du potentiel lumineux vis-à-vis l'intensité du laser par l'équation A.5. Soit P la puissance du laser et Δ le désaccord à la résonance (on considère pour le moment un système à deux niveaux) :

$$U(x, y, z) = \frac{\hbar \Gamma}{2} \frac{2}{\pi} \frac{P}{w^2(x)} \frac{1}{I_s} \frac{\Gamma}{4\Delta} \exp \left[1 - \frac{2(y^2 + z^2)}{w^2(x)} \right] \quad (\text{A.8})$$

$$= U_0 \frac{w_0^2}{w^2(x)} \exp \left[1 - \frac{2(y^2 + z^2)}{w^2(x)} \right] \quad (\text{A.9})$$

Ce potentiel est très anisotrope. Le comportement transverse du piège est caractérisé par le waist w_0 du faisceau et son comportement longitudinal, suivant l'axe de propagation, par la longueur de Rayleigh z_R . Ainsi, la raideur du piège est beaucoup plus importante suivant l'axe transverse.

A.2.4 Conditions d'obtention d'un piège dipolaire

Pour que le piégeage d'un échantillon d'atomes préalablement refroidis soit possible, trois conditions doivent être remplies. La force de piégeage doit compenser la gravité. L'absorption résiduelle de photons doit être faible et le piège doit être plus profond que la température initiale de l'échantillon d'atomes. Nous analysons succinctement ces trois conditions.

a. Gravité

Le potentiel lumineux peut être fortement modifié en raison de la gravité. Cet effet est d'autant plus fort que le potentiel est peu profond. Ainsi, la direction du faisceau laser est choisie horizontale, car la force dipolaire est plus forte suivant l'axe transverse. Pour évaluer l'influence de la gravité, on compare l'intensité des deux potentiels sur la distance caractéristique (la taille du puits), ici w_0 . La gravité est compensée si :

$$\eta = \frac{mgw_0}{U_0} \ll 1$$

On peut aussi évaluer la nouvelle forme du potentiel ressentie par les atomes. On introduit le facteur d'échelle $Z = z/w_0$. D'après l'équation A.9, en $x = y = 0$, le potentiel est maintenant de la forme :

$$E_p(Z) = -\eta Z - \exp[-2Z^2]$$

La profondeur du piège est diminuée et son minimum est faiblement décalé vers les valeurs de Z positives.

b. Dissipation lumineuse

Si l'on augmente trop la puissance du faisceau P ou si l'on diminue exagérément le waist du faisceau, w_0 , la probabilité que l'atome absorbe un photon va augmenter. Ce processus engendre un chauffage qui entraîne la perte des atomes du piège. Afin de fixer convenablement les valeurs de P et de w_0 , on détermine la probabilité d'absorber un photon par seconde que l'on tolère. Le chauffage, par photon, est de l'ordre de grandeur de l'énergie de recul. Par exemple, si l'on tolère l'absorption de 5 photons par seconde, soit un photon toutes les 200 ms, les équations A.5 et A.6 permettent d'établir comme condition (en $\vec{r} = 0$ où le chauffage est maximum) :

$$\Gamma_{diff}(\vec{r}) = \frac{3\pi c^2}{2\hbar\omega_0^3} \left(\frac{\Gamma}{\Delta}\right)^2 I(\vec{r}) < 5 \text{ s}^{-1}$$

soit

$$\frac{U_0}{\hbar|\Delta|} \Gamma < 5 \text{ s}^{-1} \quad (\text{A.10})$$

c. Profondeur du puits

Enfin, durant le transfert d'un échantillon d'atomes dans le piège dipolaire, celui-ci doit avoir une profondeur supérieure à l'énergie de translation des atomes libres. A la température T_{at} de l'échantillon, cette condition est simplement :

$$U_0 > k_B T_{at}$$

A.2.5 Condition d'obtention d'un piège dipolaire avec un laser YAG : Nd^{3+} (1,064 μm)

Le laser YAG : Nd^{3+} , qui émet à une longueur d'onde de 1,064 μm , est fortement décalé des transitions D1 et D2. Le décalage par rapport à la raie D1 est de 1744 cm^{-1} , et par rapport à la D2, de 2298 cm^{-1} (dans l'hypothèse où l'on assimile l'indice de l'air à celui du vide). D'après la relation A.7 et avec une polarisation linéaire du laser, le décalage effectif est de 2078 cm^{-1} . Nous pouvons négliger l'influence de la structure Zeeman des niveaux du césium car le décalage de la fréquence du laser est beaucoup plus important que les écarts énergétiques des niveaux.

On définit la température du piège dipolaire T_{pd} par $U_0 = k_B T_{pd}$. Les grandeurs caractéristiques du piège sont sa profondeur T_{pd} , sa fréquence d'oscillation $\Omega_{oscill.}$ et le facteur η définis précédemment, s'écrivent :

$$\begin{aligned} T_{pd} [\mu\text{K}] &= \frac{1.5 \times 10^5 P [\text{W}]}{(w_0 [\mu\text{m}])^2} \\ \Omega_{oscill.}/(2\pi) [\text{Hz}] &= \frac{1.0 \times 10^6 \sqrt{P [\text{W}]}}{(w_0 [\mu\text{m}])^2} \\ \eta &= \frac{1.0 \times 10^{-6} (w_0 [\mu\text{m}])^3}{P [\text{W}]} \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Afin de choisir les paramètres de notre piège, nous avons consulté les graphes de la référence [25]. Le choix porte sur la taille du waist et la puissance du laser. En réalité, il existe un vaste domaine, pour ces valeurs, qui permet de respecter les conditions sur la compensation de la gravité, la faible dissipation et la profondeur. Nous avons utilisé, dans nos expériences, plusieurs configurations (cf. section A.3.1). Cependant, les conclusions issues de nos résultats expérimentaux étant toujours les mêmes, nous n'allons décrire par la suite qu'une seule configuration. Nous décrivons un piège linéaire, obtenu avec un seul faisceau suivant la direction x . Le waist est d'environ $70 \mu\text{m}$ et la puissance est de l'ordre de 10 W . Les caractéristiques du piège, dans ces conditions, sont, d'après les équations A.10 et A.11 :

$$T_{pd} \simeq 300 \mu\text{K} \quad \eta \simeq 3,6 \times 10^{-2} \quad \Gamma_{diff}(\vec{r} = 0) \simeq 5 \text{ s}^{-1}$$

Nous avons vu que le piège était très anisotrope. Le confinement transverse des atomes est de l'ordre du waist du faisceau, soit $70 \mu\text{m}$. Par contre, le mouvement suivant l'axe longitudinal est

beaucoup moins confiné. On évalue l'anisotropie en calculant le rapport des fréquences d'oscillations, qui sont proportionnelles à la raideur du potentiel. On trouve que :

$$\frac{\Omega_x}{\Omega_z} \simeq \frac{\Omega_x}{\Omega_y} = \frac{w_0}{\sqrt{2}z_R} = \frac{\lambda}{w_0} \frac{1}{\sqrt{2}\pi} \simeq 3,4 \times 10^{-3}$$

Suivant l'axe longitudinal, si le nuage d'atomes est initialement à une température de $30 \mu\text{K}$, il s'étend dans le piège sur environ $4,5 \text{ mm}$.

A.2.6 Remplissage du piège dipolaire

Nous disposons d'un échantillon d'atomes froids à la température T_{at} et piégés, dans un piège magnéto-optique. Lorsque l'on éteint ce piège et que l'on allume le faisceau laser focalisé YAG : Nd^{3+} , il faut évaluer la proportion d'atomes qui vont être confinés dans le piège dipolaire. Cette étude a été réalisée en détail dans la référence [25]. Nous effectuons ici un calcul d'ordre de grandeur.

L'efficacité de remplissage du piège est régie par le recouvrement, dans l'espace des phases, de l'échantillon d'atomes froids et du piège. On considère un nombre initial d'atomes N_0 à la température T_{at} . La distribution spatiale des atomes est supposée gaussienne, de largeur σ_{at} . La distribution en impulsion est elle aussi supposée gaussienne, de largeur σ_v telle que : $\sigma_v = \sqrt{k_B T_{at} / m_{Cs}}$.

Pour notre évaluation, nous réduisons le problème à une dimension. Nous justifierons cette hypothèse par la suite. Nous considérons tout d'abord l'axe transverse y . La densité dans l'espace des phases de l'échantillon atomique, $P(y, p_y)$ est :

$$P(y, p_y) = \frac{N_0}{2\pi (m_{Cs} k_B T_{at})^{1/2}} \exp \left[-\frac{p_y^2}{m_{Cs} k_B T_{at}} \right] \frac{1}{2\pi \sigma_{at}} \exp \left[-\frac{y^2}{2\sigma_{at}^2} \right]$$

Lorsque le piège dipolaire est aligné sur le piège magnéto-optique, l'atome situé au point y sera piégé si son énergie cinétique $p_y^2 / 2m_{Cs}$, est inférieure à $U_0 - U(x=0, y, z=0)$. Ainsi, le nombre d'atomes piégés, N_{dip} , est égal à :

$$N_{dip} = \int_0^{+\infty} dy \int_0^{p_{Max}(y)} dp_y P(y, p_y)$$

avec $p_{Max}(y) = \sqrt{2m_{Cs}U_0 - U(y)}$. Dans ces conditions, avec le puits gaussien, la proportion d'atomes piégés vaut :

$$\frac{N_{dip}}{N_0} = \int_0^{+\infty} \frac{1}{2\pi \sigma_{at}} \exp \left[-\frac{y^2}{2\sigma_{at}^2} \right] \left\{ 1 - \exp \left[-a_0 \exp \left(-\frac{2y^2}{w_0^2} \right) \right] \right\} dy \quad (\text{A.12})$$

où l'on a posé $a_0 = U_0 / k_B T_{at}$.

Expérimentalement, nous chargeons le nuage d'atomes, après avoir réduit la température de l'échantillon à environ $30 \mu\text{K}$. On rappelle que nous avons déterminé dans notre expérience une

valeur de l'ordre de $300 \mu\text{m}$ pour σ_{at} . Un traitement numérique de l'équation A.12, avec les paramètres P et w_0 choisis, indique que l'on peut charger le piège dipolaire avec 20% des atomes.

Suivant l'axe vertical z , le traitement est identique, car on peut négliger l'effet de la gravité. Cette hypothèse est justifiée car le paramètre η , avec les valeurs que nous avons choisies pour la puissance et la waist du faisceau, est très faible.

Pour finir, suivant l'axe de propagation du faisceau, tous les atomes subissent l'effet de piégeage car la distance caractéristique, la longueur de Rayleigh, est très grande.

Nous avons évalué à 20% une proportion maximale d'atomes que l'on peut piéger. Différents éléments, que nous avons négligé, peuvent conduire à une fraction beaucoup plus faible :

- nous avons négligé les processus collisionnels. Ceux-ci limitent aussi bien la fraction d'atomes que l'on peut charger que la durée de vie du piège ;
- nous avons considéré un temps de chargement instantané.

A.2.7 Application aux molécules

Il existe peu de données, dans la littérature, sur la polarisabilité des molécules. Malgré tout, en tant que particules neutres, il est évident qu'elles sont polarisables. Deux éléments nous permettent d'avoir des renseignements partiels sur cette quantité physique :

- dans la référence [171], les auteurs ont mesuré la polarisabilité statique du dimère de césium, c'est-à-dire en appliquant un champ constant. On rappelle aussi, par comparaison avec l'atome, la polarisabilité statique du césium :

$$\alpha^{stat}(\text{Cs}) = 59,6 \times 10^{-24} \text{cm}^3 \qquad \alpha^{stat}(\text{Cs}_2) = 104 \times 10^{-24} \text{cm}^3$$

- on peut aussi approximer, dans notre cas, la valeur de la polarisabilité moléculaire. En effet, nous produisons, comme il a été mis en évidence dans le chapitre 7, essentiellement des molécules de grande elongation dans les états stables. Comme les deux noyaux se situent, en moyenne, à grande distance l'un de l'autre, on peut considérer la polarisabilité du dimère comme étant approximativement le double de celle d'un atome. Bien sûr, l'interaction dipolaire de Van der Waals peut modifier cette valeur.

Afin de mettre en évidence un effet de piégeage dipolaire des molécules froides, nous avons donc considéré que la polarisabilité de la molécules de césium était le double de celle de l'atome. Ainsi, les paramètres que nous avons choisis ci-dessus, afin de créer un potentiel lumineux à partir du laser YAG : Nd^{3+} pour piéger les atomes, sont les mêmes pour les molécules.

A.3 Réalisation du piège dipolaire atomique et résultats concernant les molécules

A.3.1 Piège dipolaire atomique

Nous avons testé plusieurs configurations de piège dipolaire. Nous avons tout d'abord effectué un piège linéaire avec un waist de l'ordre de $35\ \mu\text{m}$ puis un autre avec un waist de $70\ \mu\text{m}$. Nous avons aussi réalisé un piège avec deux faisceaux orthogonaux dans le plan horizontal, focalisés tous les deux sur environ $50\ \mu\text{m}$. Comme les conclusions que nous avons obtenues pour les différentes configurations sont identiques, nous ne décrivons que le piège linéaire constitué du faisceau focalisé sur $70\ \mu\text{m}$.

Afin de réaliser le piège, le faisceau YAG : Nd^{3+} est appliqué suivant la direction x définie par la figure 4.1 page 93. Cette direction est la même que celle du laser de photoassociation. Nous avons employé un miroir très sélectif afin qu'il laisse se propager, par transmission, le laser de photoassociation et que le faisceau YAG : Nd^{3+} soit réfléchi.

La mesure du waist du laser YAG : Nd^{3+} a été effectuée en analysant le profil spatial du faisceau. Pour cela, on utilise une lame de rasoir montée sur une vis micrométrique. On mesure l'intensité du faisceau en fonction de la position de la lame qui l'obstrue partiellement, suivant la direction verticale ou horizontale.

Afin d'aligner le laser YAG : Nd^{3+} , non résonnant avec les atomes de césium, sur le piège magnéto-optique, nous l'avons tout d'abord superposé au faisceau ionisant suivant la direction x . Ainsi, même si les atomes sont peu confinés suivant l'axe longitudinal du laser YAG : Nd^{3+} , le laser d'ionisation ainsi que le laser de photoassociation les couvrent tous. Après le chargement du piège magnéto-optique, les lasers et le gradient du champ magnétique sont éteints alors que le faisceau YAG : Nd^{3+} est allumé en permanence. Après un délai d'environ 40 ms, où nous sommes certains que les atomes non piégés ont quitté la zone du piège sous l'effet de la gravité, nous appliquons un pulse du laser à colorant. Nous avons utilisé en général l'ionisation résonnante à deux photons, via l'état 8D (cf. Fig. 7.6 page 253), afin de détecter les atomes présents dans le piège dipolaire. De plus, nous appliquons une phase de refroidissement d'environ 7 ms avant la coupure du PMO, en décalant la fréquence des lasers de refroidissement d'environ $-9 \times \Gamma/2\pi$ et en réduisant leur intensité d'un facteur deux, afin d'optimiser le chargement du piège. En effet, dans ces conditions, les atomes ont une température approximative de $30\ \mu\text{K}$.

Nous reviendrons dans la section suivante sur l'évolution du nombre d'atomes dans le piège dipolaire en fonction du temps. Cependant, nous estimons d'après le signal d'ions atomiques qu'il reste encore environ 1% des atomes présents dans le piège dipolaire après 100 ms de coupure du PMO, soit environ 5×10^5 atomes.

A.3.2 Application aux molécules froides

Durant cette campagne d'expériences, nous n'avons disposé, pour produire les molécules froides, que d'une diode D.B.R.. Avec une telle source laser, les expériences décrites ci-dessous ne concernent que les molécules produites par photoassociation d'états corrélés sous la limite D2, et ceci sur une plage de décalage en fréquence limitée à environ 7 cm^{-1} .

a. Production de molécules froides à partir d'atomes du piège dipolaire

Une première expérience consiste à former des molécules froides à partir des atomes du piège dipolaire. Pour ce faire, on charge de la manière décrite précédemment les atomes dans le piège, qui peut être chargé d'atomes peuplant les deux niveaux hyperfins du fondamental ($f = 4$ ou $f = 3$). Afin de piéger des atomes dans le niveau interne de plus basse énergie, il suffit de couper le laser repompeur, 2 à 3 ms avant le chargement. Après 20 ms de coupure du piège magnéto-optique où nous sommes certains que les atomes non piégés dans le piège dipolaire ont quitté la zone de détection, le laser de photoassociation est mis en route pendant 20 ms. Puis, le pulse du laser à colorant est appliqué afin de détecter les molécules froides. Sur la figure A.1, nous présentons des spectres enregistrés dans ces conditions. Il ne sont pas étalonnés en fréquence, nous indiquons simplement pour chaque raie, l'état qui est photoassocié. Il s'agit, plus précisément, de deux domaines de fréquences, repérables d'après le spectre 5.1 de la page 131. L'état interne des atomes, ici, est le niveau $f = 3$.

Ainsi, il est possible de produire des molécules froides à partir d'atomes confinés dans un piège dipolaire.

b. Piégeons-nous les molécules froides ?

Nous nous sommes intéressés ensuite au piégeage des molécules froides. L'expérience consiste, cette fois, à appliquer le laser de photoassociation pendant 10 ms avant la coupure du piège magnéto-optique, qui n'est rallumé qu'après 100 ms. Le laser YAG : Nd^{3+} est allumé de manière continue. Durant la coupure du PMO, on sonde le nombre d'atomes et de molécules en appliquant le laser de photoionisation, décalé en temps. Nous indiquons le résultat d'une telle expérience sur la figure A.2. Les atomes sont dans l'état interne $f = 4$ et la raie photoassociée est la première raie dite "géante", notée G1 sur le spectre 5.1 de la page 131. Le laser YAG est coupé après un délai de 27 ms. Ces expériences ont été réalisées sur tous les états, conduisant à la production de molécules froides, que l'on peut exciter dans l'intervalle de décalage en fréquence sous la limite D2 allant jusque -7 cm^{-1} . Les conclusions sont identiques.

Manifestement, nous ne piégeons pas les molécules froides produites par photoassociation, dans le piège dipolaire YAG. Comme nous allons le mettre en évidence ci-dessous, la longueur d'onde de $1,064 \mu\text{m}$ est probablement mal adaptée pour le piégeage des molécules froides que nous formons dans des états vibrationnels proches de la limite de dissociation $6S_{1/2} + 6S_{1/2}$.

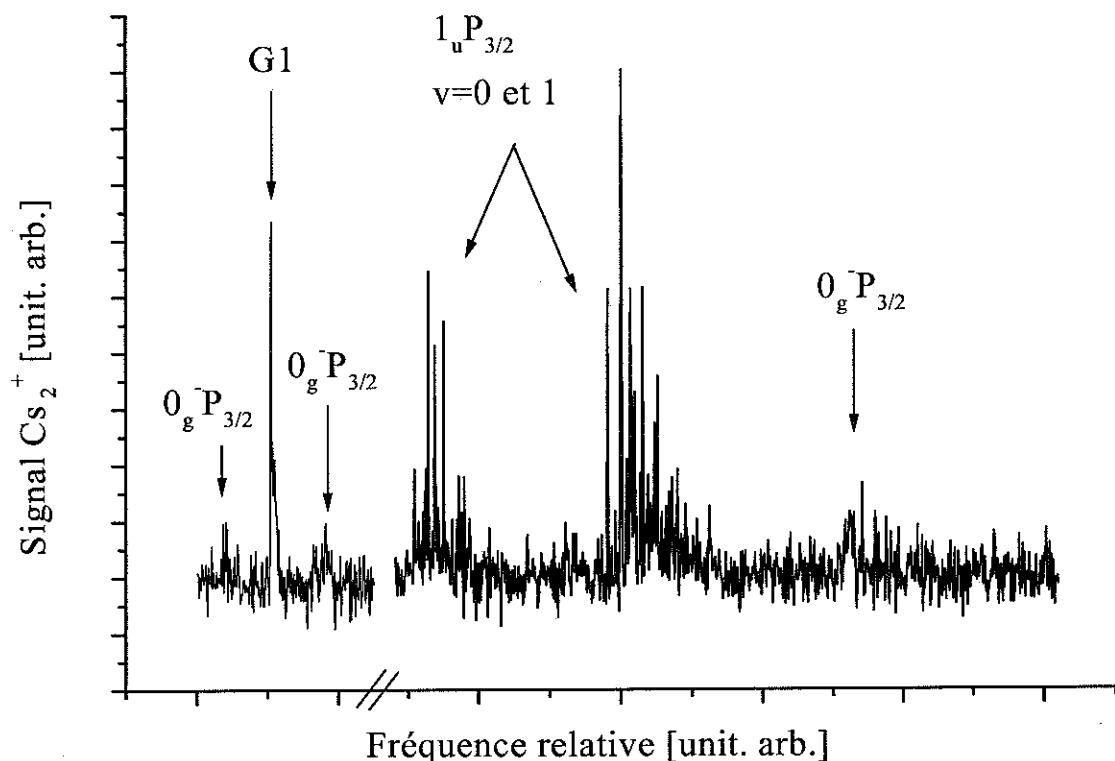


FIG. A.1: *Formation de molécules froides dans un piège dipolaire. Après 20 ms de piégeage, le laser de photoassociation est appliqué durant 20 ms. Ensuite, le pulse d'ionisation est appliqué afin de détecter les molécules dans l'état fondamental. Ce spectre n'est pas calibré en fréquence, on se contente d'indiquer le nom des états qui conduisent à la production de molécules froides.*

S'agissant de la décroissance du signal atomique, nous pouvons effectuer quelques commentaires. Lorsque nous mesurons la durée de vie des atomes dans le piège dipolaire avec l'ionisation atomique, le signal est très bruyant. Ces fluctuations sont causées par la variation de la puissance délivrée par chaque pulse du laser à colorant. Il est alors difficile d'interpoler la durée de vie. Cependant, nous avons préféré mesurer la décroissance de cette manière car c'est le seul outil dont nous disposons pour détecter les molécules stable du $a^3\Sigma_u^+$. En revanche, nous avons parfois sondé les atomes en appliquant un pulse résonnant. Ceci nous a permis d'observer environ 5×10^5 atomes après un délai de 100 ms. Il faut aussi préciser que nous avons constaté, dans le cas du césium, une variation de durée significative du piège suivant l'état interne atomique. Nous n'avons pas particulièrement étudié ce phénomène, mais il a été clairement mis en évidence par l'équipe de Christophe Salomon au LKB. On peut consulter la figure 4 de la référence [84] où leurs données sont publiées. Au vu de leurs résultats, on constate que la durée de vie du piège dipolaire, avec des atomes dans l'état interne $f = 4$, est considérablement réduite en raison, notamment, des collisions par changement de structure hyperfine qui "chauffent" considérablement les atomes (cf. section 4.2.2 page 98).

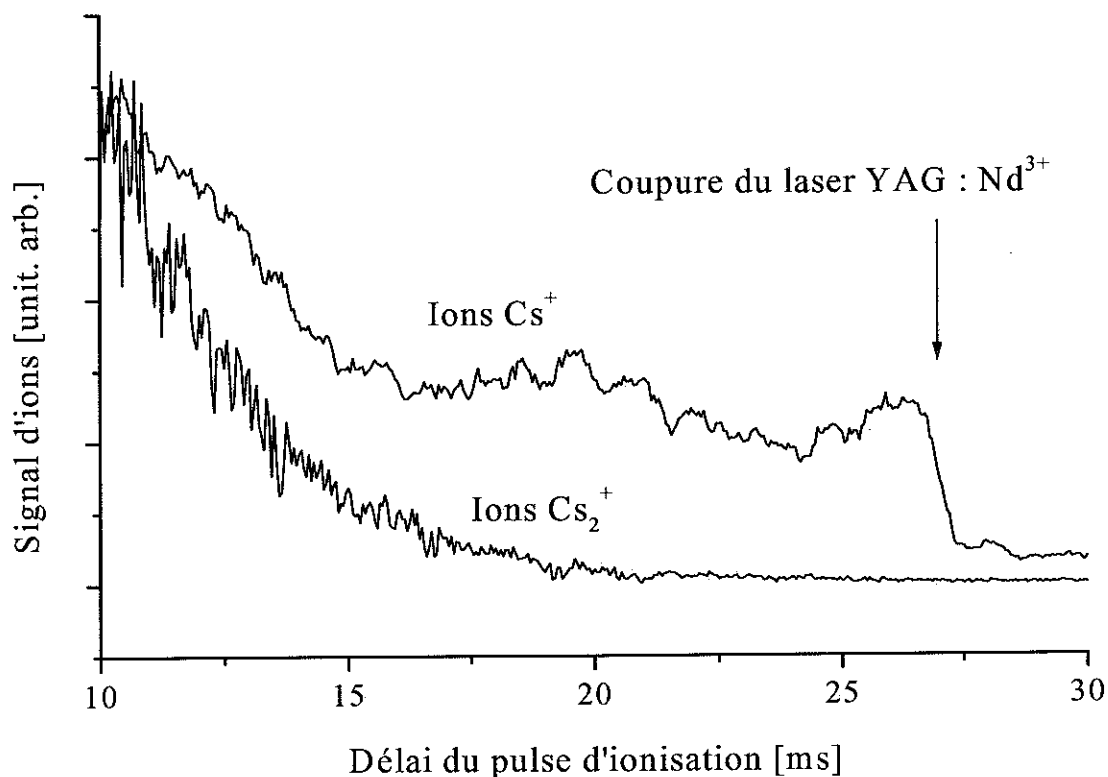


FIG. A.2: *Durée de vie des atomes et des molécules dans le piège dipolaire. L'état photoassocié est ici la raie G1, d'après les notations du spectre de la figure 5.1 de la page 131.*

c. Excitation des molécules stables par le laser YAG : Nd^{3+}

Afin d'expliquer l'échec de nos tentatives de piégeage des molécules de césium par le laser YAG : Nd^{3+} , nous avons effectué quelques expériences complémentaires. Tout d'abord, nous présentons deux spectres très simples sur la figure A.3. Ces spectres sont réalisés dans le piège magnéto-optique, allumé en permanence, en balayant la longueur d'onde du laser de photoassociation. Le premier spectre est réalisé sans la présence du laser YAG : Nd^{3+} . Celui-ci est allumé en permanence sur le deuxième enregistrement. On constate que le signal de molécules froides est très perturbé en présence du laser YAG : Nd^{3+} . Il est réduit, en moyenne, d'un facteur 4.

De manière évidente, les molécules sont réexcitées en absorbant un (ou plusieurs photons) à $1,064 \mu\text{m}$. Si l'on considère que l'on peuple des molécules dans le potentiel $a^3\Sigma_u^+$, la réexcitation s'effectue vers des états de symétrie g provenant des potentiels corrélés à la limite $6S + 6P$ qui peuvent être très profonds (cf. FIG. 2.6 page 40 et FIG. A.5). Comme dans la situation où la réexcitation s'effectue par le laser de photoassociation lui-même, ce phénomène peut redistribuer les molécules dans d'autres niveaux ro-vibrationnels du fondamental. Ces nouvelles molécules peuvent être moins bien en résonance avec le laser d'ionisation, dont la longueur d'onde est fixée. De plus, ces molécules peuvent éventuellement être soumises à une force dipolaire répulsive qui les chasse de la zone de piégeage, en raison d'un désaccord vers le bleu du laser par rapport à

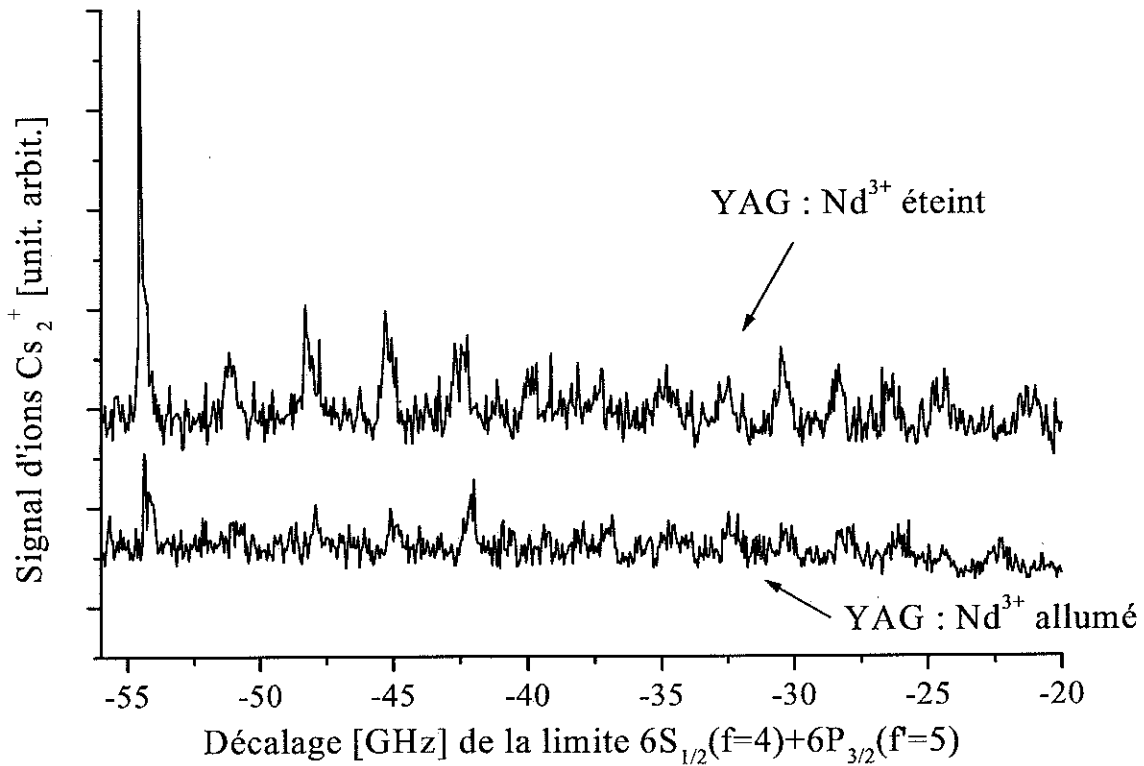


FIG. A.3: Spectre de photoassociation dans le piège magnéto-optique (détection d'ions moléculaires). L'enregistrement est réalisé en présence du laser YAG : Nd^{3+} (spectre du bas) ou non (spectre du haut).

certaines transitions. Enfin, elles peuvent aussi se désexciter en deux atomes chauds.

Cette diminution de signal de photoionisation moléculaire, engendrée par la réexcitation par le laser YAG : Nd^{3+} , a été observée pour les molécules froides produites par photoassociation sous les 7 premiers cm^{-1} de la limite D2.

Par la suite, nous avons effectué quelques spectres en changeant la longueur d'onde du laser à colorant, tout en photoassociant un des états conduisant à la production de molécules froides et ceci en présence du laser YAG : Nd^{3+} . Le but était initialement de détecter d'éventuelles molécules non réexcitées par le laser YAG : Nd^{3+} . En réalité, nous avons ainsi mis en évidence un autre schéma d'ionisation. Les tests ont été à nouveau réalisés en excitant différents états par photoassociation. Sur la figure A.4.a est représenté le spectre en fonction de la longueur d'onde du laser d'ionisation lorsque l'état $1_uP_{3/2}$, $v = 1$ est photoassocié. Ce spectre n'est pas calibré mais s'étend sur une centaine de cm^{-1} , centré sur une valeur proche de 14000 cm^{-1} . Nous avons enregistré simultanément le signal d'ions atomiques et moléculaires. On s'aperçoit que pour une longueur d'onde du laser à colorant voisine de 14000 cm^{-1} et lorsque le laser YAG : Nd^{3+} est allumé, on détecte la présence de molécules froides par le signal d'ions atomiques. Sur la figure A.4.b, la longueur d'onde du laser à colorant est maintenant fixée, à environ 14000 cm^{-1} . Le laser de photoassociation est balayé en fréquence et chacune des résonances de photoassociation,

qui conduisent à la formation de molécules froides, est détectée à la fois par un signal d'ions moléculaires et atomiques. Bien sûr, la création d'ions Cs^+ n'apparaît que lorsque le laser YAG : Nd^{3+} est allumé.

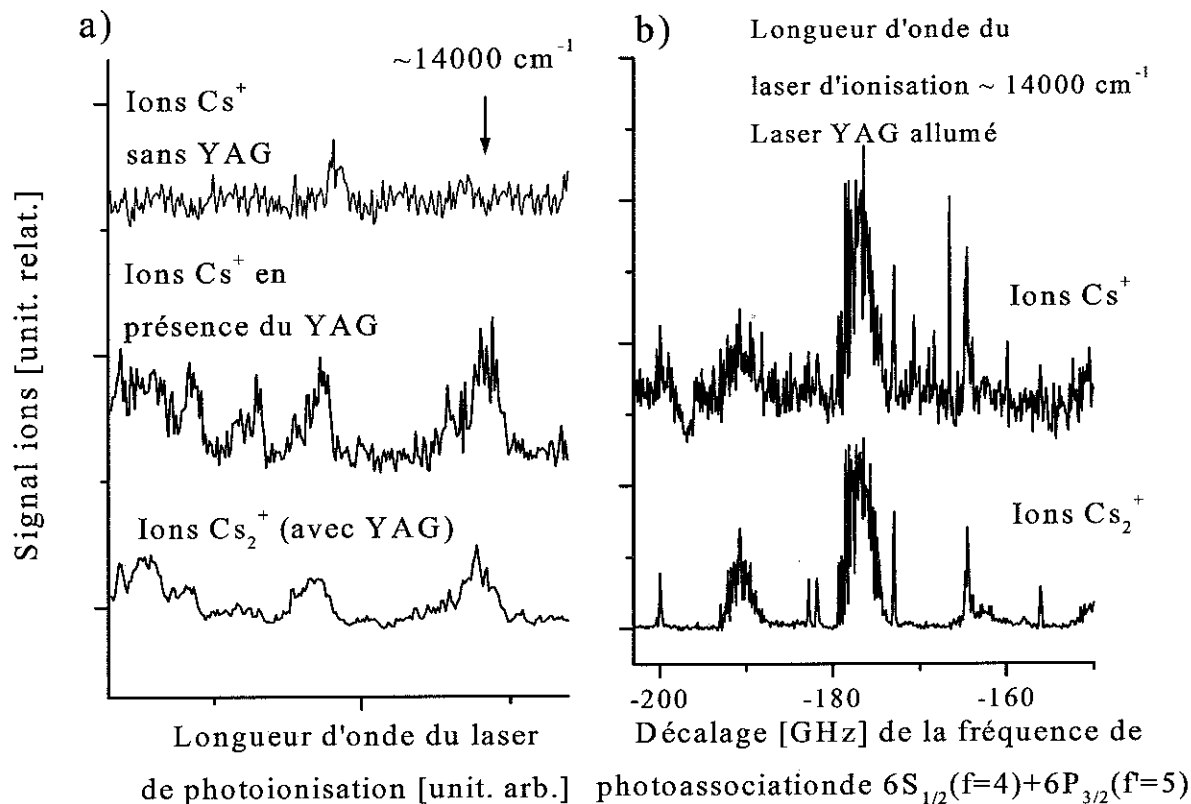
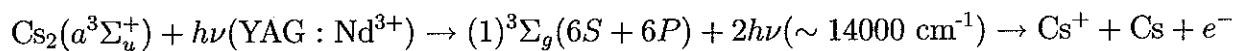


FIG. A.4: a) Spectre d'ionisation dans le cas où les molécules froides sont produites par l'excitation de l'état $1_uP_{3/2}$, $v = 1$. On détecte simultanément les ions atomiques ou moléculaires, avec ou sans laser YAG : Nd^{3+} . b) La longueur d'onde du laser d'ionisation est fixée à environ 14000 cm^{-1} et le laser YAG : Nd^{3+} est appliqué de manière continue. Les résonances de photoassociation qui conduisent à la production de molécules froides sont mises en évidence par la détection d'ions moléculaires et atomiques.

Cette expérience, une fois de plus, confirme la réexcitation des molécules du $a^3\Sigma_u^+$ par le laser YAG : Nd^{3+} . Lorsque nous détectons les molécules froides par la production d'ions Cs^+ , le schéma de détection le plus probable est le suivant (cf. FIG. A.5) :



En effet, d'après le principe de Franck-Condon, l'excitation à $1,064 \mu\text{m}$ d'un des états ro-vibrationnels du potentiel du potentiel $a^3\Sigma_u^+$ s'effectue très probablement vers un des états du $^3\Sigma_g(6S + 6P)$. Ensuite, le laser pulsé excite un état de Rydberg moléculaire. Puis par absorption d'un deuxième photon, le laser pulsé porte le système dans le continuum de dissociation ionique, situé au dessus de 31407 cm^{-1} .

A.4 Conclusion

Nous avons réalisé un piège dipolaire atomique avec un laser YAG : Nd^{3+} et nous avons montré la possibilité à la fois d'effectuer la réaction de photoassociation et de produire des molécules froides dans un tel piège.

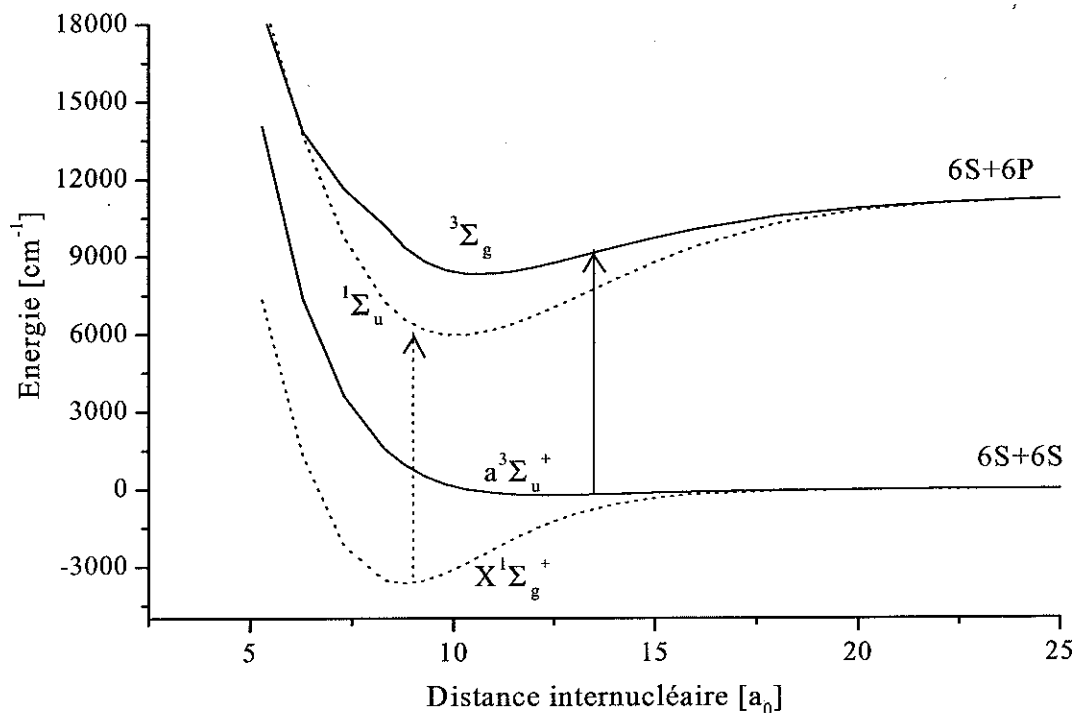


FIG. A.5: Schéma de réexcitation des molécules des états du fondamental par le laser YAG : Nd^{3+} .

Cependant, nous avons montré, lors de nos expériences avec le piège dipolaire à $1,064 \mu\text{m}$, que cette longueur d'onde était inadaptée au piégeage des molécules froides que nous formons par photoassociation. Les molécules sont réexcitées, éventuellement plusieurs fois, dans l'état électronique $^3\Sigma_g(6S+6P)$ (cf. FIG. A.5). Nous avons essayé aussi de réduire l'intensité du faisceau YAG : Nd^{3+} pour observer éventuellement un effet du potentiel dipolaire sur les molécules, mais toujours sans succès, en raison des réexcitations. Ajoutons que même si ces molécules peuplaient les premiers niveaux ro-vibrationnels du potentiel fondamental $X^1\Sigma_g^+$, il se produirait très certainement aussi des phénomènes de réexcitations, avec une telle longueur d'onde (cf. FIG. A.5). L'excitation la plus probable s'effectuerait cette fois-ci par le potentiel $^1\Sigma_u(6S+6P)$.

Le piégeage de molécules froides est la prochaine étape importante de ce domaine de recherche. Elle est nécessaire si l'on veut disposer d'échantillons avec un nombre de molécules importants et dense. Des expériences, orientées vers le piégeage magnétique, sont en cours.

Nous avons mentionné la possibilité de piégeage dans un piège dipolaire de molécules froides de césium avec un laser à CO_2 continu [169]. La longueur d'onde de ce laser est dix fois plus

grande² que celle d'un YAG : Nd³⁺, ce qui permet d'éviter les phénomènes de réexcitations. Les auteurs ont démontré le piégeage des molécules présentes dans le piège magnéto-optique, mais n'ont jusque là pas réalisé la photoassociation dans un tel piège.

²Pour ce type de piège dipolaire très hors résonance, on parle de piège quasi-statique.

Bibliographie

- [1] E.R.I. Abraham, N.W.M. Ritchie, W.I. McAlexander et R.G. Hulet, "Photoassociative spectroscopy of long-range states of ultracold $^6\text{Li}_2$ and $^7\text{Li}_2$ ", *J. Chem. Phys.* **103**, 18 (1995)
- [2] E.R.I. Abraham, W.I. McAlexander, C.A. Sackett et R.G. Hulet, "Spectroscopic Determination of the s-Wave Scattering Length of Lithium", *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1315 (1995)
- [3] E.R.I. Abraham, W.I. McAlexander, J.M. Gerton, R.G. Hulet, R. Côté et A. Dalgarno, "Triplet s-wave resonance in ^6Li collisions and scattering lengths of ^6Li and ^7Li ", *Phys. Rev. A* **55**, R3299 (1997)
- [4] M. Abramowitz et I. Stegun, "Handbook of Mathematical Functions", *Dover*, New York (1965)
- [5] C.S. Adams et E. Riis, "Laser cooling and trapping of neutral atoms", *Prog. Quant. Electr.* **21**, 1 (1997)
- [6] C. Amiot, "Analysis of spectra obtained by cold-atom photoassociation spectroscopy : the Rb_2 1_g and 0_g^- electronic states up to 100 angströms", *Chem. Phys. Lett.* **241**, 133 (1995)
- [7] C. Amiot, O. Dulieu et J. Vergès, "Resolution of the Apparent Disorder of the Rb_2 $A^1\Sigma_u(0_u^+)$ and $b^3\Pi_u(0_u^+)$ Spectra : A Case of Fully Coupled Electronic States", *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2316 (1999)
- [8] M.H. Anderson, W. Petrich, E.A. Cornell, "Reduction of light-assisted collisional loss rate from a low-pressure vapor-cell trap", *Phys. Rev. A* **50**, R3597 (1994)
- [9] M.H. Anderson, J.R. Ensher, M.R. Matthews, C.E. Wieman et E.A. Cornell, "Observation of Bose-Einstein condensation in a dilute atomic vapor", *Science* **269**, 198 (1995)
- [10] A. Ashkin, "Trapping of Atoms by Resonance Radiation Pressure", *Phys. Rev. Lett.* **40**, 729 (1978)
- [11] A. Aspect, E. Arimondo, R. Kaiser, N. Vansteenkiste et C. Cohen-Tannoudji, "Laser Cooling below the One-Photon Recoil Energy by Velocity-Selective Coherent Population Trapping" *Phys. Rev. Lett.* **61**, 826 (1988)
- [12] M. Arndt, M. Ben Dahan, D. Guéry-Odelin, M.W. Reynolds et J. Dalibard, "Observation of a Zero-Energy Resonance in Cs-Cs Collisions", *Phys. Rev. Lett.* **79**, 625 (1997)
- [13] M. Aubert-Frécon, G. Hadinger et S.Y. Umanskii, "An analytical formula for the energy of bound long-range 0_g^- ($(1)^3\Pi_g$) state of Cs_2 ", *J. Mol. Spec.* **192**, 239 (1999)
- [14] J.T. Bahns, P.L. Gould et W.C. Stwalley, "Formation of cold ($T \leq 1\text{K}$) molecules", *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **42**, 171 (2000)

- [15] C. Bahrim, "Traitement quantique des transitions intermultiplet lors de collisions $\text{Ne}^*(2p53p)+\text{He}$ à énergie thermique. Effets de polarisation. Interprétation des expériences", *Thèse de 3^{ème} cycle à l'université de Paris XI*, soutenue le 10 juillet 1997
- [16] T. Ban, H. Skenderovic, R. Beuc et G. Pichler, "Photoassociation of cesium atoms into Cs_2 $^3\Pi_g$ state at 543,5 nm", *Eur. Phys. Lett.* **48**, 378 (1999).
- [17] M. Ben-Dahan, "Transport et relaxation d'atomes de césium : oscillations de Bloch et résonance de diffusion", *Thèse de 3^{ème} cycle à l'université de Paris VI*, soutenue le 2 octobre 1997
- [18] K. Bergmann, H. Theuer et B.W. Shore, "Coherent population transfer among quantum states of atoms and molecules", *Rev. Mod. Phys.* **70** 1003 (1998)
- [19] G.L. Bhale, A. Sasso et W. Demtröder, "Radiative lifetimes and population mechanisms of the $2^3\Pi_g$ states of the Cs_2 molecule", *Chem. Phys. Lett.* **188**, 376 (1992)
- [20] A. Bleton, "Contribution expérimentale et théorique à l'étude de la photoassociation d'atomes de césium refroidis dans un piège magnéto-optique", *Thèse de 3^{ème} cycle à l'université de Paris XI*, soutenue le 5 décembre 1996
- [21] H.M.J.M. Boesten, C.C. Tsai, B.J. Verhaar et D.J. Heinzen, "Observation of a Shape Resonance in Cold-Atom Scattering by Pulsed Photoassociation", *Phys. Rev. Lett.* **77**, 5194 (1996)
- [22] H.M.J.M. Boesten, C.C. Tsai, J.R. Gardner, D.J. Heinzen et B.J. Verhaar, "Observation of a Shape Resonance in the Collision of Two Cold ^{87}Rb Atoms", *Phys. Rev. A* **55**, 636 (1997)
- [23] J.L. Bohn et P.S. Julienne, "Semianalytic treatment of two-color photoassociation spectroscopy and control of cold atoms", *Phys. Rev. A* **54**, R4637 (1996)
- [24] J.L. Bohn, J.P. Burke, C.H. Greene, H. Wang, P.L. Gould et W.C. Stwalley, "Collisional properties of ultracold potassium : Consequences for degenerate Bose and Fermi gases", *Phys. Rev. A* **59**, 3660 (1999)
- [25] D. Boiron, "Etude du refroidissement et du piégeage d'atomes de césium dans des structures lumineuses à faible taux de diffusion", *Thèse de 3^{ème} cycle à l'université de Paris VI*, soutenue le 16 janvier 1998
- [26] N. Bouloufa, P. Cacciani, R. Vetter et A. Yiannopoulou, "Tunneling through the potential barrier of the $B^1\Pi_u$ state of $^7\text{Li}-^7\text{Li}$ ", *J. Chem. Phys.* **111**, 1926 (1999)
- [27] C.C. Bradley, C.A. Sackett, J.J. Tolett et R.G. Hulet, "Evidence of Bose-Einstein condensation in an atomic gas with attractive interactions", *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1687 (1995)
- [28] M.P. Bradley, J.V. Porto, S. Rainville, J.K. Thompson et D.E. Pritchard, "Penning Trap Measurement of the Masses of ^{133}Cs , $^{87,85}\text{Rb}$ and ^{23}Na with Uncertainties $\leq 0,2$ ppb", *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4510 (2000)
- [29] M. Broyer, "Etude de l'état B de la molécule d'iode par excitation laser : propriétés magnétiques. Predissociations gyroscopique et hyperfine", *Thèse de Doctorat d'état à l'université de Paris VI*, soutenue le 24 juin 1977

- [30] M. Broyer, J. Vigué et J.C. Lehman, "Effective hyperfine hamiltonien in homonuclear diatomic molecules. Application to the B state of molecular iodine", *Journal de Physique* **39**, 591 (1978)
- [31] B. Bussery et M. Aubert-Frécon, "Multipolar long-range electrostatic, dispersion, and induction energy terms for the interactions between two identical alkali atoms Li, Na, K, Rb and Cs in various electronic states", *J. Chem. Phys.* **82**, 3224 (1985)
- [32] B. Bussery, Y. Achkar et M. Aubert-Frécon, "Long-Range molecular states dissociating to the three or four lowest asymptotes for the ten heteronuclear diatomic alkali molecules", *Chem. Phys.* **116**, 319 (1987)
- [33] M.S. Chapman, C.R. Ekstrom, T.D. Hammond, R.A. Rubenstein, J. Schmiedmayer, S. Wehinger et D.E. Protchard, "Optics and Interferometry with Na₂ Molecules", *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4783 (1995)
- [34] S. Chu, L. Hollberg, J.E. Bjorkholm, A. Cable et A. Ashkin, "Three-Dimensional Viscous Confinement and Cooling of Atoms by Resonance Radiation Pressure", *Phys. Rev. Lett.* **55**, 48 (1985)
- [35] S. Chu, J.E. Bjorkholm, A. Ashkin et A. Cable, "Experimental Observation of Optically Trapped Atoms" *Phys. Rev. Lett.* **57**, 314 (1986)
- [36] A. Clairon, C. Salomon, S. Guelatti et W.D. Phillips, "Ramsey Resonance in a Zacharias Fountain", *Europhys. Lett.* **16**, 165 (1991)
- [37] R.A. Cline, J.D. Miller et D.J. Heinzen, "Study of Rb₂ Long-Range States by High-Resolution Photossociation Spectroscopy", *Phys. Rev. Lett.* **73**, 632 (1994)
- [38] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, "Mécanique Quantique, Tome I et II", *Hermann*, Paris (1996)
- [39] C. Cohen-Tannoudji, "Laser cooling and trapping of neutral atoms : theory", *Phys. Rep.* **219**, 153 (1992)
- [40] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc et G. Grynberg, "Processus d'interaction entre photons et atomes", *InterEditions/Editions du CNRS*, Paris (1996)
- [41] C. Cohen-Tannoudji, "Cours du Collège de France", année 1998/1999
- [42] D. Comparat, C. Drag, A. Fioretti, O. Dulieu et P. Pillet, "Photoassociative Spectroscopy and Formation of Cold Molecules in Cold Cesium Vapor : Trapp-Loss Spectrum versus Ion Spectrum", *J. Mol. Spec.* **195**, 229 (1999)
- [43] D. Comparat, "MOLECULES FROIDES : Formation de molécules froides par photoassociation d'atomes froids de césium. Mise en évidence de forces à longues portée entre atomes froids excités de césium", *Thèse de 3^{ème} cycle à l'université de Paris XI*, soutenue le 23 septembre 1999
- [44] D. Comparat, C. Drag, B. Laburthe-Tolra, A. Fioretti, P. Pillet, A. Crubellier, O. Dulieu et F. Masnou-Seeuws, "Formation of cold Cs₂ ground state molecules through photoassociation in the 1_u pure long-range state", *Eur. Phys. D* **11**, 59 (2000)
- [45] R. Côté, A. Dalgarno, Y. Sun et R.G. Hulet, "Photoabsorption by Ultracold Atom and the Scattering Length", *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3581 (1995)

- [46] R. Côté, A. Dalgarno, H. Wang et W.C. Stwalley, "Potassium scattering lengths and prospects for Bose-Einstein condensation and sympathetic cooling", *Phys. Rev. A* **57**, R4118 (1998)
- [47] Ph. Courteille, R.S. Freeland, D.J. Heinzen, F.A. van Abeelen et B.J. Verhaar, "Observation of a Feshbach Resonance in Cold Atom Scattering", *Phys. Rev. Lett.* **81**, 69 (1998)
- [48] A. Crubellier, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, M. Elbs, H. Knöckel et E. Tiemann, "Simple determination of Na_2 scattering lengths using observed bound levels at the ground state asymptote", *Eur. Phys. J. D* **6**, 211 (1999)
- [49] F. Dalfovo, S. Giorgini, L.P. Pitaevskii et S. Stringari, "Theory of Bose-Einstein condensation in trapped gases", *Rev. of Mod. Phys.* **71**, 463 (1999)
- [50] J. Dalibard et C. Cohen-Tannoudji, "Laser cooling below the Doppler limit by polarization gradients : simple theoretical models", *J. Opt. Soc. Am. B* **6**, 2023 (1989)
- [51] J. Dalibard et C. Cohen-Tannoudji, "Dressed-atom approach to atomic motion in laser light : the dipole force revisited", *J. Opt. Soc. Am. B* **2**, 1707 (1985)
- [52] J. Dalibard, "Collisional dynamics of ultra-cold atomic gases", *Enrico Fermi Summer School*, Varenna, Italy (1998)
- [53] E.I. Dashevskaya, A.I. Vorovin et E.E. Nikitin, "Theory of excitation transfert in collision between alkali atoms. I. Identical partners", *Can. J. Phys.* **47**, 1237 (1969)
- [54] K.B. Davis, M.O. Mewes, M.R. Andrews, N.J. van Druten, D.S. Durfee, D.M. Kurn et W. Ketterle "Bose-Einstein condensation in a gas of sodium atoms", *Phys. Rev. Lett.* **55**, 48 (1985)
- [55] A. Derevianko, W.R. Johnson, M.S. Safronova et J.F. Babb, "High-Precision Calculations of Dispersion Coefficients, Static Dipole Polarizabilities and Atom-Wall Interaction Constant for Alkali-Metal Atoms", *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3589 (1999)
- [56] U. Diemer, R. Duchowicz, M. Ertel, E. Mehdizadeh et W. Demtröder, "Doppler-free polarization spectroscopy of the $B^1\Pi_u$ state of Cs_2 ", *Chem. Phys. Lett.* **164**, 419 (1989)
- [57] U. Diemer, J. Gress et W. Demtröder, "The $2^3\Pi_g \leftarrow x^3\Sigma_u$ triplet system of Cs_2 ", *Chem. Phys. Lett.* **178**, 330 (1991)
- [58] C.M. Dion, C. Drag, O. Dulieu, B. Laburthe-Tolra, F. Masnou-Seeuws et P. Pillet, "Resonant Coupling in the Formation of Ultracold Ground State Molecules via Photoassociation", soumis à *Phys. Rev. Lett.* (2000)
- [59] T.P. Dinneen, K.R. Vogel, E. Arimondo, J.L. Hall et A. Gallagher, "Cold collisions of Sr^* -Sr in a magneto-optical trap", *Phys. Rev. A* **59**, 1216 (1999)
- [60] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer et B. Roulet, "Physique statistique", *Hermann*, Paris (1989)
- [61] N. Djeu et W.T. Whitney, "Laser Cooling by Spontaneous Anti-Stokes Scattering", *Phys. Rev. Lett.* **46**, 236 (1981)
- [62] C. Drag, B. Laburthe-Tolra, B. T'Jampens, D. Comparat, M. Allegrini, A. Crubellier et P. Pillet, "Photoassociative spectroscopy as a self-sufficient tool for the determination of the Cs triplet scattering length", *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1408 (2000)

- [63] C. Drag, B. Laburthe-Tolra, O. Dulieu, S. Boussen, S. Guibal, A. Crubellier et P. Pillet, "Rates for photoassociation and formation of cold molecules", accepté à *I.E.E.E.* (2000)
- [64] M. Drewsen, Ph. Laurent, A. Nadir, G. Santarelli, A. Clairon, Y. Castin, D. Grison et C. Salomon, "Investigation of sub-Doppler cooling effects in a cesium magneto-optical trap", *Appl. Phys. B* **59**, 283 (1994)
- [65] O. Dulieu, *Habilitation à diriger des recherches*, soutenue le 26 février 1999
- [66] M. Elbs, O. Keck, H. Knöckel et E. Tiemann, "Long-range interactions in molecules and rotational coupling", *Z. Phys. D* **42**, 49 (1997)
- [67] B.D. Esry, C.H. Greene et J.P. Burke, Jr, "Recombinaison of Three Atoms in the Ultracold Limit", *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1751 (1999)
- [68] P.O. Fedichev, M.W. Reynolds et G.V. Shlyapnikov, "Three-Body Recombinaison of Ultracold Atoms to a Weakly Bound s Level", *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2921 (1996)
- [69] A. Fioretti, D. Comparat, A. Crubellier, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws et P. Pillet, "Formation of Cold Cs₂ Molecules through Photoassociation", *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4402 (1998)
- [70] A. Fioretti, "Atom-atom collisions in a vapor of laser-cooled cesium atoms", *Tesi di Perfezionamento-Scuola Normale Superiore di Pisa*, soutenue en novembre 1998
- [71] A. Fioretti, D. Comparat, C. Drag, T.F. Gallagher et P. Pillet, "Long-Range Forces between Cold Atoms", *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1839 (1999)
- [72] A. Fioretti, D. Comparat, C. Drag, C. Amiot, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws et P. Pillet, "Photoassociative spectroscopy of the Cs₂ 0_g⁻ long-range state", *Eur. Phys. D* **5**, 389 (1999)
- [73] V.V. Flambaum, G.F. Gribakin et C. Harabati, "Analytical calculation of cold-atom scattering", *Phys. Rev. A* **59**, 1998 (1999)
- [74] M. Foucrault, P. Millie, et J.P. Daudey, "Non perturbative method for core-valence correlation in pseudopotential calculations : Application to the Rb₂ and Cs₂ molecules", *J. Chem. Phys.* **96**, 1257 (1992)
- [75] D.G. Fried, T.C. Killian, L. Willmann, D. Landhuis, S.C. Moss, D. Kleppner et T.J. Greytak, "Bose-Einstein Condensation of Atomic Hydrogen", *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3811 (1998)
- [76] R. Frisch, "Experimenteller Nachweis des Einsteinschen Strahlungsrückstoßes", *Z. Phys.* **86**, 42 (1933)
- [77] C. Gabbanini, A. Fioretti, A. Lucchesini, S. Gozzini et M. Mazzoni, "Cold Rubidium Molecules Formed in a Magneto-Optical Trap", *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2814 (2000)
- [78] B. Gao, "Theory of slow-atom collisions", *Phys. Rev. A* **54**, 2022 (1996)
- [79] U. Gaubatz, P. Rudecki, S. Schiemann et K. Bergmann, "Population transfer between molecular vibrationnal levels by stimulated Raman scattering with partially overlapping laserfields. A new concept and experimental results", *J. Chem. Phys.* **92**, 5363 (1990)

- [80] S.D. Gensemer et P.L. Gould, "Ultracold Collisions Observed in Real Time", *Phys. Rev. Lett.* **80**, 936 (1998)
- [81] S. Gerstenkorn, J. Vergès et J. Chevillard, "Atlas du spectre de la molécule de l'Iode", *Laboratoire Aimé Cotton* (1982)
- [82] S. Goyal, D.L. Schutt et G. Scoles, "Vibrational Spectroscopy of Sulfur Hexafluoride to Helium Clusters", *Phys. Rev. Lett.* **69**, 933 (1992)
- [83] G.F. Gribakin et V.V. Flambaum, "Calculation of the scattering length in atomic collisions using the semiclassical approximation", *Phys. Rev. A* **48**, 546 (1993)
- [84] R. Grimm, M. Weidemüller et Y.B. Ovchinnikov, "Optical Dipole Traps for Neutral Atoms", *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **42**, 95 (2000)
- [85] D. Guéry-Odelin, "Dynamique collisionnelle des gaz d'alcalins lourds : du refroidissement évaporatif à la condensation de Bose-Einstein, *Thèse de 3^{ème} cycle à l'université de Paris VI*, soutenue le 30 novembre 1998
- [86] G. Hädinger, S. Magnier, M. Aubert-Frécon, "A particular case of asymptotique formulas for exchange energy between two long-range interacting atoms with open valence shells of any type : Application to the ground state of alkali dimers", *J. Mol. Spect.* **175**, 441 (1996)
- [87] T.W. Hänsch et A.L. Schawlow, "Cooling of gases by laser radiation" *Opt. Comm.* **13**, 68 (1975)
- [88] S. Haroche et F. Hartmann, "Theory of Saturated-Absorption Line Shapes", *Phys. Rev. A* **6**, 1280 (1972)
- [89] M. Hartmann, R.E. Miller, J.P. Toennies et A. Vilesov, "Rotationnaly Resolved Spectroscopy of SF₆ in Liquid Helium Clusters : A Molecular Probe of Cluster Temperature, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1566 (1995)
- [90] A. Hermann, S. Leutwyler, L. Wöste et E. Schumacher, "Molecular spectroscopy by photodeflection of Na₂ in a supersonic nozzle beam", *J. Chem. Lett.* **62**, 444 (1979)
- [91] N. Herschbach, P.J.J. Tol, W. Vassen, W. Hogervorst, G.R. Woestenenk, G.R. Thomsen, P. van der Straten et A. Niehaus, "Photoassociation Spectroscopie pf Cold He(2³S) Atoms", *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1874 (2000)
- [92] Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure", *Krieger*, Floride (1950)
- [93] D. Hoffmann, P. Feng et T. Walker, "Measurement of Rb trap-loss collision spectra", *J. Opt. Soc. Am. B* **11**, 712 (1994)
- [94] C.J. Joachain, "Quantum collision theory", *North-Holland*, Amsterdam (1975)
- [95] K.M. Jones, P.S. Julienne, P.D. Lett, W.D. Phillips, E. Tiesinga et C.J. Williams, "Measurement of the atomic Na(3p) lifetime and of retardation effect in the interaction between two atoms bound in a molecule", *Europh. Lett.* **35**, 85 (1996)
- [96] K.M. Jones, P.D. Lett, E. Tiesinga et P.S. Julienne, "Fitting line shapes in photoassociation spectroscopy of ultracold atoms : A useful approximation", *Phys. Rev. A* **61**, 012501 (1999)

- [97] P.S. Julienne et J. Vigué, "Cold collisions of ground- and excited-state alkali-metal atoms", *Phys. Rev. A* **44**, 4464 (1991)
- [98] P.S. Julienne, A.M. Smith et K. Burnett, "Theory of collisions between Laser Cooled Atoms", *Adv. in Atom., Molec., and Opt. Phys.* **30**, 141 (1992)
- [99] P.S. Julienne, "Cold binary atomic collisions in a light field", *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.* **101**, 487 (1996)
- [100] P.S. Julienne, K. Burnett, Y.B. Band et W.C. Stwalley, "Stimulated Raman molecule production in Bose-Einstein condensates", *Phys. Rev. A* **58**, R797 (1998)
- [101] M. Kasevich et S. Chu, "Laser Cooling below the Photon Recoil with Three-Level Atoms", *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1741 (1992)
- [102] A. Kasler, "Paragraphe 6 : Possibilité d'un effet lumino-calorique et lumino-frigorique", *Journal de Physique* **11**, 255 (1950)
- [103] W. Ketterle, K. B. Davis, M.A. Joffe, A. Martin et D.E. Pritchard, "High Density of Cold Atoms in a Dark Spontaneous-Force Optical Trap", *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2253 (1993)
- [104] B. Kim et K. Yoshihara, "Triplet-triplet transition of Cs_2 studied by multiphoton ionization spectroscopy in a very cold pulsed molecular beam", *Chem. Phys. Lett.* **204**, 407 (1993)
- [105] S.J.J.M.F. Kokkelmans, B.J. Verhaar et K. Gibble, "Prospects for Bose-Einstein Condensation in Cesium", *Phys. Rev. Lett.* **81**, 951 (1998)
- [106] V. Kokoouline, "Traitement théorique des molécules froides. Mise au point de méthodes numériques", *Thèse de 3^{ème} cycle à l'université de Paris XI*, soutenue le 1 décembre 1999
- [107] R. Kosloff, *J. Phys. Chem.* **92**, 2087 (1988)
- [108] W. Kosman et J. Hinze, *J. Mol. Spect.* **56**, 93 (1975)
- [109] M. de Labachellerie, C. Latrasse, P. Kemssu et P. Cerez, "The frequency control of laser diodes", *J. Phys. III France* **2**, 1557 (1992)
- [110] L. Landau et E. Lifchitz, "Mécanique quantique", *MIR*, Moscou, 1988
- [111] H. Lefebvre-Brion et R.W. Field, "Perturbations in the spectra of Diatomic Molecules", *Academic Press*, London (1986)
- [112] R. Legere et K. Gibble, "Quantum scattering in a juggling atomic fountain", *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5780 (1998)
- [113] P.J. Leo, E. Tiesinga, P.S. Julienne, D.K. Walter, S. Kadlecsek et T.G. Walker, "Elastic and Inelastic Collisions of Cold Spin-Polarized ^{133}Cs Atoms", *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1389 (1998)
- [114] D. Leonhardt et J. Weiner, "Direct two-color photoassociative ionization in a rubidium magneto-optic trap", *Phys. Rev. A* **52**, R4432 (1995)
- [115] P.D. Lett, K. Helmerson, W.D. Phillips, L.P. Ratliff, S.L. Rolston et M.E. Washgul, "Spectroscopy of Na_2 by photoassociation of laser-cooled Na", *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2200 (1993)

- [116] P.D. Lett, P.S. Julienne et W.D. Phillips, "Photoassociative spectroscopy of laser-cooled atoms", *Annu. Rev. Phys. Chem.* **46**, 423 (1995)
- [117] R.J. LeRoy et R.B. Bernstein, "Dissociation energy and long-range potential of diatomic molecules from vibrationnal spacings of higher levels", *J. Chem. Phys.* **52**, 3869 (1970)
- [118] R. J. LeRoy, "Molecular Constants and Internuclear Potentiel of Ground-State Molecular Iodine", *J. Chem. Phys.* **52**, 2683 (1970)
- [119] R. J. LeRoy, "Depandence of the diatomic rotational constant B_v on the long-range internuclear potential", *Can. J. Phys.* **50**, 953 (1972)
- [120] R. J. LeRoy, "Theory of deviations from the limiting near-dissociation behavior of diatomic molecules", *J. Chem. Phys.* **73**, 6003 (1980)
- [121] M. Mackie, R. Kowalski et J. Javanainen, "Bose-Stimulated Raman Adiabatic Passage in Photoassociation", *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3803 (2000)
- [122] S. Magnier, "Détermination des états électroniques excités des molécules Na_2 et K_2 . Application aux collisions entre atomes excités par laser", *Thèse de Doctorat d'état à l'université de Paris XI*, soutenue le 23 juin 1993
- [123] M. Marinescu, H.R. Sadeghpour et A. Dalgarno, "Dispersion coefficients for alkali-metal dimers", *Phys. Rev. A* **49**, 982 (1994)
- [124] M. Marinescu et A. Dalgarno, "Dispersion forces and long-range electronic transition dipole moments of alkali-metal dimer excited states", *Phys. Rev. A* **52**, 311 (1995)
- [125] M. Marinescu et A. Dalgarno, "Analytical interaction potentials of the long range alkali-metal dimers", *Z. Phys. D* **36**, 239 (1996)
- [126] M. Marinescu et A. Dalgarno, "Long-range diagonal adiabatic corrections for the ground molecular state of alkali-metal dimers", *Phys. Rev. A* **57**, 1821 (1998)
- [127] M. Marinescu et H.R. Sadeghpour, "Long-range potentials for two-species alkali-metal atoms", *Phys. Rev. A* **59**, 390 (1999)
- [128] F. Martin, M. Aubert-Frécon, R. Bacis, P. Crozet, C. Linton, S. Magnier, A.J. Ross et I. Russier, "General analytical form for the long-range potentiel of the $(ns+npj) 0_u^+$ states of the alkali dimers applied to $^6Li_2$ ", *Phys. Rev. A* **55**, 3458 (1997)
- [129] W.I. McAlexander, E.R.I. Abraham, N.W.M. Ritchie, C.J. Williams, H.T.C. Stoof et R.G. Hulet, "Precise atomic radiative lifetime via photoassociative spectroscopy of ultracold lithium", *Phys. Rev. A* **51**, R871 (1995)
- [130] W.I. McAlexander, E.R.I. Abraham et R.G. Hulet, "Radiative lifetime of the 2P state of lithium", *Phys. Rev. A* **54**, R5 (1996)
- [131] A. Messiah, "Mécanique quantique", *Dunod*, Paris (1964)
- [132] H. Metcalf et P. van der Straten, "Cooling and trapping of neutral atoms", *Phys. Rep.* **244**, 203 (1994)

- [133] J.D. Miller, R.A. Cline et D.J. Heinzen, "Photoassociation spectrum of ultracold Rb atoms", *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2204 (1993)
- [134] A.J. Moerdijk et B.J. Verhaar, "Collisional two- and three-body decay rates of dilute quantum gases at ultralow temperatures", *Phys. Rev. A* **53**, R53 (1996)
- [135] A.J. Moerdijk, H.M.J.M. Boesten et B.J. Verhaar, "Decay of trapped ultracold alkali atoms by recombinaison", *Phys. Rev. A* **53**, 916 (1996)
- [136] P.A. Molenaar, P. van der Straten et H.G.M. van der Straten, "Long range predissociation in two-color photoassociation of ultracold Na atoms", *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1460 (1996)
- [137] C. Monroe, W. Swann, H. Robinson et C. Wieman, "Very Cold Trapped Atoms in a Vapor Cell", *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1571 (1990)
- [138] C. E. Moore, "Atomic Energy Levels, Volume III", *Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand.* **35** USA (1971)
- [139] A.P. Mosk, M.W. Reynolds et T.W. Hijmans, "Photoassociation of spin-polarized hydrogen", *Phys. Rev. Lett.* **82**, 307 (1999)
- [140] I. Mourachko, "Contribution expérimentale et théorique à l'étude des effets à N corps dans un gaz de rydberg gelé de césium", *Thèse de 3^{ème} cycle à l'université de Paris XI*, soutenue le 17 février 1999
- [141] M. Movre et G. Pichler, "Resonance interaction and self-broadening of alkali resonance lines i. adiabatic potential curves", *J. Phys. B : Atom. Molc. Phys.* **10**, 2631 (1977)
- [142] R. Napolitano, J. Weiner, C.J. Williams et P.S. Julienne, "Line shapes of high resolution photoassociation spectra of optically cooled atoms", *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1352 (1994)
- [143] A.N. Nikolov, E.E. Eyler, X.T. Wang, J. Li, H. Wang, W.C. Stwalley et P.L. Gould, "Observation of Ultracold Ground-State Potassium Molecules", *Phys. Rev. Lett.* **82**, 703 (1999)
- [144] A.N. Nikolov, J.R. Ensher, E.E. Eyler, H. Wang, W.C. Stwalley et P.L. Gould, "Efficient Production of Ground-State Potassium Molecules at Sub-mK Temperatures by Two-Step Photoassociation", *Phys. Rev. Lett.* **84**, 246 (2000)
- [145] "Optics and interferometry with Atoms" (special issue), *Appli. Phys. B* **54**, 321 (1992)
- [146] S.H. Patil et K.T. Tang, "Multipolar polarizabilities and two- and three-body dispersion coefficients for alkali isoelectronic sequences", *J. Chem. Phys.* **106**, 2298 (1997)
- [147] S.H. Patil et K.T. Tang, "Polarizabilities and dispersion coefficients for alkali systems in second- and third-order perturbation", *Chem. Phys. Lett.* **301**, 64 (1999)
- [148] W.D. Phillips et H. Metcalf, "Laser Deceleration of an Atomic Beam", *Phys. Rev. Lett.* **48**, 596 (1982)
- [149] P. Pillet, A. Crubellier, A. Bleton, O. Dulieu, P. Nosbaum, I. Mourachko et F. Masnou-Seeuws, "Photoassociation in a gas of cold alkali atoms : I. Perturbative quantum approach", *J. Phys. B* **30**, 2801 (1997)

- [150] E.L. Raab, M. Prentiss, A. Cable, S. Chu et D.E. Pritchard, "Trapping of Neutral Sodium Atoms with Radiation Pressure", *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2631 (1987)
- [151] R.J. Rafac, C.E. Tanner, A.E. Livingston, K.W. Kukla, H.G. Berry et C.A. Kurtz, "Precision lifetime measurements of the $6p^2P_{1/2,3/2}$ states in atomic cesium", *Phys. Rev. A* **50**, R1976 (1994)
- [152] R.J. Rafac et C.E. Tanner, "Measurement of the ratio of the cesium D-line transition strengths", *Phys. Rev. A* **58**, 1087 (1998)
- [153] L.P. Ratliff, M.E. Wagshul, P.D. Lett, S.L. Rolston et W.D. Phillips, "Photoassociative spectroscopy of 1_g , 0_u^+ and 0_g^- states of Na_2 ", *J. Chem. Phys.* **101**, 2638 (1994)
- [154] P.A. Ruprecht, M.J. Holland, K. Burnett et M. Edwards, "Time-dependant solution of the nonlinear Schrödinger equation for Bose-condensed trapped neutral atoms", *Phys. Rev. A* **51**, 4704 (1995)
- [155] U. Schleoder, H. Engler, U. Schünemann, R. Grimm et Weidemüller "Cold inelastic collisions between lithium and cesium in a two-species magneto-optical trap", *Eur. Phys. J. D* **7**, 331 (1999)
- [156] O. Schmitd, K.-M. Knaak, R. Wynands et D. Meschede, "Cesium saturation spectroscopy revisited : How to reverse peaks and observe narrow resonances", *Appl. Phys. B* **59**, 167 (1994)
- [157] S.K. Sekatskii et J. Schmiedmayer, "Trapping polar molecules with a charged wire", *Europhys. Lett.* **36**, 407 (1996)
- [158] I. Serre, "Interférométrie atomique de type Young : réalisation et caractérisation de la source d'atomes de rubidium froids et de la méthode de détection intégrale", *Thèse de 3^{ème} cycle à l'université de Paris XI*, soutenue le 19 décembre 1996
- [159] D. Sesko, T. Walker, C. Monroe, A. Gallagher et C. Wieman, "Collisional Losses from a Light-Force Atom Trap", *Phys. Rev. Lett.* **63**, 961 (1989)
- [160] J.P. Shaffer, W. Chalupczak et N.P. Bigelow, "Photoassociative Ionization of Heteronuclear Molecules in a Novel Two-Species Magneto-optical Trap", *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1124 (1999)
- [161] J.P. Shaffer, W. Chalupczak et N.P. Bigelow, "Trap loss in a two-species Na-Cs magneto-optical trap : Intramultiplet mixing in heteronuclear ultracold collisions", *Phys. Rev. A* **60**, R3365 (1999)
- [162] J. Söding, D. Guéry-Odelin, P. Desbiolles, G. Ferrari et J. Dalibard, "Giant Spin Relaxation of an Ultracold Cesium Gas", *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1869 (1998)
- [163] Spies, *Ph.D. Thesis*, Universität Kaiserslautern (1989)
- [164] D. A. Steck, "Cesium D2 Line Data", <http://www.ph.utexas.edu/quantopt> (1999)
- [165] M.J. Stephen, "First-order dispersion forces", *Chem. Phys. Lett.* **40**, 669 (1964)
- [166] W.C. Stwalley, H.-Y. Uang et G. Pichler, "Pure long range molecules", *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1164 (1978)
- [167] W.C. Stwalley et H. Wang, "Photoassociation of Ultracold Atoms : A New Spectroscopic Technique", *J. Mol. Spec.* **195**, 194 (1999)
- [168] K.-A. Suominen, "Theories for cold atomic collisions in light fields", *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **29**, 5981 (1996)

- [169] T. Takekoshi, B.M. Patterson et R.J. Knize, "Observation of Optically Trapped Cold Cesium Molecules", *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5105 (1998)
- [170] T. Takekoshi, B.M. Patterson et R.J. Knize, "Observation of cold ground-state cesium molecules produced in a magneto-optical trap", *Phys. Rev. A* **59**, R5 (1999)
- [171] V. Tarnovsky, M. Bunimovicz, L. Vuskovic, B. Stumpf et B. Bederson, "Measurements of the dc electric dipole polarizabilities of the alkali dimer molecules, homonuclear and heteronuclear", *J. Chem. Phys.* **98**, 3894 (1993)
- [172] G.D. Telles, L.G. Marcassa, S.R. Muniz, S.G. Miranda, A. Atunes, C. Westbrook et V.S. Bagnato, "Inelastic cold collisions of a Na-Rb mixture in a magneto-optical trap", *Phys. Rev. A* **59**, R23 (1999)
- [173] H.R. Thorsheim, J. Weiner et P.S. Julienne, "Laser-induced photoassociation of ultracold sodium atoms", *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2420 (1987)
- [174] E. Tiesinga, C.J. Williams, P.S. Julienne, K.M. Jones, P.D. Lett et W.D. Phillips, "A spectroscopic Determination of Scattering Lengths for Sodium Atom Collisions", *J. Res. Nat. Stand. Tech.* **101**, 505 (1996)
- [175] C.G. Townsend, N.H. Edwards, C.J. Cooper, K.P. Zetie, C.J. Foot, A.M. Steane, P. Szriftgiser, H. Perrin et J. Dalibard, "Phase-space density in the magneto-optical trap", *Phys. Rev. A* **52**, 1423 (1995)
- [176] C.G. Townsend, N.H. Edwards, K.P. Zetie, C.J. Cooper, J. Rink et C.J. Stoof, "High density trapping of cesium atoms in a dark magneto-optical trap", *Phys. Rev. A* **53**, 1702 (1996)
- [177] C.C. Tsai, R.S. Freeland, J.M. Vogels, H.M.J.M. Boesten, B.J. Verhaar et D.J. Heinzen, "Two-Color Photoassociation Spectroscopy of Ground State Rb_2 ", *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1245 (1997)
- [178] T. Udem, J. Reichert, R. Holzwarth et T.W. Hänsch, "Absolute Optical Frequency of the Cesium D1 Line with a Mode-Locked Laser", *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3568 (1999)
- [179] D.A. Varshalovich, A.N. Moskalev et V.K. Khersonskii, "Quantum Theory of Angular Momentum", *World Scientific*, 1988
- [180] M. Vatasescu, "Etude théorique de la réaction de photoassociation entre deux atomes de césium froids : mise en évidence d'un effet tunnel et traitement dépendant du temps", *Thèse de 3^{ème} cycle à l'université de Paris XI*, soutenue le 16 décembre 1999
- [181] M. Vatasescu, O. Dulieu, C. Amiot, D. Comparat, C. Drag, V. Kokoouline, F. Masnou-Seeuws et P. Pillet, "Multichannel tunneling in the Cs_2 0_g^- photoassociation spectrum", *Phys. Rev. A* **61**, 4701 (2000)
- [182] B. Verhaar, K. Gibble et S. Chu, "Cold-collision properties derived from frequency shifts in a cesium fountain", *Phys. Rev. A* **48**, R3429 (1993)
- [183] P. Verkerk, B. Lounis, C. Salomon, C. Cohen-Tannoudji, J.-Y. Courtois et G. Grynberg, "Dynamics and Spatial Order of Cold Cesium Atoms in a Periodic Optical Potential", *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3861 (1992)

- [184] H. Wang, P.L. Gould et W.C. Stwalley, "Photoassociative spectroscopy of ultracold ^{39}K atoms in a high-density vapor-cell magneto-optical trap", *Phys. Rev. A* **53**, R1216 (1996)
- [185] H. Wang, P.L. Gould et W.C. Stwalley, "Photoassociative spectroscopy of pure-long range molecules", *Z. Phys. D* **36**, 317 (1996)
- [186] H. Wang, P.L. Gould et W.C. Stwalley, "Long-range interaction of the $^{39}\text{K}(4s)+^{39}\text{K}(4p)$ asymptote by photoassociative spectroscopy. i. 0_g^- pure long-range state and the long-range potential constants", *J. Chem. Phys.* **106**, 7899 (1997)
- [187] H. Wang, J. Li, X. Wang, C.J. Williams, P.L. Gould et W.C. Stwalley, "Precise determination of the dipole matrix element and radiative lifetime of the $^{39}\text{K}(4p)$ state by photoassociative spectroscopy", *Phys. Rev. A* **55**, R1569 (1997)
- [188] H. Wang, P.L. Gould et W.C. Stwalley, "Fine-structure prédissociation of ultracold potassium $^{39}\text{K}_2$ molecules observed by fragmentation spectroscopy", *Phys. Rev. Lett.* **80**, 476 (1998)
- [189] W.Wang, H. Wang, P.L. Gould, W.C. Stwalley, E. Tiesinga et P.S. Julienne, "Observation of the pure long-range $1u$ state of an alkali-metal dimer by photoassociative spectroscopy", *Phys. Rev. A* **57**, 4600 (1998)
- [190] H. Wang et W.C. Stwalley, "Ultracold photoassociative spectroscopy of heteronuclear alkali-metal diatomic molecules", *J. Chem. Phys.* **108**, 5767 (1998)
- [191] W. Weickenmeier, U. Diemer, M. Wahl, M. Raab et W. Demtröder, "Accurate ground state potential of Cs_2 up to dissociation limit", *J. Chem. Phys.* **82** 5354 (1985)
- [192] W. Weickenmeier, U. Diemer, W. Demtröder et M. Broyer, "Hyperfine interaction between the singlet and triplet ground states of Cs_2 . A textbook example of gerade-ungerade symmetry breaking", *Chem. Phys. Lett.* **124**, 470 (1986)
- [193] J. Weiner, S. Bagnato, S. Zilio et P.S. Julienne, "Experiments and theory in cold and ultracold collisions", *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1 (1999)
- [194] J.D. Weinstein, R. DeCarvalho, T. Guillet, B. Friedrich et J.M. Doyle, "Magnetic trapping of calcium monohydrate molecules at millikelvin temperatures", *Nature* **395**, 148 (1998)
- [195] C.J. Williams et P.S. Julienne, "Molecular hyperfine structure in the photoassociation spectroscopy of laser cooled atoms", *J. Chem. Phys.* **101**, 2634 (1994)
- [196] C.J. Williams, E. Tiesinga et P.S. Julienne, "Hyperfine structure of the $\text{Na}_2 0_g^-$ long range molecular state", *Phys. Rev. A* **53**, R1939 (1996)
- [197] D. Wineland et H. Dehmelt, *Bull. Am. Phys. Soc.* **20**, 637 (1975)
- [198] W.H. Wing, "Electrostatic Trapping of Neutral Atomic Particles", *Phys. Rev. Lett.* **45**, 631 (1980)
- [199] R. Wynar, R.S. Freeland, D.J. Han, C. Ryu et D.J. Heinzen, "Molecules in a Bose-Einstein Condensate", *Science* **287**, 1016 (2000)
- [200] L. Young, W.T. Hill III, S.J. Sibener, S.D. Price et C.E. Tanner, "Precision lifetime measurements of $\text{Cs } 6p^2P_{1/2}$ and $6p^2P_{3/2}$ levels by single-photon counting", *Phys. Rev. A* **50**, 2174 (1994)

- [201] J. Yu, M.-C. Gagné, C. Valentin, R.-L. Yuan et P. Pillet, "Narrowband frequency control of an injection-locked diode-laser battery", *J. Phys. III France* **2**, 1615 (1992)
- [202] G. Zinner, T. Binnewies, F. Riehle et E. Tiemann, "Photoassociation of Cold Ca atoms", *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2292 (2000)

Table des matières

1	Des atomes froids aux molécules froides	1
2	Eléments de physique moléculaire et de collisions froides : cas de l'atome de césium et de son dimère	13
2.1	Introduction	13
2.2	L'atome de césium	15
2.3	Eléments de physique moléculaire : application au dimère de césium	16
2.3.1	Le hamiltonien "interne" d'une molécule diatomique homonucléaire	18
2.3.2	Approximation de Born-Oppenheimer. Etats et Energies électroniques	23
2.3.3	Structure oscillatoire et rotatoire. Cas (a) de Hund	30
2.3.4	Le hamiltonien effectif de structure fine. Cas (c) de Hund	35
2.3.5	Courbes de potentiel de la molécule Cs_2	38
2.3.6	Croisements évités. Transition par changement de structure fine. Prédissociation	41
2.3.7	La structure hyperfine	45
2.3.8	Symétrisation des fonctions d'onde moléculaires	48
2.3.9	Transitions radiatives. Principe de Franck-Condon	48
2.4	Formalisme des collisions froides binaires	52
2.4.1	Collisions et potentiels moléculaires	52
2.4.2	Développement en ondes partielles. Collisions entre atomes dans l'état fondamental	54
2.4.3	Expression de la fonction d'onde radiale	60
2.4.4	Etats stationnaires de diffusion. Section efficace de collision	61
2.4.5	Collisions à basse énergie	62
3	Les processus de photoassociation et de formation de molécules froides	64
3.1	Introduction	64
3.2	Théorie de la photoassociation	65
3.2.1	Taux de photoassociation	66
3.2.2	Couplage radiatif	71
3.2.3	Structure radiale	73

3.2.4	Expression approchée du taux. Mise en évidence des paramètres importants.	76
3.3	Formation de molécules froides	82
3.3.1	Molécules excitées formées par photoassociation	83
3.3.2	La désexcitation moléculaire et la probabilité d'éjection des atomes du piège	84
3.3.3	La formation de molécules froides : le double puits 0_g^- corrélé à l'état $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$	86
3.3.4	Taux de formation de molécules froides	88
4	Montage expérimental	91
4.1	Introduction : Principe de l'expérience	91
4.2	La source d'atomes froids : le Piège Magnéto-Optique (PMO)	92
4.2.1	Principe de fonctionnement d'un PMO	94
4.2.2	Paramètres caractéristiques du PMO	98
4.2.3	Dispositif expérimental du piège magnéto-optique	100
4.2.4	Caractérisation du PMO	105
4.2.5	Le Dark SPOT. Atomes dans le niveau $f = 3$	109
4.3	Les lasers de photoassociation	111
4.3.1	Diode D.B.R.	111
4.3.2	Le laser Ti : Sa	112
4.3.3	Mesure des tailles des faisceaux	112
4.3.4	Méthode de calibration en fréquence des spectres	113
4.4	La détection des molécules froides : photoionisation et détection ionique	118
4.4.1	Processus de photoionisation	118
4.4.2	Laser de photoionisation	120
4.4.3	Champ accélérateur. Temps de vol. Galettes micro-canaux	122
4.5	Acquisition de données. Contrôle temporel	124
4.5.1	Intégrateur à portes ("Box-Car")	124
4.5.2	Contrôle temporel. Déclenchement. Enregistrement	124
5	Spectroscopie photoassociative : Molécules de grande élongation	126
5.1	Introduction	126
5.2	Spectres de photoassociation	129
5.2.1	Spectres de photoassociation du césium des états corrélés aux limites D1 et D2	129
5.2.2	Résumé des résultats de spectroscopie photoassociative des autres alcalins	130
5.3	Interactions à grande distance internucléaire	135
5.3.1	Etats moléculaires corrélés aux limites asymptotiques $6S + 6S$ et $6S + 6P$	135
5.3.2	Etats propres et énergies propres des potentiels attractifs	142
5.3.3	Les doubles puits : potentiels $0_g^- P_{3/2}$, $1_u P_{3/2}$. Molécules purement longue distance	145

5.3.4	Les calculs asymptotiques	146
5.3.5	Influence des interactions hyperfines	150
5.3.6	Effet relativiste de retard	157
5.3.7	Moment dipolaire de transition. Durée de vie des états moléculaires	158
5.3.8	Calcul du facteur angulaire intervenant dans la réaction de photoassociation	161
5.4	La méthode R.K.R. et le modèle de LeRoy-Bernstein	165
5.4.1	Formule semi-classique B.K.W.	165
5.4.2	La méthode R.K.R.	167
5.4.3	Théorie de LeRoy-Bernstein	168
5.5	Résultats expérimentaux	171
5.5.1	Généralités	171
5.5.2	Détermination du coefficient C_3 : les états $1_g P_{3/2}$ et $0_u^+ P_{3/2}$	173
5.5.3	Photoassociation avec un potentiel excité variant en C_6/R^6 : l'état $0_g^- P_{1/2}$.	176
5.5.4	Une molécule ou une paire d'atomes ? L'état $1_u P_{3/2}$	177
5.6	Conclusion	190
6	Photoassociation d'atomes froids polarisés : détermination expérimentale de la longueur de diffusion de l'état triplet du césium	192
6.1	Introduction	192
6.2	Notion de longueur de diffusion	194
6.2.1	Position du problème	194
6.2.2	Interprétation géométrique. Portée effective	195
6.2.3	Le puits carré. Résonance de diffusion	196
6.2.4	Stabilité d'un condensat de Bose-Einstein	199
6.3	La longueur de diffusion de l'état triplet a_T du césium	201
6.3.1	Propriétés de l'état doublement polarisé $f = 4$, $M_f = +4$	201
6.3.2	Forme analytique de la longueur de diffusion dans un potentiel en α/R^n . .	202
6.3.3	Le potentiel de "Van der Waals tronqué"	204
6.4	Principe de la détermination de la longueur de diffusion par photoassociation . .	204
6.4.1	Principe	204
6.4.2	Calcul asymptotique	206
6.5	Détermination expérimentale (R.K.R.) du puits externe de l'état $0_g^- P_{3/2}$: analyse des progressions ro-vibrationnelles	208
6.5.1	Traitement R.K.R.	208
6.5.2	Analyse du potentiel	210
6.5.3	Pertes d'atomes par excitation des états du potentiel $0_g^- P_{3/2}$	212
6.5.4	Progression rotationnelle : effets conjugués des lasers	213
6.6	Photoassociation d'atomes polarisés	215
6.6.1	Champ magnétique	215

6.6.2	Polarisation	216
6.7	Intensité relative des raies rotationnelles ($0_g^- P_{3/2}$)	221
6.7.1	Comparaison des spectres avec des atomes polarisés et non polarisés	222
6.7.2	Polarisation du laser de photoassociation	223
6.8	Spectroscopie photoassociative et détermination de a_T et C_6	225
6.8.1	Procédure expérimentale et résultats	226
6.8.2	Analyse	229
6.9	Discussions des résultats	232
6.9.1	Autres méthodes expérimentales pour déterminer la longueur de diffusion	232
6.9.2	Comparaison de notre détermination du coefficient C_6 du fondamental avec les déterminations théoriques	232
6.9.3	Résonance de forme	233
6.9.4	Un mot sur les collisions inélastiques	235
6.9.5	Intensités des raies rotationnelles de photoassociation en fonction de la température	237
6.10	Conclusion	240
7	Formation de molécules froides : taux de photoassociation et caractérisation du nuage de molécules	242
7.1	Introduction	242
7.2	Formation de molécules (ultra)-froides	243
7.2.1	Problématique	243
7.2.2	Mise en évidence expérimentale de la production de molécules froides de césium par photoassociation	244
7.2.3	Mécanismes de production de molécules froides par photoassociation sous la limite D2	248
7.3	Analyse expérimentale des niveaux liés stables peuplés après photoassociation des états $0_g^- P_{3/2}$ et $1_u P_{3/2}$: Mouvement de vibration et de rotation	252
7.3.1	Production de molécules froides après photoassociation du niveau $0_g^- P_{3/2}$, $v = 6$, $J = 2$	254
7.3.2	Production de molécules froides après photoassociation du niveau $0_g^- P_{3/2}$, $v \simeq 140$	256
7.3.3	Production de molécules froides après photoassociation du niveau $1_u P_{3/2}$, $v = 1$	257
7.3.4	Photoassociation à haute température	257
7.3.5	Les autres états corrélés à la limite $P_{3/2}$	258
7.3.6	Autres fenêtres de détection	258
7.3.7	Mouvements de rotation et vibration des molécules froides	259
7.4	Température des molécules froides produites par photoassociation	260

7.4.1	Modèle de la chute d'un nuage de molécules	260
7.4.2	Modèle de la chute incluant la durée de la photoassociation	263
7.4.3	Mesures	264
7.5	Signal de photoassociation : pertes d'atomes et forme des raies	265
7.5.1	Signal en pertes d'atomes du piège	265
7.5.2	Forme des raies de photoassociation	272
7.6	Taux de photoassociation	274
7.6.1	Etude de la saturation	274
7.6.2	Mesures du taux de photoassociation	278
7.6.3	Comparaison avec la théorie	282
7.7	Efficacité de la production de molécules froides par photoassociation	284
7.7.1	Le principe de production efficace de molécules froides par photoassociation	285
7.7.2	Mesures du nombre de molécules froides produites par photoassociation (état $0_g^- P_{3/2}$)	286
7.7.3	Comparaison entre la théorie et l'expérience du taux de formation de molé- cules froides ($0_g^- P_{3/2}$)	292
7.8	Production de molécules froides par photoassociation d'états corrélés à la limite	
	D1 : mise en évidence de deux nouveaux mécanismes	293
7.8.1	Production de molécules froides après photoassociation des états $0_g^- P_{1/2}$. .	294
7.8.2	Production de molécules froides après photoassociation des états $0_u^+ P_{1/2}$. .	298
7.8.3	Autre signal ionique moléculaire sous la limite $6S_{1/2} + 6P_{1/2}$: Quels méca- nismes de formation de molécules froides ?	301
7.9	Formation de molécules froides par les lasers du piège	305
7.9.1	Mécanisme	305
7.9.2	Nombre de molécules froides produites par les faisceaux du piège	306
7.10	Autres expériences de formation de molécules froides par photoassociation	306
7.10.1	Obtention de molécules froides par photoassociation d'atomes de potassium	307
7.10.2	Production de molécules froides par collisions à trois corps ?	308
7.10.3	Obtention de molécules froides par photoassociation d'atomes de rubidium	310
7.11	Une approche de la saturation : vision "dynamique"	311
7.12	Conclusion	316
8	Conclusion	318
A	Photoassociation d'atomes froids et formation de molécules froides dans un piège dipolaire. Expériences préliminaires en vue du piégeage de molécules	324
A.1	Introduction	324
A.2	Le potentiel optique dipolaire	325
A.2.1	Modèle de l'oscillateur	325
A.2.2	Atomes à plusieurs niveaux. Modèle de l'atome habillé	327

A.2.3	Utilisation d'un faisceau Gaussien	328
A.2.4	Conditions d'obtention d'un piège dipolaire	329
A.2.5	Condition d'obtention d'un piège dipolaire avec un laser YAG : Nd^{3+} (1,064 μm)	330
A.2.6	Remplissage du piège dipolaire	331
A.2.7	Application aux molécules	332
A.3	Réalisation du piège dipolaire atomique et résultats concernant les molécules . . .	332
A.3.1	Piège dipolaire atomique	332
A.3.2	Application aux molécules froides	333
A.4	Conclusion	338

