



HAL
open science

Pompage optique de molécules de césium : refroidissement vibrationnel et conversion électronique

Ridha Horchani

► **To cite this version:**

Ridha Horchani. Pompage optique de molécules de césium : refroidissement vibrationnel et conversion électronique. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2011. Français. NNT : 2011PA112333 . tel-00666013

HAL Id: tel-00666013

<https://theses.hal.science/tel-00666013v1>

Submitted on 3 Feb 2012

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.

UNIVERSITE PARIS 11 - ORSAY

THÈSE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris XI

École doctorale : Ondes et Matière

présentée par

Ridha Horchani

**Pompage optique de molécules de césium : refroidissement
vibrationnel et conversion électronique.**

Soutenue le 14 décembre 2011 devant le jury composé de :

M. Bruno Laburthe-Tolra	: Examineur
M. Laurent Hilico	: Rapporteur
M. Daniel Comparat	: Directeur de Thèse
M. Pierre Pillet	: Invité
M. Guillaume Labeyrie	: Rapporteur
M. Arne Keller	: Examineur

Laboratoire Aimé Cotton - Campus d'Orsay
bât 505, 91405 Orsay

A ma mère...



Remerciements

Je souhaite ici saluer et remercier tous ceux qui m'ont aidé à aller au bout de cette aventure. Malheureusement, comme ils ont été très nombreux à m'accompagner durant ce voyage et comme ces remerciements ne peuvent décentement pas occuper mille pages, je sais d'avance que je vais omettre ici un bon nombre d'entre eux. Disons que je vais essayer de faire de mon mieux pour remercier le plus grand nombre. Il s'agit sûrement de la seule partie de cette thèse où je peux me permettre d'enchaîner les idées comme elles viennent, sans me préoccuper de la logique, alors j'en profite...

Merci d'abord à tous ceux que j'oublie ici. Cette thèse s'est déroulée au Laboratoire Aimé Cotton, je tiens à remercier le directeur Pierre Pillet, de m'y avoir accueilli. Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Daniel Comparat, mon directeur de thèse, qui m'a fait toute confiance sur cette expérience, malgré les très faibles bagages d'expérimentateur dont je disposais en arrivant ici. Daniel, à qui je dois tout le respect, tient une place toute particulière. Non seulement il a tout au long de cette thèse suivi mon travail de très proche, mais il est pour moi un modèle de dynamisme, d'enthousiasme et de disponibilité. Que mes deux rapporteurs, Laurent Hilico et Guillaume Labeyrie, trouvent ici toute ma reconnaissance d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit, et d'avoir soulevé toutes les discussions que nous avons eu ensemble. Je remercie également Arne Keller et Bruno Laburthe Tolra d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et de l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Hans Lignier m'a rejoint en 2009 sur la manip. Son arrivée a donné une véritable impulsion à ma thèse. J'ai particulièrement apprécié sa gentillesse, son savoir-faire et sa grande culture scientifique.

Ce travail de thèse s'est déroulé dans une très bonne ambiance grâce au travail d'équipe que j'ai partagé avec Dimitrios Sofikitios et Andréa Fioretti qui ont facilité mon début de thèse en partageant leurs expériences expérimentales et théoriques et en répondant à mes questions.

Je voudrais remercier chaleureusement Maria Allegrini avec qui j'ai travaillé plusieurs mois durant mes trois années de thèse.

Je voudrais remercier chaleureusement Issam Manai pour son amitié, sa gentillesse et sa bonne humeur. Merci de poursuivre l'aventure et bonne continuation.

Je remercie aussi nos voisins : Anne Cournol, Azer Trimèche, Nicolas Saquet, Manu et Nicolas Vanhaecke.

Merci aux théoriciens, et particulièrement à Nadia Bouloufa pour toutes les discussions et toutes les choses qu'ils m'ont apprises sur les molécules durant ces années. Merci beaucoup Nadia !

Je remercie Cyril Drag de son aide précieuse au cours de ce projet.

Merci à Sylvie pour sa bonne humeur chaque matin.

Un grand merci à mes collègues de bureau Matthieu, Robert, Thomas, Yohann et les

autres thésards Vienny, Mickael, Vincent, Guillaume, Citlalie, Eloise non seulement pour m'avoir supporté (dans tous les sens du terme) pendant la rédaction du manuscrit mais aussi pour les heures de basket au Supelec

Un merci également à tout le personnel du laboratoire, l'atelier électronique, merci à Hannif et Arnaud ; l'atelier mécanique pour les pièces qu'il a réalisé pour l'expérience ; le support informatique. Merci aussi à tous ceux que je n'ai pas cité et avec qui j'ai fait un bout de chemin.

Je voudrais remercier chaleureusement les tunisiens du labo : Oussama, Issam et Azer avec lesquels j'ai passé des moments inoubliables. Comment ne pas vous remercier pour tout ce que vous avez fait pour moi. Vous êtes mes frères.

Je ne saurais conclure sans dédier une pensée à ma famille, à leur indispensable et indéfectible soutien depuis le début.

Merci, merci, merci...

Table des matières

Introduction générale	12
1 Molécules froides : formation et applications	16
1.1 Méthodes de formation des molécules froides et ultrafroides	17
1.1.1 Refroidissement par décélération d'un jet moléculaire	19
Décélération Stark	19
Décélération Rydberg	21
Décélération Stark optique	22
Décélération Zeeman	22
1.1.2 Méthodes basées sur les collisions	22
Refroidissement par un gaz tampon	22
Collision entre deux jets	23
1.1.3 Méthodes "mécaniques" de décélération	24
1.1.4 Sélection de vitesse	24
1.1.5 Association d'atomes froids	25
Interaction avec un photon : Photoassociation	25
Interaction avec un champ magnétique : Magnétoassociation	29
1.2 Applications et nouvelles directions	30
1.2.1 Spectroscopie à haute résolution et mesures précises	31
1.2.2 Chimie 'froides' et 'ultrafroides'	33
1.2.3 Information quantique	35
2 Refroidissement vibrationnel des molécules de césium	40
2.1 Molécules dans $v=0$ et/ou $J=0$	41
2.1.1 Formation directe	41
Photoassociation à deux photons	41
Photoassociation à courte distance	42
2.1.2 Formation indirecte	43
Photoassociation suivie d'une transition Raman	43
Photoassociation suivie d'un processus STIRAP	45
Magnétoassociation suivie d'un processus STIRAP	46
2.2 Refroidissement vibrationnel de césium par pompage optique	49
2.2.1 Pompage optique principe et expérience	49
Façonnage du laser	51
2.2.2 Résultats expérimentaux et simulations	54
2.2.3 Simulation	58
2.3 Généralisations	61

2.3.1	Accumulation de molécules dans un niveau vibrationnel choisi : masque à trous	61
	Introduction	61
	SLM :Spatial Light Modulator	62
	Accumulation dans $v_X=1$	63
2.3.2	Pompage optique via un masque "optimisé"	65
2.3.3	Étude temporelle	68
2.3.4	Pompage optique avec une source de lumière large bande non cohérente Accumulation dans $v_X = 0$	69
	Accumulation dans $v_X = 1$	71
2.3.5	Pompage optique via l'état $C^1\Pi_u$	72
3	Conversion d'états et refroidissement rotationnel de molécules de césium	76
3.1	Conversion	77
3.1.1	Expérience	77
3.1.2	Efficacité de la conversion en fonction de la photoassociation	80
3.1.3	Simulation	81
3.2	Refroidissement rotationnel	83
3.2.1	Introduction	83
3.2.2	Détection de la rotation	86
	Spectroscopie de déplétion	86
	Autres Méthodes	89
3.3	Refroidissement ro-vibrationnel	90
3.3.1	Principe de base	90
3.3.2	Coupure simple du spectre	91
3.3.3	Façonnage optimisé ou laser spectralement fin	93
4	Spectroscopie moléculaire	97
4.1	Détection des molécules	97
4.2	Photoassociation via $0_g^- (6s_{1/2} + 6p_{3/2})$	99
4.2.1	Formation des molécules dans l'état $a^3\Sigma_u^+$	99
4.2.2	Raies géantes	101
4.3	Photoassociation via $0_g^- (6s_{1/2} + 6p_{1/2})$	106
4.3.1	Données expérimentales	106
4.3.2	Analyse avec la formule de LeRoy-Bernstein (LRB)	113
	Formule de LRB	114
	Valeur de E_6 de l'état 0_g^-	115
	Application de la formule de LRB sur 0_g^-	116
4.3.3	Analyse avec un modèle à deux séries	117
	Graphe de Lu-Fano	117
4.3.4	Modèle pour localiser les niveaux perturbatifs	120
	Modèle	120
	Étude de la rotation	122
4.3.5	Modèle théorique : couplage à trois états	124
4.4	Photoassociation via 1_g : couplage à 4 états	128

5	Formation de Cs₃	133
5.1	Formation de Cs ₃ sur des nanogouttes d'hélium	133
5.2	Formation de trimères par collision	135
5.2.1	Cas du sodium	135
5.2.2	Cas du Rubidium	137
5.2.3	Cas du césium	140
	Conclusion générale	147
A	Interaction molécule-impulsion laser	150
B	Taux d'ionisation	155
C	Éléments de physique moléculaire	159
C.1	Éléments de physique moléculaire	159
C.1.1	Moment angulaire orbital \vec{L}	159
C.1.2	Moment angulaire de spin \vec{S}	160
C.1.3	Propriétés de symétrie	161
	Cas(a) de Hund	161
	Cas(c) de Hund	162
C.1.4	Règles de sélection	162
C.1.5	Interaction molécule-photon	163
D	Paramètres principaux pour le pompage optique des molécules	167

Introduction générale

Les atomes froids :

Dans les années 1970 commencèrent des recherches sur le ralentissement d'ions ou d'atomes par échange d'impulsion avec un champ lumineux. Les mécanismes du processus furent étudiés de manière détaillée, les techniques raffinées, et en 1985, on parvint à la réalisation du premier gaz d'atomes (quelques millions d'atomes) refroidis par laser jusqu'à des températures de l'ordre de quelques micro-kelvins [1]. Ce fut une prouesse technologique qui donna naissance à une nouvelle discipline appelée la physique des atomes froids. Cette branche de physique a connu des avancées fantastiques parmi lesquelles, nous pouvons citer l'obtention du premier condensat atomique, en 1995, par le groupe de E. Cornell et C. Wieman de l'université du Colorado [2]. Il s'agissait d'une révolution de la physique des basses températures qui est à l'origine des avancées les plus récentes en physique des atomes froids, et qui valut à ces physiciens d'être récompensés par le prix Nobel en 2001. L'obtention de la condensation de Bose-Einstein et de la dégénérescence de Fermi nécessite des températures à peu près comprises entre 1 nK et 1 μ K. Mais de nouvelles propriétés quantiques apparaissent dès 1 mK, température à laquelle les longueurs d'onde de De Broglie associées aux constituants des gaz deviennent grandes en comparaison des dimensions typiques de ces constituants. La liste des applications est longue (métrologie, contrôle des interactions et collisions entre atomes froids, optique quantique, création de lasers à atomes...). Avec toutes ces applications et avancées une question naturelle se pose : Qu'en est-il des molécules, objets quantiques plus complexes que les atomes ?

Les molécules froides :

Une partie de la communauté s'est donc orientée vers l'étude des molécules froides qui est actuellement un domaine en pleine expansion. La grande différence avec les atomes réside dans le fait que les molécules présentent deux degrés de liberté supplémentaires (vibration et rotation), qui doivent être considérés pour le refroidissement. Bien que le refroidissement laser est très efficace pour obtenir des échantillons d'atomes froids, il est très difficile à mettre en œuvre pour la plupart des molécules. En effet, contrairement aux atomes, il est très difficile d'isoler dans une molécule une transition fermée qui permette au moyen de cycles d'absorption et d'émission spontanée d'appliquer une force de pression de radiation à la base du refroidissement laser des molécules. Néanmoins, de spectaculaires progrès expérimentaux utilisant différentes techniques permettent maintenant de réaliser des échantillons gazeux de molécules froides de diverses espèces. Des nombreuses applications sont visées par les molécules froides. On citera, à titre d'exemple, la spectroscopie de précision où des caractéristiques spectroscopiques très fines peuvent être révélées, l'étude des interactions dipolaires, la possibilité de réaliser des mesures précises de constantes universelles telles que le moment dipolaire de l'électron, la constante de structure fine.... On peut également mentionner le domaine de l'information quantique ainsi que les conden-

sats moléculaires. Pour finir, je mentionne le domaine de la chimie froide qui donne la possibilité de contrôler des réactions chimiques. Cette longue liste, qui peut s'étendre avec de nombreuses propositions d'expériences, justifie largement l'effort fait dans le domaine des molécules froides et motive les physiciens à mieux explorer ce domaine. La plupart des ces applications nécessitent un échantillon de molécules froides dans l'état électronique fondamental sans vibration ni rotation le plus froid et le plus dense possible. L'obtention d'un tel échantillon constitue un objectif qui mérite d'être envisagé et qui est au cœur de cette thèse.

Plan de la thèse

Au début de l'année 2008, quelques mois avant mon arrivée au laboratoire Aimé Cotton, le groupe "molécules froides" avait réussi à former des molécules froides de césium dans le niveau vibrationnel fondamental en utilisant la technique du pompage optique à l'aide d'un laser femtoseconde large bande [3]. Ma thèse se situe donc dans la même thématique : étudier quantitativement le processus du pompage optique, transférer toute la population vers n'importe quel niveau vibrationnel choisi de l'état électronique fondamental, réaliser le refroidissement vibrationnel avec des sources de lumières non cohérentes et enfin étudier l'extension de cette technique à la rotation afin d'obtenir des molécules froides dans l'état électronique fondamental sans vibration ni rotation. Cette thèse a donné lieu à plusieurs publications [4, 5, 6, 7, 8, 9].

1. Dans le premier chapitre de ce mémoire de thèse, je donnerai une liste des différentes méthodes qui permettent de produire des molécules froides et qu'on peut classer en deux grandes catégories :
 - Méthodes directes : Elles partent de molécules déjà formées et elles ont l'avantage de former des échantillons de molécules froides en translation mais également froides dans leurs degrés de libertés internes. Les températures obtenues sont un peu élevées (entre le milliKelvin et le Kelvin). On peut citer les méthodes de ralentissement dans un jet supersonique par un champ externe (Stark, Zeeman, optique), le refroidissement sympathique et les méthodes mécaniques (buse tournante, filtre de vitesse...) ou encore la cryogénie.
 - Méthode indirectes : Elles utilisent des atomes refroidis préalablement par laser et les associent pour former des molécules froides. Elles permettent d'obtenir des températures beaucoup plus basses (sub-milliKelvin) car les molécules formées conservent la température initiale des atomes. Il y a deux techniques assez efficaces d'association d'atomes : la magnétoassociation et la photoassociation. Dans nos expériences, nous utilisons cette dernière technique qui permet de produire un grand nombre de molécules mais a le désavantage de les produire dans plusieurs niveaux vibrationnels.

Dans la deuxième partie de ce chapitre je citerai aussi quelques applications des molécules froides.

2. Le deuxième chapitre est consacré au refroidissement vibrationnel des molécules de césium, je commencerai par donner des explications brèves des expériences qui ont permis d'obtenir des molécules froides dans le niveau vibrationnel fondamental. Ensuite, je détaillerai la technique qui permet de réaliser le pompage optique des molécules vers le niveau vibrationnel fondamental [3] puis je parlerai de la généralisation de cette technique effectuée durant ma thèse vers n'importe quel niveau vibrationnel choisi [4, 5, 6], en utilisant une source de lumière large bande façonnée [7].

3. Le troisième chapitre contient deux parties. Dans la première, je présenterai une autre manipulation de conversion des molécules qui consiste à transférer des molécules formées dans l'état électronique triplet $a^3\Sigma_u^+$ vers l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ avec une efficacité de plus de 10 %. La technique repose sur le caractère large bande d'un laser femtoseconde qui permet d'exciter l'ensemble de niveaux vibrationnels de l'état triplet vers un état spécifique. Dans la deuxième partie, je présenterai les résultats des simulations du refroidissement rotationnel de molécules de césium ainsi que les résultats expérimentaux préliminaires obtenus.
4. Le quatrième chapitre est consacré aux études spectroscopiques réalisées avec des molécules de grandes elongations électroniquement excitées. Nous avons, ainsi, étudié la réaction de photoassociation qui mène à une formation très efficace des molécules dans l'état triplet (raies dites "géantes"). La photoassociation se fait à longue distance sur la barrière externe du puits externe de l'état $0_g^-(P_{3/2})$. Par couplage résonnant des niveaux du puits externe avec d'autres niveaux du puits interne à travers la barrière du potentiel, les molécules obtenues se dés excitent à courte distance en formant ainsi des molécules froides dans l'état triplet. Dans la deuxième partie nous avons étudié un autre type de couplage qui met en évidence trois états électroniques, en photoassociant sur l'état $0_g^-(6s_{1/2} + 6p_{1/2})$. Dans ce dernier cas une étude théorique est menée.
5. Dans le cinquième chapitre, j'expliquerai des chemins de collisions entre atomes froids excités et molécules froides qui permettront de former des ions Cs_3^+ . Les résultats obtenus ne sont pas confirmatifs, mais ils permettent d'améliorer le dispositif expérimental et avoir une idée sur l'efficacité du chemin proposé.
6. A la fin de cette thèse se trouvent quatre annexes qui traitent respectivement de l'interaction entre une molécule et une impulsion laser ce qui permet de tester la validité des simulations que nous avons faites, du taux d'ionisation, une expression fréquemment utilisée dans cette thèse pour analyser les spectres expérimentaux, des éléments de physique moléculaire afin de comprendre les notations utilisées dans les chapitres et enfin, des critères principaux permettant un pompage optique de molécules, et par conséquent le refroidissement vibrationnel.

Chapitre 1

Molécules froides : formation et applications

Introduction

La mise en œuvre expérimentale du refroidissement d'atomes grâce à la technique du laser a commencé il y a trente ans, s'en est suivi une course aux températures les plus basses jamais atteintes. Ces températures extrêmes permettent d'obtenir de nouvelles conditions expérimentales, où les effets de la mécanique quantique deviennent prédominants. L'exemple le plus significatif est sûrement la réalisation de la condensation de Bose-Einstein. Le refroidissement laser est réalisé seulement sur certains atomes (tous les alcalins, la plupart des alcalino-terreux, tous les gaz rares dans leur état métastable et quelques autres atomes), car il nécessite de pouvoir réaliser de nombreux cycles d'absorption/émission spontanée en isolant une transition entre deux niveaux donnés.

Les molécules sont fondamentalement différentes des atomes. En effet, une molécule est un assemblage structuré d'atomes avec des degrés de liberté supplémentaires (la vibration et la rotation ajoutent un très grand nombre de niveaux) ce qui empêche d'obtenir (simplement) une transition fermée entre deux niveaux et de pouvoir appliquer les techniques standards de refroidissement laser. Il faut donc avoir recours à d'autres méthodes de refroidissements.

Avant 1998, les molécules gazeuses les plus froides obtenues en laboratoire étaient à une température d'environ 1 Kelvin, que ce soit dans les jets moléculaires supersoniques ou dans les nanogouttes d'hélium. Mais depuis 1998, des progrès spectaculaires ont permis l'obtention de molécules à des températures très inférieures à 1 K (dites par la suite molécules froides) puis inférieures à 1 mK (molécules ultra-froides). Un développement particulièrement important a été la formation et la manipulation de molécules à partir d'un gaz atomique ultra froid, notamment par l'utilisation de champs externes électriques et magnétiques. Certaines molécules peuvent présenter un moment dipolaire électrique permanent, ce qui offre des perspectives nouvelles pour des systèmes en interaction dipôle-dipôle. Toutes ces propriétés conduisent à des comportements nouveaux et peuvent élargir considérablement le champ des expériences possibles par rapport aux atomes. Les molécules constituent donc des systèmes très intéressants. Les expériences avec les molécules froides permettent de disposer de molécules dans un état quantique spécifique par contrôle des degrés de liberté internes et externes. Les possibilités offertes par les molécules froides sont nombreuses, il y a naturellement la spectroscopie à haute résolution [10, 11], l'étude des interactions dipolaires avec des applications à l'information quantique et l'étude des

gaz quantiques dégénérés et en particulier l'étude des gaz de dipôles en interaction. Les molécules polaires froides jouent un rôle clé dans des expériences cherchant à déterminer le moment dipolaire électrique permanent d'électron [12, 13], ou la variation des constantes fondamentales avec le temps [14, 15, 16, 17]. Un autre chemin important visé par les molécules froides est l'étude des collisions à très basses températures, ce qui ouvre la voie à un domaine appelé chimie froide. On pourra constater que le domaine des molécules froides a atteint une certaine maturité, comme en témoigne les nombreuses revues sur le sujet ces derniers temps [18, 19, 20, 21], chacune apportant un éclairage différent dans un domaine où les approches sont très diverses. Il est à noter que plusieurs groupes sont capables de piéger des molécules ultrafroides, dans des pièges magnétiques pour les molécules paramagnétiques, ou dans des pièges dipolaires pour des molécules polaires. Bien entendu tous ces progrès expérimentaux remarquables ont été accompagnés par de nombreux travaux théoriques allant dans le même sens.

Avant de détailler mes travaux qui portent sur la formation des molécules ultrafroides par photoassociation, le contrôle des degrés de liberté internes et des études spectroscopiques de quelques états électroniques, je m'intéresserai dans ce chapitre aux différentes méthodes de formation des molécules froides, puis je détaillerai quelques applications des molécules froides soit déjà réalisées soit en cours de réalisation.

1.1 Méthodes de formation des molécules froides et ultrafroides

Le groupe de Demille a réussi récemment à refroidir par laser la molécule SrF. Ceci reste un cas exceptionnel car cette molécule possède un système ro-vibronique de deux niveaux quasi-fermé [22]. En général, les méthodes de refroidissement par laser, qui sont très efficaces pour les atomes, ne sont pas adaptables (simplement) pour les molécules. En effet, le refroidissement laser repose sur des successions d'absorption et d'émission de photons entre deux niveaux. Pour cela, il faut que les atomes restent sur l'un ou l'autre de ces deux niveaux associés au processus de refroidissement, avec en cas de "fuites" vers d'autres niveaux, la possibilité de "réinjecter" par pompage optique les atomes perdus pour cette transition par l'ajout d'un laser appelé repompeur. Pour les molécules, le nombre de niveaux couplés est beaucoup trop important car aux nombreux états électroniques s'ajoutent deux degrés de libertés, à savoir, la vibration et la rotation. Isoler une transition à deux niveaux demanderait un nombre excessif de lasers pour repomper les molécules dans un seul niveau. La figure 1.1 montre la différence entre la structure des atomes de césium et celle des molécules de césium¹. Il existe néanmoins des propositions qui permettent d'envisager ce genre de refroidissement [23, 24, 25, 26, 27]. Afin de remédier à ce problème et d'obtenir un échantillon de molécules froides (1 mK-1 K) ou ultrafroides (≤ 1 mK) le plus dense possible, de nombreuses autres approches et techniques sont développées. Ces techniques peuvent être classées en deux catégories : Les méthodes directes qui partent directement de molécules ont, jusqu'à maintenant, permis d'atteindre des températures de l'ordre de 10 mK - 1K, sans atteindre le régime ultra-froid.

1. Nous avons pris ici le césium comme exemple car c'est la molécule sur laquelle nous travaillons mais cette complexité est très générale, nous la trouvons dans toutes les molécules.

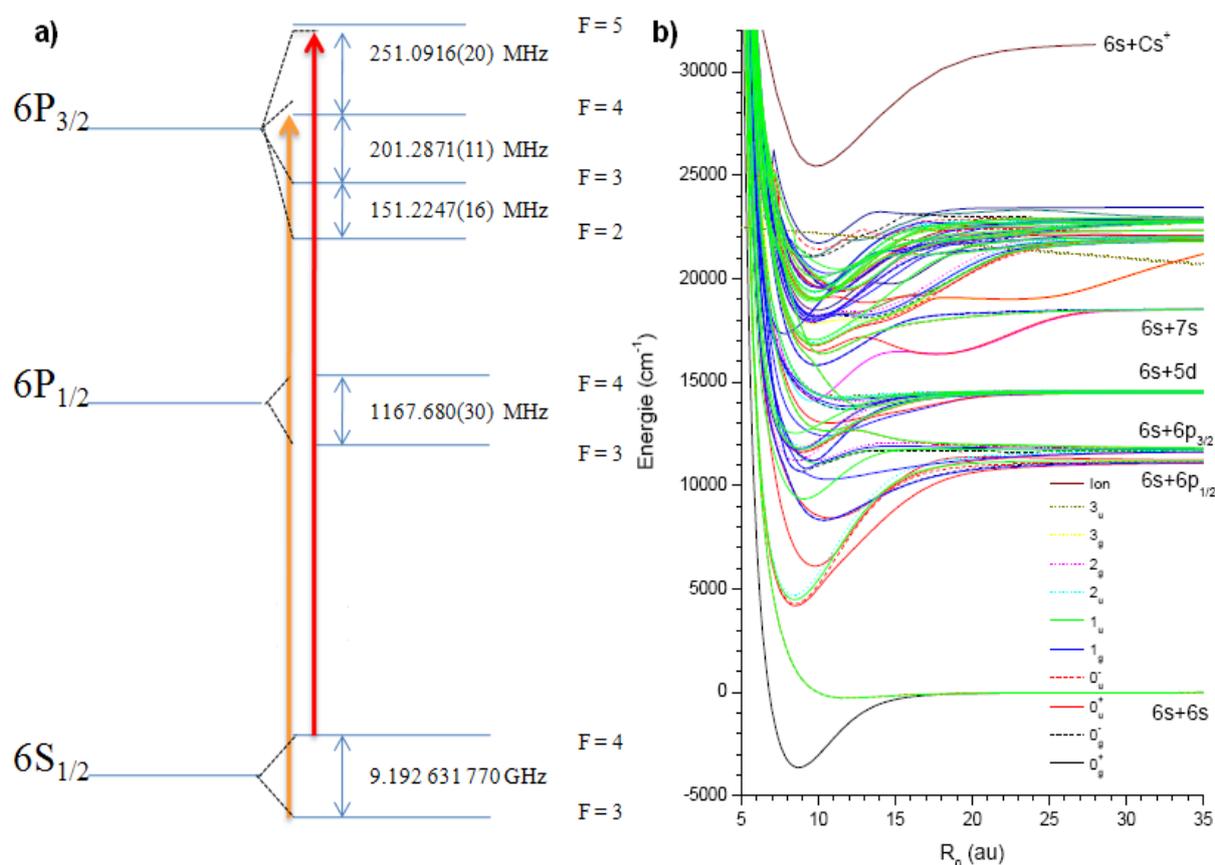


FIGURE 1.1 – a) Niveaux électroniques de l’atome de césium (avec structure fine et hyperfine) et les fréquences du laser de refroidissement (rouge) et de repompeur (orange). b) Les potentiels électroniques de la molécule de césium (avec structure fine), les niveaux vibrationnels et rotationnels ne sont pas indiqués mais il existe un grand nombre de ces niveaux.

Les densités de l’espace des phases produites par ces méthodes sont généralement limitées à moins de 10^{-12} , toutefois ces méthodes, que nous allons détailler par la suite, sont applicables sur plusieurs espèces moléculaires [28, 29, 30, 31, 32, 33, 34]. Les méthodes indirectes qui partent des atomes sont généralement applicables aux molécules alcalines (homonucléaires ou hétéronucléaires). Elles permettent de former des échantillons ultrafroids (10 microkelvin). Les défis associés à ces techniques proviennent de la difficulté de contrôler les degrés de liberté internes des molécules formées². Cependant, des récents développements (cette thèse parle de certains d’entre eux) ont réussi à surmonter ces difficultés [35, 36, 37, 38, 39]. Ces techniques sont représentées schématiquement dans la figure 1.2. Le tableau 1.1 dresse une liste, sûrement non exhaustive toutefois la seule existante à notre connaissance, des différents types d’échantillons de molécules froides expérimentalement réalisés à ce jour ainsi que la méthode employée pour l’obtenir. A noter que certaines molécules ‘exotiques’ comme Cs_3 et Cs_4 [40] ont été refroidies et détectées en utilisant le processus de perte dans un gaz dégénéré, mais elles ne sont pas vraiment produites et isolées et ne figurent donc pas dans le tableau. De même, plu-

2. Pour les atomes le mot ultrafroid correspond au degré de liberté externe parce que la structure interne des atomes refroidis par laser est en général seulement la structure hyperfine qui est facile à contrôler par pompage optique.

sieurs expériences de photoassociation ont produit des molécules froides dans des états électroniques excités (comme par exemple le Yb [41]) mais nous ne les avons pas inclus dans la liste car elles ont des durées de vie limitées à quelques dizaines de nanosecondes.

Méthode	Molécule	T(μ K)	N
Feshbach, RF [42, 43]	$^{85,87}\text{Rb}_2$ [44, 45, 46], Cs_2 [47], $^{40}\text{K}_2$ [48], Li_2 [49, 50, 51], Na_2 [52], ^{40}KRb [53], $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$ [54], Cr_2 [55], Li_3 [56]	0.1	100 000
Photoassociation [57]	Cs_2 [58], H_2 [59], Rb_2 [60], Li_2 [61], Na_2 [62], K_2 [63, 64, 65], He_2^* [66], Ca_2 [67], KRb [68], RbCs [69], NaCs [70], LiCs [71]	100	200 000
Collision à trois corps	Rb_2 [60] Li_2 [49, 72]	0.2	2 000 000
Cryogénie	CaH [73], VO [74] CaF [33], PbO [75, 32], O_2 [76] NH [77], ND , CrH , MnH [78], ND_3 , H_2CO [79], YbF [80], NH , NH_3 , O_2 , ThO , Naphthalene [81]	400 000	10^{12}
Ref. laser	SrF [82]		
Décélération : Stark [83]	CO [84], NH_3 , ND_3 [85, 86], OH [87, 88], OD [17], H_2CO [89], NH [90], SO_2 [91], $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$ [92], $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$ [92], YbF [93], LiH [94], CaF [95]	10 000	1 000 000
Rydberg Optique Zeemann	H_2 [96, 97, 98, 99] C_6H_6 [100], NO [101] O_2 [102]		
Jets croisés	NO [103], KBr (13K) [104], ND_3 [105]	400 000	
dissociation d'un jet	NO [106]	1 600 000	
Buse tournante	O_2 , CH_3F , SF_6 [107, 108], CHF_3 [109], C_{60} [110]	1 000 000	
Filtre de vitesse	H_2CO [111], ND_3 [112], D_2O [113], CH_3F [114], CH_3CN [115], H_2O , D_2O , HDO [116], NH_3 , CH_3I , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ [117]	1 000 000	10^9
Ref. Sympathique	BeH^+ , YbH^+ [118], $\text{AF350}^+=\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_9\text{S}^+$ [119], MgH^+ [120], O_2^+ , MgO^+ , CaO^+ [121], H_2^+ , H_3^+ [122], BaO^+ [123], NeH^+ , N_2^+ , OH^+ , H_2O^+ , HO_2^+ , ArH^+ , CO_2^+ , KrH^+ , C_4F^+ , R6G^+ [124], Cyt^{12+} , Cyt^{17+} [125] $\text{GAH}^+=\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_4$ [126]	20 000	1000

TABLE 1.1 – Liste des molécules froides avec les techniques de production utilisées, la température atteinte et le nombre de molécules obtenu. Le tableau est divisé en deux groupes : en haut, nous représentons les molécules froides et ultrafroides formées à partir des atomes et en bas, nous représentons celles formées à partir des molécules.

1.1.1 Refroidissement par décélération d'un jet moléculaire

Décélération Stark

Les champs électriques ont été déjà utilisés pour contrôler la vitesse des particules chargées et ils peuvent aussi être utilisés pour manipuler les mouvements des molécules polaires. Cette idée a été développée par le groupe de Meijer en 1999 [84], son principe est

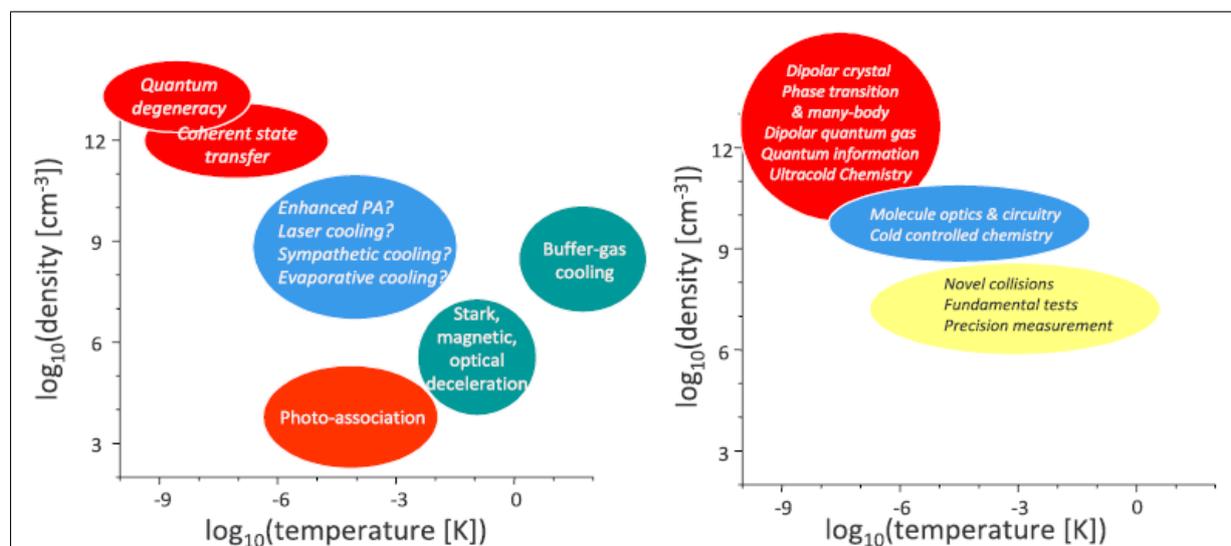


FIGURE 1.2 – A droite : production de molécules froides dans différentes régions de densités spatiales n et de température T . Certaines approches techniques qui n’ont pas encore été démontrées expérimentalement peuvent éventuellement atteindre le régime de densité $n \sim 10^7\text{-}10^{10}$ et $T \sim 1\text{ mK-}1\mu\text{K}$ (le panneau bleu au milieu). A gauche : applications des molécules ultrafroides en fonction de la densité et de la température. La figure est extraite de [19].

illustré dans la figure 1.3.a : un faisceau moléculaire passe à travers une série d’électrodes à haute tension dessinées pour créer de grands champs électriques inhomogènes le long l’axe de ralentissement. Ces champs altèrent de façon répétitive l’énergie potentielle des molécules en l’augmentant à chaque étape et donc, par conservation de l’énergie, permettent une diminution progressive de leur énergie cinétique.

Le réseau d’électrodes est constitué de deux jeux d’électrodes imbriqués : le premier est à la masse alors que le second est sous tension. La molécule perçoit le champ électrique comme une colline de potentiel et perd de l’énergie cinétique en entrant dans les régions à haut champ électrique. En sortant d’un couple d’électrodes, la molécule perdrait l’énergie potentielle gagnée et regagnerait de l’énergie cinétique. Mais en éteignant le champ électrique en mettant hors tension les électrodes, cette accélération est évitée. Le choix des étages est critique pour ajuster la vitesse finale des molécules : par exemple, 326 étapes sont nécessaires pour changer la vitesse de molécules de SO_2 de 290 m/s à 50 m/s [91]. La quantité d’énergie perdue durant le processus de décélération dépend de l’effet Stark et donc de l’état de la molécule, du champ électrique appliqué et de la position de la molécule sur la colline de potentiel au moment où les électrodes sont commutées. Le processus de décélération ne concerne pas qu’une seule molécule du jet mais également toutes celles suffisamment proches dans l’espace des phases pour être piégées. Enfin pour être efficace, il faut conserver les molécules piégées ensemble dans la direction transverse durant la décélération. Cette méthode est puissante car elle est applicable à de nombreuses espèces moléculaires (voir tableau 1.1).

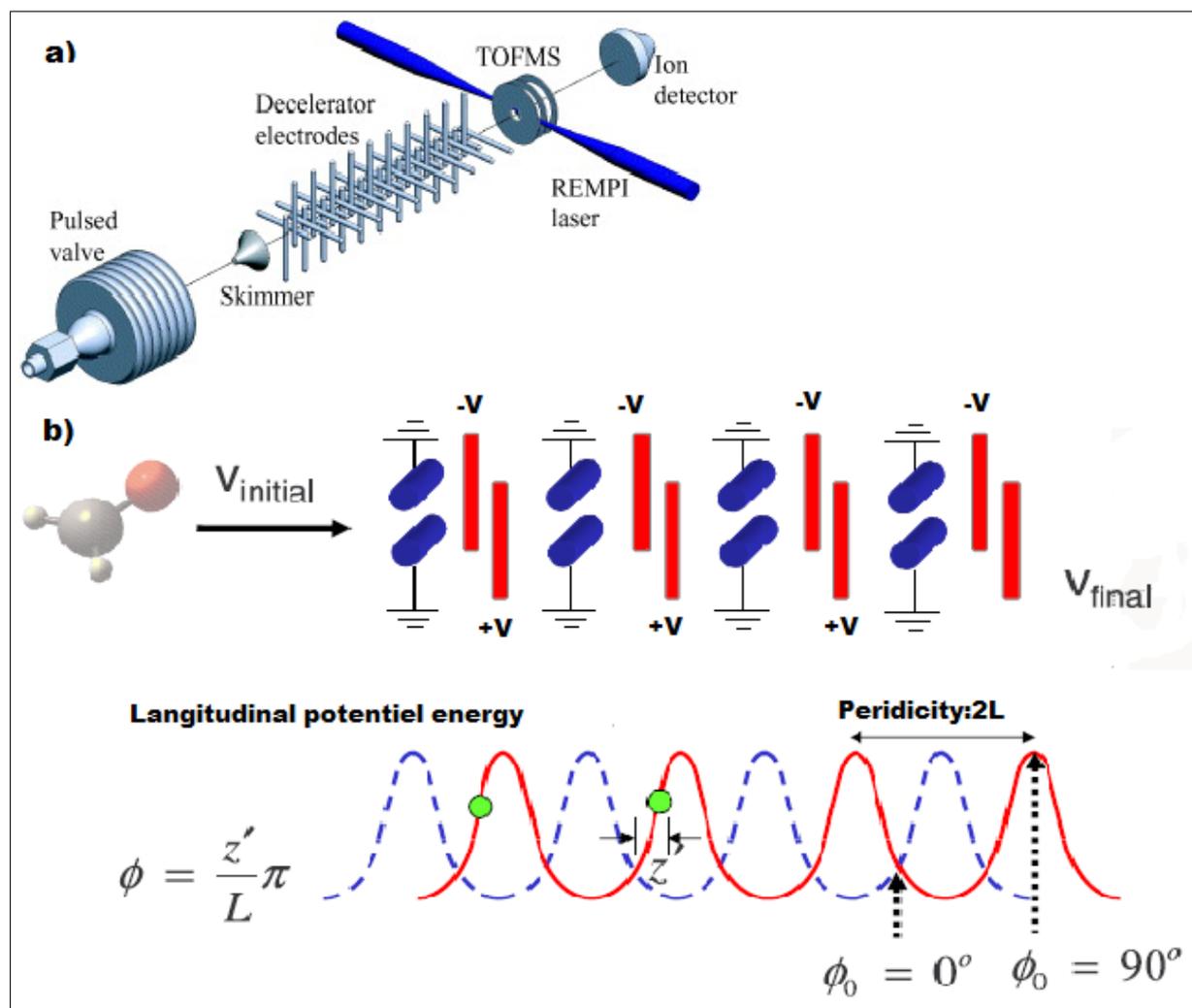


FIGURE 1.3 – a) Montage expérimental d’un ralentisseur Stark. b) Principe d’un ralentisseur Stark : les molécules perdent de l’énergie cinétique en entrant dans les régions où le champ électrique est important. Quand elles se rapprochent du sommet de la courbe d’énergie potentielle la haute tension passe à la paire suivante d’électrodes (bleu devient rouge). Le processus est répétés le long du ralentisseur. Cette figure est extraite de [19].

Décélération Rydberg

Quand une molécule est excitée dans un état de Rydberg avec un seul électron dans une orbite de grand nombre quantique principal ($n = 10 - 100$), la distribution des électrons devient très polarisable et les niveaux d’énergie de la molécule se déplacent fortement en fonction du champ électrique. Ainsi, l’énergie des états est fortement modifié par le champ et un grand moment dipolaire (1000 fois plus important que celui dans une molécule dans son état fondamental) peut être créée dans la molécule. Les molécules dans un état de Rydberg pourraient être facilement ralenties par un champ électrique inhomogène. Par exemple, un décélérateur avec un seul étage formé par une paire d’électrodes avec un champ électrique de l’ordre de 1 kV.cm^{-1} (100 kV.cm^{-1} dans le décélérateur produit par Meijer), peut réduire l’énergie du jet de molécules d’hydrogène de Rydberg ($n=20$) de 10 % [127, 128].

Décélération Stark optique

L'utilisation de champs lumineux intenses, induisant un effet Stark du second ordre, permet de contrôler le mouvement des molécules polarisables de façon analogue au décélérateur Stark qui agit sur des molécules polaires. Les champs lumineux intenses et loin des résonances permettent ainsi de polariser et d'aligner les molécules [129]. Une forte intensité lumineuse peut être obtenue par focalisation d'un faisceau laser au niveau du waist où les molécules peuvent être piégées ou décélérées. En utilisant le fait qu'une molécule polarisable ressent une force proportionnelle au gradient de l'intensité du laser, le groupe de P. Barker a manipulé la vitesse longitudinale de molécules de benzène ensemencées dans un jet supersonique d'atomes de xénon et a pu diminuer leur vitesse de 320 m.s^{-1} à 295 m.s^{-1} [100] en utilisant une seule impulsion de 15 ns d'un laser Nd :YAG d'intensité $1.6 \cdot 10^{12} \text{ W.cm}^{-2}$ par pulse. On peut améliorer cette technique en ajoutant un autre faisceaux laser figure (1.4.a) pour créer par interférence un réseau optique (zone hachurée de la figure 1.4). Cette zone constitue un réseau de puits de potentiel pour les molécules polarisables. En contrôlant soigneusement la différence de fréquence entre les deux lasers, il est possible de déplacer le réseau optique de façon synchrone avec les molécules du jet et ainsi d'optimiser la force exercée sur ces molécules et le temps durant lequel cette force s'exerce [130].

Décélération Zeeman

La technique de la décélération Zeeman est représentée sur la figure 1.4.b; elle a été inspirée de la technique de la décélération Stark, elle repose sur le même principe de fonctionnement mais en remplaçant le champ électrique par un champ magnétique qui peut interagir avec des molécules paramagnétiques. Elle a été démontrée expérimentalement la première fois en 2006 pour les atomes d'hydrogène [131]. Dans cette expérience, le décélérateur est composé d'une série de six solénoïdes placés dans une enceinte à vide et dans l'axe du jet. Ces bobines sont séparées en deux ensembles (la première, la troisième, la cinquième et la seconde d'une part et la quatrième et la dernière d'autre part). Le champ magnétique est généré par un courant de 300 A. Quand les atomes d'hydrogène approchent la première bobine, celle-ci est alimentée en courant. Les atomes gagnent alors de l'énergie potentielle en pénétrant dans la bobine; avant d'en atteindre le centre, le courant est coupé et le second jeu de bobines est alimenté. L'opération est répétée jusqu'à la fin du décélérateur. Ce système a permis d'abaisser la vitesse d'atomes d'hydrogène de 313 m/s à 225 m/s . Un autre montage expérimental utilisant 64 bobines a permis la décélération de molécules d'oxygène O_2 de 380 m.s^{-1} à une vitesse finale de 80 m.s^{-1} [102].

Une expérience de décélération Zeeman est également en cours de développement au laboratoire Aimé Cotton et dirigée par N. Vanhaecke. Un nouveau dessin des bobines est à l'étude afin d'améliorer l'efficacité de décélération.

1.1.2 Méthodes basées sur les collisions

Refroidissement par un gaz tampon

La technique de refroidissement par un gaz tampon a été démontré par le groupe de Doyle en 1997 [73]. Les molécules y sont refroidies par collisions et thermalisation avec les atomes d'un bain d'hélium refroidit par cryogénie (figure 1.5.a). Cette technique permet de

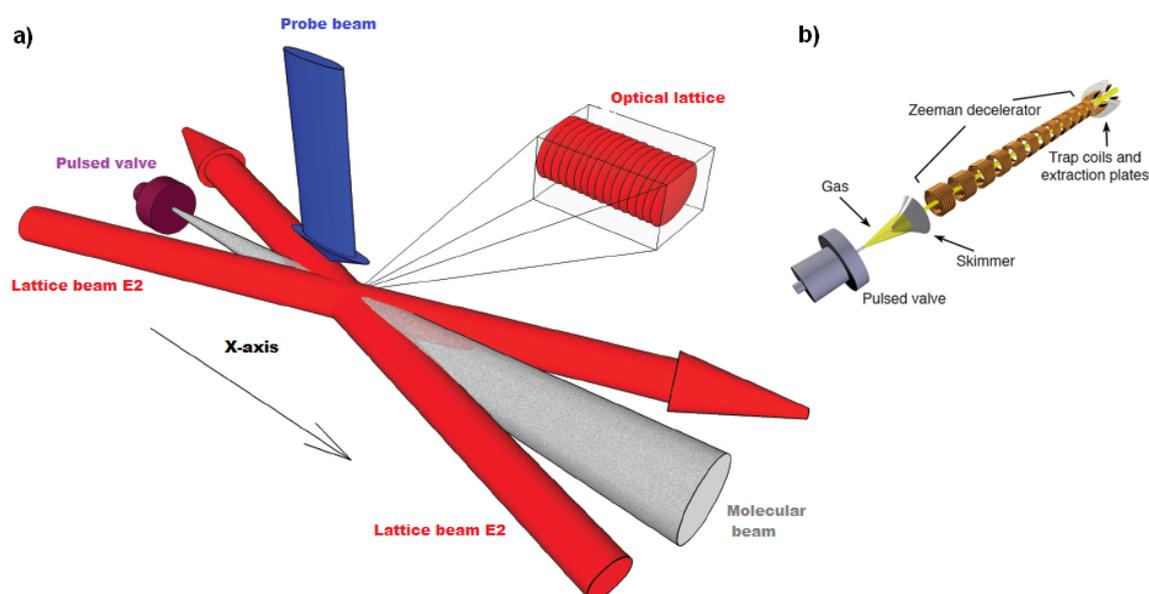


FIGURE 1.4 – a) Le ralentisseur Stark optique utilisé par Fulton et al [132]. Un réseau optique est créé par le croisement de deux faisceaux laser pulsés intenses E1 et E2. Les deux faisceaux laser ont des fréquences légèrement différentes, de telle sorte que le réseau optique a une vitesse proche de celle du jet moléculaire. Les molécules sont détectées en les ionisant par un autre laser (laser bleu). b) Montage d'un ralentisseur Zeeman [131].

refroidir une large variété d'espèces atomiques et moléculaires comme par exemple CaH, CaF, NH, Cr, Mn et N (voir tableau 1.1). La température des molécules froides obtenue est typiquement de l'ordre de quelques centaines de millikelvin (250 mK pour ^3He et 800 mK pour ^4He) avec des densités moléculaires supérieures à 10^9cm^{-3} . Les molécules paramagnétiques peuvent être piégées et accumulées dans un piège magnétique créée par deux bobines supraconductrices en configuration anti-Helmoltz par exemple CaH, PbO, CrH, MnH ou NH, ce qui permet d'étudier les collisions entre ces molécules et les atomes d'hélium [33]. Il est possible à partir de ce réservoir de molécules froides de former un jet froid et lent. De même si l'espèce est polaire, il est possible de guider hors de la zone de collision les molécules les plus lentes à l'aide d'un piège électrostatique (voir le paragraphe "sélection de vitesse").

Collision entre deux jets

La technique de collisions entre deux jets a été développée par le groupe de D. Chandler [103]. Elle repose sur la collision entre deux jets moléculaires perpendiculaires. Le premier est un jet de molécules de NO alors que le second est un jet d'atomes d'argon (Ar) (voir figure 1.5.b). Les collisions entre les particules des deux jets produisent des molécules au repos dans le référentiel du laboratoire. Dans cette technique, la vitesse et l'angle de collision sont des paramètres critiques. La technique est généralement applicable mais l'efficacité de production de molécules et les températures qui en résultent sont limitées : La vitesse des molécules après la collision est inférieure à 15 m.s^{-1} (800 mK) et la densité est d'environ $10^8\text{ molécules.cm}^{-3}$.

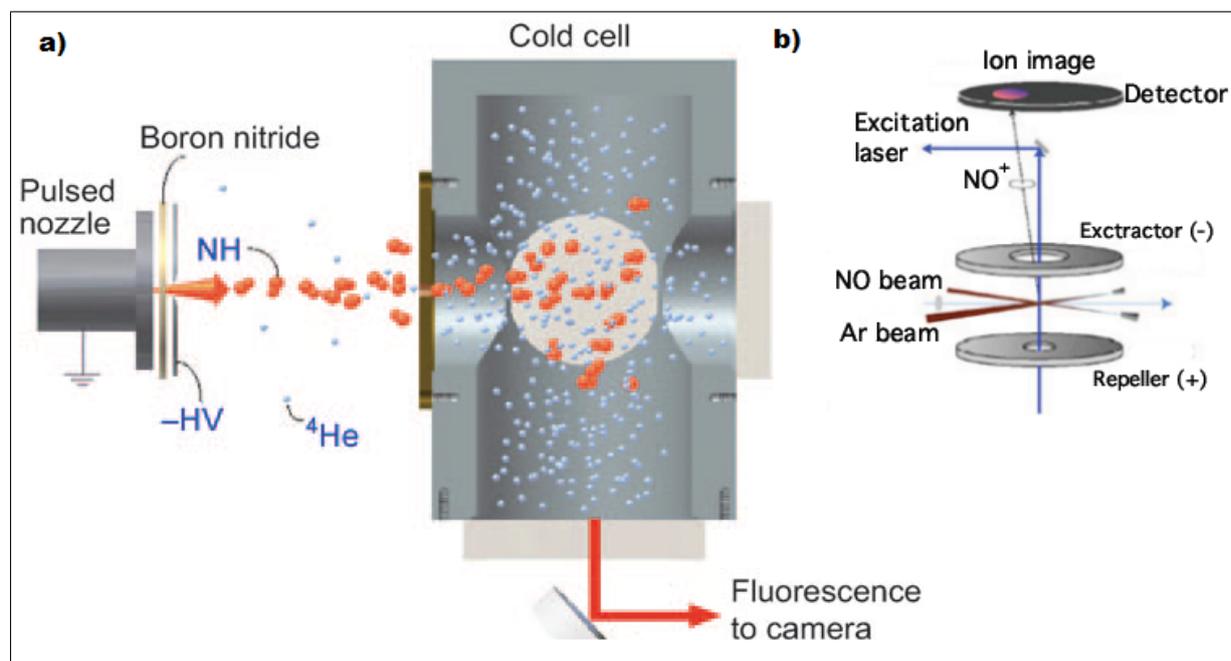


FIGURE 1.5 – (a) Illustration du principe de refroidissement de molécules NH par un gaz tampon de ^4He : un jet de NH passe dans une cellule d'hélium avec lequel elles thermalisent, par la suite, elles sont piégées dans un piège magnétique quadripolaire. Le gaz tampon est ensuite pompé. b) Collision entre un jet moléculaire de NO et un jet d'atomes neutres (Ar).

1.1.3 Méthodes "mécaniques" de décélération

La buse tournante est une méthode de refroidissement de molécules à partir d'un jet supersonique lent de molécules produit à l'aide d'une source en rotation. Si le jet sort de la buse située à l'extrémité d'un rotateur, la vitesse du jet dans le référentiel du laboratoire est donnée par la composition de celle du jet dans le référentiel du rotateur et de celle du rotateur dans le référentiel du laboratoire. La buse émet le jet dans la direction opposée à celle de la rotation ce qui permet de réduire la vitesse du jet. La figure 1.6.a présente le principe de cette expérience [108]. On obtient des vitesses de l'ordre de $100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et des températures de l'ordre de quelques kelvins.

1.1.4 Sélection de vitesse

Dans un échantillon de gaz à la température ambiante la distribution de Maxwell-Boltzmann de vitesses contient une petite fraction de molécules dont la vitesse est très faible. Cette faible fraction peut être utilisée comme source de molécules froides. Un quadripôle électrique courbé en angle droit et alimenté en haute tension peut être utilisé pour filtrer les molécules de faible vitesse à condition qu'elles possèdent un dipôle permanent. Les molécules sont à la température ambiante et injectées dans le guide à basse pression à partir d'une buse effusive [112, 133]. La figure 1.6.b illustre le processus.

Pour les molécules lentes, le champ électrique inhomogène dans le guide quadripolaire crée un potentiel conservatif à deux dimensions qui les confine entre les électrodes, en leur permettant d'être transportées le long de la courbure. Les molécules à grandes vi-

tesses s'échappent du guide et sont perdues. Le quadripole courbé agit donc comme un sélectionneur de vitesse passe-bas pour produire un jet continu de molécule avec une très basse température de translation. La transmission des molécules à travers le guide dépend de la haute tension appliquée au quadripole, du rayon de la courbure et du déplacement Stark.

Cette technique a été récemment améliorée en ajoutant un guide hexapolaire qui permet de produire des potentiels harmoniques pour les niveaux Stark linéaires de molécules de ND_3 . En outre, deux hautes tensions sont appliquées sur les deux guides pour filtrer les faibles vitesses [134].

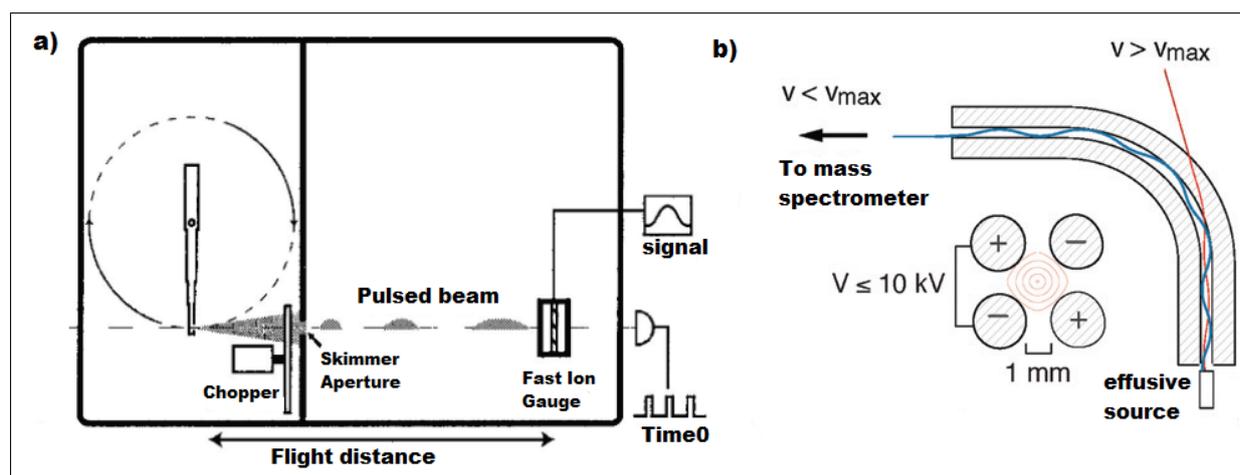


FIGURE 1.6 – a) Principe de refroidissement par une buse tournante. b) Sélection de vitesse utilisant un quadripole électrique courbé en angle droit et alimenté par une haute tension. Les deux figures sont extraites respectivement de [20] et [108].

1.1.5 Association d'atomes froids

Interaction avec un photon : Photoassociation

La formation de molécules froides à partir d'atomes froids basée sur la photoassociation a été proposée en 1987 [135]. Elle a été démontré expérimentalement pour la première fois en 1993 avec des atomes de sodium froids puis des atomes de rubidium [136]. De très nombreuses équipes réalisèrent ensuite cette photoassociation d'atomes froids (voir la revue [137]) : en 1995, dans le groupe de R. Hulet sur le lithium [138], en 1996 dans le groupe de P. Gould et W. Stwalley sur le potassium [139] suivis en 1997 par l'expérience faite au laboratoire Aimé Cotton sur le Cs avec la formation de molécules froides [58]. La photoassociation a été réalisée sur presque tous les atomes qui ont été refroidis par laser. Le tableau 1.1 ne les reproduit pas toutes, seulement celles qui ont donné lieu à des molécules stables (équation A.3) La Photoassociation (PA) est un processus durant lequel deux atomes en collision absorbent un photon $h\nu_L$ résonnant avec un état moléculaire excité pour former une molécule excitée dans un niveau ro-vibrationnel bien défini selon l'équation suivante :



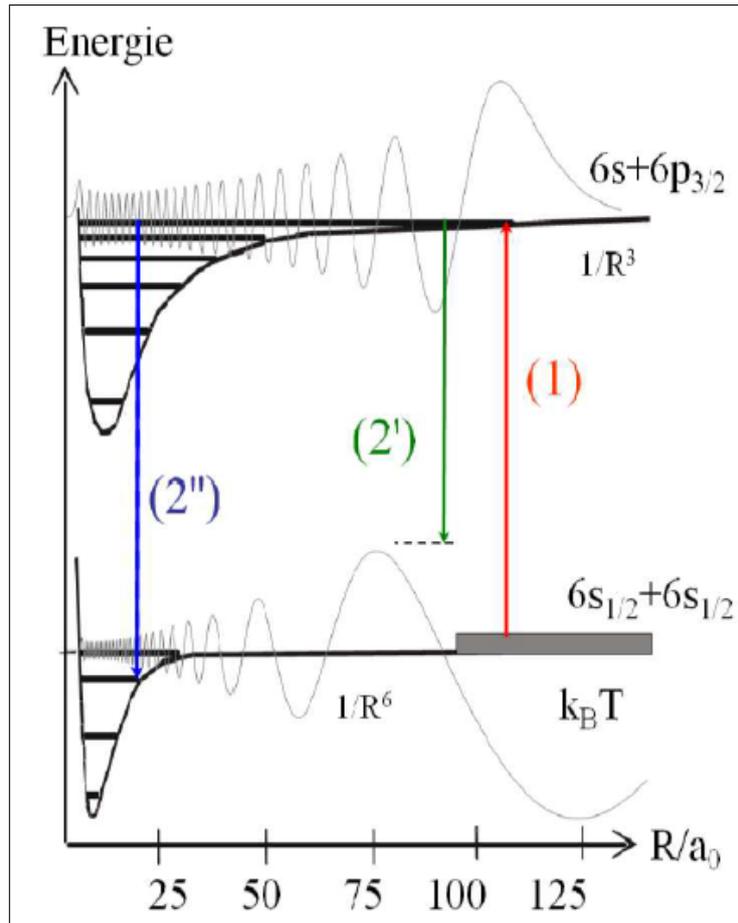


FIGURE 1.7 – Principe de la photoassociation. Une paire d’atomes en collision absorbe un photon pour former une molécule dans un état excité (1). Par émission spontanée, la molécule formée peut se désexciter soit vers le continuum et former une paire d’atomes chaud (2’), soit vers un niveau ro-vibrationnel d’un potentiel de bonne énergie et former une molécule stable (2’'). Dans le cas décrit ici, lorsque la molécule est dans son état excité, le mouvement dans la zone interne est trop rapide (le recouvrement entre les deux fonctions d’onde est pratiquement nul puisque les points tournants des deux potentiels ne coïncident pas) pour que la molécule ait le temps de se désexciter à courte distance, rendant cette transition presque impossible.

Après quelques dizaines de nanosecondes (10 ns-30 ns) la molécule se désexcite soit à grande distance en donnant deux atomes avec plus d’énergie³ (flèche 2’ de la figure 1.7) soit à courte distance en donnant une molécule dans un état électronique stable (flèche 2’' de la figure 1.7). En général, la formation de molécules froides stables est un processus assez rare. Cependant, certains potentiels excités, favorisé par des couplages moléculaires favorables, permettent une production efficace de molécules [140]. L’importance de ces couplages a été mis en évidence pour la première fois dans le cas de césium [58]. En résumé, les équations qui décrivent la désexcitation de molécules sont : Pour la relaxation dissociative :

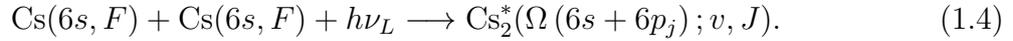


3. Les atomes gagnent suffisamment d’énergie cinétique lors de leur désexcitation, de sorte qu’ils possèdent assez d’énergie pour quitter le piège magnéto-optique.

Pour la relaxation vers une molécule stable



Dans le cas du césium, l'alcalin à l'étude ici, la photoassociation peut être décrite plus précisément par la réaction suivante :



Ici deux atomes dans un niveau hyperfin F de leur état fondamental $6s$ entrent en collision en absorbant un photon de fréquence $h\nu_L$ désaccordée vers le rouge par rapport à la fréquence de résonance atomique ($6s + 6p_j$, $j = 1/2$ ou $3/2$) pour former une molécule dans un niveau ro-vibrationnel (v, J) bien défini d'un état moléculaire excité Ω corrélé à l'asymptote ($6s + 6p_j$) (courbe de la figure 1.1). On peut aussi se représenter cette réaction d'un point de vue totalement moléculaire. Le photon de fréquence $h\nu_L$ permettrait l'excitation d'un état du continuum du potentiel fondamental moléculaire vers un état lié d'un potentiel excité. L'excitation a lieu à grande distance, là où le recouvrement des fonctions d'onde radiales initiales des atomes en collision et la fonction d'onde radiale finale de l'état excité du niveau ro-vibrationnel atteint par la photoassociation est le plus important (principe de Franck-Condon). Autrement dit, les transitions sont d'autant plus probables qu'elles ont lieu dans des régions correspondant à des amplitudes radiales importantes.

La figure 1.8 illustre ce propos : le produit des deux fonctions représentées oscille rapide-

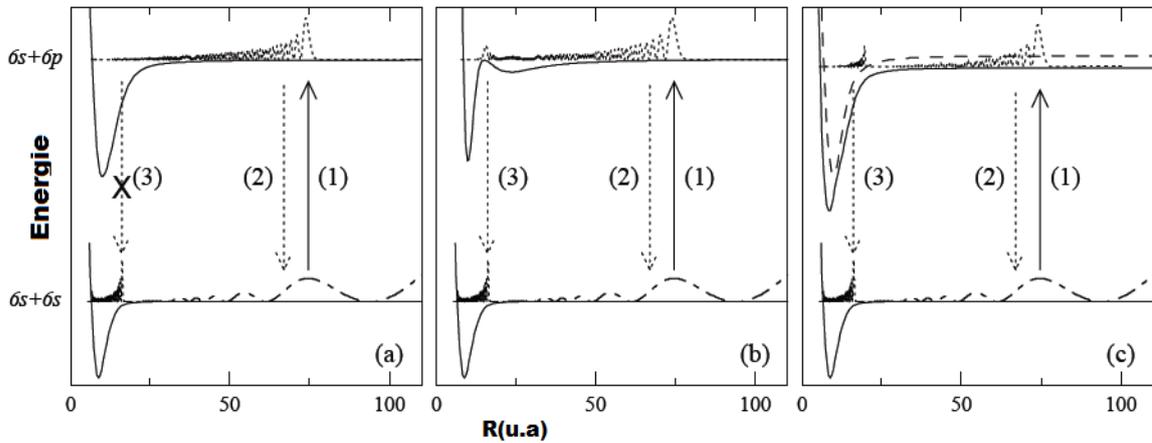


FIGURE 1.8 – (a) Le potentiel excité n'est pas particulier, la désexcitation se fait principalement en deux atomes. (b) Le potentiel en double puits, les molécules peuvent se désexciter à courte distance et former des molécules stables. (c) Le potentiel est couplé avec un autre potentiel, ce qui perturbe la fonction d'onde et permet une stabilisation à courte distance. La figure est prise de [141].

ment pour de faibles distances internucléaires, et seul le lobe de la fonction finale contribue significativement à l'intégrale de recouvrement. Le problème de désexcitation vers un état moléculaire stable peut être regardé avec cette approche de recouvrement des fonctions d'onde : pour de grandes distances internucléaires, le potentiel de molécules excitées homonucléaires est déterminé principalement par l'interaction dipôle-dipôle en C_3/R^3 , où R est la distance internucléaire, alors que les états fondamentaux sont à plus courte portée

C_6/R^6 (figure 1.7). En d'autres termes les lobes des états moléculaires excités et fondamentaux ne se trouvent pas dans la même gamme de distance internucléaire. Toutefois un choix judicieux du potentiel excité permet une désexcitation à courte distance et ainsi une formation favorable de molécules froides stables.

Dans le cas du césium, on trouve les potentiels excités favorables suivants :

- Les potentiels en double puits, comme c'est le cas pour les deux potentiels 0_g et 1_u à la limite ($6s + 6p_{3/2}$) du Cs_2 (voir la figure 1.8.b). La structure en double puits impose aux atomes de ce genre de molécules excitées d'avoir un mouvement toujours confiné à de grandes ou moyennes distances (entre 17 à 200 a_0) ; on les appelle molécules à longue distance [142].
- Les potentiels couplés avec un autre potentiel (figure 1.8.c), par couplage interne, comme par exemple le couplage spin-orbite observé entre les deux état 0_u^+ [141]. Du fait de ce couplage, la molécule excitée oscille dans chacun des potentiels électroniques, ce qui augmente la probabilité de présence à courte distance de la molécule.

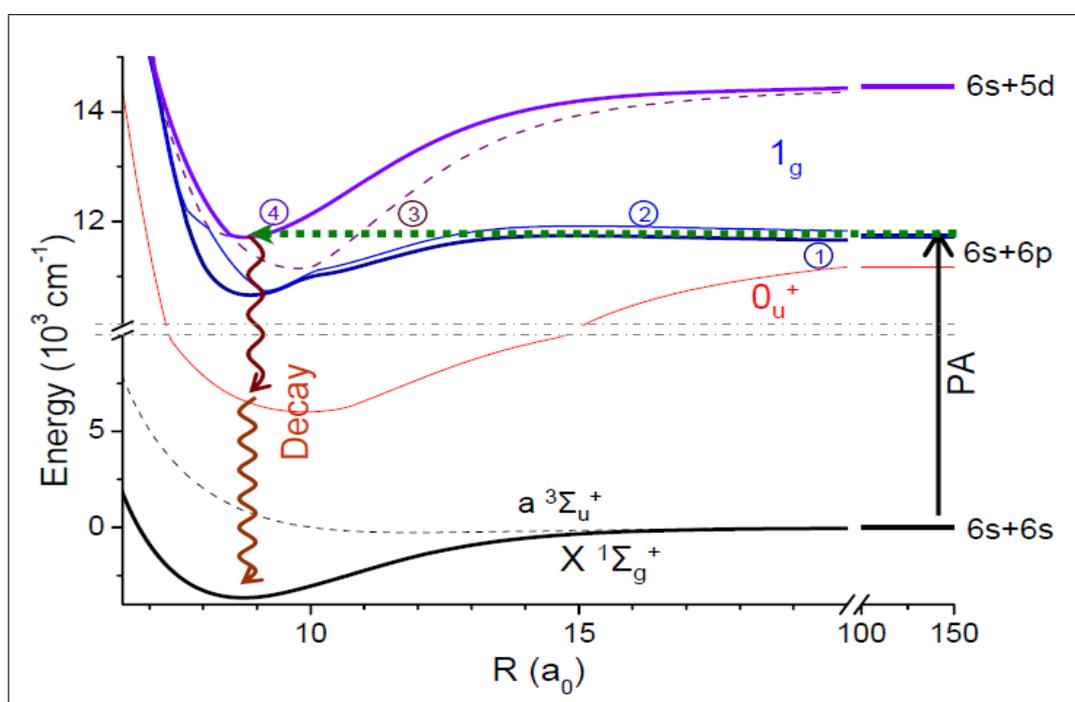


FIGURE 1.9 – Mécanisme de formation de molécules dans l'état fondamental X. La photoassociation est réalisée sur le potentiel $1_g(6s + 6p_{3/2})$ (1), par couplage interne avec les potentiels (2) et (3), l'état $1_g(6s + 5d_{3/2})$ (4) est également peuplé. A partir de ce dernier, une désexcitation à deux photons, via l'état relais 0_u^+ permet de former des molécules dans l'état X.

Selon l'état électronique excité sur lequel nous faisons la photoassociation on forme des molécules dans l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$ ou dans l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$. Un exemple, sur lequel nous reviendrons plus tard, est donné sur la figure 1.9 qui montre les potentiels utilisés pour réaliser la photoassociation et former des molécules froides dans l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$. Le laser de photoassociation excite une paire d'atomes vers un niveau vibrationnel de l'état $1_g(6s + 6p_{3/2})$ (courbe 1 de la figure 1.9) à grande distance. Par couplage spin-orbite, l'état $1_g(6s + 5d_{3/2})$ (courbe 4 de la figure 1.9) est peuplé. La désexcitation se fait par émission spontanée en cascade à deux photons,

via l'état $0_u^+(6s + 6p_{1/2})$ et nous formons ainsi des molécules dans l'état fondamental X (plus de détails seront donnés dans le chapitre spectroscopie moléculaire).

Interaction avec un champ magnétique : Magnétoassociation

La méthode de magnéto-association utilise des rampes de champ magnétique pour induire des résonances de Feshbach [143],[144]. Les collisions entre atomes ultrafroids, à très basse énergie, sont caractérisées par la longueur de diffusion qui dépend du potentiel d'interaction entre atomes et du champ magnétique appliqué. Une résonance de Feshbach se produit lorsque lorsque l'énergie d'un état de diffusion d'une paire d'atomes séparés devient égale à celle d'un état lié de la molécule diatomique correspondante. L'apparition d'une telle résonance peut donc être contrôlée grâce à des rampes du champ magnétique externe, un état non lié (atomes en collision) peut être converti en un état moléculaire lié, très proche de la limite de dissociation (figure 1.10). Pour obtenir une description détaillée

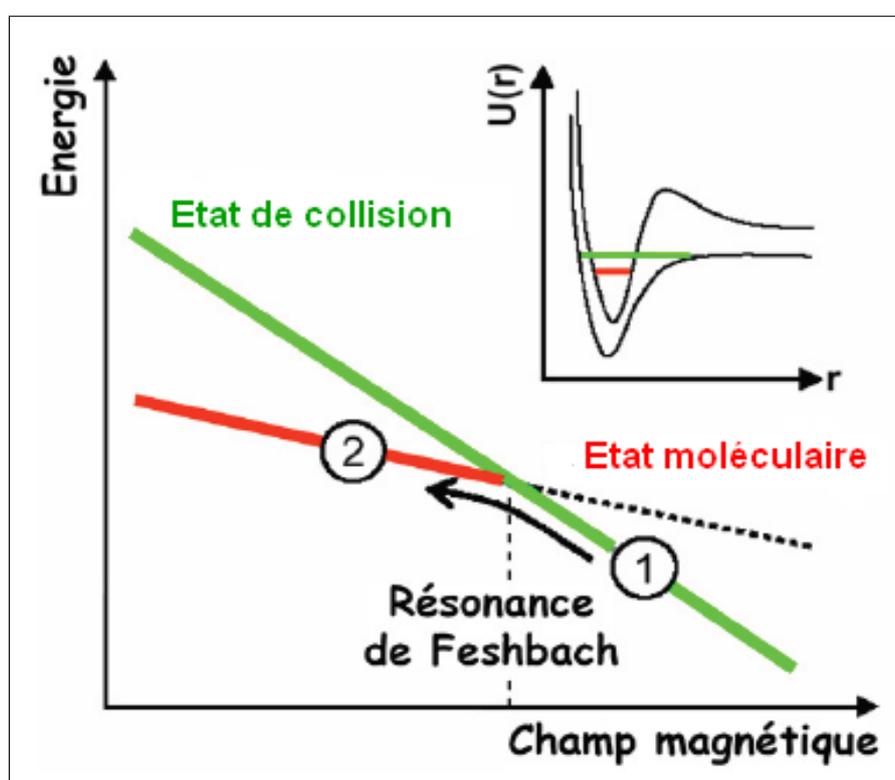


FIGURE 1.10 – Diagramme énergétique de l'état de collision atomique et de l'état moléculaire lié. Une résonance de Feshbach apparaît lorsque l'énergie de l'état de collision devient égale à celle de l'état moléculaire lié. Expérimentalement, elle peut être induite par un champ magnétique extérieur lorsque les deux états présentent des déplacements Zeeman différents (moments magnétiques différents). Les molécules (rouge) sont créées à partir des atomes (vert) en réalisant un balayage décroissant du champ magnétique à travers la résonance. Dans l'encart sont représentés le potentiel moléculaire correspondant à l'état de collision (courbe du bas) et le potentiel moléculaire possédant l'état lié (courbe du haut).

de la résonance de Feshbach, on pourra se référer à [42, 43, 145, 146].

La première expérience où des molécules ont été formées par cette technique est basée

sur un condensat de Bose-Einstein de rubidium [144]. Le taux de formation de molécules dépend de la vitesse de la rampe de champ magnétique et de la densité d'atomes dans l'espace des phases, c'est pourquoi les expériences utilisant les résonances de Feshbach partent de condensats de Bose-Einstein ou de gaz de Fermi dégénérés. Cette méthode permet aussi la transition entre un gaz de Fermi dégénéré d'atomes et un condensat de Bose-Einstein de molécules de grandes elongation (transition BCS-BEC).

1.2 Applications et nouvelles directions

Nous venons de voir qu'il est possible d'obtenir des grands ensembles (quelques milliers) de molécules à des températures de l'ordre du milliKelvin. Il s'agit d'une avancée spectaculaire d'un point de vue expérimental. Revenons maintenant sur les applications : à quoi pourraient servir des molécules refroidies à de telles températures ?

Il existe plusieurs axes de recherche principaux où apparaît l'utilité des molécules froides ou ultrafroides. La spectroscopie des molécules froides atteindra sans doute une résolution spectaculaire : le contrôle hautement sélectif des états moléculaires permet une "chimie froide" basée sur le contrôle précis des réactions, alors que la haute résolution laisse déjà entrevoir des possibilités de tester des lois fondamentales, comme le rapport des masses du proton et de l'électron et l'étude des interactions dipolaires avec des applications à l'information quantique et l'étude des gaz quantiques dégénérés. Les gaz dégénérés de molécules ont des propriétés différentes des gaz atomiques, avec des effets collectifs pouvant être exploités dans des réactions chimiques. Un autre aspect est l'étude de condensats moléculaires et plus généralement de gaz quantique. Pour le moment les seuls condensats moléculaires réalisés sont très particuliers car ils sont constitués de molécules dans un des derniers niveaux de vibrations formées à partir d'un gaz dégénéré de fermions. La distance internucléaire est de l'ordre de $1000 a_0$, ce qui constitue des molécules très exotiques. Des transitions entre un condensat moléculaire et un gaz de paires de Cooper ont été observées dans ces systèmes (transition BEC-BCS) [49]. A part ce cas très particulier, pour obtenir un condensat moléculaire stable, il est nécessaire que les molécules soient dans leur état fondamental (électronique, vibration et rotation), pour éviter l'effet de chauffage créé par toute collision. Nous allons développer ces points un peu plus en détail et voir quel est le rôle plus particulier que les molécules froides ou ultrafroides sont susceptibles d'y jouer. Le tableau 1.2 résume quelques objectifs scientifiques et les conditions pour lesquelles elles sont réalisables.

Densité de l'espace des phases [\hbar^3]	densité (cm^{-3})	Température	Objectifs scientifiques
10^{-17} - 10^{-14}	10^6 - 10^9	$\leq 1\text{K}$	Tests fondamentaux
10^{-14}	$\geq 10^9$	$\leq 1\text{K}$	Interactions dipolaires électriques
10^{-13} - 10^{-10}	$\geq 10^{10}$	$\leq 1\text{K}$	Chimie froide contrôlée
10^{-5}	$\geq 10^9$	≤ 1	Chimie ultra-froide
1	$\geq 10^{13}$	100 nK	Dégénérescence quantique
1	$\geq 10^{13}$	100 nK	Réseaux optiques de molécules
10	$\geq 10^{14}$	≤ 100 nK	Transitions de phase quantique
100	$\geq 10^{14}$	≤ 30 nK	Cristaux dipolaires

TABLE 1.2 – Ordres de grandeur de la densité de l'espace des phases et de la température des molécules nécessaires pour atteindre les principaux objectifs scientifiques qui stimulent le développement de la recherche dans le domaine des molécules ultrafroides. Tableau inspiré de [19].

1.2.1 Spectroscopie à haute résolution et mesures précises

Le fait de pouvoir isoler des objets quantiques (électron, atome, molécule) pour réaliser leur étude individuelle va permettre des vérifications expérimentales basées sur spectroscopie de haute précision, fournissant des caractéristiques spectroscopiques fines inaccessibles autrement. Dans les conditions expérimentales habituelles, la résolution des expériences spectroscopiques est limitée par le temps d'interaction des particules avec le champ de rayonnement. Par exemple, dans un jet moléculaire ce temps d'interaction est généralement de l'ordre de quelques centaines de microsecondes. Il est donc intéressant de produire des jets moléculaires intenses et lents ce qui permet d'augmenter de manière significative le temps d'interaction et par conséquent la résolution.

La figure 1.11 présente les résultats d'une expérience spectroscopique utilisant des molécules $^{15}\text{ND}_3$ froides ralenties par un décélérateur Stark à 100 m.s^{-1} et à 52 m.s^{-1} . Cette expérience a permis de déterminer pour la première fois la structure hyperfine de la transition d'inversion de ces molécules. Les molécules passent à travers une hexapole pour être focalisées transversalement avant d'intégrer une zone micro-onde homogène de 6.5 cm de longueur. On voit bien l'effet de la réduction de la vitesse de molécules sur la résolution des raies. Cette expérience a permis de déterminer les 22 niveaux hyperfins de $^{15}\text{ND}_3$ avec une précision inférieure à 100 Hz.

Des telles méthodes de spectroscopie modernes et le contrôle du mouvement des molécules sont à l'origine d'avancées spectaculaires pour effectuer des mesures très précises : par exemple la mesure de la constante de structure fine et le rapport entre la masse du proton

et celle de l'électron m_p/m_e [147, 148, 149, 150, 14]. Pour étudier leur variation éventuelle au cours du temps il s'agit par exemple de comparer des spectres astrophysiques (spectres obtenus en explorant une grande gamme de temps jusqu'à 10^9 ans) avec ceux qui sont obtenus au laboratoire. L'utilisation des molécules de OH refroidies permet d'améliorer la précision des spectres de OH. Ces spectres sont utilisés dans l'analyse d'une éventuelle variation de la constante de structure fine α [11]. De même, la variation du rapport de masse $\mu = \frac{m_p}{m_e}$ a aussi été sondée, sur une échelle de temps courte (deux ans), en comparant la fréquence d'une transition ro-vibrationnelle de la molécule de SF₆ avec la transition hyperfine fondamentale de césium [14]. Cette mesure indique une limite de la variation de μ de $(-3.8 \pm 5.6)10^{-14}$ ans alors qu'une mesure astrophysique utilisant des spectres à haute résolution de H₂ trouve une variation de μ de $(2.4 \pm 0.4) 10^{-15}$ sur les 10^9 dernières années [15].

Une autre mesure que les molécules froides peuvent réaliser est celle du moment dipolaire

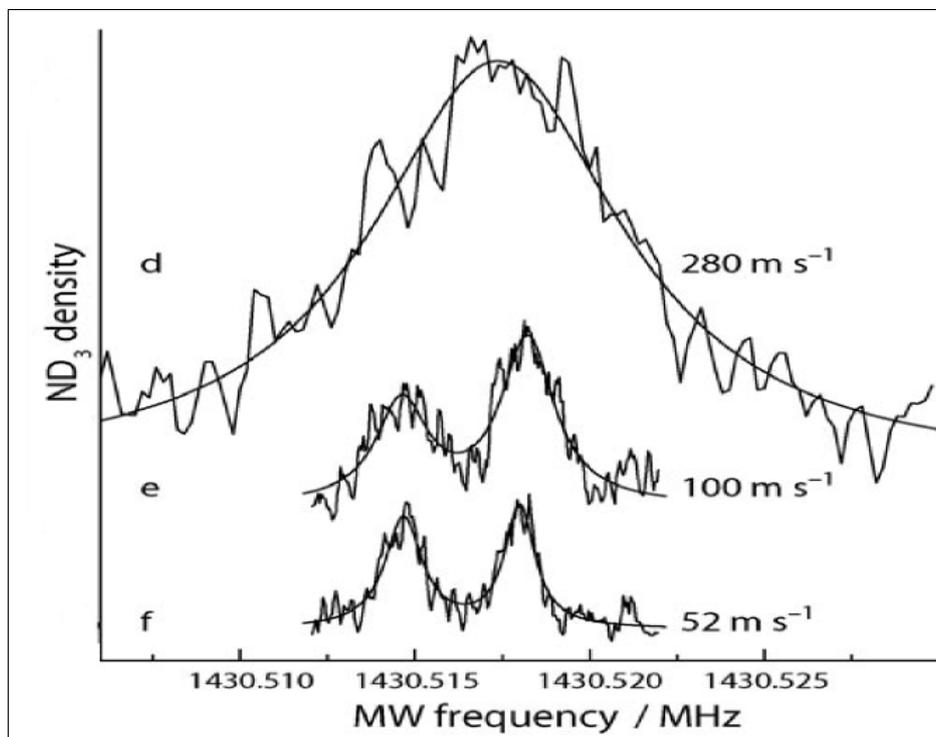


FIGURE 1.11 – L'effet du refroidissement (diminution de la vitesse) sur la résolution des raies.

de l'électron. En effet, si l'électron possède un moment dipolaire électrique "mesurable" (car le modèle standard prédit une valeur non nulle mais très petite), cela implique une violation de la symétrie par renversement du temps ce qui montrerait que le modèle standard de l'univers est incomplet. Un moment dipolaire permanent de l'électron d_e non nul induirait un déplacement en énergie d'un état atomique ou moléculaire en présence d'un champ électrique externe E de l'ordre de $P(E)E_{eff}$. Le champ électrique effectif E_{eff} dépend de la structure de l'atome ou de la molécule; il est proportionnel au cube de la charge nucléaire. $P(E)$ est la polarisabilité de la molécule induite par un champ électrique extérieur. Pour étudier cet effet il s'agit de mesurer des déplacements de transition atomiques ou moléculaires. Comme l'effet attendu est très petit, on doit donc faire des mesures très précises et donc utiliser des atomes ou des molécules froides. Les molécules

froides polaires possédant des grandes polarisabilités constituent un système idéal pour détecter une non-invariance des énergies des niveaux moléculaires par renversement d'un champ électrique extérieur, signature d'une violation de la symétrie par renversement du temps [12, 151, 152].

L'expérience récente qui a permis d'obtenir une valeur très précise du moment dipolaire de l'électron utilise un faisceau de molécules polaires YbF froides dans les niveaux hyperfins $F = 1$ et 0 de l'état fondamental [13]. Les molécules passent à travers un premier détecteur de fluorescence (détecteur de pompe) qui mesure et vide simultanément la population de $F = 1$. Puis elles se déplacent à travers un appareil à blindage magnétique avec une vitesse de 520 m.s^{-1} . Une impulsion radio fréquence π est appliquée pour transférer les molécules de $|F, m_F\rangle = |0, 0\rangle$ à $(|1, +1\rangle + |1, -1\rangle)/\sqrt{2}$ où m_F est la projection de F sur l'axe z .

Les molécules se déplacent ensuite librement pendant un temps T au cours duquel se développe une différence de phase Φ entre $m_F = +1$ et $m_F = -1$. Cela est dû au déplacement Zeeman $\mu_B B m_F$ (μ_B est le magnéton de Bohr) et au déplacement du moment dipolaire de l'électron exprimés par l'interaction effective $-d_e E_{ef} m_F$. Une deuxième impulsion RF est ensuite appliquée pour transférer les molécules vers $F = 0$ dont la population est proportionnelle à $\cos^2(\Phi)$. Le moment dipolaire de l'électron est obtenu à partir de la partie qui est en corrélation avec E qui, à son tour, est obtenue à partir du signal en corrélation avec $E \cdot B$. La valeur de d_e obtenue est $(-2.4 \pm 5.7_{sta} \pm 1.5_{sys}) \times 10^{-28} e \cdot \text{cm}$ (incertitude statique et systématique) où e est la charge de l'électron.

1.2.2 Chimie 'froides' et 'ultrafroides'

Malgré des limites techniques, les premières expériences de collisions froides avec des molécules de faible énergie cinétique commencent à se développer. Par exemple, Van de Meerakker et son équipe ont réalisé une expérience entre deux jets froids en utilisant un jet de radicaux OH dont la vitesse est contrôlée par un décélérateur Stark et un jet supersonique d'atomes de xénon (Xe) [153]. Le décélérateur Stark permet de varier l'énergie de la collision continuellement entre 50 et 400 cm^{-1} , la résolution de l'énergie cinétique globale est limitée à 13 cm^{-1} par le faisceau de Xe. Des seuils en énergie de collisions correspondant aux changements de l'état interne (rotation, spin-orbite) de la molécule OH ont été observés.



Les calculs de diffusion utilisant des courbes de potentiel obtenues par des calculs ab-initio retrouvent les résultats expérimentaux, en particulier les grandeurs relatives et le comportement des sections efficaces près du seuil comme le montre la figure 1.12. Bien que ces expériences comportent toute une gamme d'énergie qui ne peut pas être décrite comme ultra-froides (ou même froide), elle démontrent comment des molécules décélérées par un ralentisseur Stark peuvent être utilisées pour sonder les surfaces d'énergie potentielle avec une haute sensibilité. Ces dernières sont en effet essentielles pour comprendre la dynamique de la collision. L'utilisation de deux jets contrôlés en vitesse, ou d'un jet contrôlé en vitesse avec des molécules piégées au repos, devrait permettre d'améliorer d'une part la plage d'énergie de collision (jusqu'à 1 cm^{-1}) et d'autre part d'améliorer la résolution jusqu'à une fraction de nombre d'onde.

Une autre expérience similaire qui a été réalisée dans l'équipe de Ye examine les pertes par collisions de molécules froides de OH avec un jet supersonique d'atomes d'hélium He

ou de molécules de deutérium D_2 [34]. Les molécules sont initialement décélérées par un ralentisseur Stark puis piégées avec une température de 70 mK et une densité d'environ 10^6 cm^{-3} . En changeant la température de la valve solénoïde pulsée utilisée pour produire les jets supersoniques, l'énergie de collision peut varier de 60 à 230 cm^{-1} pour les collisions avec He et de 145 à 510 cm^{-1} pour les collisions impliquant les molécules D_2 . Les collisions inélastiques entre atomes et molécules ont été observées dans le régime ultra-froid en utilisant des alcalins confinés dans un piège dipolaire optique [40].

Parmi les premières collisions entre molécules ultra-froides, citons aussi celles qui ont été réalisées dans le groupe du laboratoire Aimé Cotton [154] et dans le groupe de Weidemüller [155] avec des molécules de césium. Les molécules de césium sont initialement formées par photoassociation, sont ensuite piégées par un laser CO_2 focalisé. Les collisions avec des atomes de césium refroidis par laser à une température d'environ $50 \mu\text{K}$ ont été observées par pertes de molécules à partir du potentiel de piégeage (de profondeur 2 mK). La contribution dominante au taux de perte a été attribuée aux niveaux vibrationnels excités de molécules Cs_2 formées. En effet, des taux similaires ont été trouvés indépendamment de l'état électronique utilisé pour faire la photoassociation i.e quelques soit les molécules dans l'état $a^3\Sigma_u^+$ initialement produites avec des nombres quantiques de vibration v entre $v = 4$ et 6 ou $v = 32$ et 47 .

DeMille et son équipe ont effectué une étude similaire avec les molécules RbCs formées par photoassociation dans les niveaux vibrationnels élevés de l'état fondamental [156]. Le taux de collision inélastique d'un seul niveau vibrationnel avec les atomes de Rb et Cs est déterminé en observant les pertes dans le piège en fonction du temps pour différentes densités du gaz atomiques.

Les interactions entre molécules jouent un rôle prépondérant dans les collisions froides. Ces interactions sont peu intenses. En revanche, en utilisant des champs extérieurs, il est possible de contrôler l'intensité de certaines interactions et donc de manipuler les molécules. Par exemple, on peut envisager de briser sélectivement une liaison chimique ou à l'aide de champs électriques de contrôler l'orientation d'une molécule polaire. Jung *et al* ont montré qu'il est possible de contrôler le processus de dissociation de la molécule de SO_2 à l'aide de champ électrique : il est possible d'ajuster l'énergie de certains états rotationnels de la molécule à l'aide d'un champ électrique externe de façon à les placer autour ou sur l'énergie de dissociation. Les méthodes récentes développées pour préparer des molécules dans les niveaux ro-vibrationnels les plus bas de l'état électronique fondamental (ce manuscrit consacre une grande partie pour détailler une de ces méthodes) encouragent ce type d'expériences et permet aux théoriciens d'étudier ces systèmes [157].

À très basses températures, l'énergie cinétique des atomes et des molécules n'est plus suffisante pour activer des réactions chimiques (à l'exception des réactions sans barrière de potentiel). D'autres mécanismes entrent en jeu. Si l'on considère par exemple un gaz d'ammoniac à 300 K, la longueur de de Broglie associée à une molécule est d'environ 23 pm soit bien plus petite que la molécule elle-même ; par contre à 1 mK, c'est l'inverse : sa longueur de de Broglie est de 10 nm. Par conséquent, dans le régime des basses températures, une collision ne peut plus être décrite avec des sphères dures mais doit l'être en termes d'ondes. Des phénomènes d'interférences constructives ou destructives apparaissent. Le franchissement de la barrière de potentiel, du fait de la faible énergie cinétique des réactants, se produit par effet tunnel.

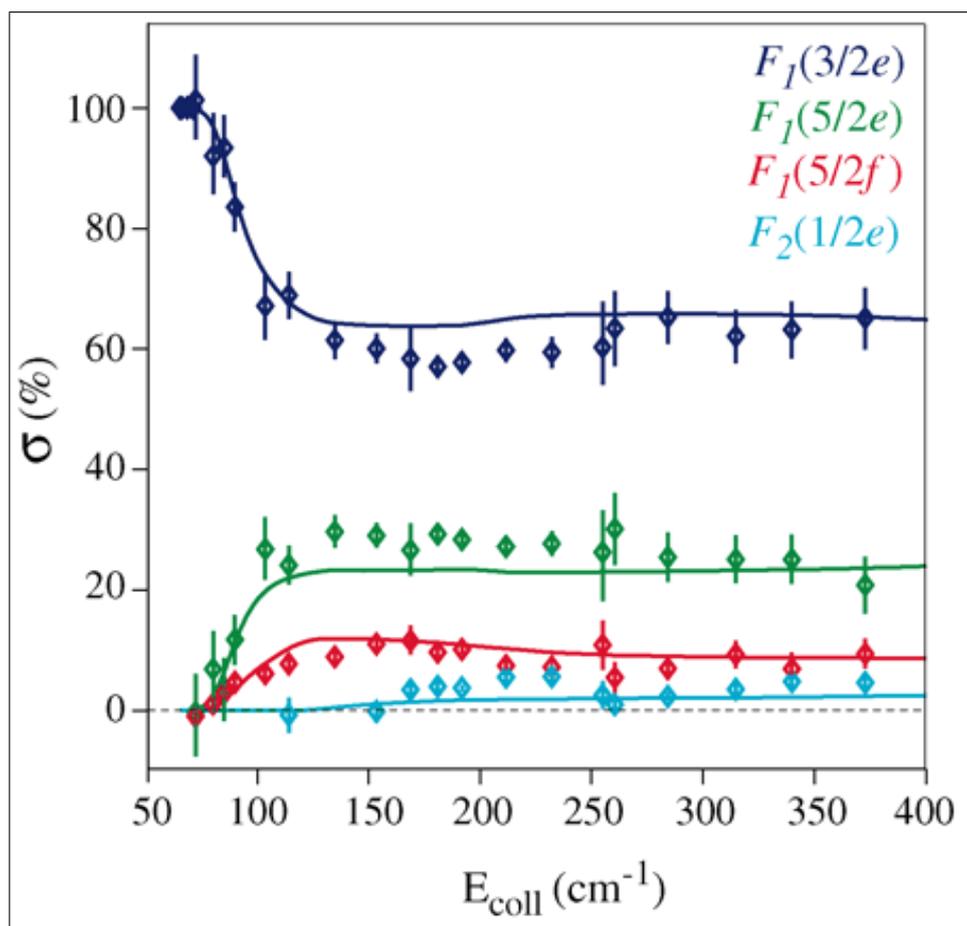


FIGURE 1.12 – Comparaison des dépendances relatives en énergie de collision des sections efficaces de diffusion des radicaux OH sur des atomes de Xe. Les points correspondent aux données expérimentales alors que les lignes correspondent aux prédictions théoriques issues de calculs de diffusion quantiques. Les différentes énergies de collisions sont obtenues en changeant la vitesse du jet de OH avec un décélérateur Stark. Cette figure est issue de [153].

Une expérience récemment développée dans le groupe de Jun Ye et Deborah Jin consiste à utiliser des molécules polaires fermioniques de $^{40}\text{K}^{87}\text{Rb}$ pour étudier de façon très précise la réaction chimique ultra-froide $\text{KRb} + \text{KRb} \rightarrow \text{K}_2 + \text{Rb}_2$ [158] lorsque les molécules se trouvent dans un état quantique initial identique ou différent. Les molécules sont piégées et préparées dans un seul niveau hyperfin du niveau ro-vibrationnel fondamental ($N=0, v=0$) de l'état $X^1\Sigma^+$ [94, 159].

1.2.3 Information quantique

Les transistors des ordinateurs actuels, pouvant atteindre des dimensions de quelques nanomètre seulement, sont proche de l'échelle atomique où apparaissent les propriétés quantiques des matériaux mis en jeu dans leur construction. Les effets quantiques qui deviennent prépondérant à cette échelle perturbent le fonctionnement dit "classique" des composants électroniques et peuvent être la source d'erreurs de calcul, ce qui constitue un obstacle à leur fonctionnement normal. Au lieu de les considérer comme nuisibles, un or-

dinateur quantique les exploiterait et ferait bon usage des lois de la mécanique quantique pour calculer plus rapidement et résoudre des problèmes hors de portée des ordinateurs "classiques". La supériorité du calcul quantique a été démontrée par David Deutsch en 1984 [160], [161]. En 1994, Peter Shor, de la compagnie américaine ATT, a montré comment un algorithme quantique pouvait factoriser un nombre en un temps beaucoup plus court que le plus performant des algorithmes classiques [162]. Avec l'ordinateur "quantique", il est possible de traiter beaucoup plus rapidement certains problèmes. Ainsi, la durée nécessaire à factoriser un grand nombre premier (ce type de problème est la base de toute la sécurité informatique actuelle) ne varie plus exponentiellement avec la taille du nombre mais avec la taille du nombre au cube. De tels ordinateurs seraient également particulièrement performants pour simuler des systèmes quantiques. Le support physique de l'information n'est plus un transistor pouvant être dans un état $|0\rangle$ ou $|1\rangle$ (bits) mais n'importe quelle particule ou objet quantique (électron, photon, atome, ion, molécule...) susceptible de posséder plusieurs états en superposition cohérente appelés "qubits" : $\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$.

L'ordinateur quantique permet de "paralléliser" certains problèmes en tirant parti de la

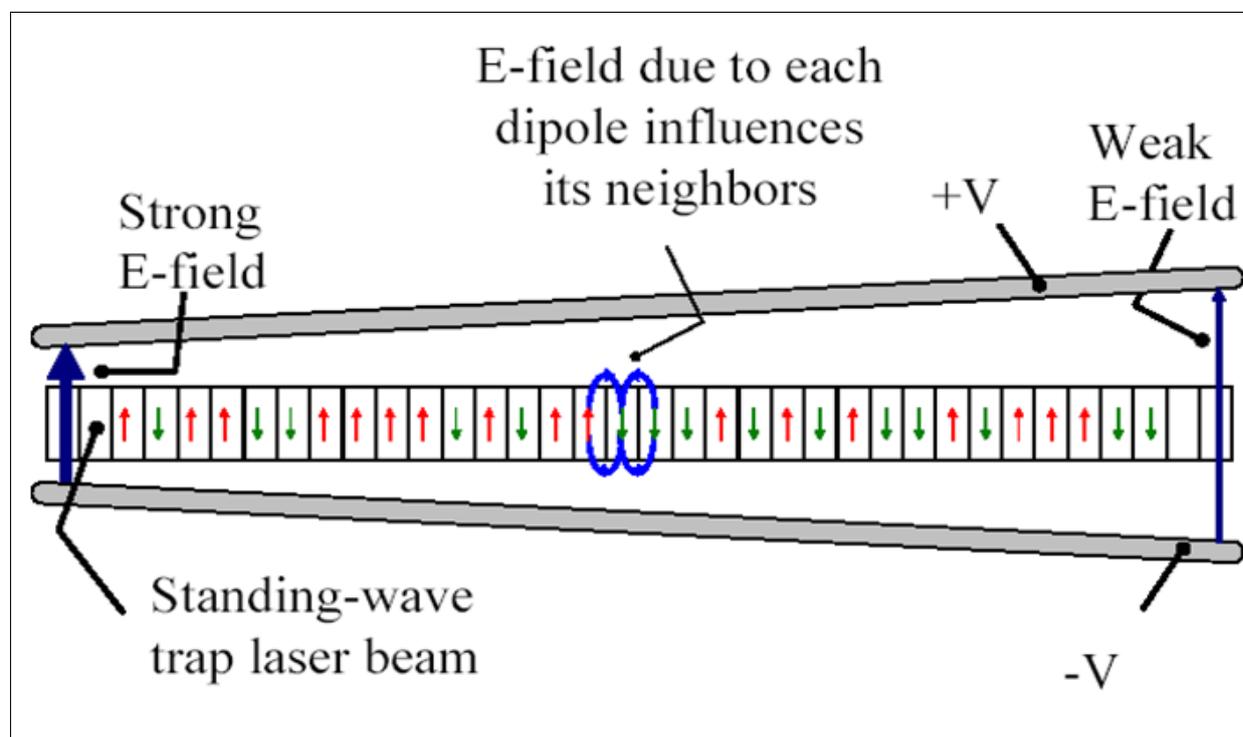


FIGURE 1.13 – Représentation schématique de l'ordinateur quantique basé sur l'utilisation des molécules polaires. Les états qubit correspondent aux moments dipolaires électriques orientés vers le haut ou vers le bas par rapport au champ électrique appliqué. La figure est extraite de [163].

superposition d'états. Il doit pouvoir réaliser et manipuler les "qubits" afin de réaliser des opérations. Les portes logiques qui permettent d'effectuer des opérations sur les unités d'information et qui, en informatique classique, modifient l'état des transistors, sont plus diversifiées en ce qui concerne la modification de l'état des qubits.

On peut décomposer toute opération en deux opérations de base : la porte quantique CNOT (porte NON contrôlée) et la porte de phase conditionnelle. La première modifie

l'état d'un "qubit" si et seulement si l'autre est dans l'état $|1\rangle$. La porte de phase conditionnelle laisse l'état initial inchangé à moins que les deux "qubits" ne soient dans l'état $|1\rangle$, auquel cas la phase est décalée d'une valeur Φ . La réalisation d'une porte quantique agissant de façon conditionnelle sur deux "qubits" nécessite la présence et le contrôle d'une interaction entre ces deux "qubits". Il s'agit en effet de contrôler l'état d'un "qubit" par un autre.

Les molécules polaires ultrafroides possèdent certaines propriétés qui les rendent attractives pour ce type de traitement quantique de l'information. En effet, elles possèdent une structure interne très riche. De plus la durée de vie de ses états internes est assez longue et par conséquent elles peuvent être utilisées pour encoder l'information quantique. La référence [163] décrit une approche technique pour la conception d'un ordinateur quantique. L'architecture de base est représentée sur la figure 1.13. Les qubits moléculaires sont décrits comme des moments dipolaires électriques orientés dans le même sens ($|0\rangle$) ou dans le sens opposé ($|1\rangle$) que le champ électrique externe (E_{ext}). Les bits sont couplés par interaction dipôle-dipôle électrique. Ces molécules sont par ailleurs piégées dans un réseau 1D avec un gradient de champ électrique permettant un adressage spectroscopique de chaque site.

Les sites du réseau sont équidistants et chacun contient une molécule, initialement préparée dans son état fondamental $|0\rangle$. Les transitions entre les états qubits peuvent être contrôlées par résonance électrique soit directement dans les régions micro-onde soit indirectement par un processus Raman optique stimulé.

Une architecture différente, utilisant des qubits de molécules polaires a également été proposée. L'idée est de piéger des molécules en utilisant des champs électriques continus inhomogènes [164], [165], [24] (voir figure 1.14). Les qubits peuvent être encodés à travers les états rotationnels en utilisant le moment dipolaire électrique, et ainsi les portes sur un seul bit peuvent être accomplies avec des impulsions micro-ondes.

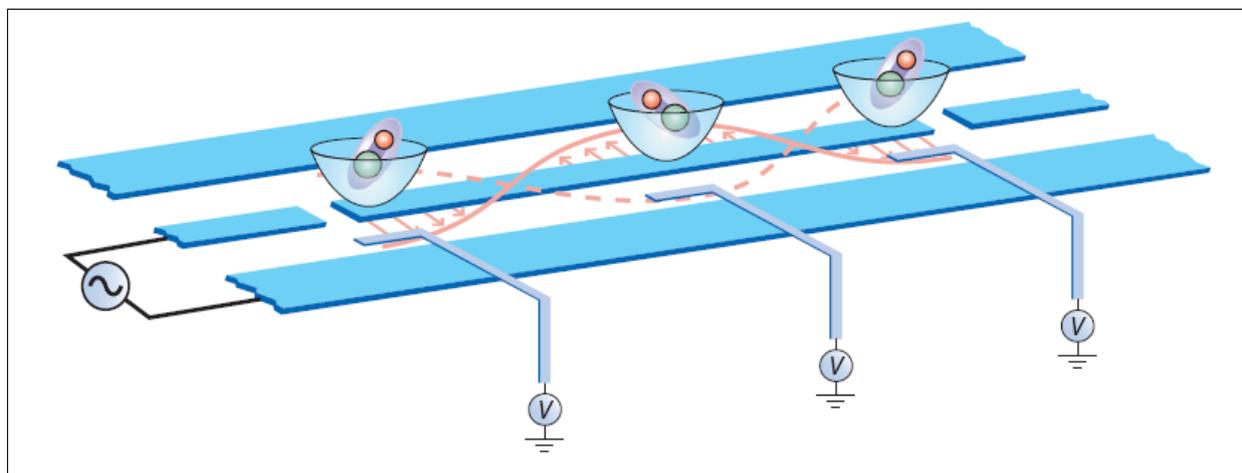


FIGURE 1.14 – Représentation schématique d'un dispositif quantique hybride. Les molécules sont piégées juste au-dessus de la surface du motif mésoscopique sur la surface de la puce. La proximité des molécules à la surface peut conduire à des couplages forts entre les états internes des molécules et les états quantiques des objets sur la puce. Dans l'exemple illustré ici les molécules sont piégées par les champs électriques statiques formées par des électrodes.

Conclusion

Les développements récents dans le domaine des molécules froides offrent des perspectives intéressantes et stimulantes tant dans les méthodes d'obtention des molécules froides que dans les applications possibles. Nous avons vu que les méthodes de refroidissement par laser, qui sont très efficaces pour les atomes, ne sont pas simplement applicables aux molécules. C'est pourquoi de nombreuses autres approches sont développées que l'on peut classer en deux grandes catégories : les expériences partant directement de molécules déjà formées qui sont soit ralenties par des champs électriques ou magnétiques, soit filtrées en vitesse, soit thermalisées avec un gaz tampon et les expériences qui associent des atomes froids pour former des molécules froides (photoassociation, magnétoassociation ou collisions à trois corps dans un gaz de Fermi). Les méthodes partant de molécules ont l'avantage de former des échantillons de molécules très diverses et en général sans vibration, et avec peu de rotation. Les températures obtenues sont comprises entre le Kelvin et le milliKelvin. A l'inverse, les molécules formées par association d'atomes froids sont généralement dans des niveaux présentant une forte vibration mais avec peu de rotation. Par contre, ces molécules sont très froides (sub-milliKelvin) car elles conservent la température initiale des atomes. Les molécules froides obtenues trouvent une longue liste d'applications, elles permettent par exemple de réaliser une spectroscopie très précise avec un large domaine d'application, la mesure du dipôle de l'électron en utilisant le champ électrique créé par le dipôle d'une molécule polaires, mesures de la variation des constantes fondamentales, contrôle des réactions chimiques, c'est le domaine de la chimie froide. Plusieurs expériences et applications utilisant des molécules froides nécessitent des molécules dans l'état électronique fondamental, sans vibration, ni rotation. L'obtention d'un échantillon dense de telles molécules, froids dans toutes les degrés de libertés, restent un objectif à viser. Dans le chapitre qui suit nous allons démontrer une méthode très simple et très efficace qui permet de refroidir la vibration des molécules formées, par photoassociation, dans l'état électronique fondamental.

Chapitre 2

Refroidissement vibrationnel des molécules de césium

Introduction

Disposer d'un échantillon de molécules dans l'état électronique fondamental sans vibration ni rotation est utile pour réaliser des nouvelles applications comme il a été possible de faire avec les atomes froids. Les degrés de liberté internes des molécules offrent, avec beaucoup de configurations envisageables, plus de possibilités que les atomes. Durant les dernières années, de nombreux travaux ont été publiés sur la création des molécules froides, et en particulier sur la préparation de molécules froides sans vibration et/ou sans rotation. Les évolutions sont très rapides de sorte que de nombreuses expériences ont montré que le contrôle des degrés de liberté internes de molécules est maintenant possible par plusieurs méthodes et sur plus d'un échantillon moléculaire. Il faut choisir la meilleure, selon les conditions et les espèces utilisées. Certaines d'entre ces méthodes forment directement des molécules dans le niveau vibrationnel fondamental comme, par exemple, la photoassociation à deux photons réalisée dans le groupe de William C. Stwalley [64], ou bien en utilisant un couplage à deux niveaux (comme c'est le cas de l'état 0_g^- pour le césium) permettant une désexcitation à courte distance [71]. D'autres expériences permettent de former des molécules dans des niveaux vibrationnels autres que le fondamental ($v = 0$) par photoassociation ou magnétoassociation et par processus Raman [166] ou STIRAP [167]. Le nombre de molécules obtenues dans le niveau $v = 0$, par ces expériences, ne correspond qu'à une faible partie des molécules formées. Pour résoudre ce problème nous avons utilisé une autre technique appelée pompage optique qui permet de transférer les molécules formées par photoassociation dans plusieurs niveaux vibrationnels vers le niveau fondamental ou n'importe quel niveau choisi. Pour cela, on utilise un laser de grande largeur spectrale qui excite plusieurs niveaux vibrationnels peuplés. L'émission spontanée qui s'en suit conduit à une nouvelle distribution de la population dans l'état électronique de départ. Par façonnage du spectre du laser, en supprimant les fréquences qui excitent un niveau choisi qui devient dès lors un état noir où les molécules qui y tombent restent piégées.

Ce chapitre contient trois parties. Dans la première je présenterai brièvement l'état de l'art des expériences récentes permettant d'obtenir des molécules vibrationnellement froides. Dans la deuxième partie, j'expliquerai le principe du pompage optique et les résultats du refroidissement vibrationnel [3]. La troisième partie constitue une généralisation de cette technique en accumulant les molécules dans n'importe quel niveau vibrationnel pré-

sélectionné [4] et avec l'utilisation d'une source de lumière large bande non cohérente [7]. En plus des résultats expérimentaux, je donnerai les résultats des simulations pour mieux comprendre le processus.

2.1 Molécules dans $v=0$ et/ou $J=0$

2.1.1 Formation directe

Dans certains cas, la technique de photoassociation permet de former directement des molécules dans l'état électronique fondamental dont une partie tombe dans le niveau ro-vibrationnel fondamental. Dans la suite je détaillerai deux expériences qui ont produit effectivement des molécules sans vibration. La première consiste à réaliser une photoassociation à deux photons [64] et la deuxième est basée sur une photoassociation à courte distance [71].

Photoassociation à deux photons

La photoassociation à deux photons est décrite dans l'article [64], c'est la première expérience qui a produit des molécules froides stables sans vibration. Le principe de l'expérience, reproduit sur la figure 2.1.a ressemble à celui proposé dans la référence [168]. Il est basé sur une photoassociation à deux photons en utilisant deux lasers différents. Dans une première étape, les atomes de potassium sont photoassociés par un laser à 769 nm pour former des molécules de potassium K_2 à longue distance dans le niveau ro-vibrationnel ¹ $v = 89$, $J = 2$ de l'état électronique $1^1\Pi_g$ dont le point tournant extérieur est à environ $45 a_0$. Les molécules formées suite à cette étape sont détectées par ionisation avec un laser continu. Une deuxième étape consiste à exciter, par un deuxième photon à 853 nm, les molécules déjà formées dans l'état $1^1\Pi_g$ vers le niveau ro-vibrationnel $v = 15$, $N = 2$ de l'état $6^1\Pi_u$ (on peut aussi utiliser l'état $5^1\Pi_u$). Les molécules formées sont à nouveau détectées par un laser continu. Enfin, les molécules se dés excitent vers l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$.

La détection des molécules formées dans l'état électronique fondamental se fait par la méthode RE2PI (Resonant Enhanced 2 Photons Ionization) à travers l'état $B^1\Pi_u$ en utilisant un laser pulsé. En balayant la fréquence de ce laser, les transitions vibrationnelles $v_X \rightarrow v_B$ peuvent être partiellement résolues même si la résolution du laser pulsé (0.5 cm^{-1}) cause des chevauchements importants. La figure 2.1.b montre le spectre obtenu, on voit que seulement les transitions 42-25 sont identifiées alors que toutes les autres raies correspondent à des recouvrement de deux ou plusieurs transitions. Pour simplifier le spectre et confirmer la formation de molécules dans les niveaux vibrationnels les plus profonds de l'état électronique fondamental les auteurs ont introduit un laser continu de photodissociation qui permet de dissocier les molécules dans $v_X > 17$ au dessus de la barrière du potentiel B. Le résultat représenté sur la même figure (2.1.b), montre que les niveaux vibrationnels les plus élevés de l'état X sont dépeuplés et seules les molécules formées dans des niveaux $v_X \leq 10$ restent. Le pic à 15589 cm^{-1} montre effectivement que des molécules dans le niveau vibrationnel fondamental $v_X = 0$ sont présentes.

1. Ce niveau est choisi parce qu'il permet d'avoir un taux de photoassociation élevé et un bon facteur de Franck-Condon pour l'excitation avec le deuxième photon.

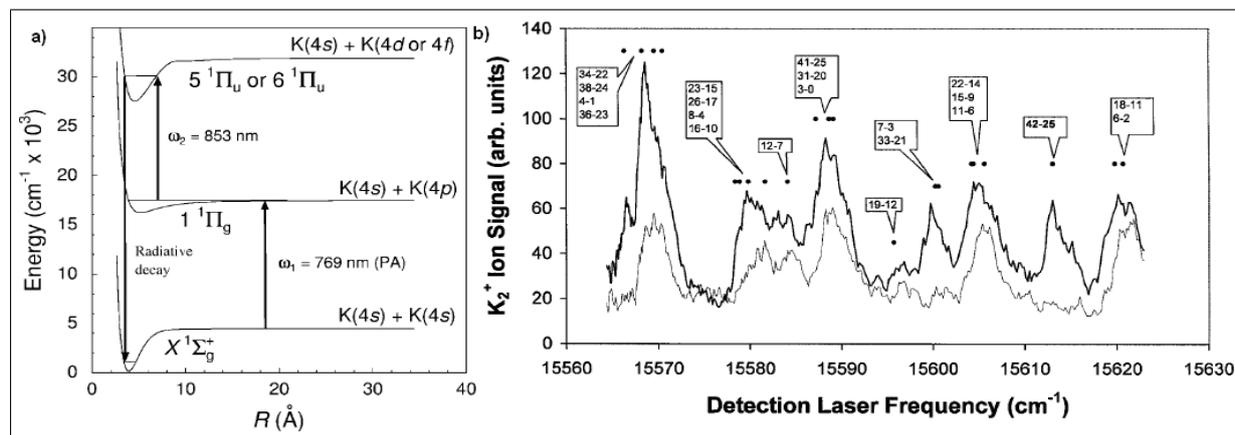


FIGURE 2.1 – a) Mécanisme de formation des molécules de potassium dans le niveau vibrationnel fondamental par photoassociation à deux photons suivie d’une désexcitation radiative. Le premier laser de photoassociation est fixé sur $v = 89$, $J = 2$ de l’état $1^1\Pi_g$ et le deuxième est résonant avec $v = 15$, $N = 2$ de l’état $6^1\Pi_u$. b) Spectre d’ionisation à travers l’état $B^1\Pi_u$. Le spectre du bas est pris en présence du laser de photoassociation continu qui permet de dissocier les niveaux vibrationnels élevés ($v_X > 17$). Les points correspondent aux transitions $v_X - v_B$ obtenues à partir d’autres spectres à haute résolution. Les figures sont extraites de [64].

Photoassociation à courte distance

La figure 2.2 décrit la technique de la photoassociation à courte distance ($R \sim 5 \text{ \AA}$) qui a été réalisée dans le groupe de Weidemüller en 2008 [71], et qui a permis de former des molécules de LiCs dans le niveau ro-vibrationnel fondamental ($v = 0$, $J = 0$). L’expérience est constituée d’un piège magnéto-optique pour les deux espèces de lithium et césium. Pour le césium, un piège en dark SPOT où le laser repompeur contient un trou en son centre est utilisé en laissant au centre du piège les atomes dans l’état hyperfin $F = 3$, ce qui permet d’obtenir une plus grande densité d’atomes. Après une étape standard de refroidissement des atomes, la photoassociation des atomes de césium et de lithium se fait par un laser Titane :Saphire à 946.56 nm via le niveau $v = 4$ ($J = 1$ et 2) de l’état $B^1\Pi$ à la limite $\text{Li}(2^2S_{1/2}) + \text{Cs}(6^2P_{3/2})$. Par émission spontanée, les molécules se dés excitent vers les niveaux vibrationnels profonds et principalement vers le niveau vibrationnel fondamental de l’état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$. La population relative calculée des niveaux vibrationnels de l’état X après l’émission spontanée est représentée sur la figure 2.3.a. Ensuite, les molécules sont détectées par photoionisation à travers le même état $B^1\Pi$ ($v = 13-17$) utilisé pour la photoassociation par un laser à colorant pulsé (4 mJ par impulsion d’une durée de 7 ns), les longueurs d’onde sont typiquement comprises entre 575 nm et 600 nm.

La rotation se détecte par spectroscopie de déplétion (qui sera détaillée dans le chapitre refroidissement rotationnel) : un laser continu fin spectralement (5 MHz) excite les molécules d’un niveau ro-vibrationnel ($v'' = 0$, J) de l’état fondamental vers un niveau ro-vibrationnel spécifique v' ($v' = 14$, J ou $J \pm 1$) de l’état B de telle sorte que les molécules se dés excitent ensuite vers des niveaux vibrationnels plus haut de l’état électronique fondamental. La rotation se détecte alors comme une perte des ions quand le laser de déplétion est résonant avec v' . La figure 2.3.b montre le spectre de déplétion obtenu qui montre

bien que seulement les molécules formées dans le niveau vibrationnel fondamental disparaissent.

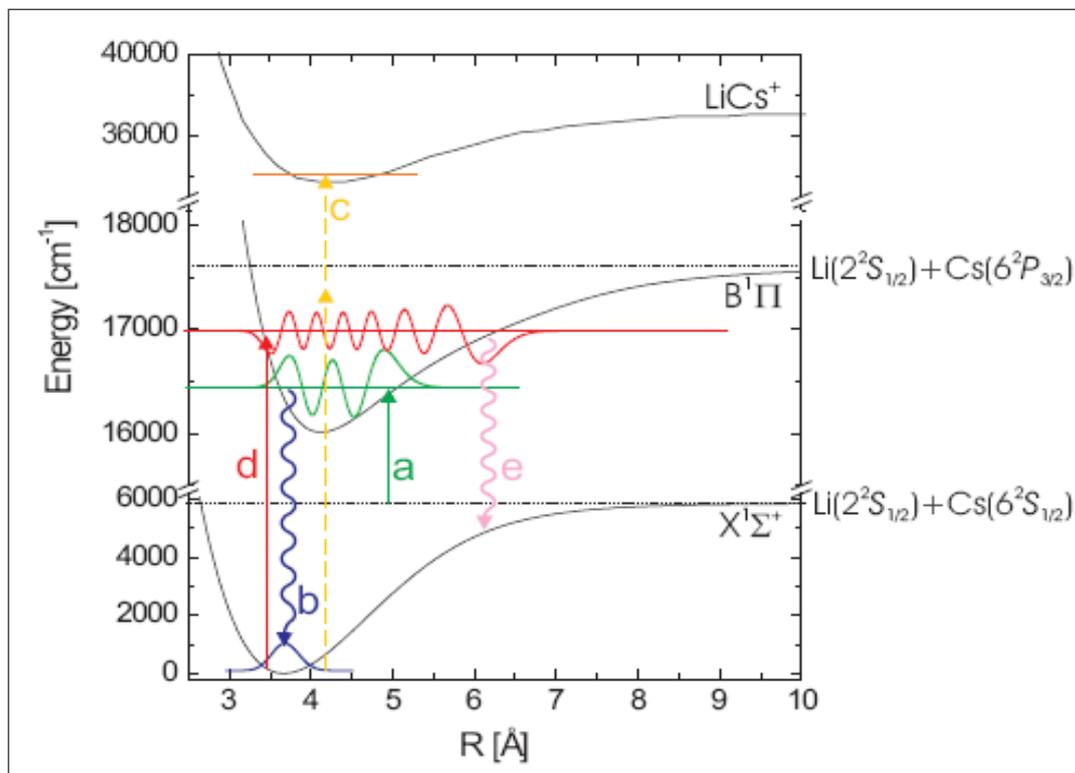


FIGURE 2.2 – Mécanisme de formation de molécules LiCs sans vibration et rotation : (a) la photoassociation, (b) l'émission spontanée vers les niveaux vibrationnels profonds ($v = 0$ inclu) de l'état électronique fondamental, (c) photoionisation des molécules formées, (d) excitation des molécules à partir de l'état fondamental, (e) redistribution de molécules dans l'état fondamental. La figure est extraite de [71].

2.1.2 Formation indirecte

La formation indirecte des molécules sans vibration et/ou sans rotation consiste à les former initialement dans un état (électronique, vibrationnel et rotationnel) choisi puis à les transférer vers le niveau vibrationnel fondamental (voire le niveau rotationnel fondamental). Parmi les méthodes utilisées, je citerai la photoassociation suivie d'une transition Raman [166] et la magnétoassociation suivie d'un processus STIRAP [167].

Photoassociation suivie d'une transition Raman

La photoassociation suivie d'une transition Raman permet de former des molécules RbCs dans le niveau vibrationnel fondamental avec très peu de rotation ($J = 1$ et 3). Cette méthode est décrite dans l'article du groupe de Demille [166] et est représentée dans la figure 2.4.a'. La première étape de l'expérience consiste à former, par photoassociation des molécules de RbCs autour de $v = 37$ de l'état $a^3\Sigma^+$. Ces molécules sont transférées par la suite par un laser pulsé, vers un état intermédiaire i où elles peuvent être détectées par ionisation.

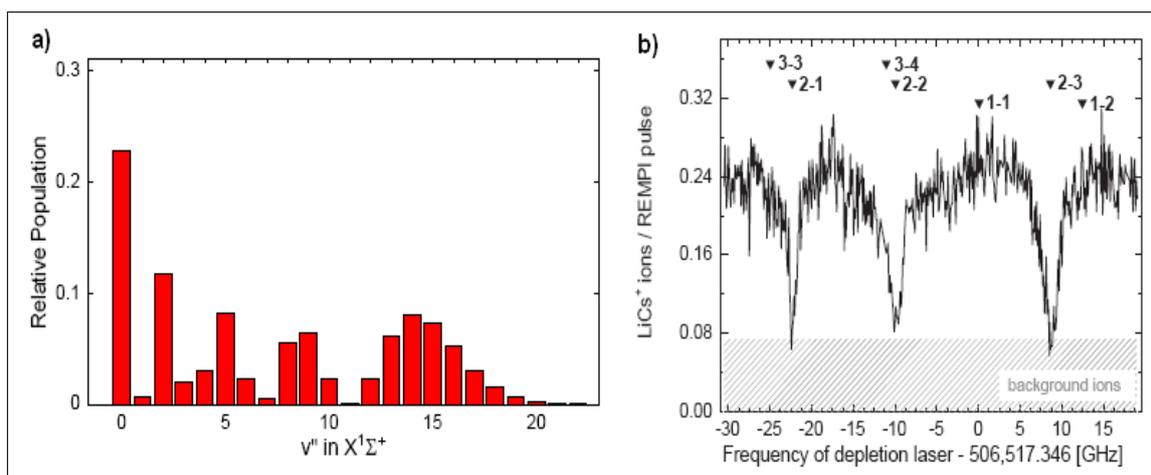


FIGURE 2.3 – a) Population relative calculée des niveaux vibrationnels de l'état $X^1\Sigma^+$ peuplés après émission spontanée depuis le niveau $v = 4$ de l'état $B^1\Pi$. b) Spectre de déplétion du signal ionique, avec le laser de photoassociation résonant avec le niveau ($v = 4$; $J = 2$) de l'état $B^1\Pi$ v ; les valeurs correspondent aux transitions J_X ($v_X = 0$) - J_B ($v_B = 12$). Les figures sont prises de [71].

Pour former des molécules dans $v = 0$, le groupe utilise un autre laser qui arrive juste après le premier laser pulsé et qui permet de guider les molécules de l'état i vers les niveaux $v = 0, 1$ de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$.

L'état i choisi est essentiellement l'état $c^3\Sigma^+$ avec un mélange de l'état $B^1\Pi_1$. Ce mélange des états c/B est crucial pour cette méthode. En effet, la composante $c^3\Sigma^+$ a un bon facteur de Franck-Condon (FC) avec l'état $a^3\Sigma^+$ (le point tournant intérieur du potentiel $a^3\Sigma^+$ coïncide avec le minimum du potentiel $c^3\Sigma^+$) [69], [169] alors que la composante $B^1\Pi_1$ de l'état i contourne la règle de sélection habituelle interdisant les transitions entre l'état triplet initial a et l'état singulet final X . Par ailleurs, les minima des potentiels des états B et X coïncident ce qui implique des facteurs de Franck-Condon importants. Le transfert des molécules vers le niveau fondamental de X est ainsi favorisé.

La détection des molécules formées dans $v = 0$ et 1 de l'état fondamental se fait par ionisation, le même laser qui désexcite les molécules vers l'état fondamental est décalé temporellement et excite à nouveau les molécules vers l'état i . Un autre laser pulsé intense les ionise à partir de cet état.

Les résultats de cette expérience sont représentés sur la figure 2.4.b', l'efficacité de formation de molécules dans le niveau vibrationnel fondamental est d'environ 6%. Elle est limitée par le taux de photoassociation et par le fait que seules les molécules formées dans le niveau $v = 37$ de l'état $a^3\Sigma^+$ sont transférées vers le niveau $v = 0$ de l'état fondamental X .

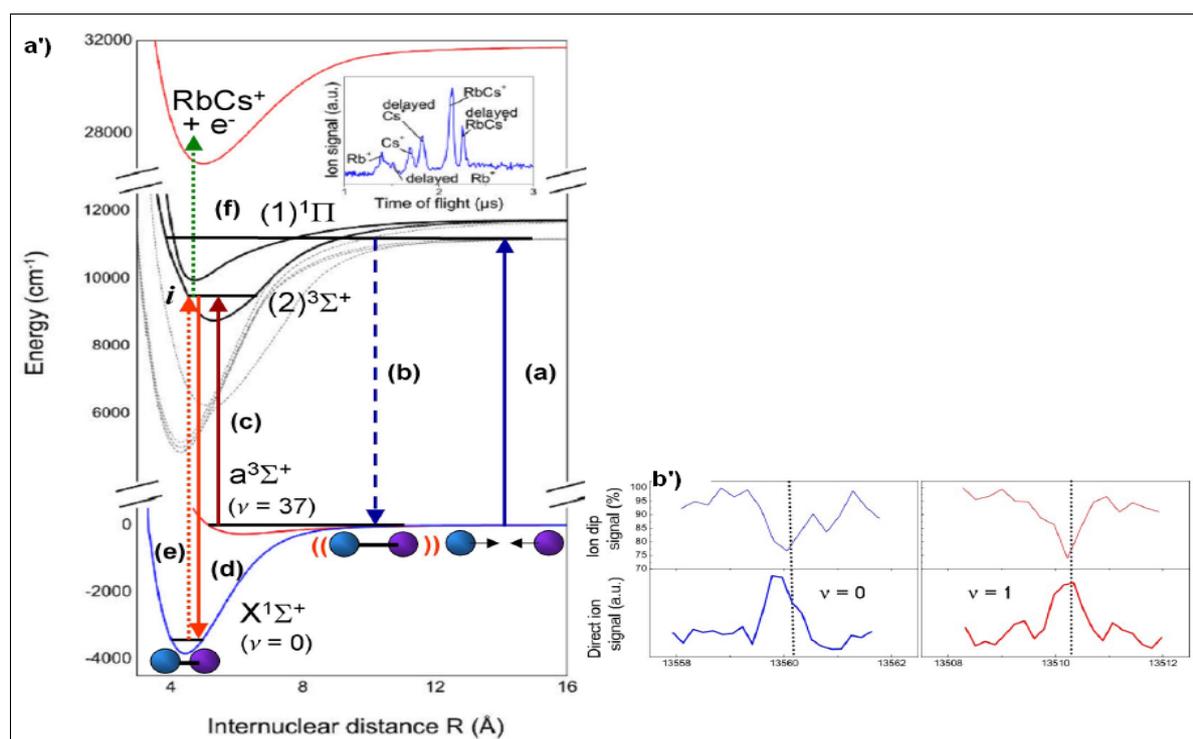


FIGURE 2.4 – a') Mécanisme de formation des molécules de RbCs dans le niveau vibrationnel fondamental avec peu de rotation : photoassociation (a et b) suivie d'un transfert Raman vers $v = 0$ ((c) et (d)). (e) et (f) indiquent le mécanisme de détection. (b') Détection des molécules dans $v=0$ et 1 soit en pertes dans l'état i (spectre du haut), soit en signal d'ions (spectre du bas). Les figures sont extraites de [166].

Photoassociation suivie d'un processus STIRAP

Pour améliorer la faible efficacité obtenue dans l'expérience précédente on pourrait penser à un transfert cohérent (STIRAP). Ceci a été réalisé en 2010 à Tokyo pour les molécules KRb [170]. Les molécules sont formées par photoassociation dans le niveau ro-vibrationnel ($v'' = 91, J'' = 0$) de l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$. Ce niveau est couplé avec le niveau fondamental par l'intermédiaire du niveau ro-vibrationnel ($v' = 41, J' = 1$) de l'état excité $(3)^1\Sigma^+$ en utilisant deux diodes laser L1 et L2 (L1 excite les molécules formées dans ($v'' = 91, J'' = 0$) vers ($v' = 41, J' = 1$) et L2 les ramène vers le niveau ($v'' = 0, J'' = 0$)). Une représentation schématique du transfert est donnée dans la figure 2.5.a. Les molécules formées dans le niveau vibrationnel fondamental sont détectées par REMPI en passant par le niveau $v' = 6$ de l'état électronique excité $(1)^1\Pi$. La figure 2.5.b représente la population dans le niveau ro-vibrationnel fondamental ($v'' = 0, J'' = 0$) après le transfert STIRAP en fonction de la fréquence du laser L2. La largeur de la raie observée montre qu'un seul niveau rotationnel est peuplé. Pour confirmer cela, un transfert STIRAP vers le niveau ($v'' = 0, J'' = 2$) a été effectué (voir figure 2.5.c). La preuve directe du transfert STIRAP a été obtenue en étudiant l'évolution temporelle de la population dans l'état fondamental (figure 2.5.d) au cours du processus du transfert (figure 2.5.e). On retrouve typiquement 53% des molécules de l'état fondamental après le processus à double transfert, ce qui implique une efficacité en une seule étape de 73%. Cette efficacité peut être améliorée en considérant la même expérience mais avec des molécules formées

par magnétoassociation et non pas par photoassociation qui produit des molécules dans plusieurs niveaux vibrationnels de l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$ et par conséquent une faible partie est transférée.

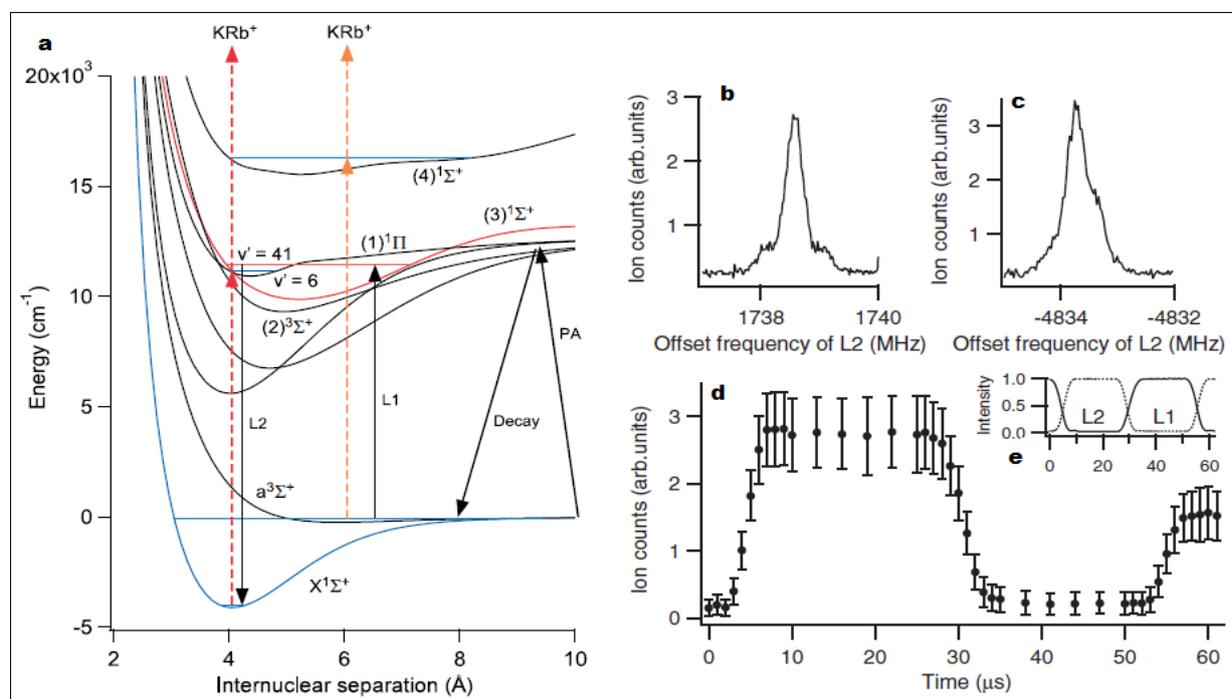


FIGURE 2.5 – a) Représentation schématique du processus STIRAP (plus de détails dans le texte). b) Transfert STIRAP du niveau ($v'' = 91, J'' = 0$) vers le niveau ($v'' = 0, J'' = 0$), la population est représentée en fonction de la fréquence du laser L2. c) Transfert STIRAP vers le niveau ($v'' = 0, J'' = 2$). d) Évolution temporelle de la population dans le niveau ($v'' = 0, J'' = 0$) durant le processus STIRAP. e) Variation temporelle de l'intensité des lasers L1 et L2 pendant le transfert STIRAP. Les figures sont extraites de [170].

Magnétoassociation suivie d'un processus STIRAP

La magnétoassociation suivie d'un processus STIRAP a été réalisée dans plusieurs groupes. Je vais d'abord expliquer celle réalisée dans le groupe de Nägerl car c'est l'atome de césium qui est utilisé comme dans nos expériences. Elle permet de former des molécules de césium dans le niveau ro-vibrationnel fondamental [167] (figure 2.6). Cette expérience part d'un condensat de Bose-Einstein de césium à partir duquel les molécules sont produites par résonances de Feshbach dans un des tous derniers niveaux vibrationnels de l'état fondamental $|1\rangle = |v \approx 155\rangle$. Les molécules sont ensuite transférées vers le niveau ro-vibrationnel $|3\rangle = |v = 73, J = 2\rangle$ à l'aide d'un processus STIRAP à deux photons. Le premier photon L_1 à 1126 nm excite les molécules vers le niveau $|2\rangle = |v = 225\rangle$ de l'état électronique couplé ($A^1\Sigma_u^+ - b^3\Pi_{0u}$) 0_u^+ , tandis que le deuxième photon L_2 , à 1006 nm, permet de guider la désexcitation des molécules vers le niveau ro-vibrationnel $|3\rangle$ de l'état électronique fondamental. Plus de 65% des molécules initialement formées dans $|1\rangle$ sont transférées dans $|3\rangle$. Cette efficacité est mesurée en appliquant un processus STIRAP inverse pour transférer à nouveau les molécules de $|3\rangle$ vers $|1\rangle$ [36]. L'étape suivante

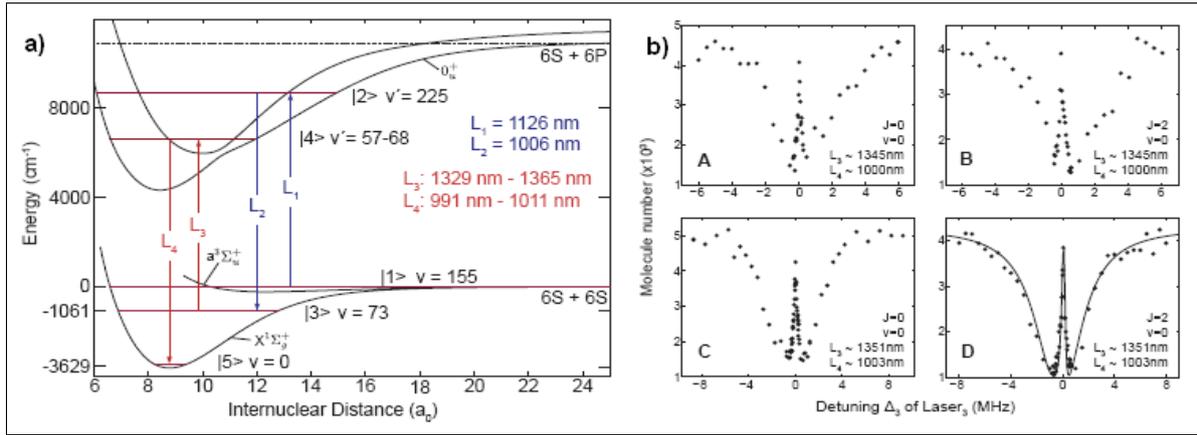


FIGURE 2.6 – a) Mécanisme de formation des molécules de césium dans le niveau ro-vibrationnel fondamental, les molécules sont initialement formées par résonance de Feshbach à partir d'un condensat de Bose-Einstein puis deux processus STIRAP à deux photons sont appliqués. b) A et B montrent l'accumulation dans les deux niveaux ro-vibrationnels $|v=0, J=0\rangle$ et $|v=0, J=2\rangle$ pour un niveau $|4\rangle = |v=63, J=1\rangle$, D et C représentent les mêmes résultats mais en changeant le niveau $|4\rangle$ en $|v=61, J=1\rangle$. Le trait continu du D représente le résultat d'un modèle numérique. Les figures sont extraites de [167].

consiste à appliquer un autre processus STIRAP sur les molécules obtenues lors du premier transfert. Les molécules sont réexcitées vers le niveau $|4\rangle = |v=57-68\rangle$ de l'état couplé 0_u^+ par un laser L_3 avec des longueurs d'onde comprises entre 1329 nm et 1365 nm, puis un autre laser L_4 , à des longueurs d'onde entre 991 nm et 1011 nm, les ramène vers le niveau ro-vibrationnel fondamental $|5\rangle = |v=0, J=0\rangle, |v=0, J=2\rangle$.

Cette expérience a été refaite en présence d'un réseau optique pour éviter les collisions en prenant le niveau $|4\rangle = |v=61\rangle$ [171]. La figure 2.7 montre l'évolution de la population moléculaire dans $|v=73, J=2\rangle$ (a) et dans $|v=0, J=0\rangle$ (b) respectivement en fonction du temps de STIRAP. Les séquences temporelles sur les fréquences des lasers sont aussi représentées en bas de chaque figure. D'autres expériences ont été réalisées et ont permis soit d'obtenir des molécules sans vibration ou/et sans rotation. Dans l'article [172] nous trouvons un transfert d'efficacité de l'ordre de 87% de molécules $^{87}\text{Rb}_2$ initialement formées par résonances de Feshbach vers les niveaux les plus profonds de l'état fondamental en utilisant la technique STIRAP. Un an plus tard, le même groupe a réussi à former des molécules sans vibration et sans rotation dans l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$ [38].

On peut citer aussi les travaux réalisés dans le groupe de D. Jin et J. Ye permettent de réduire l'énergie interne des molécules de KRb en utilisant un transfert STIRAP [173]. A partir d'un gaz ultrafroid et dense de molécules hétéronucléaires KRb formées par magnétoassociation, le groupe a transféré ces molécules à l'aide d'un processus STIRAP vers les niveaux vibrationnels profonds de l'état électronique fondamental. Un premier laser excite les molécules à partir d'un état initial $|i\rangle$ vers un état excité $|e\rangle$ ($v = -14$ de l'état $2(0^+)$ avec v défini par rapport à la limite $4S_{1/2} + 5P_{1/2}$) et un deuxième laser les désexcite vers un état $|t\rangle$ plus profond (figure 2.8.A). La figure 2.8.B représente la variation de la population dans l'état $|i\rangle$ en fonction du temps, l'efficacité du transfert est estimée à 84%.

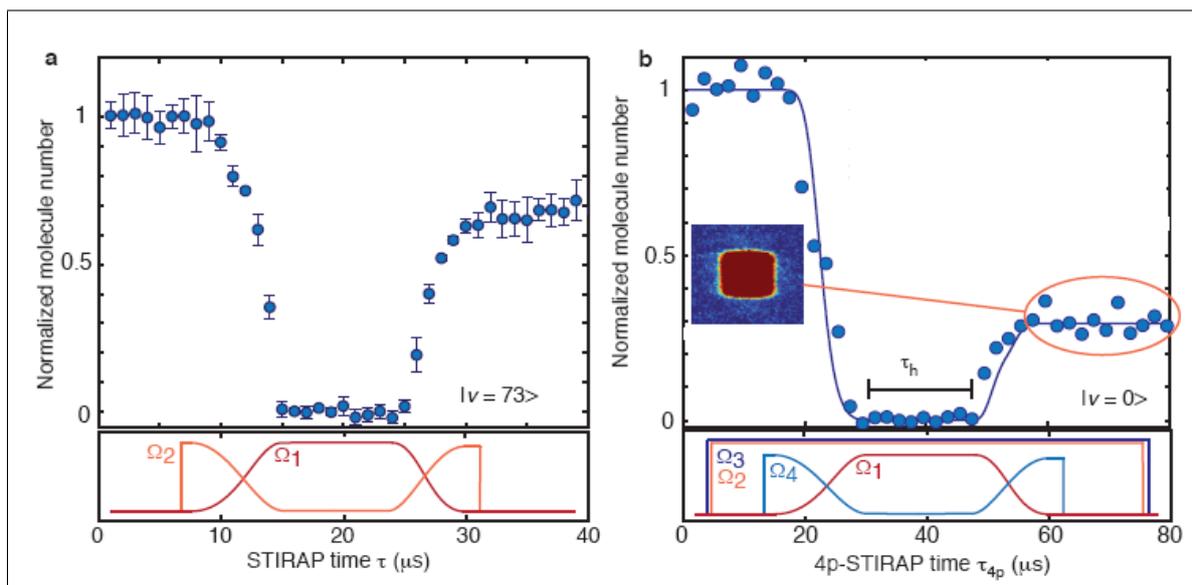


FIGURE 2.7 – a) Évolution du nombre des molécules en fonction du temps du STIRAP : (a) dans le niveau $|v = 73, J = 2\rangle$ et (b) dans le niveau $|v = 0, J = 0\rangle$. L'image au milieu de la figure (b) représente la zone de Brillouin du réseau. La figure est extraite de [171]

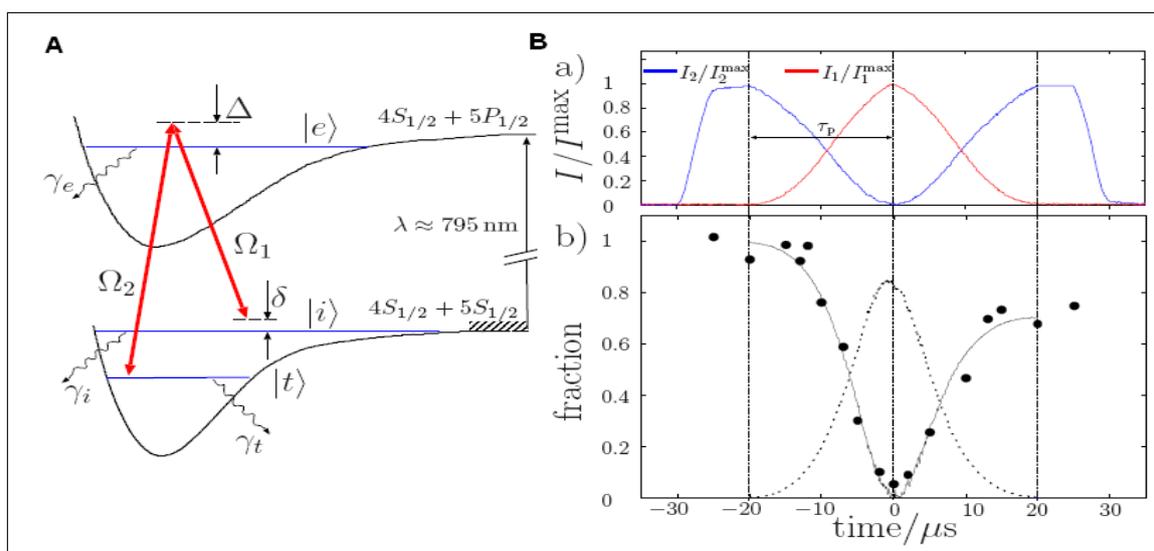


FIGURE 2.8 – A) Illustration schématique des potentiels moléculaires et des niveaux vibrationnels utilisés pour effectuer un STIRAP de molécules KRb [173]. Deux lasers 1 et 2 couplent l'état $|i\rangle$ avec l'état $|t\rangle$ par l'intermédiaire de l'état $|e\rangle$, Ω_1 et Ω_2 sont les fréquences de Rabi correspondantes et γ_x représente le taux d'émission de l'état x . B) Évolution temporelle du transfert à deux photons. (a) Impulsions utilisés pour faire le STIRAP. (b) Population mesurée (cercles noirs) dans l'état initial $|i\rangle$. Les molécules formées par magnétoassociation (population = 1 dans l'état $|i\rangle$) sont transférées vers l'état $|t\rangle$ par une première séquence d'impulsion ($t = -\tau_p$ à $t = 0$). Comme les molécules dans l'état $|t\rangle$ sont invisibles pour la lumière de détection, une séquence d'impulsion inversée permet de ramener les molécules vers l'état initiale $|i\rangle$ ($t = 0$ à $t = \tau_p$). La ligne pointillée représente un calcul théorique de la population dans l'état $|t\rangle$.

2.2 Refroidissement vibrationnel de césium par pompage optique

Avant mon arrivée au laboratoire, l'équipe avait réussi à former des molécules de césium sans vibration [3]. Les molécules sont initialement formées dans les niveaux vibrationnels profonds de l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$ (noté par la suite X) par photoassociation sur la raie $J = 8$ d'un niveau vibrationnel de l'état 1_g à $11730.1245 \text{ cm}^{-1}$. Ensuite, nous appliquons un processus dit pompage optique pour les accumuler toutes dans le niveau vibrationnel fondamental, principe que je vais rapidement expliquer.

2.2.1 Pompage optique principe et expérience

Le pompage optique de plusieurs niveaux vibrationnels de l'état X vers un niveau particulier repose sur l'utilisation d'un laser large bande. Pour empêcher toute excitation de ce niveau, nous le forçons à être un état noir du système et par conséquent, il ne peut pas interagir avec le laser et participer aux cycles d'absorption répétés. Le principe est illustré sur la figure 2.9. La première étape nommée (1) sur la figure consiste à exciter simultanément 'tous' les niveaux vibrationnels de l'état fondamental X vers des niveaux d'un état excité E. Par émission spontanée (étape (1')), ces niveaux peuplés se désexcitent vers les niveaux de l'état fondamental X, en suivant le principe de Franck-Condon c'est-à-dire en redistribuant la population initiale dans différents niveaux vibrationnels du X. C'est pour éviter toute réexcitation à partir de l'état vibrationnel $v_X = 0$ que nous avons supprimé les fréquences correspondantes aux transitions de $v_X = 0 \rightarrow v_E$ (étape (2)). Au bout de n itérations des processus des étapes (1) et (1'), toute la population peut être accumulée dans l'état noir $v_X = 0$ et l'échantillon est désormais froid vibrationnellement. Le choix de l'état excité est très important car il doit former une transition fermée avec

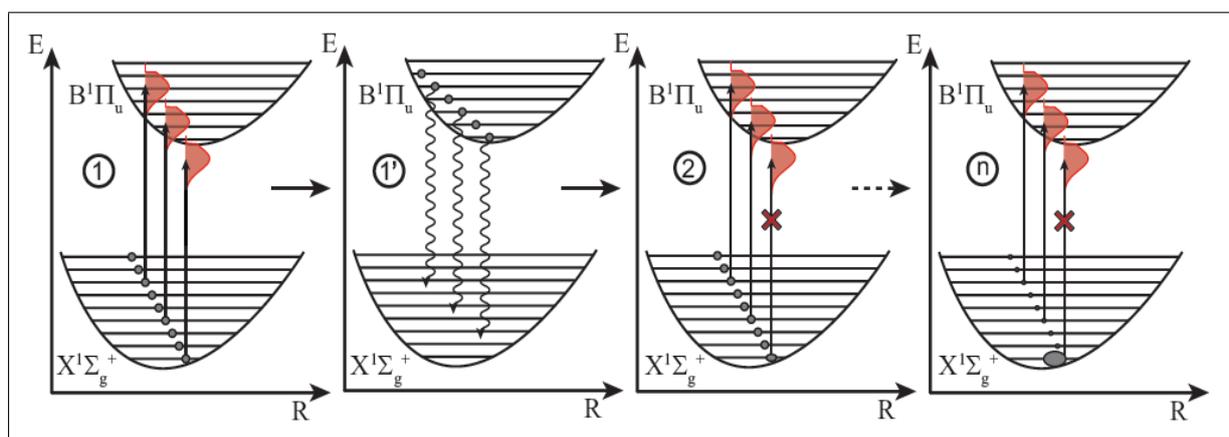


FIGURE 2.9 – Principe du pompage optique et refroidissement vibrationnel : (1) excitation des niveaux peuplés après la PA, (1') redistribution de la population dans l'état X par l'émission spontanée, (2) façonnage du laser et suppression des transitions partantes de $v_X = 0$, (n) les étapes (1) et (1') sont répétées n fois jusqu'à ce que 'toute' la population soit accumulée dans le niveau $v_X = 0$.

l'état fondamental X c'est-à-dire que les transitions doivent se faire seulement entre ces deux états. D'autre part, il faut que les deux potentiels aient des formes les plus proches

possible et que le minimum du potentiel excité soit le plus proche possible de celui du potentiel fondamental (pour plus de détails voir annexe D). Dans notre cas, nous utilisons l'état $B^1\Pi_u$ (noté par la suite B) qui est accessible par un laser à 770 nm et qui présente de très bons facteurs de Franck-Condon avec l'état fondamental X [174] (voir figure 2.10). Nous utilisons un laser femtoseconde car il est large spectralement pour exciter 'tous' les niveaux profonds comme cela indiqué dans l'étape (1) de la figure 2.9.

Pour les molécules de césium, les fréquences $\nu_{v_X=0}$ qui correspondent à l'excitation du niveau vibrationnel fondamental $v_X = 0$ vers n'importe quel niveau vibrationnel du potentiel excité B se trouvent au dessus d'un seuil de 13039 cm^{-1} qui correspond à la fréquence de transition entre $v_X = 0$ et $v_B = 0$. Le spectre du laser nécessaire pour faire le refroidissement vibrationnel est tout simplement le spectre du laser "original" dont les hautes fréquences sont coupées à partir de ce seuil (étape (2) de la figure 2.9 et figure 2.12.b). L'étude plus précise nécessite d'étudier la parabole de Condon (les facteurs de Franck

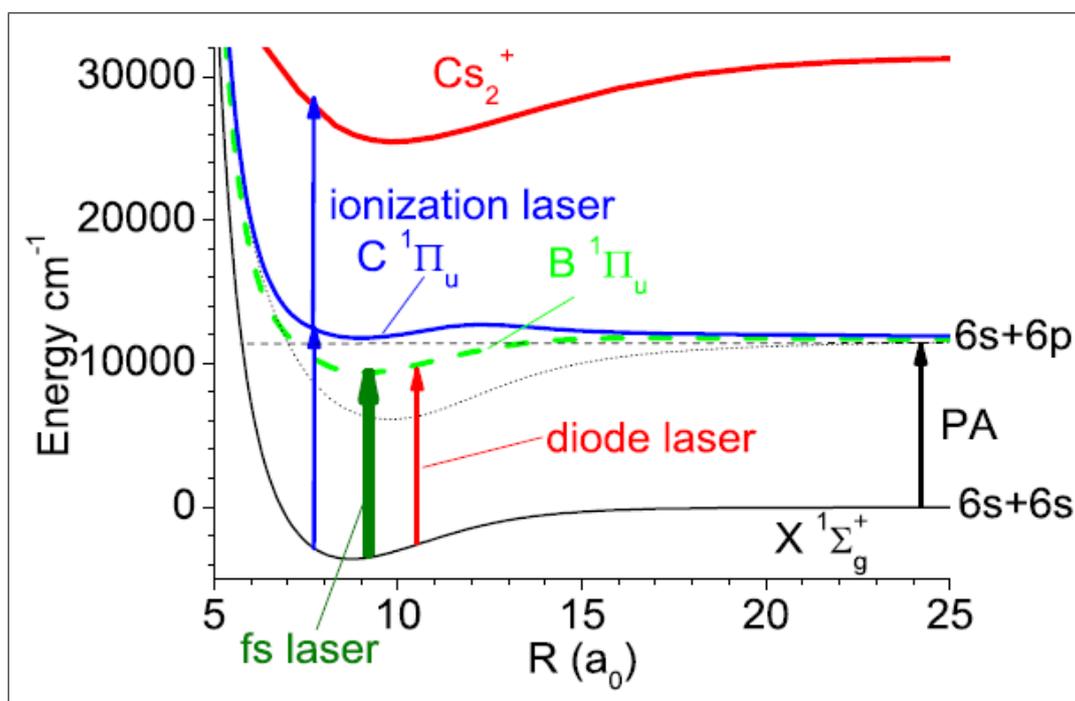


FIGURE 2.10 – Représentation schématique des potentiels et des transitions utilisées pour réaliser le refroidissement vibrationnel de molécules.

Condon) qui est représentée sur la figure 2.11. Suite à la coupure du spectre du laser au dessus de 13039 cm^{-1} , la branche supérieure de la parabole est interdite (partie hachurée de la figure 2.11.b) et les transitions $v_X \rightarrow v_B$ accessibles sont telles que le niveau vibrationnel de l'état excité B soit plus bas que le niveau vibrationnel de départ c'est à dire que $v_B < v_X$ et par conséquent l'énergie de vibration diminue à chaque photon absorbé. Par contre lorsque les molécules se dés excitent par émission spontanée, la probabilité $v_B \rightarrow v_X$ suit normalement les facteurs de Franck-Condon.

Suivons en détail un exemple significatif, celui de molécules formées dans le niveau $v_X = 4$. Elles sont excitées d'abord vers le niveau $v_B = 1$ car le facteur Franck-Condon le favorise. Ensuite, elles se dés excitent vers le niveau $v_X = 0$ (flèches violettes sur la figure 2.11.b) et restent piégées dans le niveau $v_X = 0$. Il en serait de même quelque soit le niveau vibrationnel de départ choisi. Au final, le laser femtoseconde façonné permet de redistribuer la

population vibrationnelle, en favorisant une diminution du niveau de vibration. De plus, il permet d'accumuler les molécules dans le dernier niveau réalisant ainsi le refroidissement vibrationnel des molécules. Le laser femtoseconde utilisé pour le pompage est un laser Tsunami de Spectra Physics pompé par un laser à 532 nm (Millenia). Sa largeur spectrale est d'environ 200 cm^{-1} (figure 2.12.b), fournissant des impulsions d'environ 100 fs avec un taux de répétition de 80 MHz à des longueurs d'onde centrale comprises entre 700 et 1000 nm, avec une puissance moyenne pouvant atteindre 2W.

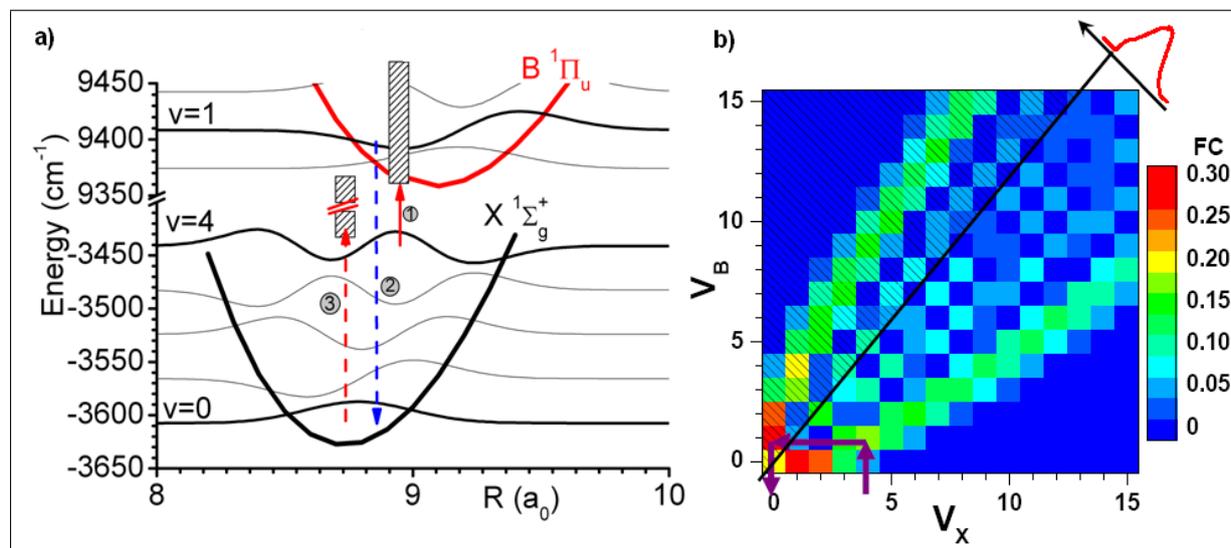


FIGURE 2.11 – a) Schéma du pompage optique avec un laser façonné. Les flèches indiquent le pompage optique des molécules formées dans $v_X = 4$. Le schéma optique le plus probable atteint $v_X = 0$ de la façon suivante : étape (1), excitation vers $v_B = 1$, étape (2), émission spontanée vers $v_X = 0$, étape (3), les molécules dans $v_X = 0$ restent piégées car l'état noir formé par le façonnage du laser interdit l'excitation à partir de ce niveau ($v_X = 0$). b) Parabole de Condon qui correspond aux probabilités de transition relatives entre un niveau v_X et un niveau v_B . La ligne diagonale montre la fréquence de coupure du laser. La partie hachurée n'est pas accessible à l'excitation tant qu'il y a un façonnage. Les flèches indiquent le pompage optique pour les molécules initialement dans $v_X = 4$.

Façonnage du laser

La ligne 4-f

Pour faire du niveau $v_X = 0$ un état noir, nous avons utilisé un façonnage spectral très simple. Toutes les énergies supérieures ou égales à la transition $v_X = 0 \rightarrow v_B = 0$ sont enlevées du spectre du laser large bande. Pour cela, nous avons utilisé un montage dit en ligne 4-f qui permet une suppression facile des fréquences désirées.

La ligne 4f, appelée aussi ligne à dispersion nulle car il n'introduit aucune dispersion en sortie, a été originalement introduite par Froehly et al [175]. C'est un système optique composé de deux réseaux et deux lentilles arrangés dans un dispositif où le faisceau parcourt une distance $4f$, avec f la distance focale d'une lentille (figure 2.12). Le laser femtoseconde incident qui possède un spectre large, du fait de son caractère impulsionnel, est tout d'abord dispersé angulairement par un premier réseau G1 placé dans le plan focal

objet d'une lentille cylindrique L1. La lentille L1 permet de rendre les différentes composantes spectrales parallèles entre elles tout en les focalisant dans son plan focal image appelé plan de Fourier. Fondamentalement, le rôle de ce premier couple lentille-réseau est d'effectuer la transformée de Fourier du champ électrique associé à l'impulsion à mettre en forme. L'utilisation d'un second couple lentille-réseau, (L2, G2), symétrique du premier par rapport au plan de Fourier, permet de reconstruire l'impulsion dans le domaine temporel et de récupérer un faisceau bien collimaté en sortie de la ligne. Il est à noter que dans le plan de Fourier, les composantes spectrales de l'impulsion sont focalisées et séparées spatialement au mieux. Dans ce plan, la pulsation et la position transverse sont couplées : toute modification du profil spatial affecte le profil spectral. C'est donc l'endroit où placer un masque (ou un modulateur) si l'on souhaite façonner l'impulsion. Selon le masque, le façonneur d'impulsions contrôle la phase [176], la phase et l'amplitude [177], la polarisation [178] ou également le profil spatial [179].

La ligne 4f que nous utilisons est un peu modifiée : nous travaillons avec une demi-ligne en "remplaçant" le deuxième réseau et la deuxième lentille par un miroir de repli placé dans le plan de Fourier ce qui donne une ligne repliée comme schématisé sur la figure 2.12.a. Un léger angle vertical entre le faisceau incident et celui réfléchi par le dernier miroir est alors nécessaire pour récupérer le faisceau à la sortie. L'avantage de cette ligne repliée est l'absence du second réseau que l'on n'a plus à aligner parfaitement par rapport au premier, l'alignement est en effet automatique ici.

Théorie d'une ligne 4f :

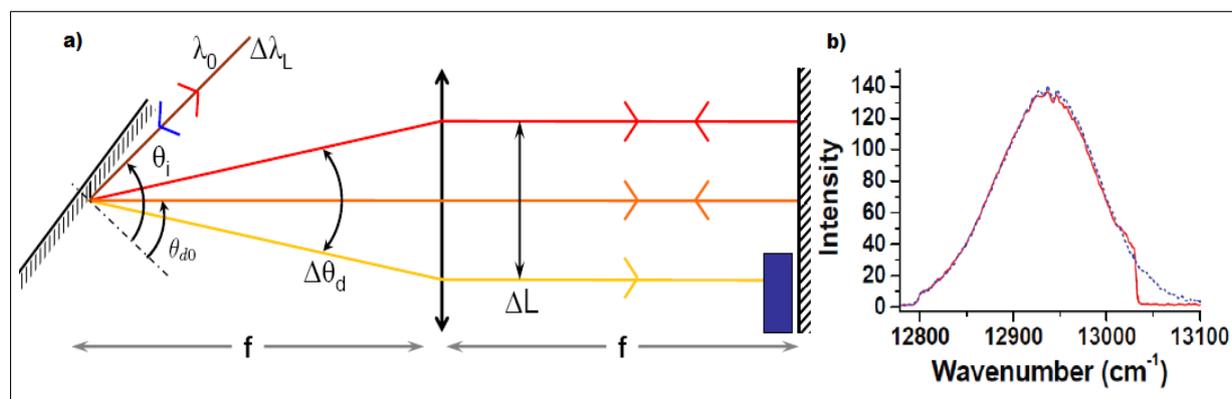


FIGURE 2.12 – a) Schéma d'une ligne 4f, avec f est la distance focale de la lentille. Un masque dans le plan de Fourier permet de couper les fréquences. b) Spectre du laser avant façonnage (bleu) et après façonnage et suppression des fréquences désirées (rouge).

Un point important à respecter est d'avoir une bonne résolution spectrale. Il faut donc étaler au maximum le spectre des impulsions à mettre en forme sur le masque. Je vais présenter ici les équations de base qui régissent le façonnage par une ligne 4-f. On considère une impulsion d'entrée gaussienne dans l'espace et le temps, avec une fréquence centrale ω_0 (correspondant à une longueur d'onde centrale λ_0), et avec les largeurs à mi-hauteur (FWHM) en intensité suivantes :

- $\Delta\omega_L$ ($\Delta\lambda_L$) dans le domaine spectral.
- Δt dans le domaine temporel, avec $\Delta t\Delta\omega_L \geq 4\ln(2)$.
- Δx_{in} dans le domaine spatial est reliée à la taille du faisceau w_{in} à l'entrée de la ligne 4-f par la relation : $\Delta x_{in} = w_{in}\sqrt{2\ln(2)}$

Comme le montre la figure 2.12, l'impulsion d'entrée est diffractée par le réseau avec un angle θ_d à la longueur d'onde dans le vide λ_L (θ_i étant l'angle d'incidence), d est le pas du réseau, f est la focale de la lentille et L est la largeur du masque.

La formule des réseaux en réflexion est donnée par

$$\sin(\theta_d) + \sin(\theta_i) = \frac{\lambda_L}{d}. \quad (2.1)$$

θ_i étant fixe, la dérivé de l'équation 2.1 donne

$$\frac{\Delta\theta_d}{\Delta\lambda_L} = \frac{1}{d \cos(\theta_d)}, \quad (2.2)$$

où $\Delta\theta_d$ est la séparation angulaire correspondant à $\Delta\lambda_L$.

Au niveau de la lentille, on obtient un étalement spatial

$$\Delta L = f \tan(\Delta\theta_d) = f \tan\left(\frac{\Delta\lambda_L}{d \cos(\theta_d)}\right). \quad (2.3)$$

Le réseau étant dans le plan focal objet de la lentille, cette dernière collimate la dispersion angulaire et on retrouve l'étalement ΔL au niveau du masque (dans le plan de Fourier). Pour éviter de tronquer le spectre, il faut que ΔL soit de l'ordre d'un tiers de L . Cela revient à dire que le masque doit avoir une largeur spectrale $\Delta\lambda_M$ trois fois plus grande que celle de l'impulsion à mettre en forme. Ce facteur trois permet de ne perdre qu'une intensité par effet de bords de moins de 0.2%. La formule 2.3 permet, pour une largeur spectrale du masque donnée, de choisir la focale de la lentille et le pas du réseau à partir de la formule

$$\Delta\lambda_M = \arctan\left(\frac{L}{f}\right) d \cos(\theta_d). \quad (2.4)$$

Dans le plan de Fourier, chaque composante spectrale a une taille finie Δx_0 dû à la diffraction par le réseau

$$\Delta x_0 = 2 \ln(2) \frac{\cos(\theta_i)}{\cos(\theta_d)} \frac{f \lambda_0}{\pi \Delta x_{in}}. \quad (2.5)$$

Considérons maintenant les coordonnées spatiales X dans le plan de Fourier. Dans le plan de Fourier, la position X d'une fréquence $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$ est donnée par

$$X - X_0 = f \tan\left[\arcsin\left(\frac{2\pi c}{\omega d} - \sin(\theta_i)\right) - \arcsin\left(\frac{2\pi c}{\omega_0 d} - \sin(\theta_i)\right)\right] \approx \alpha(\omega - \omega_0) \quad (2.6)$$

où X_0 est la position correspondant à la pulsation centrale ω_0 . En supposant une dispersion linéaire, une fréquence ω_K se situe, dans le plan de Fourier, à X_K donnée par

$$X_K = \alpha \omega_K \quad (2.7)$$

où α est donnée par la géométrie de la ligne 4-f $\alpha = \frac{f \lambda_0^2}{2\pi c d \cos(\theta_d)}$.

La résolution en fréquence $\delta\omega$ est alors :

$$\delta\omega = \frac{\Delta x_0}{\alpha} \quad (2.8)$$

Les formules 2.6 et 2.8 nous permettent de connaître respectivement la position de chaque composante spectrale sur le masque et la résolution en fréquence ce qui nous permet d'avoir une idée avant même de construire le masque et de le calibrer une fois fait. Pour le moment nous utilisons un morceau de papier noir car nous coupons brutalement le spectre du laser pour refroidir dans $v_X = 0$ (figure 2.12.a).

2.2.2 Résultats expérimentaux et simulations

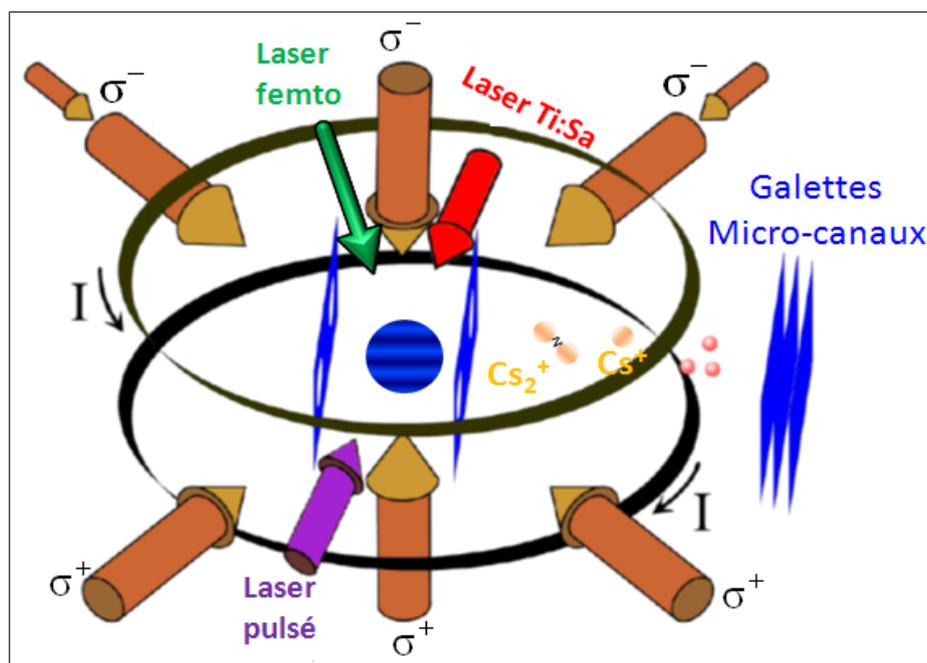


FIGURE 2.13 – Représentation du montage expérimental avec les lasers utilisés.

Pour former des molécules froides dans l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$ (X), nous partons d'un piège magnéto-optique de césium et nous réalisons la photoassociation à l'aide d'un laser Titane : Saphire sur la raie $J = 8$ d'un niveau vibrationnel du potentiel 1_g à $11730.1245 \text{ cm}^{-1}$ (cf chapitre 1). Les molécules formées sont détectées explicitement par le processus RE2PI (resonant enhanced 2 photons ionization) à travers les états $C^1\Pi_u$ ($6s + 5d$) (noté par la suite C) et $D^1\Sigma_u^+$ ($6s + 5d$) (noté par la suite D). Ce processus consiste à ioniser les molécules, puis à détecter les ions Cs_2^+ ainsi formés avec un détecteur d'ions. Le laser ionisant est un laser à colorant pulsé. Ce laser fournit des impulsions d'environ 7 ns avec un taux de répétition de 10 Hz, avec une puissance de l'ordre de 3 mJ par impulsion focalisé sur une taille 1mm^2 sur le MOT, sa résolution est environ 10 GHz, sa longueur d'onde est accordable sur une plage définie par le colorant utilisé². Il est pompé par le second harmonique d'un laser Nd :YAG doublé en fréquence ($1064 \text{ nm} \rightarrow 532 \text{ nm}$) avec un taux de répétition de 10 Hz et une puissance de l'ordre de 1 J par impulsion (à 1064 nm). Le schéma de l'expérience est donné sur la figure 2.13. En balayant les fréquences du laser d'ionisation nous obtenons un spectre d'excitation dont les raies peuvent révéler les populations dans l'état fondamental X.

2. On utilise le DCM pour avoir des fréquences allant de 15800 cm^{-1} à 16200 cm^{-1}

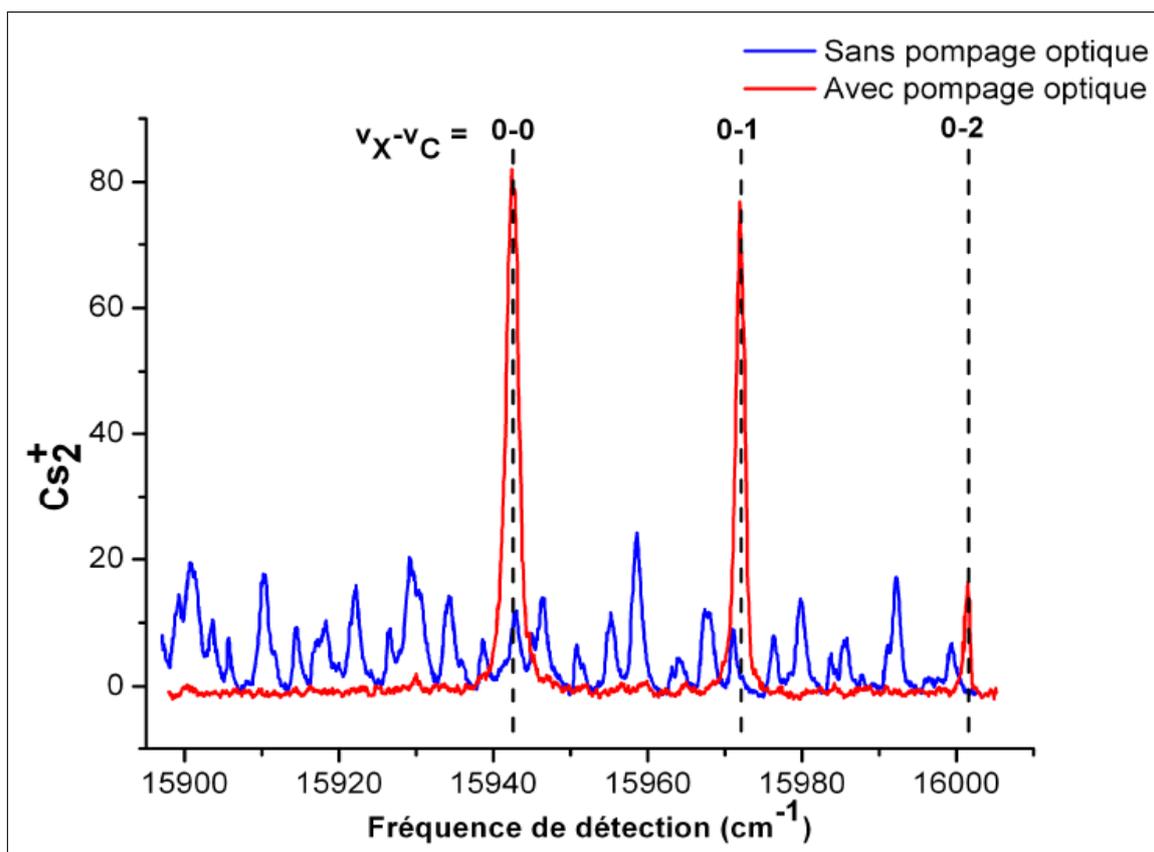


FIGURE 2.14 – Spectres d’ionisation démontrant l’effet du pompage optique. Le spectre bleu est pris sans pompage optique : les nombreuses raies révèlent une distribution vibrationnelle étendue sur plusieurs niveaux. Le spectre rouge, où le pompage optique a été ajouté se caractérise par la disparition de plusieurs pics et l’apparition ou l’augmentation d’autres qui correspondent aux molécules dans le niveau vibrationnel fondamental. Les lignes verticales correspondent aux positions théoriques des transitions $v_X = 0 - v_C = 0, 1, 2$.

Le spectre bleu représenté sur la figure 2.14 montre la distribution des molécules dans l’état fondamental après la photoassociation et avant d’appliquer le laser du pompage optique, nous obtenons une distribution quasi-uniforme. Quand nous appliquons le pompage optique en ajoutant le laser dont le profil spectral est représenté en rouge sur la figure 2.12.b nous obtenons le spectre rouge qui montre la disparition de plusieurs pics et l’apparition d’autres pics plus intenses (lignes verticales). Ces pics correspondent aux molécules accumulées dans le niveau vibrationnel fondamental $v_X = 0$ et montrent l’efficacité du pompage optique. Certaines molécules ne sont pas pompées à cause de la largeur spectrale du laser qui n’est pas assez grande pour les exciter et du mauvais facteurs de Franck Condon entre ces niveaux et les niveaux excités de l’état B. Ceci était connu au début de ma thèse au cours de laquelle nous avons voulu être plus quantitatif. Nous avons ainsi réalisé une étude qui permet de comprendre l’évolution temporelle du nombre de molécules formées dans $v_X = 0$ en contrôlant le nombre d’impulsions par un modulateur acousto-optique ce qui permet d’acquérir des spectres semblables à celui de la figure 2.14 pour différents nombres d’impulsions. Le résultat est présenté sur la figure 2.15 et indique un transfert qui atteint quasiment la saturation après 10000 impulsions pour une puissance

de 100 mW soit environ $100\mu\text{s}$. Le taux de formation de molécules dans le niveau $v_X = 0$ atteint 1% du taux de chargement du piège magnéto-optique soit environ 10^6 molécules par seconde. Le processus dépend aussi de la puissance du laser femtoseconde sur lequel nous reviendrons plus tard.

Afin de connaître la population de chaque niveau vibrationnel avant et après l'application

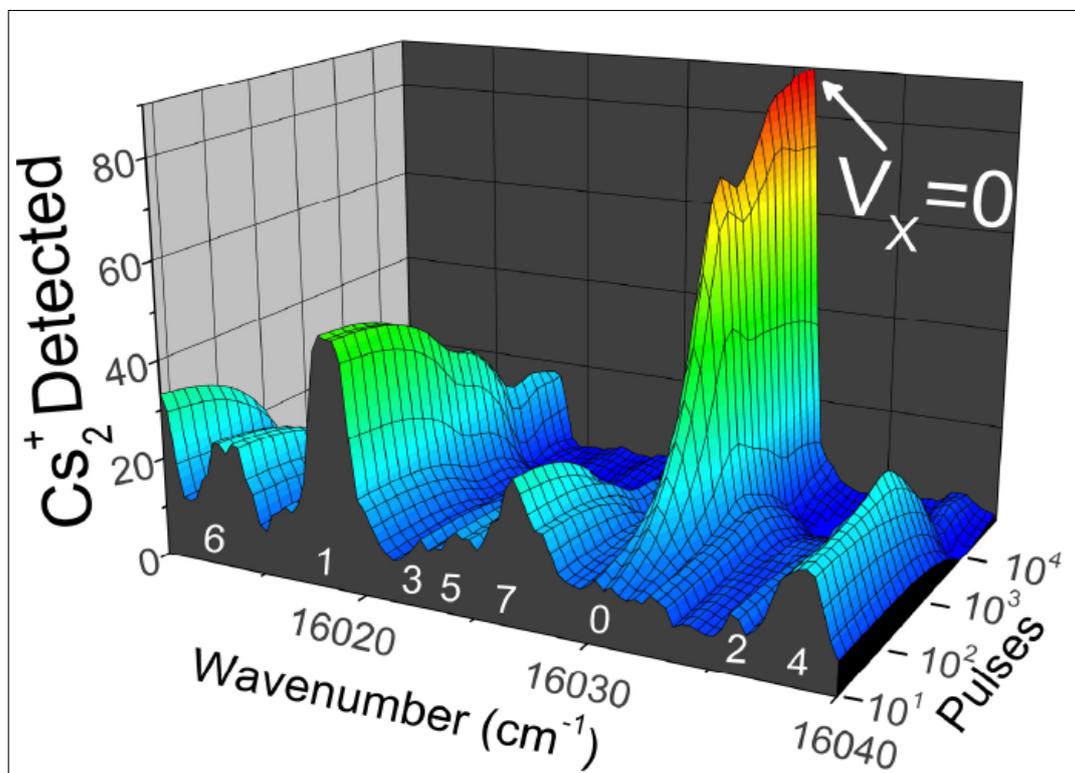


FIGURE 2.15 – Spectres d'ionisation pour différents temps (nombres d'impulsions) d'application du laser femtoseconde. La raie $v_X \rightarrow v_C$ est indiquée en blanc. Pour réaliser cette figure quatre spectres (pour 80, 1600, 12000, 80000 impulsions) sont interpolés suivant l'axe temporel. La figure est extraite de [3].

du pompage optique nous avons fait des fits des spectres de la figure 2.14. La procédure utilisée pour faire un tel fit est détaillée dans l'annexe B, mais en bref, nous prenons compte des fréquences de transition, des facteurs de Franck-Condon, et des moments dipolaires de transition pour les transitions entre l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$ et l'état intermédiaire d'ionisation ($C^1\Pi_u$ ou $D^1\Sigma_u$). Le résultat est représenté sur la figure 2.16 (les spectres noirs). Ces fits ne sont pas parfaits car ils font intervenir des paramètres supposés connus mais contenant des erreurs systématiques, il en résulte que les distributions vibrationnelles obtenues sont plus indicatives que précises.

Les populations vibrationnelles obtenues à partir des fits sont représentées dans la figures 2.17. Elles montrent qu'après la photoassociation on forme essentiellement des molécules dans les 8 premiers niveaux vibrationnels et dans les niveaux entre $v_X = 20$ et $v_X = 45$ l'état fondamental X. Après le pompage optique la majorité des molécules s'accumulent dans le niveau vibrationnel fondamental. Les molécules qui restent dans d'autres niveaux que le fondamental et que nous ne voyons pas expérimentalement sont dûes à la procédure du fit qui commette des erreurs liées à un effet combiné du bruit et du signal et des erreurs sur les paramètres (FC, dipôles...).

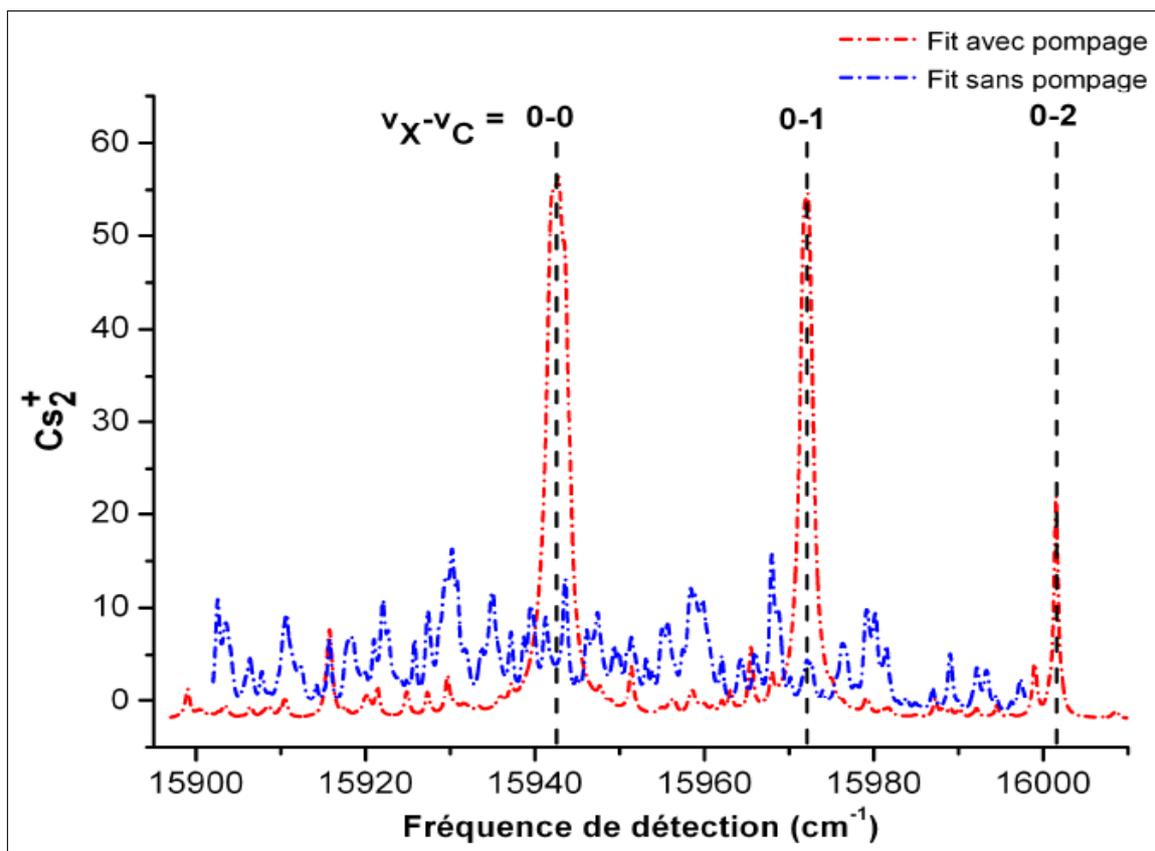


FIGURE 2.16 – Spectres obtenus en ajustant les spectres expérimentaux représentés sur la figure 2.14. Les lignes verticales correspondent aux positions théoriques des transitions $v_X = 0 - v_C = 0, 1, 2$.

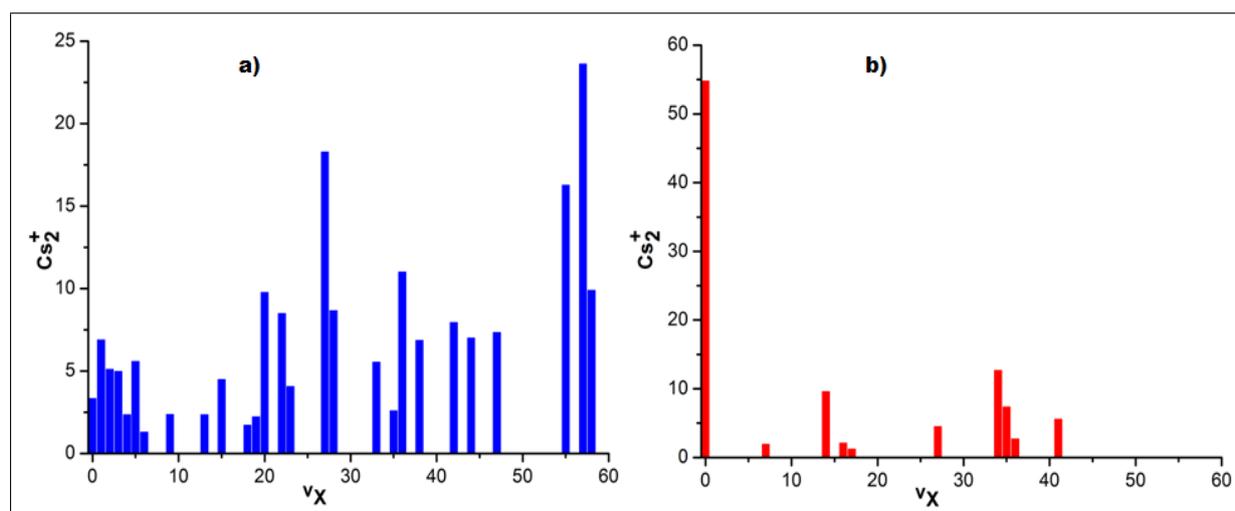


FIGURE 2.17 – Populations vibrationnelles dans l'état X obtenues à partir des fits des spectres expérimentaux : a) photoassociation seule, b) photoassociation avec pompage optique.

2.2.3 Simulation

Pour mieux comprendre l'évolution de la population moléculaire dans les niveaux vibrationnels de l'état fondamental lors du pompage optique, nous avons réalisé une simulation assez simple à l'aide d'un programme C++ développé par Daniel Comparat et que j'ai ensuite amélioré. En suivant la figure 2.9, nous considérons les deux potentiels des états X et B entre lesquels, le programme calcule les cycles d'absorption/émission spontanée. Nous réalisons un calcul séquentiel, c'est-à-dire, pour chaque impulsion du laser femtoseconde, nous calculons le taux d'excitation (d'absorption) $\Gamma_{v_X \rightarrow v_B}$

$$\Gamma_{v_X \rightarrow v_B} \propto FC[v_X][v_B](D[v_X][v_B])^2 I_{laser}[v_X][v_B] \quad (2.9)$$

vers les niveaux de l'état B en prenant compte du profil et de l'intensité du laser, des facteurs de Franck-Condon et des dipôles entre les niveaux vibrationnels. Puis, nous calculons la désexcitation vers les niveaux de l'état X en évaluant le taux d'émission spontanée $\Gamma_{v_B \rightarrow v_X}$.

$$\Gamma_{v_B \rightarrow v_X} \propto FC[v_X][v_B](D[v_X][v_B])^2 \omega_{v_B \rightarrow v_X}^3 \quad (2.10)$$

Dans les formules A.3 et A.4, $FC[v_X][v_B]$, $D[v_X][v_B]$ et $\omega_{v_B \rightarrow v_X}$ représentent respectivement le facteur de Franck-Condon, le moment dipolaire et l'énergie de transitions entre les niveaux v_B et v_X .

Les calculs sont faits en régime perturbatif, ce qui nous permet de nous affranchir des problèmes de saturation et des effets multiphotoniques. Les puissances laser que nous utilisons expérimentalement sont faibles (≈ 100 mW maximum) loin des effets de saturation, cela sera précisé dans l'annexe A où le régime femtoseconde est étudié.

En outre on a supposé que les niveaux excités sont complètement dépeuplés après chaque cycle, ce qui est valable dans notre cas puisque les niveaux excités ont une durée de vie de l'ordre de 15 ns. De plus, cette approximation a été vérifiée expérimentalement avec l'étude du taux de répétition du laser sur la destruction des molécules (voir chapitre 5 de la thèse de Matthieu Viteau). La durée d'une impulsion étant très courte (≤ 100 fs) cela permet de négliger l'émission spontanée lors de l'étape d'absorption. L'émission stimulée est aussi négligeable étant donné que l'intensité du laser femtoseconde est très faible dans toutes les expériences réalisées.

Lors de l'émission spontanée, les pertes par dissociation sont traitées par l'ajout d'un niveau vibrationnel supplémentaire dans l'état fondamental (continuum). Celui-ci ne peut pas absorber de photon du laser, et on le définit de manière à ce qu'il complète les facteurs de Franck-Condon à l'unité (cf figure 2.18), de même pour l'absorption soit :

$$\sum_{v_X} FC[v_X][v_B] + continuum = 1$$

et

$$\sum_{v_B} FC[v_X][v_B] + continuum = 1$$

Le continuum représente la somme sur tous les niveaux non liés. La rotation est prise en compte en considérant les facteurs de Hönl-London.

Le premier calcul que nous avons fait consiste à étudier comment les niveaux vibrationnels de l'état X sont affectés par le laser femtoseconde. Pour cela, nous supposons à chaque fois qu'un seul niveau vibrationnel est initialement peuplé et nous regardons comment évolue sa population. Nous prenons un profil gaussien du laser avec une largeur spectrale de 200 cm^{-1} proche du profil expérimental (les spectres du laser sont représentés sur la figure

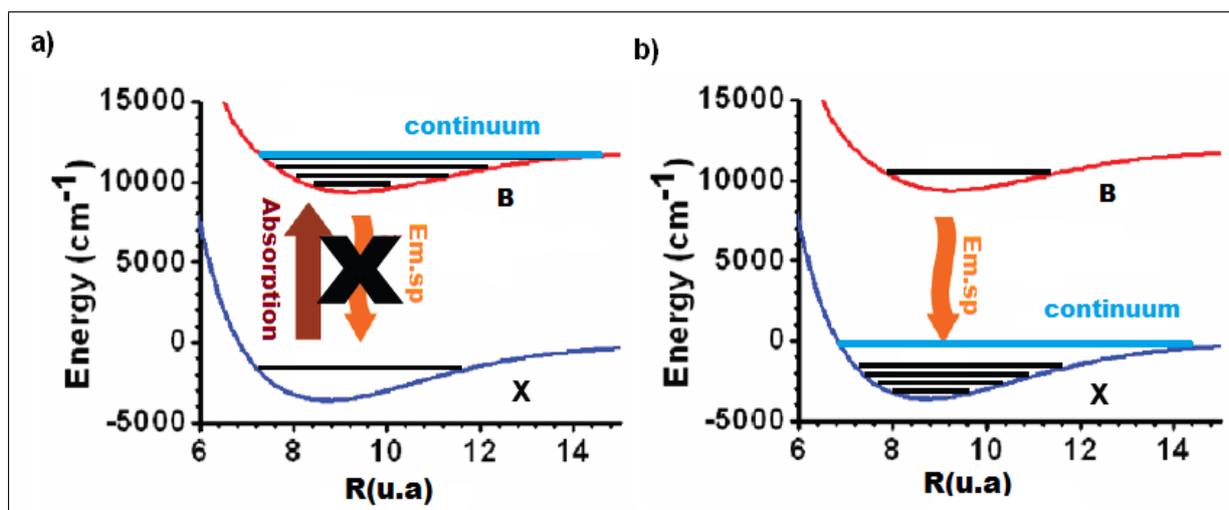


FIGURE 2.18 – Illustrations des taux utilisés dans les simulations : a) L'étape d'absorption au cours de laquelle les molécules sont excitées à partir d'un niveau v_X de X vers tous les niveaux vibrationnels v_B (le continuum inclue) du B. Dans cette étape l'émission spontanée est négligée. b) L'étape d'émission spontanée au cours de laquelle les molécules passent d'un niveau vibrationnel v_B du potentiel B vers tous les niveaux v_X (le continuum inclue) du potentiel X.

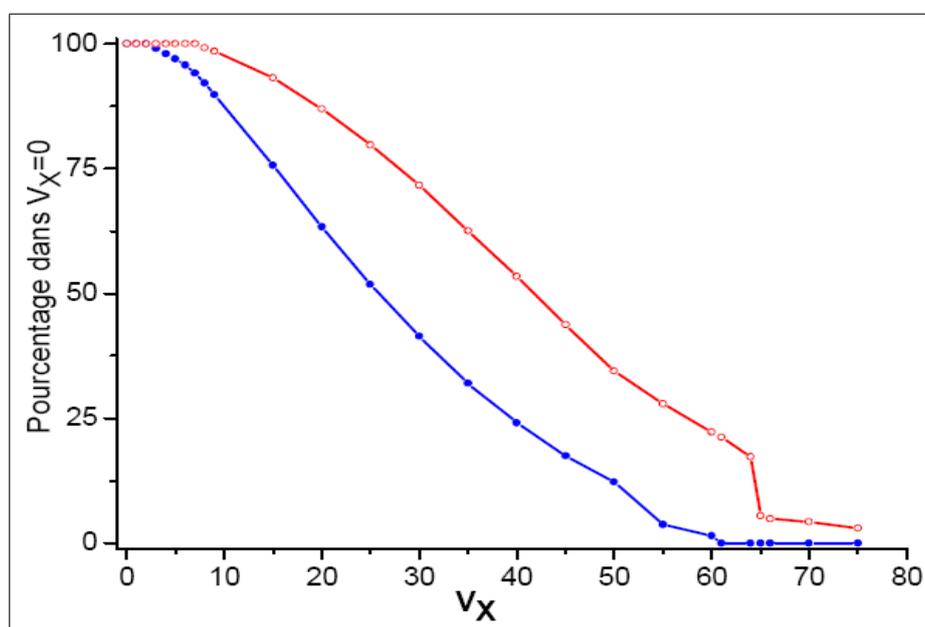


FIGURE 2.19 – Variation du pourcentage du transfert des molécules vers $v_X = 0$ en fonction d'un seul niveau v_X peuplé initialement après 10^4 impulsions pour un laser de largeur 200 cm⁻¹ (courbe bleue) et 400 cm⁻¹ (courbe rouge).

2.20.a). Le résultat de la simulation est représentée sur la figure 2.19 (courbe bleue) : on voit qu'avec une telle largeur spectrale les niveaux v inférieurs à 7 sont complètement vidés et que la population des autres niveaux diminue plus lentement et partiellement (les niveaux supérieurs à 60 ne sont pas affectés par le laser). Pour mettre en évidence l'utilité de la largeur du laser, nous avons fait les mêmes simulations mais avec un laser deux fois plus large, soit 400 cm^{-1} (courbe rouge de la figure 2.19). Ceci confirme l'importance de la largeur du laser et son utilité pour rendre plus efficace le processus du refroidissement vibrationnel.

Pour des simulations plus réaliste du pompage optique, nous partons de la distribution de la population obtenue par le fit du spectre expérimental et représentée sur la figure 2.17.a. Il n'est pas nécessaire de connaître la distribution exacte dans l'état X du fait que le nombre important de cycles d'absorption/émission redistribue la population dans l'état X si bien que la distribution finale ne dépend que peu de la population initiale (du moins si les populations sont dans des niveaux où le spectre du laser peut exciter des transitions). La figure 2.20.b montre l'évolution de la population de chaque niveau v_X en fonction du nombre des impulsions. On voit qu'après 10^4 impulsions 70% de molécules s'accumulent dans $v_X = 0$. Les 30% restants de la population sont transférés vers des niveaux vibrationnels élevés qui ne sont pas atteints par le laser parce que les transitions correspondantes se situent hors la gamme de fréquences du laser que nous utilisons. Avec un laser plus large spectralement, la simulation montre qu'une meilleure efficacité du processus de pompage optique est possible (cf figure 2.19).

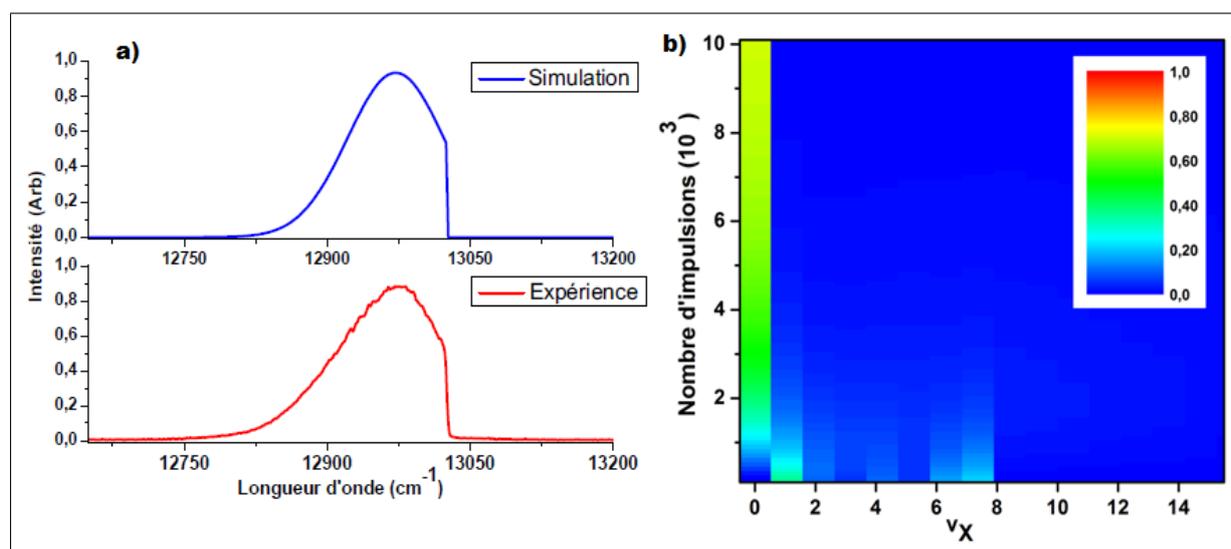


FIGURE 2.20 – a) Spectre expérimental et théorique du laser de refroidissement vibrationnel. b) Résultat de la simulation du pompage optique (l'échelle des couleurs représente la population moléculaire). Le spectre expérimental correspondant à cette simulation est représenté en rouge sur la figure 2.14.

2.3 Généralisations

2.3.1 Accumulation de molécules dans un niveau vibrationnel choisi : masque à trous

Introduction

Nous avons vu dans le paragraphe précédent comment la technique de refroidissement vibrationnel parvient à réaliser un transfert 'quasi-total' de la population moléculaire vers le niveau vibrationnel fondamental. Cela se fait avec un simple façonnage d'un laser femto-seconde qui permet de supprimer toutes les fréquences qui pourraient exciter les molécules à partir de ce niveau. En même temps, le caractère large bande du laser permet d'exciter simultanément tous les autres niveaux vibrationnels en conduisant à l'accumulation de toute la population moléculaire dans le niveau $v_X = 0$ qui est un état noir. De manière analogue, si on enlève les fréquences du laser qui correspondent à l'excitation d'un niveau vibrationnel donné de l'état fondamental X, le pompage optique peut conduire à une accumulation de la population moléculaire dans ce niveau. En d'autres termes, nous pouvons choisir le niveau vibrationnel final dans lequel on désire mettre toute la population moléculaire en supprimant du spectre du laser toutes les fréquences qui excitent ce niveau.

L'objectif à atteindre est donc le transfert de la population moléculaire dans un seul

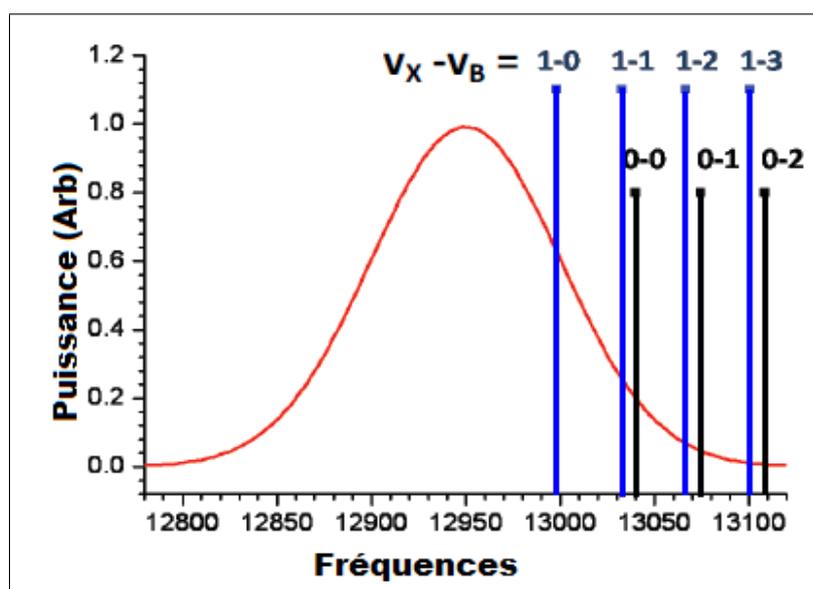


FIGURE 2.21 – Les fréquences à enlever du spectre du laser pour faire le pompage optique dans $v_X = 0$ ou 1 : Si nous bloquons simplement les fréquences pour $v_X = 1$ comme nous l'avons fait pour $v_X = 0$, les molécules s'accumulent aussi dans $v_X = 0$.

niveau vibrationnel pré-sélectionné en le rendant état noir du système [4], [180]. Sur la figure 2.21, nous voyons que les fréquences qui correspondent à l'excitation du niveau $v_X = 1$ ne sont pas placées au bord du spectre du laser comme dans le cas du $v_X = 0$ et si l'on coupe les hautes fréquences correspondant aux transitions partantes de $v_X = 0$, on obtient deux états noirs. Par conséquent, il n'est pas possible de supprimer les fréquences résonantes d'un niveau vibrationnel autre que $v_X = 0$ avec une simple coupure comme

celle réalisée dans le paragraphe précédent. Ainsi, pour réaliser l'expérience, il faut penser à utiliser une autre technique de façonnage plus développée. Les masques utilisés dans les lignes 4f peuvent être de différentes natures : des réseaux de cristaux liquides [181], un cristal acousto-optique [182], une matrice de micro-miroirs [183], un miroir déformable [184] ou encore des masques à cristaux liquides (SLM) [185]. Nous avons travaillé en collaboration avec Béatrice Chatel et Sébastien Weber du groupe FEMPTO du Laboratoire Collisions Agrégats et Réactivité à Toulouse qui possèdent un masque à cristaux liquides (Appelé aussi SLM :spatial light modulator). Ils l'ont apporté, à la fin de ma première année de thèse, au laboratoire Aimé Cotton et ainsi nous avons pu faire les expériences [4].

SLM :Spatial Light Modulator

Un SLM utilise deux masques à cristaux liquides mis l'un derrière l'autre. Chaque pixel d'un masque est une lame d'onde programmable, contrôlée par une tension. Chaque couche de cristaux liquides est placée entre deux substrats en verre dont un est couvert d'une électrode transparente (ITO : Indium Tin Oxide) qui permet un adressage indépendant des pixels. La direction des molécules du cristal au repos est fixée par le broyage en usine des électrodes. Quand un champ électrique est appliqué, les molécules tendent à s'aligner sur le champ, changeant alors la biréfringence du matériau (une description détaillée se trouve dans [186]).

Pour une mise en forme en amplitude, il faut placer le SLM entre deux polariseurs dont les axes sont parallèles. Le faisceau incident voit sa polarisation tourner au passage par le SLM. Chaque pixel peut varier indépendamment l'état de polarisation de $\Pi/2$ si bien que le faisceau transmis est modulé spatialement en intensité. Ce type de façonnage a été traité en détails dans la thèse d'Antoine Monmayrant [187]. La figure 2.22 représente un masque à cristaux liquides avec la géométrie de la ligne 4-f (les lasers de photoassociation et d'ionisation sont aussi représentés). Les pixels ont une largeur typique de $97 \mu\text{m}$ avec un espacement de $3 \mu\text{m}$ où la phase n'est pas contrôlée. Les cristaux liquides que nous utilisons possèdent 640 pixels. Nous avons mesuré, en utilisant un spectromètre Ocean Optics HR 4000 une transmission de l'ordre de 3% de l'intensité incidente qui passe même lorsqu'on essaye d'éteindre (cela est lié aux espacements). Dans les simulations du processus du pompage optique que nous avons faites nous prenons en compte cette imperfection. La résolution moyenne est de l'ordre de 0.06 nm/pixel sur une largeur spectrale de 38 nm. Cette largeur spectrale est assez grande pour transmettre toute la largeur spectrale de notre laser (largeur à mi-hauteur (FWHM) de 10 nm). Le FWHM du faisceau dans le plan de Fourier ($57 \mu\text{m}$ correspond à un diamètre du faisceau d'entrée de 2.3 mm (2.5)) est à peu près la largeur d'un pixel, ce qui permet de maximiser la résolution du façonnage des impulsions. La transmission totale en intensité de tout le dispositif est de l'ordre de 60% principalement limitée par l'efficacité du réseau. Cependant, l'intensité est suffisante pour faire nos expériences puisque on utilise qu'une faible puissance du laser (quelques milliwatts focalisé sur le nuage moléculaire sur une taille de $500 \mu\text{m}$).

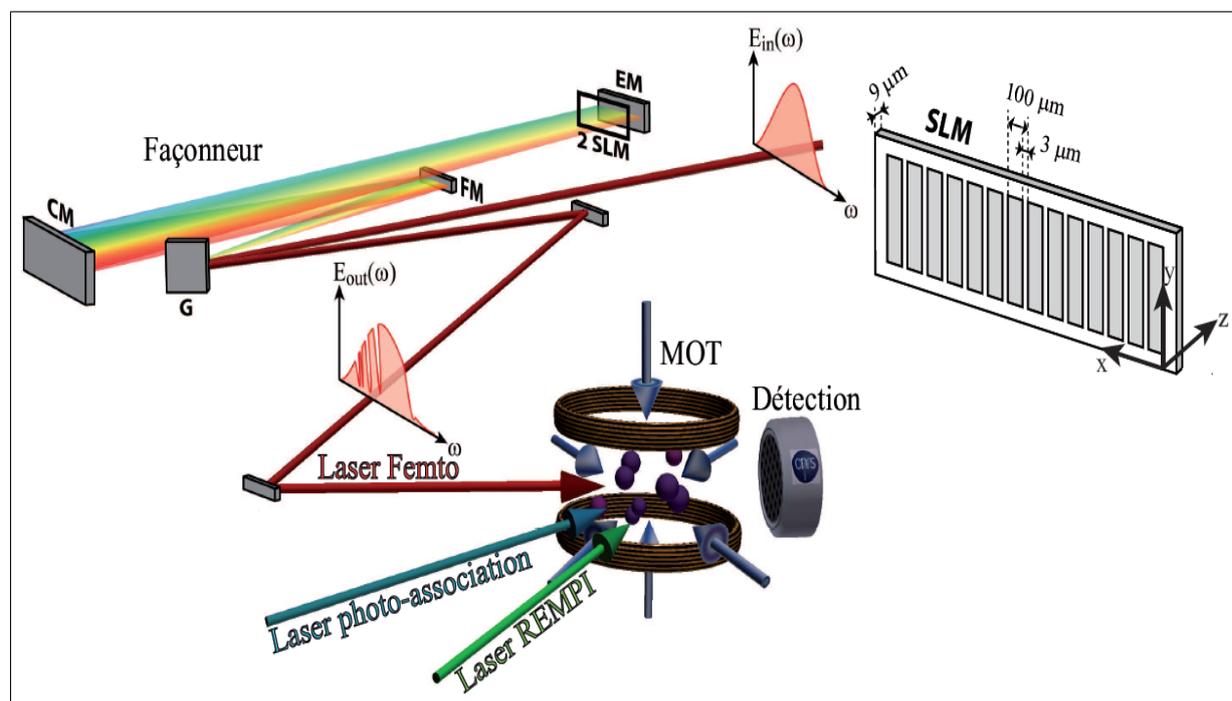


FIGURE 2.22 – Vue schématique du dispositif expérimental : masque à cristaux liquide SLM pour "Spatial Light Modulator", ligne 4f repliée, piège magnéto-optique et lasers.

Accumulation dans $v_X=1$

La figure 2.23 montre le cas où le niveau vibrationnel final choisi est $v_X = 1$. Les fréquences correspondantes aux transitions entre $v_X = 1$ et les niveaux vibrationnels de l'état B ont été supprimées du spectre du laser par le SLM. La parabole de Condon entre les deux états X et B est représentée sur la figure 2.23.a où les transitions permises par le laser et dont l'intensité représente plus de 10 % de l'intensité maximale sont montrées par la zone hachurée. Le profil expérimental³ et théorique (utilisé dans la simulation) sont représentés sur la figure 2.23.b, le masque est appelé masque à "trous". Nous avons fait plusieurs tests pour étudier l'effet du nombre de pixels que nous devons utiliser pour réaliser les "trous", mais nous n'avons vu aucune différence sur les spectres REMPI. En effet, les transitions moléculaires sont suffisamment étroites pour être "tuées" par un seul "pixel noir". De plus, la résolution du SLM (0.06nm) est suffisante pour ne pas former un deuxième état noir dans le système car la séparation spectrale entre les niveaux vibrationnels les plus bas est relativement grande ($\sim 40 \text{ cm}^{-1}$ correspondent à 2.3 nm à 13000 cm^{-1}).

Le résultat de la simulation est représentée sur la figure 2.23.c : le transfert vers le niveau $v_X = 1$ est de l'ordre de 53%, valeur qui peut facilement être augmentée si on améliore le taux d'extinction et si on utilise un laser plus large spectralement. Le spectre expérimental de détection (2.23.d) montre l'apparition des plusieurs pics dont les fréquences correspondent aux fréquences de transitions $v_X = 1 \rightarrow v_C = 0, 1, 2, 3$.

La généralité de la méthode est illustrée sur la figure 2.24 où nous représentons les cas de $v_X = 2$ et 7. Pour chaque niveau v_X choisi, le spectre d'ionisation contient principalement

3. Le spectre est enregistré par un spectromètre optique (Ocean optics HR 4000).

des pics aux positions correspondantes à des transitions entre ce niveau et les niveaux vibrationnels excités de l'état C ce qui prouve l'efficacité de la méthode du pompage optique en utilisant un masque à trous. En principe, n'importe quel niveau vibrationnel peut être choisi comme un niveau final où accumuler les molécules. Cependant, la largeur spectrale du laser et la distribution initiale des molécules dans l'état X représentent les principales limites. Le laser doit être intense au voisinage de la transition entre l'état initial et le

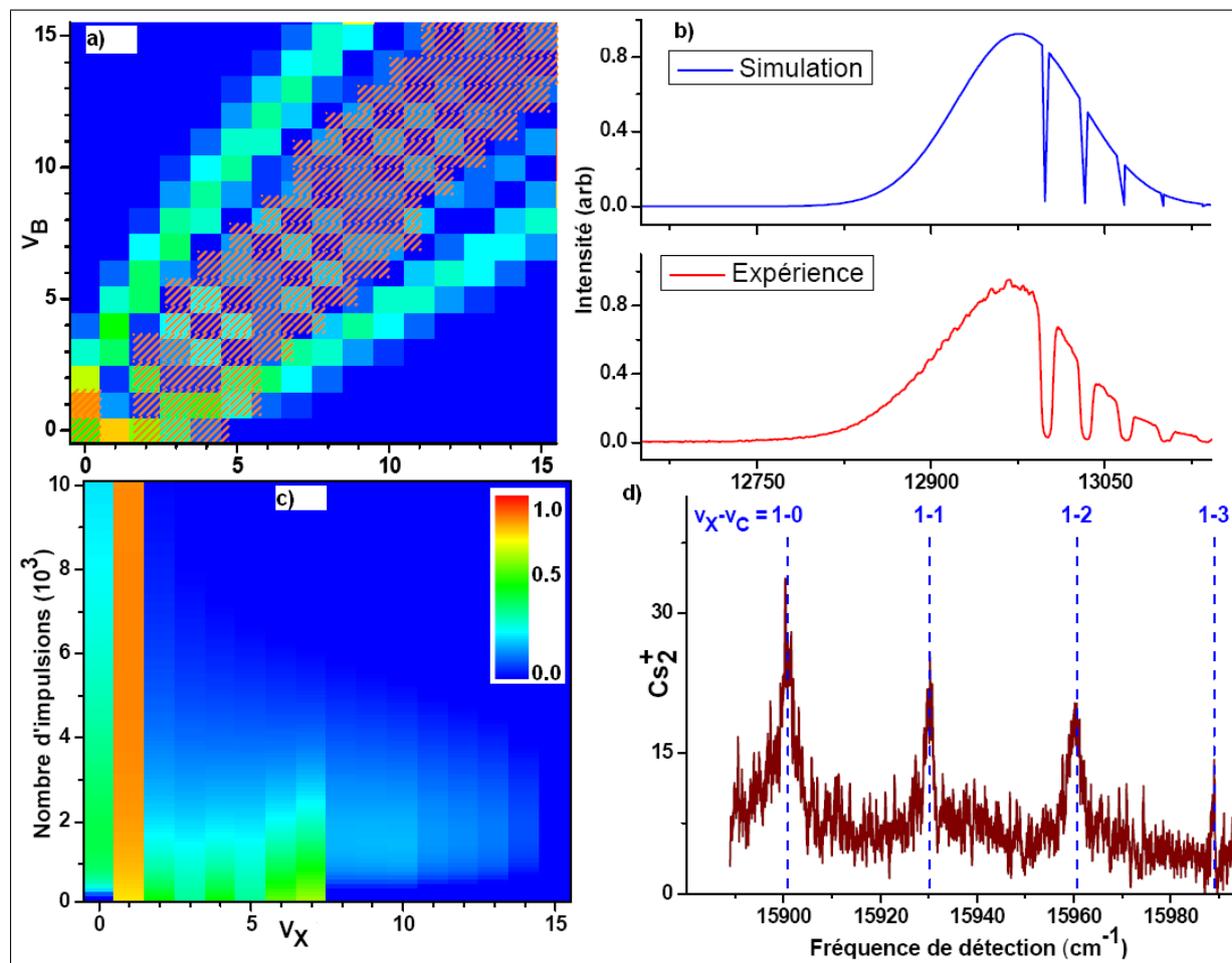


FIGURE 2.23 – Simulation et résultats expérimentaux pour le transfert vers le niveau $v_X=1$. a) Parabole de Condon entre les deux potentiels X et B, la partie hachurée représente les transitions permises (avec une intensité supérieure à 10% du maximum) par le laser façonné. b) le spectre du laser utilisé pour la simulation (spectre du haut) et dans l'expérience (spectre du bas). c) Résultats de la simulation : après 10^4 impulsions, 53% de la population est transférée vers $v_X=1$. d) Spectre expérimental de détection : les pics correspondent transitions partant de $v_X = 1$.

niveau choisi. Pour ces raisons, le choix du niveau $v_X = 7$ est un cas limite pour la largeur spectrale du laser, on le voit sur le spectre par le faible rapport signal/bruit et des traces de molécules dans $v_X = 0$ et 1.

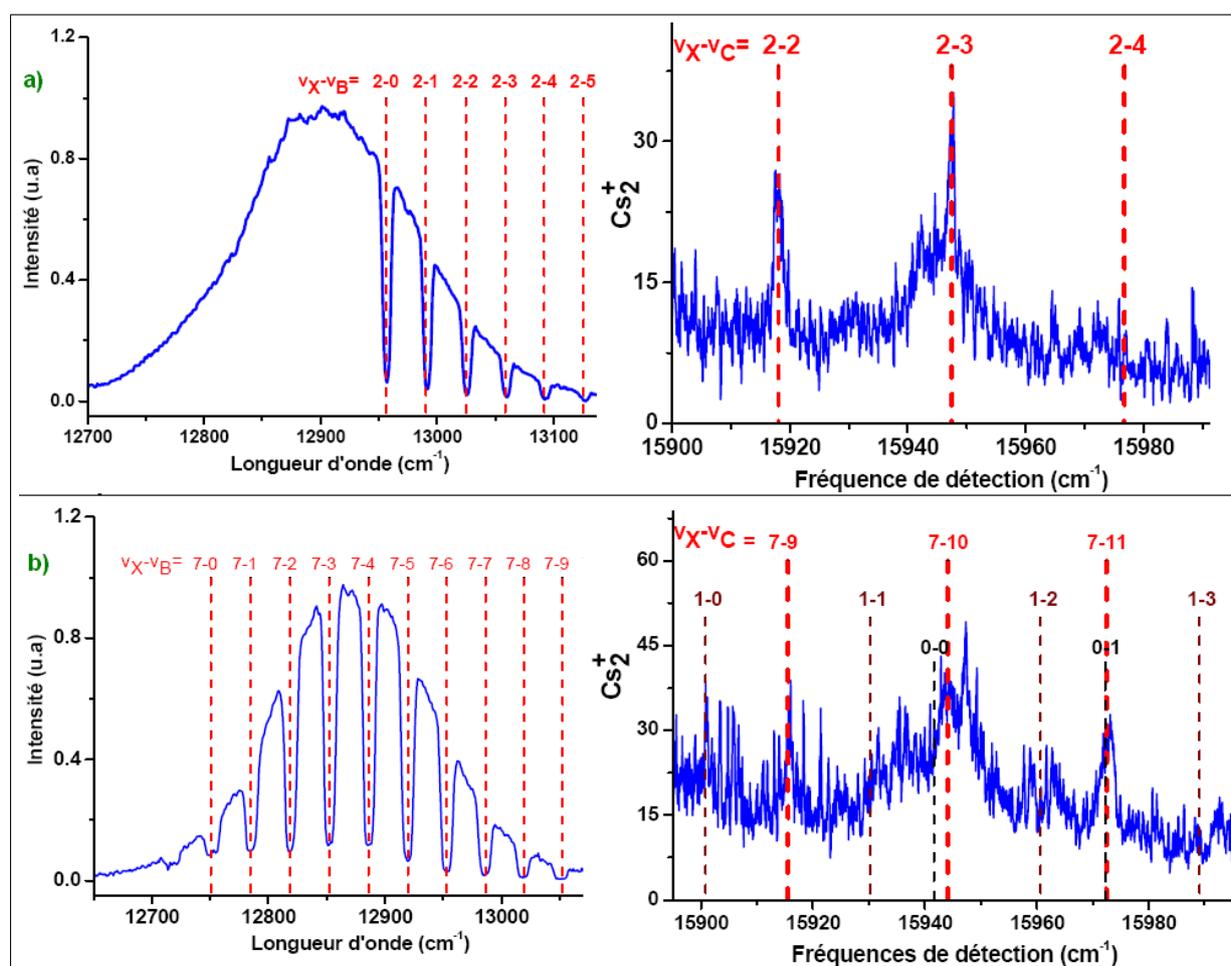


FIGURE 2.24 – Spectres d’ionisation (à droite) et profils du laser utilisés pour faire le pompage optique dans $v_X = 2$ (a) et $v_X = 7$ (b) (à gauche). Les lignes verticales représentent les fréquences théoriques des transitions $v_X = 2 - v_B$ et $v_X = 7 - v_B$.

2.3.2 Pompage optique via un masque ”optimisé”

Nous venons de démontrer que la population moléculaire peut être transférée dans un niveau vibrationnel choisi lorsque les fréquences qui le relient avec les niveaux vibrationnels de l’état excité sont supprimées du spectre du laser. L’efficacité de cette configuration de pompage optique dépend des facteurs de Frank-Condon (c’est à dire de la position relative de l’état électronique excité par rapport à celle de l’état électronique fondamental), de la largeur spectrale du laser et du taux d’extinction accessible par le dispositif de façonnage. En fonction des valeurs des facteurs de FC, les molécules pompées par des cycles d’absorption/émission spontanée peuvent se désexciter vers les niveaux vibrationnels élevés et elles deviennent de moins en moins résonantes avec le laser et finissent par quitter le processus de refroidissement (elles n’interagissent plus avec le laser). Ce processus est représenté graphiquement sur la figure 2.25. Les molécules, par exemple dans $v_X = 10$, sont excitées par le laser vers le niveau $v_B = 7$ (flèche rouge continue) car le facteur de Franck-Condon est relativement important et se trouve dans la partie des transitions permises par le laser (zone hachurée en rouge).

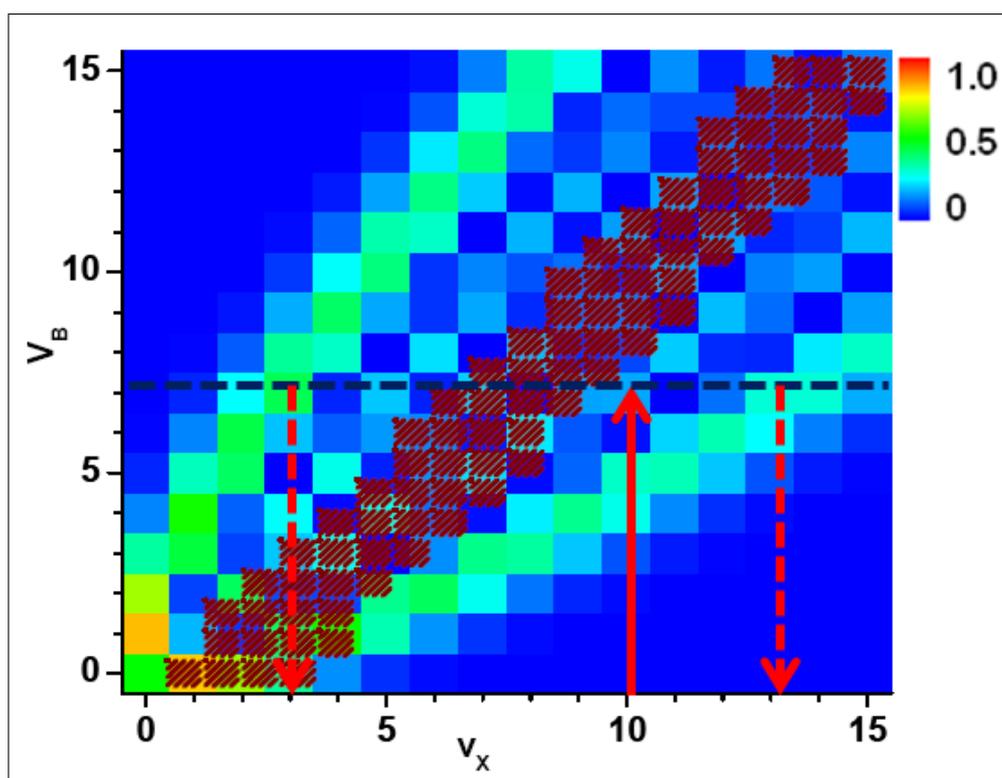


FIGURE 2.25 – Illustration schématique du chemin suivi par les molécules initialement excitées à partir du $v_X = 10$. la zone hachurée représente la partie excitée par le laser, les flèches rouges montrent le "parcours" des molécules entre les états X et B, l'explication est dans le texte.

Les molécules se désexcitent ensuite principalement vers les niveaux de l'état X qui possèdent des facteurs de Franck-Condon plus favorables (flèches rouges pointillées). Nous obtenons donc des niveaux bas peuplés et d'autres élevés (dans ce cas $v_X = 3$ et $v_X = 13$). Lorsque l'impulsion laser suivante arrive le processus est répété, mais, à cause de la bande passante limitée du laser les molécules du niveau $v_X = 13$ ne seront pas repompées et seront perdues pour le processus du pompage optique alors que les molécules du niveau $v_X = 3$ ont une forte probabilité d'être pompées vers le niveau $v_X = 0$ par exemple. Le problème du pompage des molécules vers les niveaux v_X élevés peut être éliminé par une optimisation du façonnage du laser où seuls les niveaux avec des facteurs de Franck-Condon prédominants vers des niveaux inférieurs sont v_X excités.

Dans ce paragraphe nous allons décrire une nouvelle méthode de façonnage en étudiant le cas d'un "peigne" de fréquences sélectionnées et choisies de manière à ne permettre que les transitions nécessaires pour réaliser efficacement le pompage optique vers le niveau vibrationnel choisi. Le premier critère pour choisir les niveaux excités, c'est-à-dire les fréquences à garder sur le spectre du laser, est la valeur du facteur de Franck-Condon entre ces niveaux et le niveau choisi comme état final. Ces facteurs FC doivent être aussi élevés que possible. Cependant, dans notre cas, en raison de la largeur spectrale du laser limitée, il est important de réduire la probabilité du transfert de la population vers des niveaux vibrationnels plus élevés car ils ne sont pas affectés par le laser du pompage optique. Par conséquent, nous choisissons l'excitation des niveaux qui correspondent à la branche inférieure de la parabole de Condon. Ainsi, une molécule excitée depuis v_X se désexcite vers un niveau v'_X inférieur ou égal à v_X .

Pour accumuler les molécules dans le niveau $v_X = 1$, les niveaux qui devraient être excités sont représentés par la partie hachurée en rouge sur la parabole de Condon de la figure 2.26.a. Par exemple, une molécule initialement dans $v_X = 7$ est excitée par le laser vers $v_B = 3$ puis se désexcite vers $v_X = 1$ (flèches rouges de la figure 2.26.a). Les spectres du laser avant et après le façonnage optimisé sont représentés sur la figure 2.26.b.

La simulation représentée 2.26.c prévoit un transfert de 57% de la population vers le

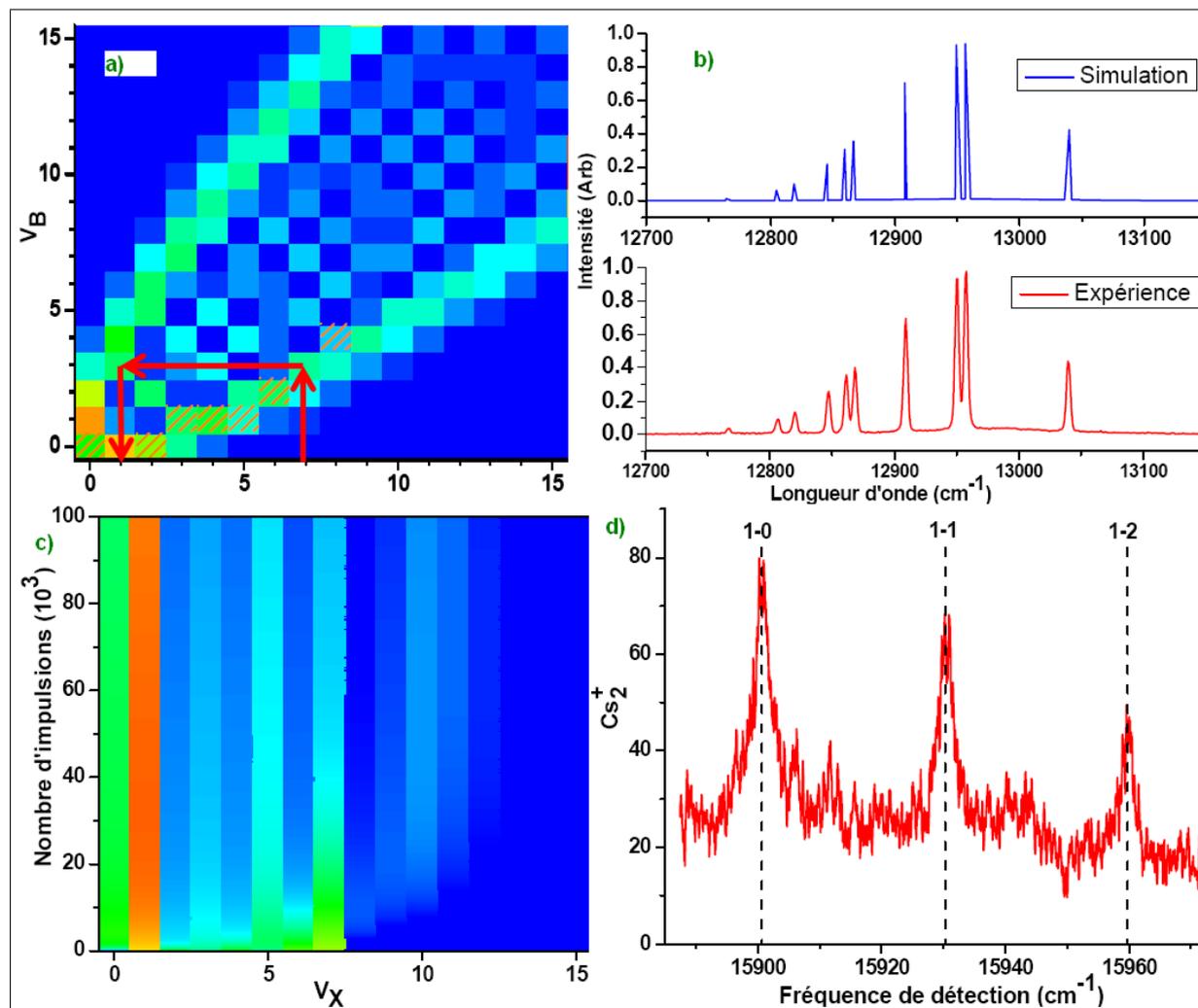


FIGURE 2.26 – Transfert de la population vers le niveau $v_X = 1$ via un masque optimisé. a) Parabole de Condon entre les états X et B, la zone hachurée en rouge représente les transitions permises par le laser façonné : c'est à dire entre $v_X \neq 1$ et les niveaux v_B qui se désexcitent vers des niveaux $v'_X \leq v_X$. Les flèches représentent le parcours des molécules excitées à partir de $v_X = 7$. b) Spectre du laser façonné : spectre utilisé pour la simulation (haut) et spectre expérimental (bas). c) Résultat de la simulation : la population transférée vers $v_X = 1$ atteint 57% après 10^5 impulsions. d) Spectre de détection expérimental.

niveau $v_X = 1$, ce qui est mieux que les 53% que nous avons trouvé avec le masque à trous (figure 2.23.c). Le nombre de molécules transférées vers le niveau $v_X = 1$ a augmenté ce qui est visible sur le spectre de détection représenté sur la figure 2.26.d où l'on voit que le signal moléculaire augmente par rapport à celui de la figure 2.23.d pris avec un masque à trous. La valeur de l'efficacité peut être augmentée et nous pouvons obtenir une

efficacité de l'ordre de 98% si nous améliorons le taux d'extinction qui est de l'ordre de 3%.

2.3.3 Étude temporelle

Pour connaître le temps nécessaire pour faire le pompage optique et comprendre l'effet d'accumulation lors du mécanisme de refroidissement, nous avons étudié l'évolution de la population d'un niveau vibrationnel choisi en fonction de la durée d'application du laser femtoseconde. La durée d'application et le nombre d'impulsions du laser est contrôlée par un modulateur acousto-optique (AOM) qui contrôle également la puissance du laser. Dans un premier temps je montre la figure 2.27.A qui a été faite durant la thèse de Matthieu Viteau : elle représente deux séries de mesures prises avec deux puissances du laser femtoseconde différentes (100 mW et 6.5 mW). Ces études ont été réalisées en

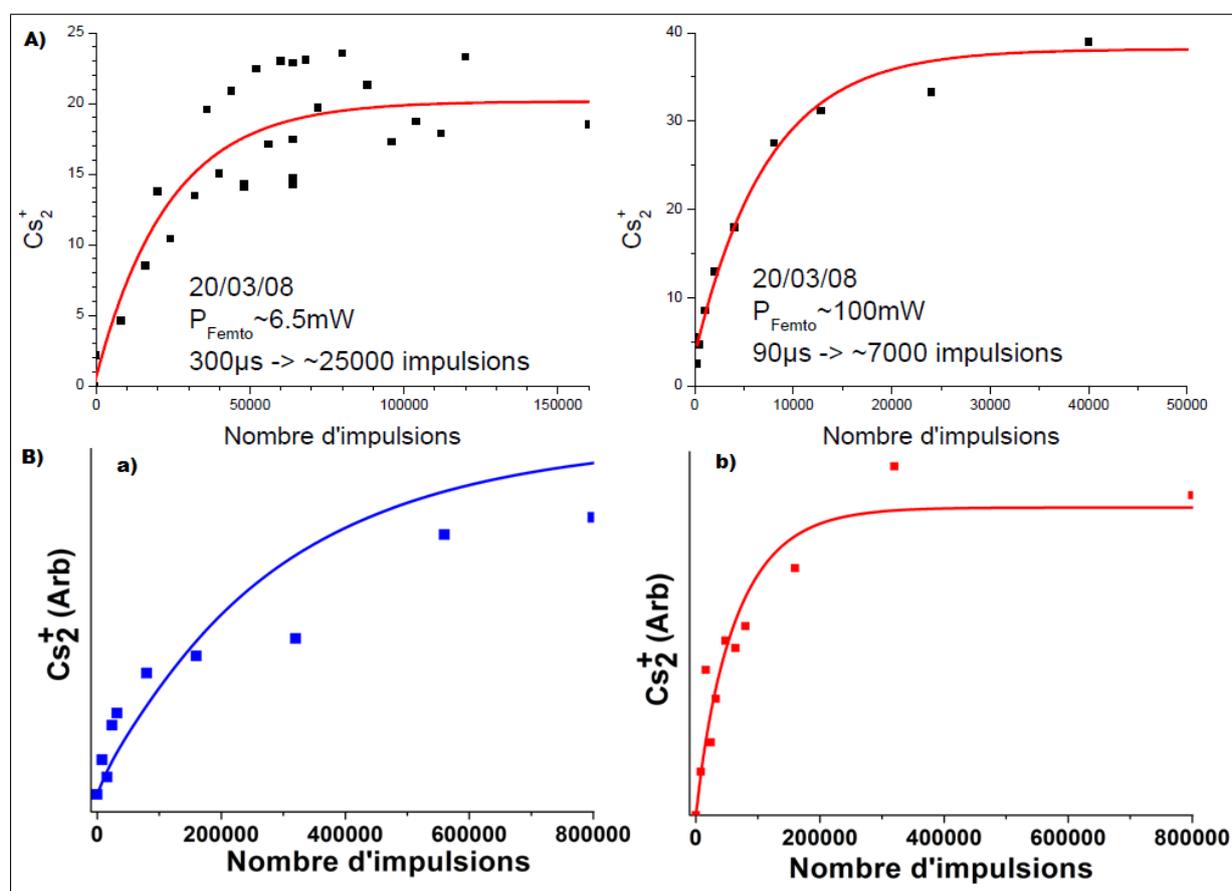


FIGURE 2.27 – A) Étude temporelle de la population dans le niveau $v_X = 0$ pour deux puissances du laser femtoseconde différentes (6.5mW à gauche et 100mW à droite), les temps caractéristiques (nombres d'impulsions) sont indiqués sur la figure. B) Évolution temporelle de la population dans $v_X = 1$: a) avec un masque optimisé (figure 2.26.b) et b) avec un masque à trous (figure 2.23.b) en fonction du nombre d'impulsions. Les lignes sont des ajustements exponentiels.

photoassociant sur la raie $J = 8$ et en fixant le laser de détection sur la transition $v_X = 0 \rightarrow v_C = 0$; les fréquences du laser femtoseconde sont coupées par un morceau du papier noir.

Pour les 2 puissances nous observons une évolution exponentielle du nombre de molécules détectées en fonction du temps. En plus le nombre de molécules accumulées dans $v_X = 0$ dans les deux séries de mesures n'est pas le même, cela provient des fluctuations coups à coups, très importantes sur ces expériences parce qu'on ne contrôle pas vraiment avec précision les puissances et les fréquences des lasers utilisés (Ti :Sa (photoassociation), femtoseconde (refroidissement) et surtout le laser pulsé (détection)). Comme il n'y a pas de saturation avec puissance du laser femtoseconde, les deux temps caractéristiques obtenus (95 μ s pour une puissance de 100 mW et 300 μ s pour une puissance de 6.5 mW) devraient être proportionnels aux puissances du laser appliquées. Or nous observons, sur la figure 2.27.A une grande différence. Ceci peut provenir d'une part des fluctuations, qui donnent une incertitude importante sur les temps caractéristiques et d'autre part, il faut prendre en compte le taux d'extinction du modulateur acousto-optique qui n'est pas total (il y a toujours une partie restante qui perturbe la mesure).

La figure 2.27.B montre l'évolution temporelle du nombre de molécules accumulées dans le niveau vibrationnel $v_X = 1$ en fonction du nombre d'impulsions pour deux masques différents : la figure 2.27.B.a est prise pour un spectre optimisé et la figure 2.27.B.b est réalisée pour un spectre à trous. Le refroidissement vibrationnel avec un masque optimisé nécessite plus de puissance que celui avec un masque à trous. De plus, le nombre de cycles d'absorption et d'émission spontanée nécessaire c'est-à-dire le nombre de photons absorbé et émis est plus petit. Le pompage optique réalisé avec un masque optimisé prend plus de temps que celui réalisé avec un masque à trous (la population sature vite pour un pompage optique avec un masque à trous).

2.3.4 Pompage optique avec une source de lumière large bande non cohérente

Malgré la complexité et le coût élevé de l'expérience ainsi que le taux d'extinction limité du SLM, les résultats montrent que cette technique peut trouver des applications intéressantes et prendre une place importante dans le domaine des molécules froides. Plusieurs simulations montrent que l'intensité du laser nécessaire pour réaliser cette technique est faible (quelques mW/mm²) et que les effets de cohérence n'influent pas sur le transfert de molécules. Le caractère cohérent du laser femtoseconde n'a donc aucun intérêt dans les expériences du refroidissement vibrationnel, seul le caractère large bande du laser importe. Cela signifie qu'une source de lumière large bande et non cohérente (diodes, lampes) pourrait être utilisée. Une telle source doit, cependant, être collimatée afin de réaliser la mise en forme (façonnage) nécessaire [7].

Accumulation dans $v_X = 0$

Nous allons démontrer que la technique du pompage optique décrite ci-dessus peut être réalisée en utilisant, à la place du laser femtoseconde, une diode laser (2000 LD1227 HPD 1110) large bande à 780 nm focalisée sur le MOT sur une taille de 800 μ m. La largeur spectrale de la diode est de 2 nm pour la partie du spectre du laser, mais elle augmente jusqu'à 10 nm lorsque nous tenons compte de la partie du spectre lumineux en dessous du seuil laser (la partie émission spontanée). Nous avons de plus souhaité tester une nouvelle technique pour produire un masque et façonner le spectre de la diode en utilisant trois filtres interférentiels (Semrock RazorEdge 785) passe-bas placés l'un au dessus de l'autre (figure 2.28.a). Dans un tel filtre, une partie du faisceau est réfléchi

et seules les fréquences désirées passent. Les filtres sont montés en faisant un angle par rapport au faisceau incident de la diode afin d'ajuster finement la fréquence de coupure. Les spectres de la diode, avant et après le façonnage, sont enregistrés par un analyseur de spectre optique Ando AQ6317B et sont représentés sur la figure 2.28.b. La figure 2.28.c illustre de la manière habituelle le refroidissement vibrationnel en comparant les spectres d'ionisation avec et sans pompage optique. Les pics qui apparaissent dans le spectre rouge correspondent aux transitions provenant de $v_X = 0$, ce qui prouve le refroidissement vibrationnel. Pour faciliter la comparaison avec ce que nous avons obtenu avec le laser femtoseconde, nous avons tracé le spectre correspondant sur la même figure. L'efficacité de la diode, estimée à 80% à partir des simulations, est à peu près égale à celle du laser femtoseconde.

Dans toute l'expérience, aucun contrôle temporel n'est nécessaire et nous utilisons la

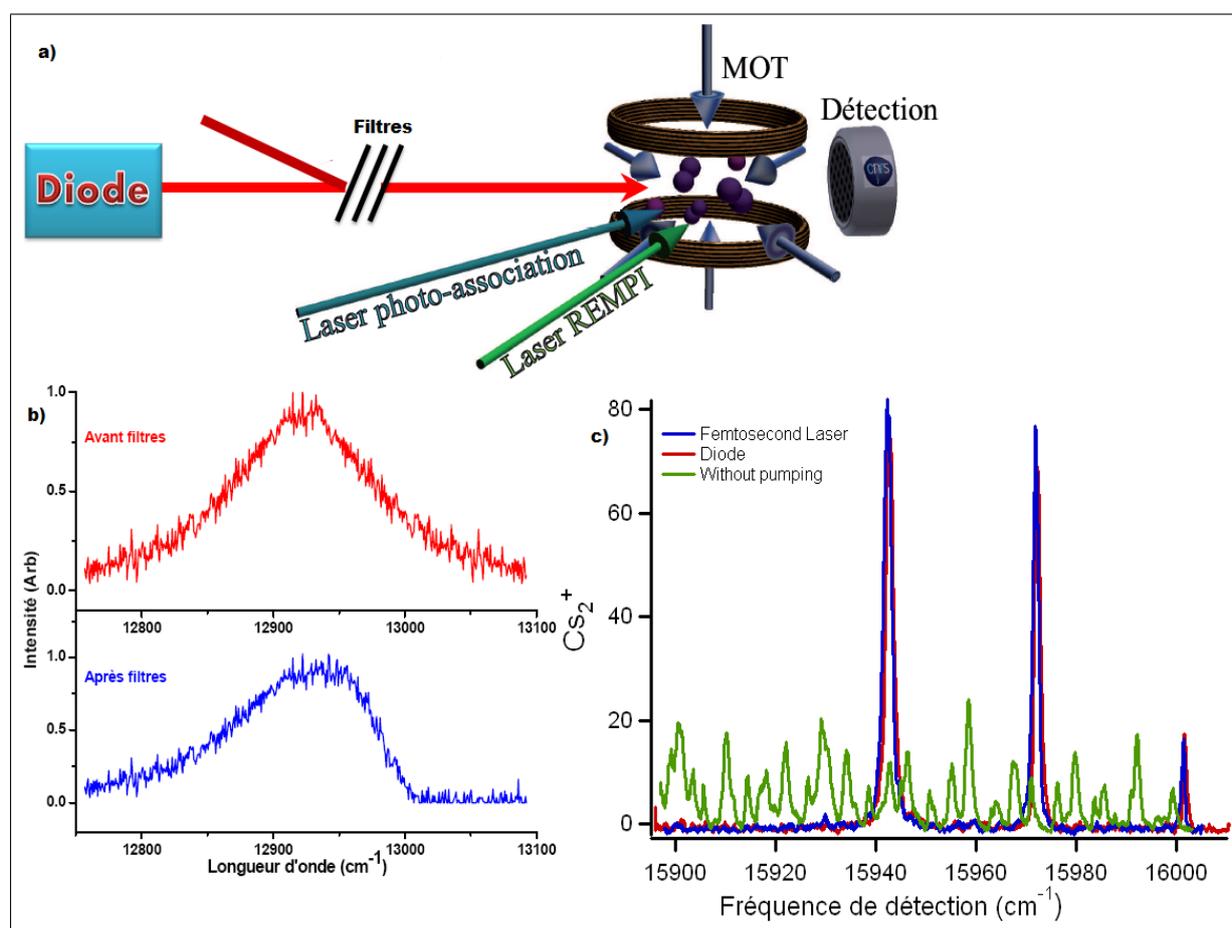


FIGURE 2.28 – a) Configuration des filtres interférentiels utilisés pour façonner le laser. b) Spectres obtenus avant (rouge) et après le façonnage (bleu) i.e avant et après les filtres interférentiels. c) Spectres d'ionisation expérimentaux pris sans et avec la diode. Le spectre obtenu par le laser femtoseconde est présent pour faciliter la comparaison.

diode sous le seuil du laser avec un courant de polarisation de 308 mA, produisant une puissance de sortie de 26.5 mW et une puissance de l'ordre de 17.1 mW après le façonnage. L'intensité utilisée est donc de l'ordre 1.2 W/cm². La figure 2.29 représente la variation de l'efficacité du pompage en fonction de l'intensité du laser utilisée. La population sature pour une valeur plus ou moins égale à l'intensité que nous utilisons.

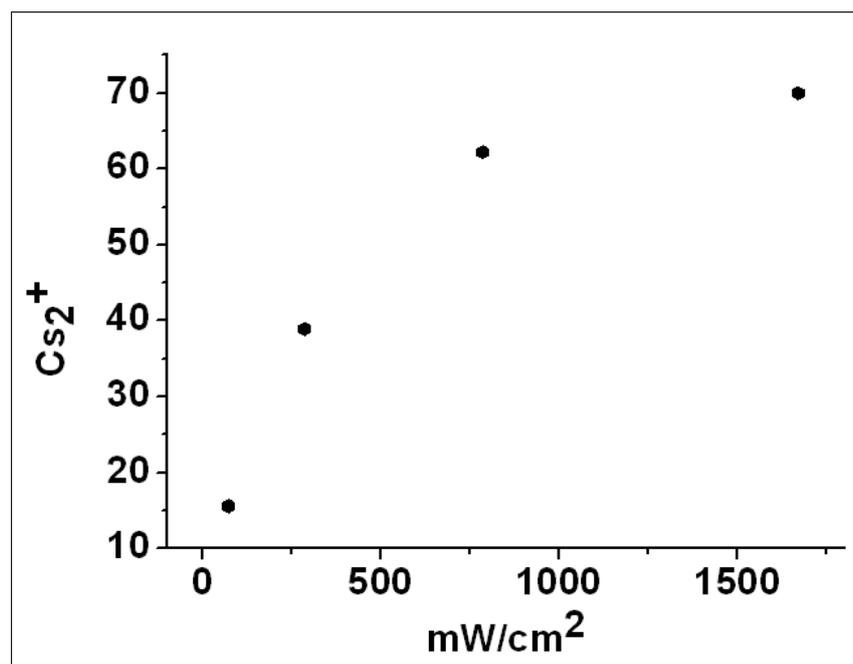


FIGURE 2.29 – Variation expérimentale de la population transférée dans $v_X = 0$ en fonction de l'intensité de la diode utilisée.

Accumulation dans $v_X = 1$

Nous allons maintenant utiliser la diode pour réaliser le transfert de la population vers le niveau vibrationnel $v_X = 1$. Encore une fois, l'idée générale est de supprimer tous les composants de fréquence qui peuvent exciter les molécules à partir du niveau $v_X = 1$. Les filtres interférentiels ne peuvent pas être utilisés cette fois car les transitions à partir du niveau $v_X = 0$, qui devraient être non bloquées, sont situées à des fréquences plus élevées que celles des transitions du niveau $v_X = 1$. Dans les expériences précédentes réalisées avec le laser femtoseconde, le façonnage a été obtenu à l'aide du SLM, mais il est intéressant d'améliorer le taux d'extinction limité à 97% pour le SLM ce qui diminue considérablement l'efficacité du pompage vibrationnel. Nous avons donc utilisé un masque mécanique non couteux composé par des aiguilles de 1.5 mm de diamètre placées dans le plan de Fourier de la ligne 4-f. Ce masque permet d'obtenir un taux d'extinction de 100%. Le spectre de la diode avant et après le façonnage est représenté sur la figure 2.30.a. Les trous dans le spectre sont de 4 cm^{-1} et correspondent aux transitions partant du niveau $v_X = 1$. Les spectres RE2PI obtenus, avec et sans la diode, sont présentés sur figure 2.30.b. Encore une fois nous voyons clairement l'effet du pompage optique. Les pics correspondant aux transitions $v_X = 1 \rightarrow v_C = 1 = 0, 1$ et 2 apparaissent. Toutefois, dans le même spectre on voit l'apparition de pics qui ne correspondent pas à des transitions partant du niveau vibrationnel $v_X = 1$. Cela indique que toute la population moléculaire n'a pas été transférée vers le niveau désiré et qu'une partie reste dans les niveaux $v_X = 5$ et 8 . Cela est dû à la faible puissance du faisceau après le façonnage. De plus, il est possible que le diamètre relativement grand des aiguilles utilisées bloque partiellement les fréquences excitant les niveaux $v_X = 5$ et 8 qui sont très proches des fréquences excitant le niveau $v_X = 1$.

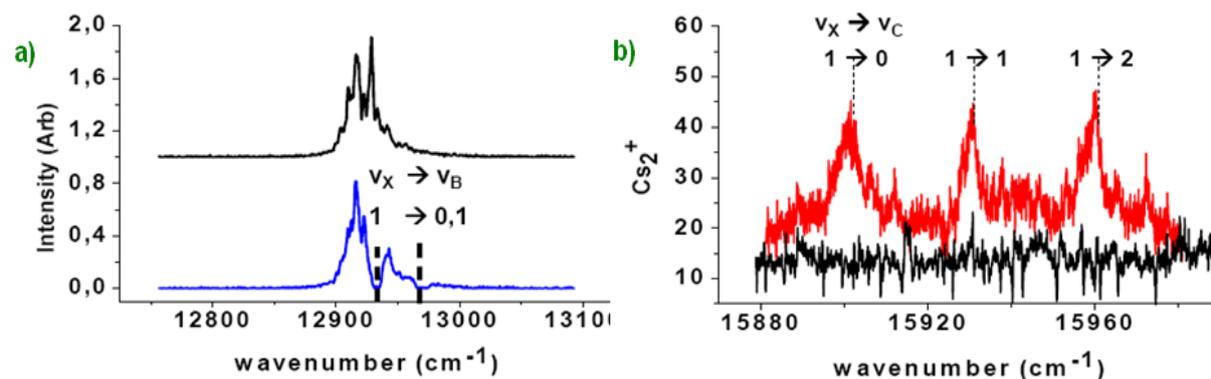


FIGURE 2.30 – a) Spectres de la diode avant le façonnage (spectre noir) et après le façonnage (spectre bleu), les fréquences des $v_X = 1 \rightarrow v_B = 0, 1$ ont été supprimées. Le façonnage est réalisé par une ligne 4f avec un masque formé par des aiguilles placées dans le plan de Fourier. b) Spectre de détection expérimental.

2.3.5 Pompage optique via l'état $C^1\Pi_u$

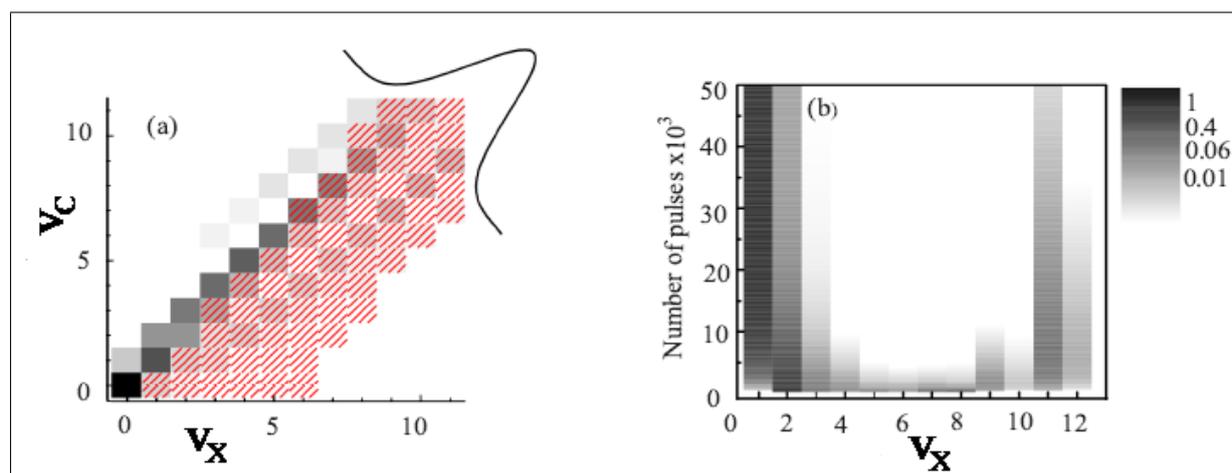


FIGURE 2.31 – Simulation du refroidissement vibrationnel avec un spectre non façonné en utilisant l'état excité C : a) Facteurs FC pour les transitions $X \rightarrow C$, les lignes rouges indiquent la gamme d'énergie accessible par le spectre laser, b) évolution temporelle de la population vibrationnelle lorsque nous utilisons l'impulsion de (a).

Comme je l'ai mentionné au début de ce chapitre, l'état excité joue un rôle important pour former une transition fermée. En étudiant les états électroniques du césium nous avons constaté que l'état $B^1\Pi_u$ n'est pas le seul qui puisse être utilisé pour faire le pompage optique et qu'il s'avère que l'état $C^1\Pi_u$ est un candidat intéressant. Les transitions $X \rightarrow C$ se trouvent autour de 16000 cm^{-1} (625 nm) qui n'est pas facilement accessible par le laser femtoseconde. Toutefois, nous pouvons l'exciter en utilisant une diode ou un laser à colorant. L'inconvénient de cet état est qu'il possède seulement 13 niveaux vibrationnels (les suivants prédissocient). Par ailleurs, la structure de la parabole de Condon entre cet état et l'état fondamental X ne présente pas deux branches ce qui ne favorise pas la diminution de la vibration. Il permet quand même de refroidir la vibration en utilisant la

transition $v_X = 0 \rightarrow v_C = 0$ qui possède un facteur de Franck Condon relativement grand (à peu près 0.8) sans faire le façonnage. Il s'agit, en effet, d'une transition avec moins de 20% de fuite ce qui la fait tendre vers un comportement de transition fermée. Le résultat est montré sur la figure 2.31. L'efficacité du pompage optique vers le niveau vibrationnel fondamental via cet état est de l'ordre de 55%. Cet état reste intéressant, comme nous allons le voir dans le chapitre suivant, pour étudier le refroidissement de la rotation de molécules.

Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre les résultats du refroidissement vibrationnel des molécules de césium initialement formées dans l'état électronique fondamental par photoassociation. Pour cela, nous utilisons un laser femtoseconde large bande qui permet de réaliser le pompage optique en redistribuant les populations des niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental. La distribution dépend essentiellement des facteurs de Franck Condon. Par façonnage du laser, nous rendons 'noir' le niveau vibrationnel fondamental ce qui conduit à accumuler les molécules dans ce niveau et réalisant, autrement dit, au refroidissement vibrationnel. Nous avons démontré par la suite que la population peut être transféré vers un niveau vibrationnel choisi ($v = 0, 1, 2...$) en utilisant des façonnages spectraux plus compliqués réalisés par un SLM (Spatial Light Modulator). Nous avons démontré deux types de façonnage le premier est réalisé avec un masque à trous et le deuxième avec un masque 'optimisé'. Bien que ce dernier demande plus de puissance, il est plus efficace.

Nous n'utilisons pas la propriété temporelle du laser femtoseconde, mais uniquement son aspect large bande spectrale. Pour démontrer cela nous avons étudié le pompage optique avec une diode laser large bande façonnée par un masque mécanique. L'efficacité est à peu près la même qu'avec le laser femtoseconde avec en plus la simplicité du dispositif expérimental. Cette technique (diode + masque mécanique) peut rendre la technique du pompage optique très intéressante, puisque le coût est considérablement réduit par rapport à celui des expériences qui utilisent un laser femtoseconde et un SLM.

La généralité et la simplicité de la méthode est telle qu'elle peut s'adapter à de nombreux systèmes. Notamment le groupe de Bigelow l'a déjà démontré pour les molécules NaCs. Aussi elle n'est pas seulement applicable aux molécules froides : elle pourrait se généraliser aux molécules d'un jet. On peut aussi penser à l'utiliser pour réaliser un refroidissement de la translation de molécules⁴. Ceci permettrait d'isoler une transition moléculaire comme pour le refroidissement laser d'atomes et il serait possible de réaliser des cycles d'absorption-émission spontanée entre deux niveaux. Par contre l'efficacité du pompage optique nécessaire au refroidissement laser des molécules doit être améliorée. Pour l'instant cette efficacité est essentiellement limitée par la largeur spectrale du laser. On peut penser à utiliser un laser plus large (un super-continuum) pour empêcher les molécules de rester piégées dans les niveaux vibrationnels élevés (région non pompée par le laser). Le taux d'extinction du masque joue un rôle important aussi et peut être amélioré en utilisant d'autres types de masques par exemple un masque à micro-miroirs comme celui qu'on utilise actuellement.

Dans la figure 2.32 nous représentons des simulations pour un transfert de population vers

4. Seule la molécule SrF qui possède deux niveaux vibrationnels en cycle quasi-fermé (FC \approx 98 %) a été refroidie par laser [22]

le niveau vibrationnel $v_X = 0$ en utilisant un spectre optimisé d'un laser 3 fois plus large spectralement que celui utilisé dans nos expériences avec un taux d'extinction parfait (100 %). L'efficacité du transfert, dans ce cas, est de l'ordre de 99,4%.

La méthode du pompage optique est très générale et peut être appliquée à la rotation afin d'obtenir un échantillon de molécules sans rotation ni vibration, cette étude sera l'objet du prochain chapitre.

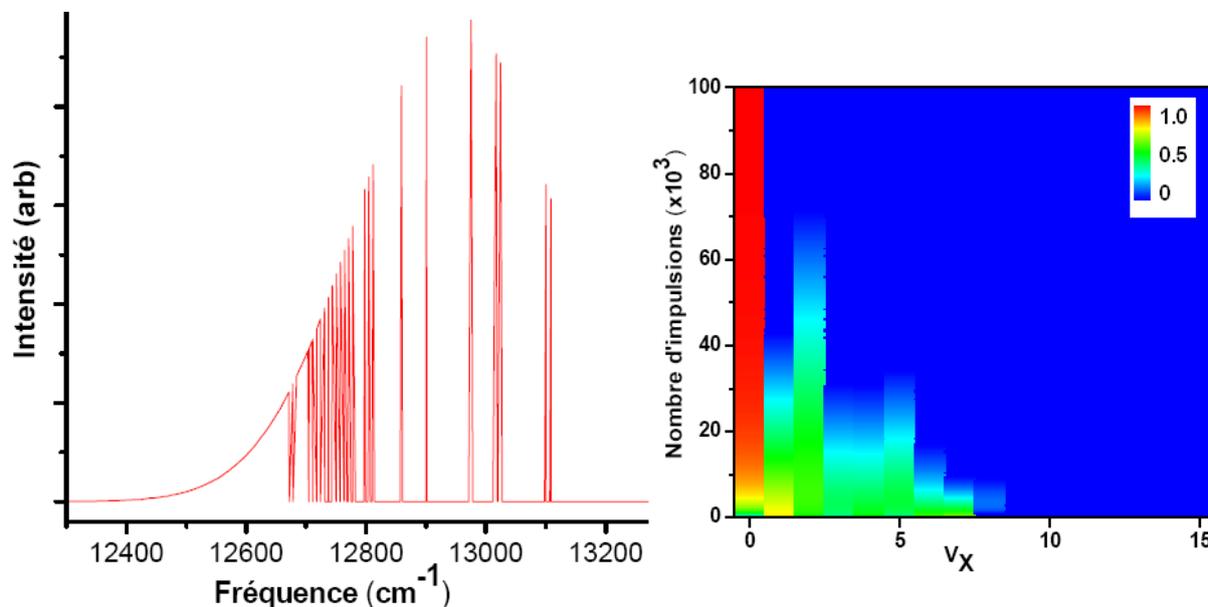


FIGURE 2.32 – Simulation pour le refroidissement de vibration en utilisant un laser trois fois plus large (mais avec la même intensité totale) et avec un taux d'extinction parfait. a) Spectre du laser après un façonnage optimisé vers $v_X = 0$. b) Résultats de la simulation, 99,4% de la population est transférée dans le niveau vibrationnel fondamental $v_X = 0$ après 10^5 impulsions.

Chapitre 3

Conversion d'états et refroidissement rotationnel de molécules de césium

Introduction

L'objectif ultime de produire des molécules ultrafroides dans un domaine de température entre le nano-Kelvin et le micro-Kelvin dans un état quantique interne bien défini reste toujours un défi à relever. En utilisant la technique STIRAP (Stimulated Raman Adiabatic Passage), des molécules créées dans des niveaux vibrationnels élevés par magnétoassociation ont pu être transférées vers les niveaux les plus bas en une seule étape pour KRb [37] ou en deux étapes pour le Cs₂ [188], [189]. Ces résultats ouvrent la voie à la création d'un gaz dégénéré de molécules sans énergie interne. D'autre part comme on vient de le voir dans le chapitre sur le refroidissement vibrationnel, les molécules de césium formées par photoassociation dans l'état électronique fondamental peuvent être transférées vers le niveau vibrationnel fondamental en utilisant la technique du pompage optique [190] avec une source large spectralement. Cependant, nous allons voir dans le chapitre spectroscopie moléculaire que la photoassociation mène, dans la majorité des cas, à la formation d'un grand nombre de molécules dans l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$ (même dans le cas des potentiels particuliers qui permettent de former des molécules dans l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$, le nombre des molécules formées reste faible par rapport à celui des molécules formées dans l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$). Dans la première partie de ce chapitre nous allons démontrer un processus de conversion efficace de molécules formées dans l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$ vers l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$ en utilisant un laser large bande (article soumis). L'une des généralisations les plus importantes de la technique de pompage optique est de refroidir aussi la rotation des molécules. Une telle extension constituera une percée majeure dans le domaine de molécules froides. En plus de la règle de sélection $\Delta J = \pm 1, 0$ sur les transitions rotationnelles, l'écart en énergie entre les niveaux rotationnels est très faible ($\sim 0.02 \text{ cm}^{-1}$) soit trois ordres de grandeurs inférieur aux écarts entre niveaux vibrationnels ($\sim 20 \text{ cm}^{-1}$). Il semble dès lors très compliqué de réaliser un façonnage qui offre la finesse spectrale pour résoudre la rotation. Avec un calcul simple pour une ligne 4-f dispersant 200 cm^{-1} , et avec une résolution de l'ordre de l'écart entre 2 transitions rotationnelles successives ($< 0.02 \text{ cm}^{-1}$ soit 600 MHz), il faut séparer de mieux que $100 \mu\text{m}$ les 2 transitions. Pour cela il faut disperser le faisceau sur plus d'un mètre! Dans la deuxième partie de ce chapitre je vais montrer les différentes approches envisagées en vue du refroidissement rotationnel de molécules et les résultats des simulations pour chaque méthode.

3.1 Conversion

Le processus de conversion "triplet-singulet" (de l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$ vers l'état fondamental singulet $X^1\Sigma_g^+$) que je vais décrire est efficace car il utilise un laser large spectralement qui permet d'exciter simultanément plusieurs niveaux vibrationnels vers un état excité, les molécules se dés excitent ensuite, par émission spontanée, vers l'état fondamental. Cette technique est très générale et peut être appliquée à d'autres espèces moléculaires. En la combinant avec la technique de refroidissement vibrationnel [190], nous pouvons accumuler toutes les molécules dans un seul niveau vibrationnel pré-sélectionné.

3.1.1 Expérience

Le processus de conversion "triplet-singulet" est régi par des règles de sélection (voir l'annexe C) qui sont doubles dans le cas des molécules homonucléaires ou la parité ungerade/gerade doit être changée ($u \leftrightarrow g$) et la multiplicité ($2S + 1$) doit être conservée (S est le spin total).

Pour aller de l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$ (noté a) vers l'état $X^1\Sigma_g^+$ (noté X) il est nécessaire de passer par au moins deux autres potentiels pour respecter la première règle de parité, le chemin que nous avons choisi est le suivant :



En plus pour conserver la multiplicité il faut que l'état intermédiaire soit un mélange de deux états de multiplicité différentes couplés (couplage spin-orbite), le chemin est le suivant :



En respectant toutes ces règles, nous proposons le mécanisme décrit sur la figure 3.1.a. Les molécules de césium sont créées dans plusieurs niveaux vibrationnels de l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$ par photoassociation sur l'une des raies géantes (voir chapitre spectroscopie moléculaire) en utilisant un laser Titane :Sapphire continu. Ensuite, elles sont excitées vers l'état $(2)^3\Pi_g$ par un laser femtoseconde large bande (10 nm de largeur spectrale) avec une longueur d'onde centrale de 718 nm et une puissance de 500 mW. A partir de cet état, par émission spontanée, les molécules se dés excitent soit en deux étapes vers l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$ en passant par l'état intermédiaire 0_u^+ qui est un mélange de deux états ($A^1\Sigma_u^+$ et $b^3\Pi_u$) soit vers l'état triplet a (état de départ) et, dans ce cas, elles sont réexcitées à nouveau par le laser large bande. On note qu'une partie de molécules se dissocient aussi. Dans une seconde étape, nous appliquons la technique du refroidissement vibrationnel afin de transférer les molécules formées dans les niveaux profonds de l'état X vers le niveau $v_X = 0$. La détection des molécules se fait par le processus RE2PI en utilisant un laser à colorant pulsé qui permet d'ioniser les molécules. Les potentiels utiles sont représentés sur la figure 3.1.b où les états $D^1\Sigma_u^+$ et $C^1\Pi_u$ sont utilisés pour détecter les molécules formées dans les niveaux profonds de l'état X et le potentiel $(2)^3\Sigma_g^+$ est utilisé pour détecter celles formées dans l'état triplet a. En balayant les fréquences du laser d'ionisation dans la région ($15800 \text{ cm}^{-1} - 16200 \text{ cm}^{-1}$) nous obtenons des spectres dont les raies permettent de connaître la distribution des molécules dans les deux états électroniques.

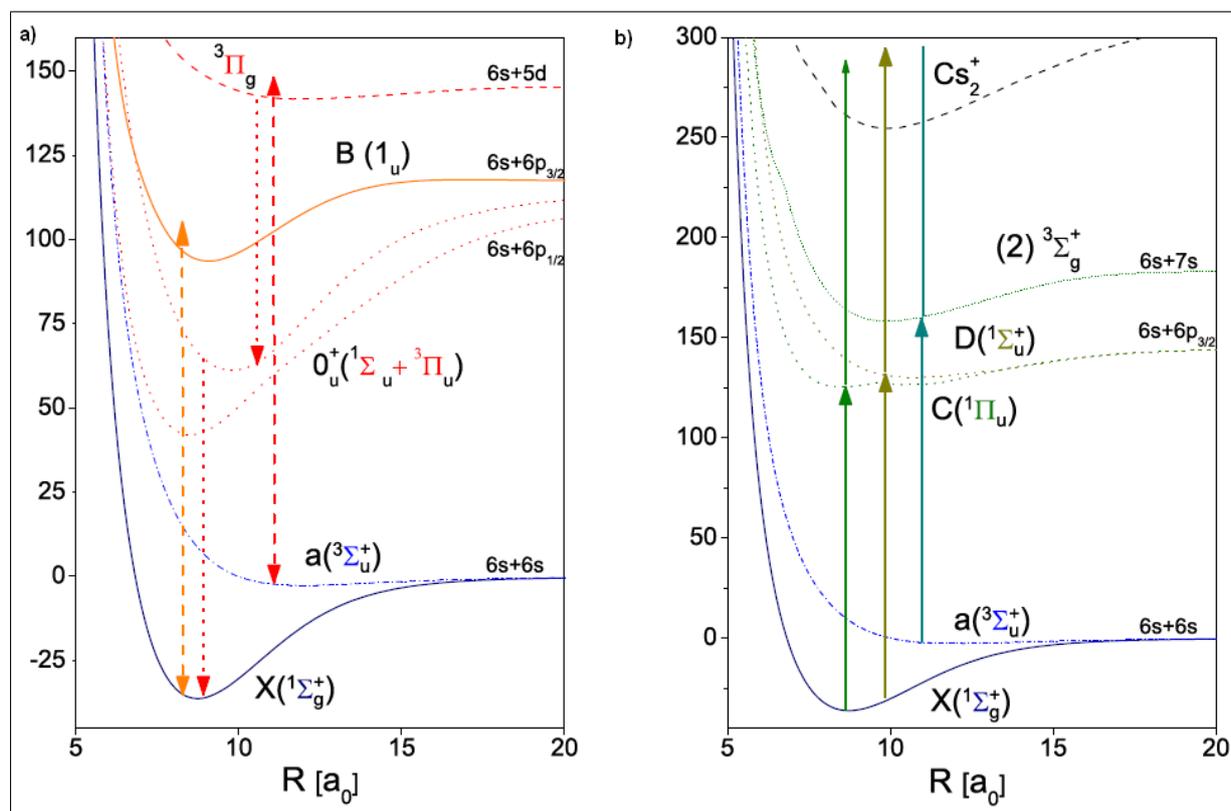


FIGURE 3.1 – Transitions utilisées pour le processus de conversion "triplet-singlet". a) Conversion : le laser de la conversion (double flèche rouge en tirets) excite les molécules vers l'état $(2)^3\Pi_g$ ($6s + 5d$). La désexcitation vers l'état fondamental (flèches rouges en pointillées) se fait à deux photons en passant par l'état mixte 0_u^+ ($A^1\Sigma_u^+$, $b^3\Pi_u$). La double flèche orange indique le refroidissement vibrationnel. b) Détection : elle se fait par le processus RE2PI en passant par l'état $(2)^3\Sigma_g^+$ pour ioniser les molécules formées dans l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$ ou en passant pour les états $D^1\Sigma_u^+$ et $C^1\Pi_u$ pour ioniser celles formées dans l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$.

Le spectre RE2PI représenté en bleu sur la figure 3.2.a montre la distribution de molécules en photoassociant sur le niveau $v = 103$ du potentiel 0_g^- (cela produit une raie géante appelée RG1 car elle forme un grand nombre de molécules¹). La structure sur le spectre se répète quatre fois séparées par l'écart entre les niveaux vibrationnels de l'état $(3)^3\Sigma_g^+$. Les croix vertes sur la figure représentent les positions théoriques des transitions entre chaque niveau v_a de l'état triplet a et $v_{(3)} = 0$ de l'état $(3)^3\Sigma_g^+ = 0$ ($v_a \rightarrow v_{(3)} = 0$). L'ajout du laser du refroidissement vibrationnel (spectre rouge de la figure 3.2.a) montre que la raie géante permet de former à peu près 10 % de molécules dans l'état fondamental X par désexcitation à deux photons par l'intermédiaire de l'état mixte 0_u^+ , le reste des molécules (la majorité) étant formées dans l'état triplet a. A partir des positions théoriques des niveaux vibrationnels de l'état a représentées par les croix vertes sur la figure 3.2.a, nous voyons sur le spectre que les molécules sont réparties dans les niveaux entre 17 et 23.

L'application du laser de conversion modifie dramatiquement le spectre RE2PI autrement dit la distribution vibrationnelle de molécules. En effet, sur le spectre vert de la figure

1. Plus de détails sont données dans le chapitre spectroscopie moléculaire.

3.2.b, nous voyons que certaines raies disparaissent alors que d'autres apparaissent. De plus, l'intensité des unes augmente alors que celle d'autres diminue. Pour savoir à quel état électronique appartiennent ces molécules, nous appliquons le laser du pompage optique. La réponse donnée par cette procédure est partielle du fait que le pompage vibrationnel ne permet d'accumuler dans $v_X = 0$ que les molécules formées dans les niveaux profonds du X. Précisons que ce pompage n'affecte pas la distribution de l'état a. Le spectre est représenté en noir sur la figure 3.2.b : il montre l'apparition de deux pics intenses dont les positions correspondent au niveau $v_X = 0$. Cela prouve bien qu'une partie des molécules est convertie de l'état a vers l'état X.

Pour déduire l'efficacité du processus de conversion nous avons fait des fits des spectres

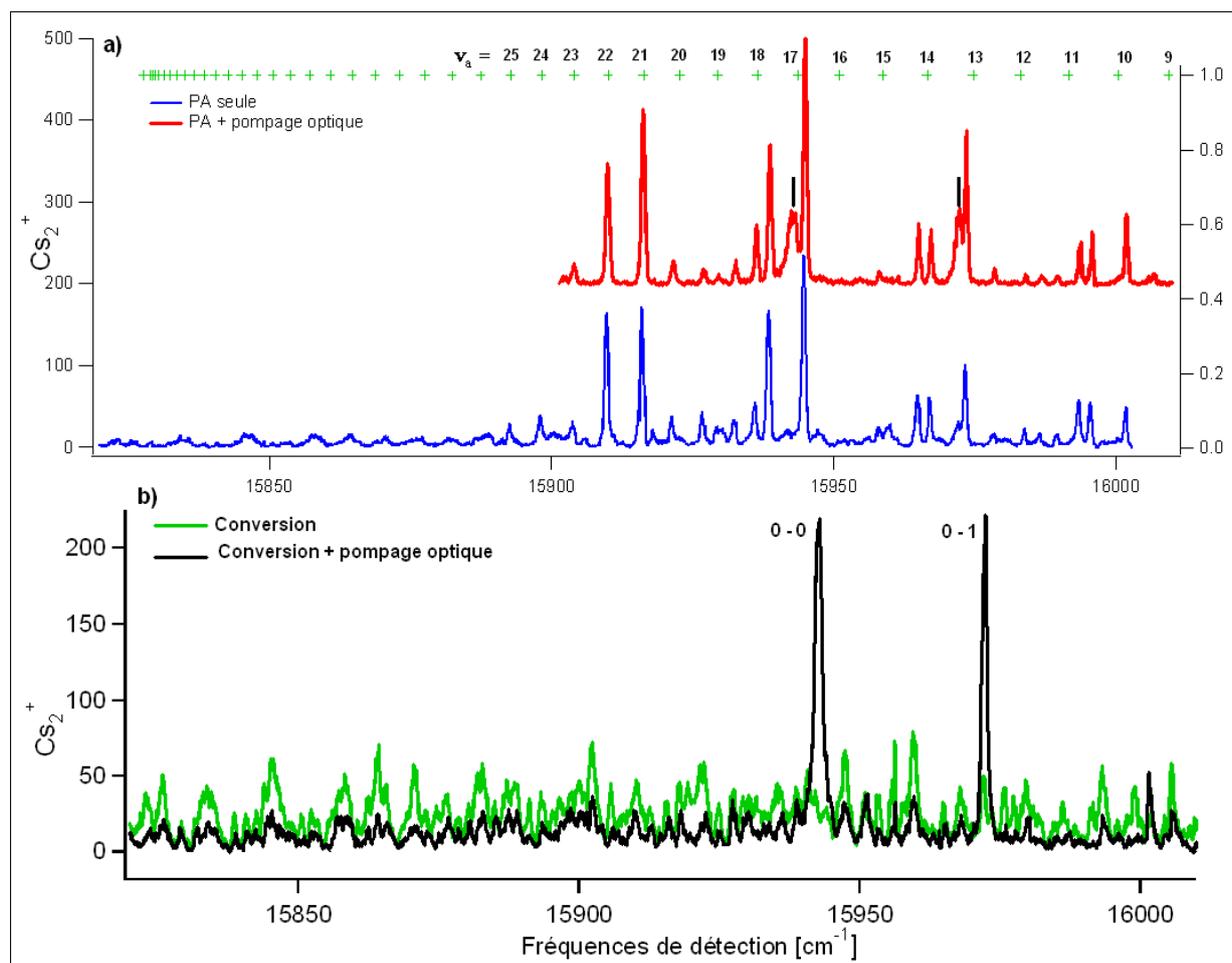


FIGURE 3.2 – a) Spectres de détection obtenus après la photoassociation sur la raie géante seule (bleu) et quand on ajoute le laser du refroidissement vibrationnel (rouge avec un offset vertical de 250 ajouté), les barres noires verticales indiquent les molécules dans $v_X = 0$. Les croix vertes montrent les positions théoriques des transitions $v_a \rightarrow v_{(3)} = 0$. b) Le spectre vert est obtenu quand seulement les lasers de photoassociation et de conversion (a vers X) sont allumés et le noir est enregistré quand on ajoute le laser du refroidissement vibrationnel.

expérimentaux afin de déterminer la population vibrationnelle dans les états a et X. La figure 3.3 montre les distributions obtenues pour les différents spectres montrés dans la figure 3.2 (le modèle du fit est expliqué dans l'annexe B). Les résultats nous montrent que

nous arrivons à convertir entre 15 et 35 % de molécules initialement formées dans l'état triplet vers l'état singulet. Entre 10 et 20 % de molécules formées dans l'état fondamental X tombent dans les niveaux profonds de l'état X et peuvent être accumulées dans le niveau vibrationnel fondamental $v_X = 0$. Notons qu'une partie des molécules accumulées dans $v_X = 0$ sont formées dans l'état X directement par photoassociation sur RG1.

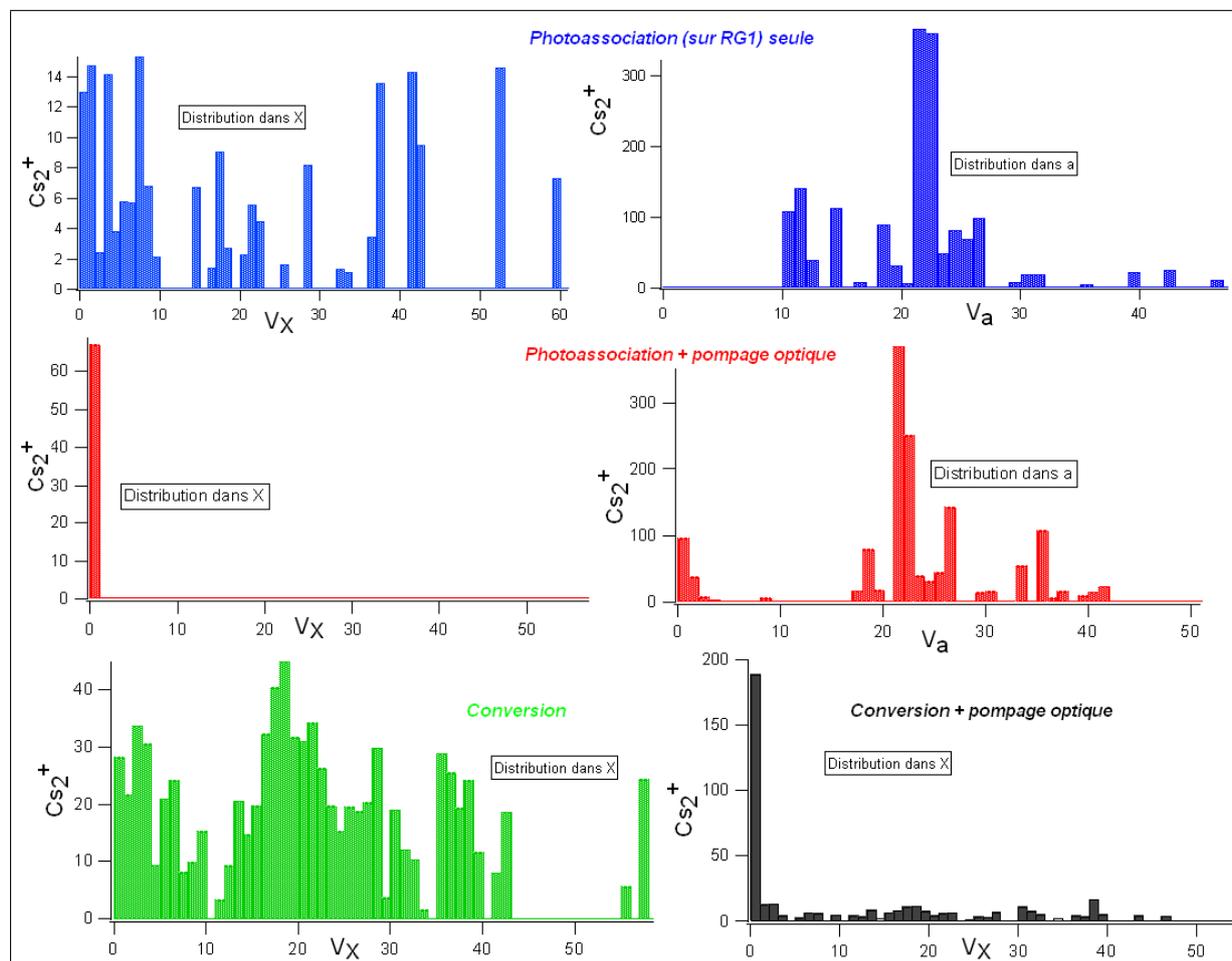


FIGURE 3.3 – Distributions vibrationnelles dans l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$ et l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ obtenues à partir des fits de spectres de détection représentés dans la figure 3.2.

3.1.2 Efficacité de la conversion en fonction de la photoassociation

Selon le niveau sur lequel nous réalisons la photoassociation la distribution vibrationnelle des molécules dans l'état triplet a change. Cela peut changer la distribution finale des molécules dans l'état X et par conséquent l'efficacité du processus de la conversion. Pour étudier cela nous avons refait le même travail pour différents chemins de photoassociation dont chacun permet de peupler différents niveaux de l'état triplet a. Le tableau 3.1 montre les niveaux peuplés après la photoassociation et l'efficacité du processus de la conversion. Par exemple, la photoassociation sur RG3 permet de peupler à peu près les mêmes niveaux que RG1 (entre 17 et 23) ce qui ne change pas beaucoup l'efficacité de la conversion. La

photoassociation sur le niveau $v = 6$ de l'état 0_g^- permet de former des molécules dans l'état triplet a dans les niveaux entre 36 et 53 (spectre bleu de la figure 3.4). Seulement 20 % des molécules sont converties vers l'état X (spectre rouge de la figure 3.4). Cela est dû au fait que les molécules qui se désexcitent à partir de l'état $(2)^3\Pi_g$ vers l'état triplet a peuvent tomber dans le dernier niveau (proche de la limite de dissociation) de cet état dont elles ne sont pas repompées à cause d'un facteur de Franck-Condon extrêmement faible. Seulement une partie de ces niveaux est accessible à la largeur spectrale du laser utilisé et les autres sont perdus pour la conversion. La photoassociation sur le niveau $v = 32$ de l'état 0_g^- permet de peupler le dernier niveau de l'état a ($v = 54$) et dans ce cas aucune molécule n'est convertie vers l'état X. Les spectres correspondants à RG3 et $v = 32$ du potentiel 0_g^- ne sont pas représentés.

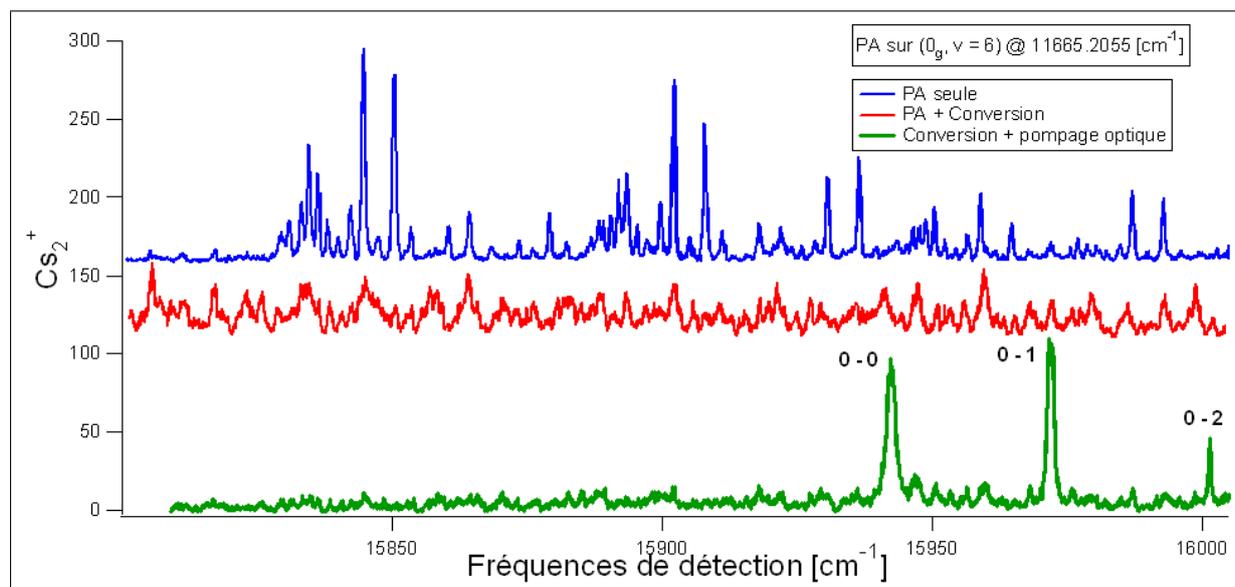


FIGURE 3.4 – Spectres de détection obtenus pour une photoassociation sur $v = 6$ du potentiel 0_g^- seule (spectre bleu), après l'application de la conversion (spectre rouge) et après le pompage optique (spectre vert). Un offset vertical est ajouté pour mieux séparer les spectres.

PA	Fréquence [cm^{-1}]	Distribution initiale dans a	Efficacité (%)
$v = 103, 0_g^-$ (RG1)	11730.048	$17 < v_a < 23$	40
$v = 79, 0_g^-$ (RG3)	11725.6	$19 < v_a < 25$	35
$v = 6, 0_g^-$	11665.2055	$35 < v_a < 54$	20
$v = 32, 0_g^-$	11158.51445	$v_a = 54$	0

TABLE 3.1 – Distribution vibrationnelle dans l'état triplet a en fonction de la photoassociation et efficacité de la conversion vers l'état fondamental X.

3.1.3 Simulation

Pour mieux comprendre le processus de conversion, nous avons réalisé des simulations. Pour cela nous avons modifié le programme C^{++} que nous avons utilisé pour faire les si-

mulations du pompage optique. L'étape de l'absorption est identique à celle du pompage optique, par contre l'étape de l'émission spontanée a été modifiée. Lors de la désexcitation une partie des molécules reviennent vers l'état de départ (l'état triplet a) et une autre partie se désexcitent par cascade à deux photons vers l'état fondamental X. Nous supposons que les molécules se désexcitent directement vers l'état fondamental X avec des facteurs Franck Condon effectifs. Nous avons pris comme population initiale celle obtenue en fitant le spectre expérimental obtenu après la photoassociation sur la raie géante RG1. Le profil du laser de la conversion est une gaussienne de largeur 200 cm^{-1} avec une puissance de 1 mW focalisée sur une taille de 5 mm . Les figures 3.5.a et b montrent respectivement l'évolution en fonction du temps des molécules dans les états X et a. 70 % des

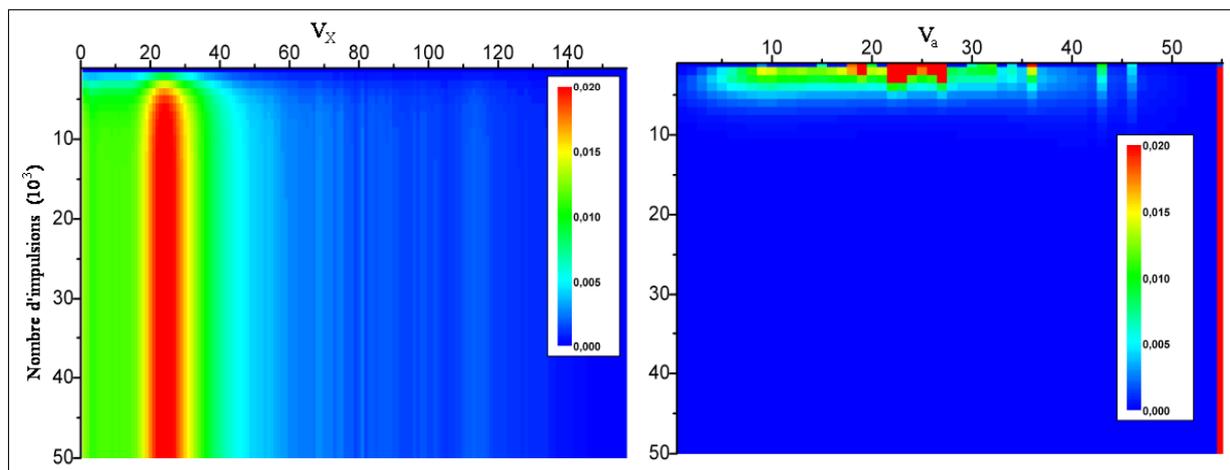


FIGURE 3.5 – Simulation du processus de la conversion : Évolution temporelle de la population vibrationnelle dans l'état fondamental X (a) et dans l'état triplet a (b).

molécules initialement dans l'état triplet a sont transférés vers l'état fondamental X et sont réparties sur les 40 premiers niveaux vibrationnels. Ceci est tout à fait cohérent avec les résultats expérimentaux issus de l'étude de la population vibrationnelle consistant à fitter les spectres de détection. Les molécules restantes dans l'état triplet a sont réparties essentiellement sur les niveaux hauts de cet état, ces niveaux ne sont pas accessibles par la largeur du laser (résultats vérifiés expérimentalement : quand on fait la PA sur le niveau $v = 32$ qui peuple les derniers niveaux de l'état triplet a, le laser de la conversion n'a aucun effet). La population finale obtenue par la simulation de la conversion sera utilisée pour faire la simulation du refroidissement vibrationnel, les résultats sont représentés dans la figure 3.6. Nous obtenons alors 52 % des molécules dans le niveau vibrationnel fondamental. Si nous ne tenons pas compte des molécules qui sont formées directement par la photoassociation dans l'état fondamental X, à peu près 35 % des molécules accumulées dans $v_X = 0$ viennent de l'état a, une valeur en accord avec les résultats expérimentaux.

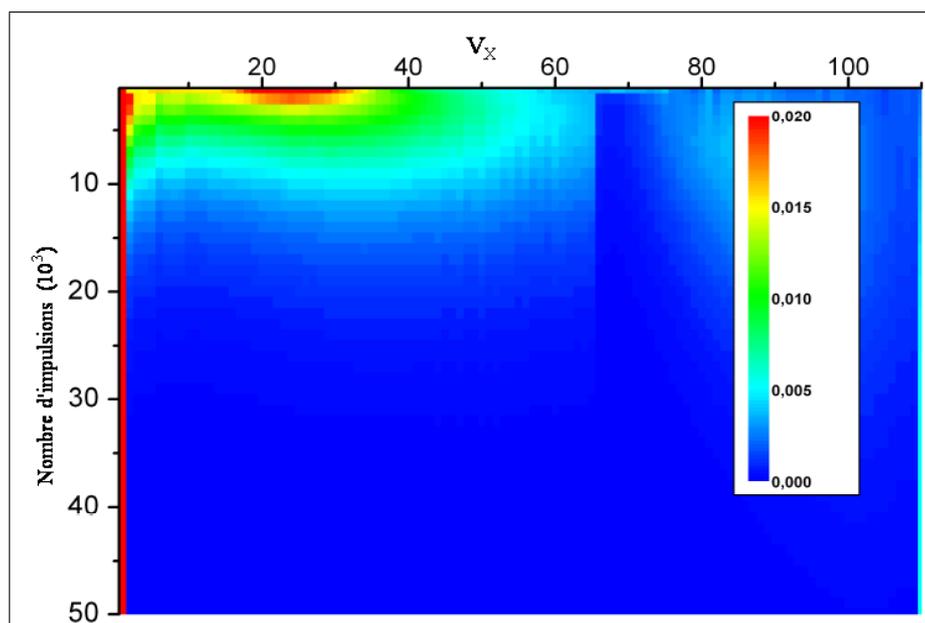


FIGURE 3.6 – Simulation du pompage optique dans $v_X = 0$ après le processus de conversion. La population initiale est égale à celle obtenue après la conversion de la figure 3.5.a à laquelle nous avons ajouté la population formée directement par photoassociation dans l'état fondamental X (figure 3.3).

3.2 Refroidissement rotationnel

3.2.1 Introduction

La méthode de refroidissement vibrationnel par pompage optique utilisant une source large bande est relativement simple à mettre en place et est efficace. Elle devrait s'adapter à de nombreux systèmes. Cela représente une grande motivation pour étendre cette méthode à la rotation des molécules. Une telle extension peut conduire à la réalisation du refroidissement laser des molécules dans leur état fondamental absolu ce qui représenterait un avancement majeur dans le domaine des molécules froides. Avant de détailler nos études, je cite l'expérience réalisée dans le groupe de Drewsen [191] qui a permis de refroidir la rotation des ions MgH^+ initialement préparés, en utilisant un refroidissement sympathique avec des ions atomiques Mg^+ , dans leur niveau vibrationnel fondamental mais dans plusieurs niveaux rotationnels ($|v = 0, J\rangle_X$). Les ions formés dans le niveau $|v = 0, J = 2\rangle_X$ sont ensuite excités vers le niveau $|v = 1, J = 1\rangle_X$ du même état électronique par un laser fin. Par émission spontanée, ils se dés excitent soit vers le niveau $|v = 0, J = 0\rangle_X$ soit vers le niveau du départ et, dans ce cas, sont à nouveau excités par le laser (figure 3.7.a).

Le rayonnement du corps noir redistribue les populations rotationnelles et lorsque les ions tombent dans le niveau $|v = 0, J = 2\rangle_X$, le laser les ramène vers le niveau fondamental $|v = 0, J = 0\rangle_X$. Ce mécanisme combiné avec le corps noir conduit à un refroidissement efficace de la rotation. La population des niveaux rotationnels $|v = 0, J\rangle_X$ est déterminée par RE2PI à travers les niveaux $|v = 0, J = \pm 1\rangle_A$ de l'état $A^1\Sigma^+$. La figure 3.7.c montre la distribution de la population des 11 premiers niveaux rotationnels sans et avec refroi-

dissement rotationnel (le refroidissement rotationnel est appliqué durant deux minutes). D'après des simulations évoquées dans l'article plus de 50 % de la population est transférée

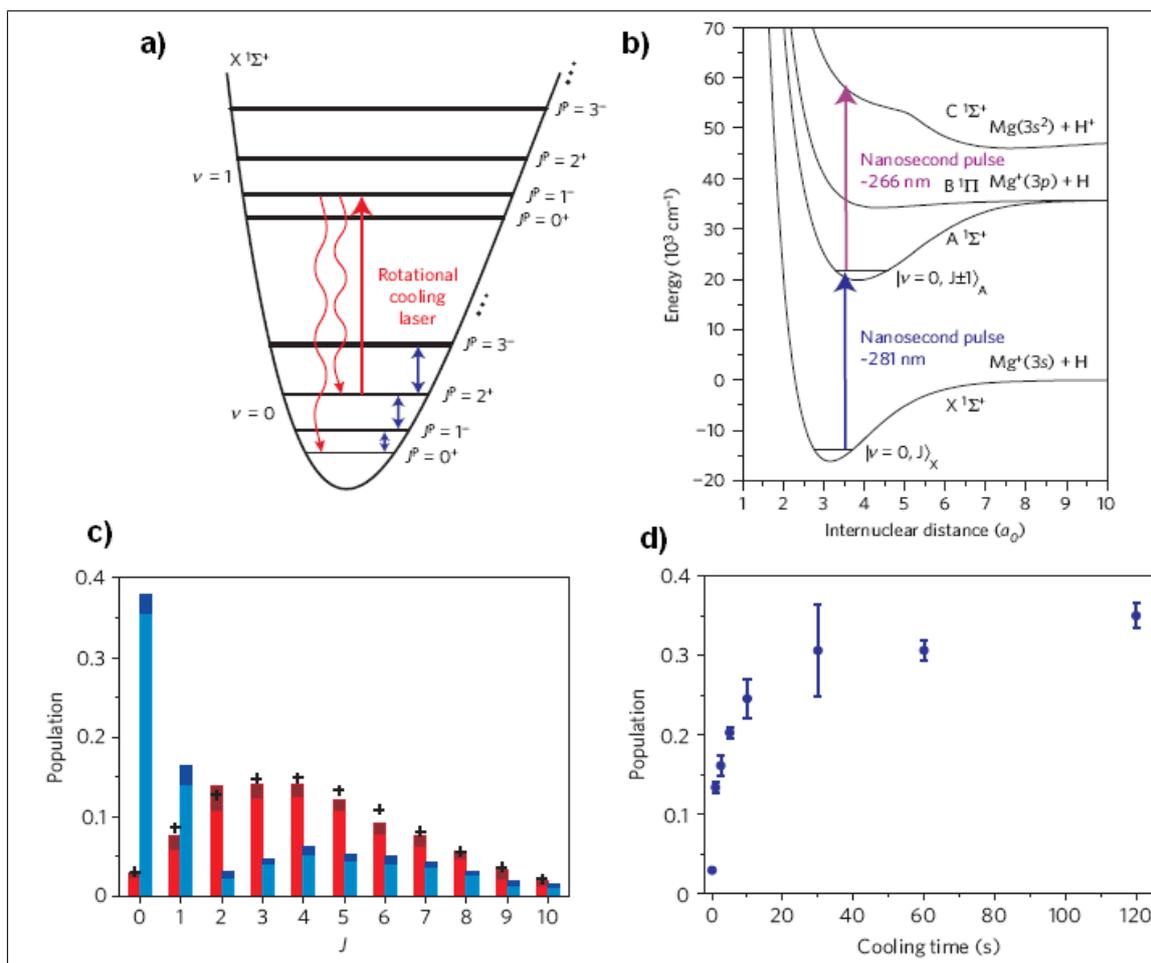


FIGURE 3.7 – a) Schéma de refroidissement rotationnel des ions MgH⁺. b) potentiels et laser de la détection. c) Distribution des ions dans les 11 premiers niveaux rotationnels sans (rouge) et avec (bleu) le refroidissement rotationnel. d) Variation de la population dans le niveau fondamental en fonction du temps. La figure est extraite de [191].

vers les deux derniers niveaux rotationnels (36.7 % dans le niveau $|v = 0, J = 0\rangle_X$ et 15.2 % dans $|v = 0, J = 1\rangle_X$, la population des autres niveaux est plus faible que 6 %). La fraction de molécules dans le niveau ro-vibrationnel fondamental est équivalente à celle d'une distribution thermique rotationnelle à 21.4 K. L'évolution temporelle de la population dans le niveau ro-vibrationnel fondamental, représentée sur la figure 3.7.d, montre une saturation après une minute de refroidissement rotationnel.

Une autre expérience qui a été récemment réalisée dans le groupe de Schiller [192] a permis de refroidir la rotation des ions moléculaires HD⁺ en utilisant le processus du pompage optique avec deux lasers continus de faibles puissances. Les ions HD⁺ sont piégés et translationnellement froids. Ils sont formés dans le niveau vibrationnel fondamental $v = 0$ et ils sont répartis sur les 6 premiers niveaux rotationnels ($J = 0 - 5$). Les populations P_J des niveaux rotationnels sont données dans le tableau 3.2 (voir aussi la figure 3.8). L'ensemble des transitions entre les états ro-vibrationnels $(v, J) = (0, 0); (0, 1); (0, 2); (1, 1)$ et $(2, 0)$ forme un système fermé à cinq niveaux lorsque les deux lasers qui excitent les transitions

J	0	1	2	3	4	5
P_J (%)	10	25	27	20	11	4

TABLE 3.2 – Distribution rotationnelle des ions moléculaires HD^+ dans $v = 0$ de l'expérience de Schiller.

$(0, 1) \rightarrow (2, 0)$ à 2.713 nm et $(0, 2) \rightarrow (1, 1)$ à 5.484 nm sont appliqués. Le niveau ro-vibrationnel fondamental est un état "noir" où, par pompage optique, les populations des niveaux $(0, 1)$ et $(0, 2)$ s'accumulent. La population est redistribuée par le rayonnement du corps noir. Si le taux de pompage optique est suffisamment supérieur à celui avec lequel le corps noir redistribue les populations des niveaux rotationnels, les populations des niveaux $(0, J > 2)$ seront transférées vers le niveau ro-vibrationnel fondamental dans un temps donné approximativement par l'inverse du taux de redistribution moyen du corps noir. La figure 3.8 reprend les résultats expérimentaux et les simulations publiées par le groupe de Schiller, le processus du pompage optique permet un transfert d'environ 78 % de la population dans le niveaux rotationnel fondamental.

Dans la suite je vais détailler les études que nous avons menées tant du point de vue expérimental que théorique pour utiliser une autre méthode basée sur le processus du pompage optique appliqué avec succès sur la vibration.

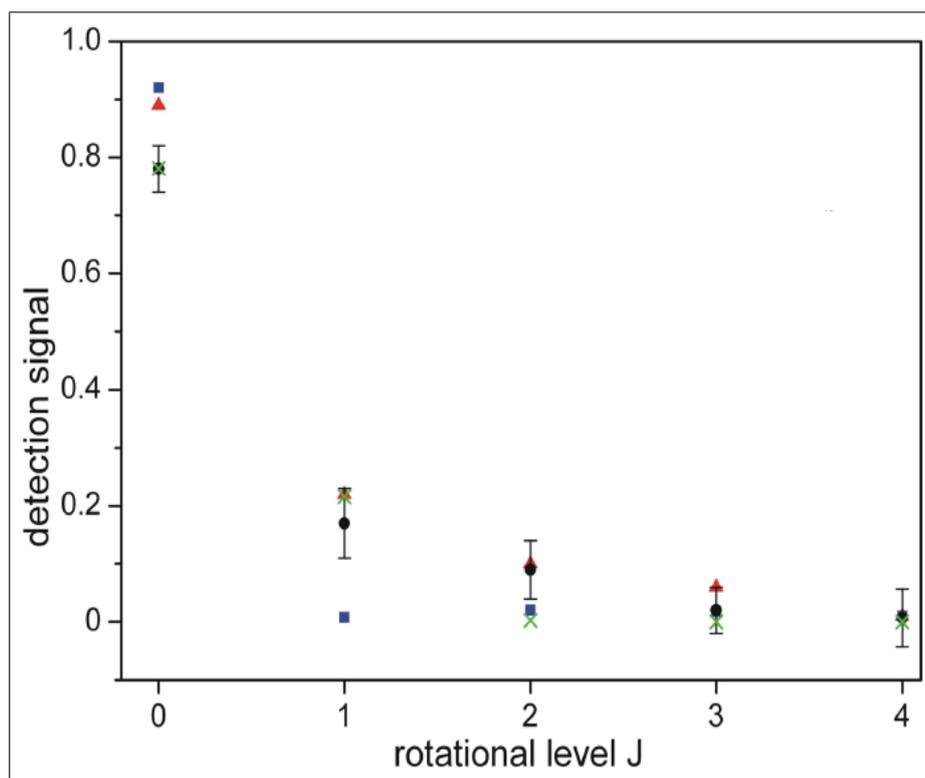


FIGURE 3.8 – Distribution de la population rotationnelle du niveau vibrationnel $v = 0$. Les points noirs représentent la distribution expérimentale les autres montrent le résultat des simulations. La figure est extraite de [192].

3.2.2 Détection de la rotation

Dans la perspective de manipuler les populations ro-vibrationnelles, la question de détection s'avère éventuellement un problème. En fait, l'espacement en énergie entre les niveaux rotationnels de molécules de césium est très faible : l'écart entre deux transitions rotationnelles successives est inférieur à 0.02 cm^{-1} . La résolution de la méthode RE2PI utilisée pour détecter les niveaux vibrationnels est de l'ordre de 0.1 cm^{-1} (c'est celle du laser pulsé utilisé pour l'ionisation) et par conséquent, elle ne permet pas de résoudre la rotation et pour cela il fallait trouver d'autres méthodes.

Spectroscopie de déplétion

Pour résoudre et détecter les niveaux rotationnels, nous utilisons la méthode de spectroscopie de déplétion [193] qui est décrite schématiquement sur la figure 3.9. Elle consiste

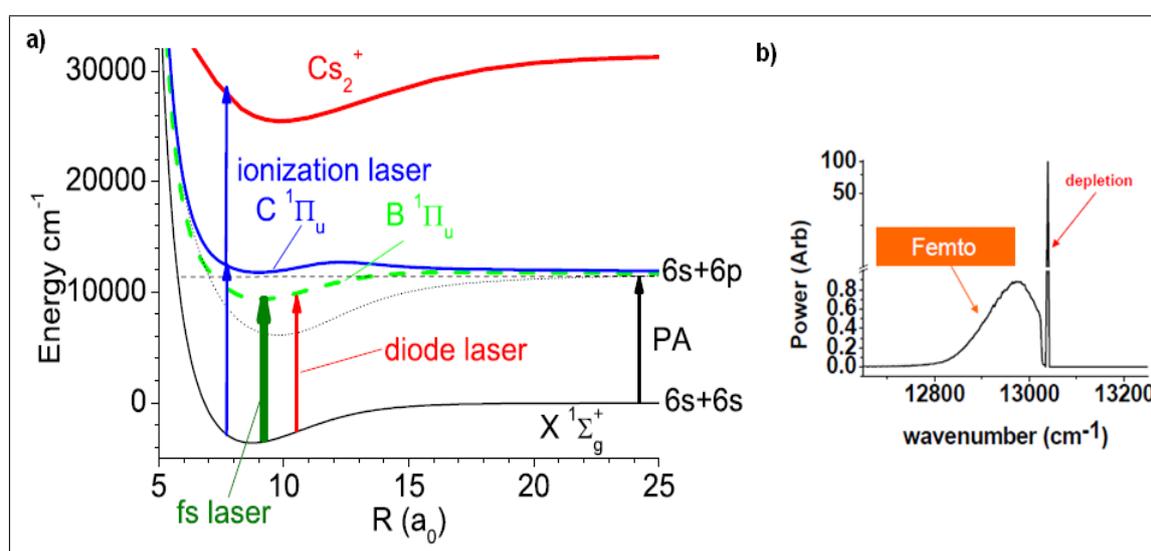


FIGURE 3.9 – a) Représentation schématique des transitions introduites pour faire le refroidissement vibrationnel (laser femtoseconde) et la spectroscopie de déplétion (diode laser). b) Spectres des lasers utilisés.

à combiner un laser fin spectralement avec le laser pulsé utilisé généralement pour une détection simple RE2PI. L'idée est de mesurer, via RE2MP, la population rotationnelle d'un niveau v'' choisi auquel sera ôtée la population d'un niveau rotationnel spécifique J'' , un laser continu et spectralement fin excite sélectivement une transition ro-vibrationnelle spécifique (v'' , J'') vers un autre niveau ro-vibrationnel (v' , J') d'un état électronique excité (dans notre cas, l'état $B^1\Pi_u$). Par émission spontanée, les molécules se dés excitent vers différents niveaux ro-vibrationnels ou vers le continuum de l'état initial. La rotation se détecte donc comme une perte d'ions quand le laser de déplétion est résonant avec le niveau (v' , J') (le signal de RE2PI issu de la population du niveau v'' diminue). Les positions des résonances de déplétion sont données par $\hbar\omega_0 + B'J'(J'+1) - B''J''(J''+1)$, où $\hbar\omega_0$ est la différence en énergie entre le niveau vibrationnel de l'état fondamental et celui de l'état excité, B' et B'' sont les constantes rotationnelles respectivement de l'état excité et fondamental. Le signal de déplétion est spectralement beaucoup plus étroit que le signal d'ionisation par le laser pulsé et il est limité par la largeur spectrale du laser de

déplétion et celle de la transition. Dans notre cas, nous utilisons une diode laser DFB (Distributed feedback laser) avec une largeur spectrale de moins de 2 MHz. L'expérience est décrite dans la figure 3.9 : les molécules sont d'abord formées dans l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$ par photoassociation sur la raie $J = 8$ du potentiel 1_g à $11730.1245 \text{ cm}^{-1}$ (le principe est détaillé dans le chapitre spectroscopie moléculaire et dans l'article [194]). Les molécules se désexcitent vers l'état électronique fondamental par émission spontanée à deux photons. Au cours de cette désexcitation le nombre quantique rotationnel peut changer de ± 2 à cause des règles de sélection. Le laser du refroidissement vibrationnel permet d'accumuler les molécules dans le niveau $v_X = 0$, mais, par contre, élargit la distribution rotationnelle. Les molécules sont enfin détectées par RE2PI tout en variant la fréquence du laser de déplétion.

Avant de montrer les résultats expérimentaux, étudions théoriquement la population rotationnelle produite par émission spontanée. En utilisant les facteurs de Hönl London, nous avons simulé ce processus et le résultat est représenté dans la figure 3.10. Après la désexcitation à deux photons partant du niveau $J = 8$ d'un niveau vibrationnel de l'état 1_g , la population moléculaire est distribuée sur les niveaux rotationnels $6 \leq J_X \leq 10$ (voir figure 3.10). Après l'application du refroidissement vibrationnel la distribution rotationnelle s'élargit et couvre tous les niveaux allant de $J_X = 4$ à 14 (figure 3.10). Expérimentalement,

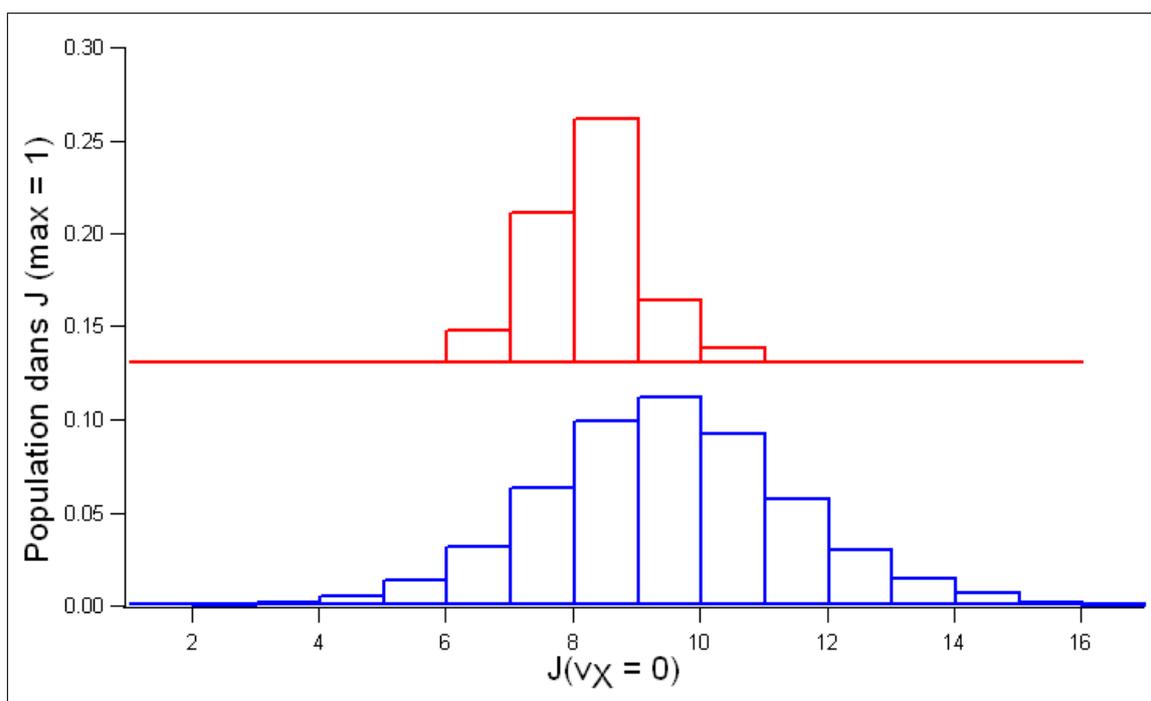


FIGURE 3.10 – Distribution de la population dans les niveaux rotationnels du $v_X = 0$ après la photoassociation (rouge) et après le refroidissement vibrationnel (bleu).

nous faisons des spectres en balayant la fréquence du laser de déplétion correspondant aux transitions $(X^1\Sigma_g^+, v_X = 0, J_X) \rightarrow (B^1\Pi_u, v_B = 3, J_B)$. Le spectre obtenu est représenté sur la figure 3.11. Les fréquences d'excitation des branches P, Q et R sont représentées en fonction de la valeur de J_X correspondante. Le spectre est dense et montre des transitions rotationnelles non résolues. Nous observons deux larges pics à 13142.05 cm^{-1} et à 13141.84 cm^{-1} correspondant respectivement au sommet de la parabole de la branche R et aux transitions ro-vibrationnelles des branches Q et P ce qui montre l'excitation de

plusieurs niveaux rotationnels simultanément. Le spectre ne donne pas la résolution suffisante pour déterminer expérimentalement la distribution rotationnelle. Cette résolution insuffisante provient du fait que l'impulsion de déplétion est très longue et très intense ce qui élargit les raies. La solution réside a priori dans la diminution de la durée de la puissance du pulse. De plus, dans notre cas, plusieurs niveaux rotationnels sont peuplés ($v_X = 0$, $J_X = 4 - 14$) contrairement à l'expérience décrite dans [193] où un ou deux niveaux rotationnels sont peuplés et sondés. Cette analyse peut être, cependant, utilisée pour "calibrer" le laser de rotation sur les transitions rotationnelles.

Il est aussi intéressant d'étudier l'effet du laser de déplétion sur la distribution vibra-

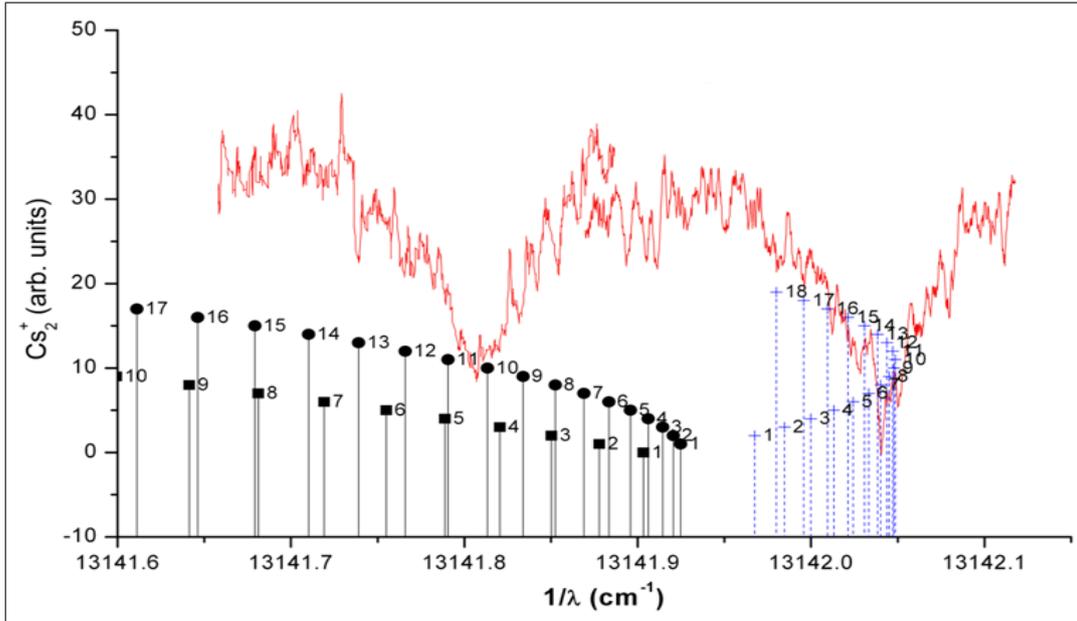


FIGURE 3.11 – En rouge, spectre de déplétion des molécules dans le niveau vibrationnel fondamental $v_X = 0$, le laser de déplétion est scanné sur les transitions $X^1\Sigma_g^+ v_X = 0$, $J_X \rightarrow B^1\Pi_u$, $v_B = 3$, J_B . En noir, les énergies de transitions calculées (représentées par des lignes verticales avec les valeurs de J_B associées, pour la branche P (carrés), Q (cercles) et R (croix)) en se basant sur des données expérimentales à partir de [195] et [174].

tionnelle des molécules. Pour cela, nous réalisons le refroidissement vibrationnel pendant quelques millisecondes pour créer des molécules dans le niveau vibrationnel fondamental ($v_X = 0$) avec le laser de déplétion fixé à la fréquence 13142.05 cm^{-1} qui correspond à la position d'un des pics montrés sur la figure 3.11.

La figure 3.12 représente les deux spectres obtenus sans et avec le laser de déplétion. Le spectre de la déplétion (spectre noir) montre une diminution nette des raies correspondant aux molécules dans $v_X = 0$ avec l'augmentation d'autres raies qui correspondent à des molécules formées dans des niveaux $v_X \neq 0$ ce qui implique redistribution des molécules dans plusieurs niveaux vibrationnels. Par conséquent, pour réaliser le refroidissement vibrationnel et rotationnel ces effets doivent être soigneusement pris en considération en particulier les séquences temporelles du refroidissement.

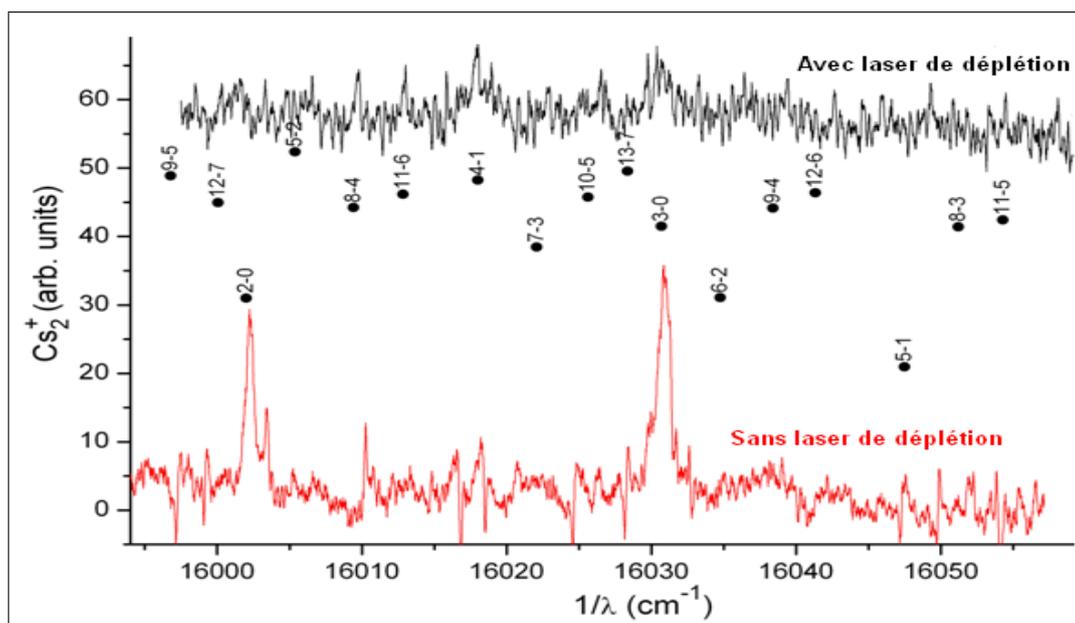


FIGURE 3.12 – Spectres d’ionisation montrant l’effet de la déplétion sur la distribution vibrationnelle des molécules : Le spectre rouge est pris sans le laser de déplétion et montre que les molécules sont accumulées dans $v_X = 0$. Le spectre noir est pris en présence du laser de déplétion fixé sur le pic intense du spectre de la figure 3.11 à 13142.05 cm^{-1} ; il montre une répartition des molécules sur plusieurs niveaux vibrationnels. Un offset de 50 est ajouté au spectre noir. Les points indiquent les transitions $v_X \rightarrow v_C$.

Autres Méthodes

Une autre méthode appelée SpIDR (Spontaneous-decay-Induced Double Resonance) peut être utilisée pour détecter la rotation des molécules [170]. A l’inverse de la méthode de déplétion qui contrôle le nombre de molécules perdues, la méthode SpIDR permet de suivre le nombre de molécules créées dans un niveau autre que le niveau qu’on veut étudier. Elle consiste balayer le laser de détection qui peut être la même diode que nous avons utilisée pour la déplétion sur une transition $v_X \rightarrow v_B$. La détection par RE2PI des molécules se fait sur un niveau $v'_X \neq v_X$. Le choix du niveau v'_X est assez important et il faut qu’il soit initialement vide (le fond du signal doit être nul ce qui permet de détecter même les faibles signaux) et il doit avoir un bon facteur de Franck-Condon avec le niveau excité v_B . Cette méthode ne nécessite pas une grande intensité du laser ce qui permet d’éviter l’élargissement du signal moléculaire et par conséquent une meilleure résolution en découle. La figure 3.13 montre une comparaison entre cette technique et celle de déplétion qui a été faite dans l’article [170] (les auteurs cherchaient à résoudre la structure fine et non pas la structure rotationnelle comme dans notre cas mais ce qui donne une idée sur l’efficacité de cette méthode). Nous avons testé rapidement la méthode dans notre expérience, le rapport signal sur bruit est insuffisant.

Je mentionne enfin la méthode de détection à deux photons proposée par notre groupe qui ressemble à la détection RE2PI et consiste à utiliser une diode fine spectralement pour exciter une transition $v_X \rightarrow v_{excité}$. Le laser doit être suffisamment puissant pour saturer rapidement la transition (le temps d’excitation \geq temps de relaxation du niveau excité). Avant que les molécules ne se désexcitent vers l’état fondamental, le laser pulsé (le

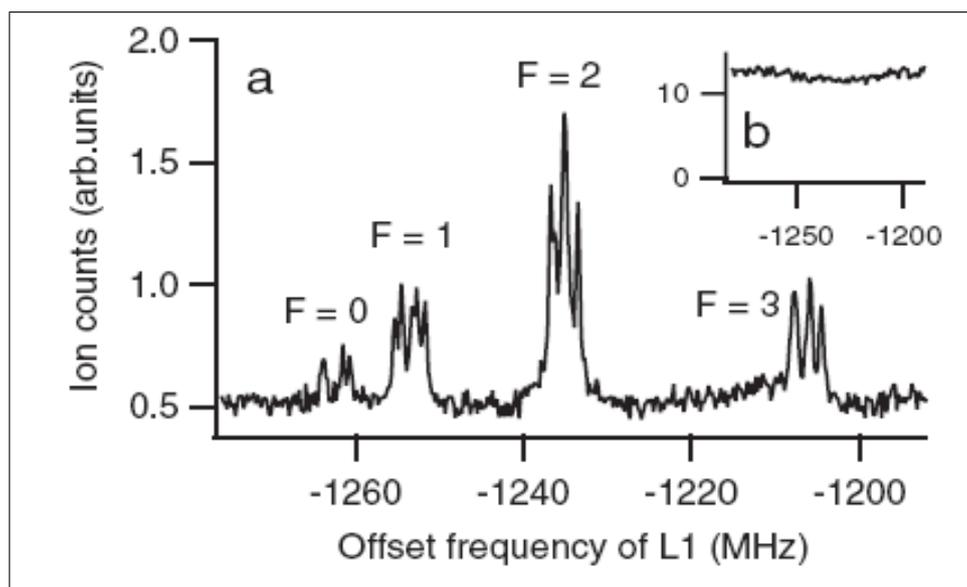


FIGURE 3.13 – a) Spectre SpIDR. b) Spectre de déplétion, dans ce cas l'intensité du laser trois fois plus grande que celle utilisée dans (a) pour avoir un signal.

deuxième photon) les excite à nouveau vers le continuum. Cette méthode est en cours de développement et demande de créer une impulsion rapide du laser continu avec des temps de montée inférieurs à 10 ns (inférieur à la largeur du niveau excité d'environ 30 ns). Ils existe désormais des technologies électro-optiques (cellule de Pockels) ou un modulateur acousto-optique pour réaliser des telles impulsions.

3.3 Refroidissement ro-vibrationnel

3.3.1 Principe de base

Pour étendre la technique du refroidissement vibrationnel sur la rotation il faut considérer toutes les transitions entre les niveaux rotationnels. Ces transitions sont gouvernées par la règle de sélection $\Delta J = J_{haut} - J_{bas} = J' - J'' = 0, \pm 1$, c'est-à-dire qu'on ne peut changer que de $\Delta J = 0, \pm 1$ le niveau rotationnel avec chaque photon absorbé ou émis. Les transitions $\Delta J = -1, 0$ et $+1$ correspondent respectivement aux branches P, Q et R². Si on trouve une transition fermée en ν comme dans le cas du refroidissement vibrationnel, on peut réaliser le refroidissement rotationnel en sélectionnant la branche P. Pour cela, il suffit de couper les deux autres branches par façonnage spectral du laser, comme pour l'expérience du pompage optique de la vibration vers $\nu_X = 0$, où l'on coupe les plus grandes énergies. En effet, sur la branche P, on perd un quanta de rotation à chaque photon absorbé. L'émission, qui suit, respecte la règle $\Delta J = 0, \pm 1$ et au total, on aura, à l'impulsions i : $J'_i = J'_i, J'_i - 1, J'_i - 2$, ce qui diminue en moyenne la rotation.

2. Cette convention est en absorption et sera utilisée dans tout ce chapitre.

3.3.2 Coupure simple du spectre

Comme nous l'avons fait pour la vibration, nous pouvons penser à un façonnage optimisé ou à une simple coupure dans le spectre du laser pour réaliser le refroidissement rotationnel à travers l'état $B^1\Pi_u$ (noté B). Bien que la résolution nécessaire pour séparer les niveaux rotationnels pour les molécules de césium soit difficile à réaliser expérimentalement avec une ligne 4-f, une étude préliminaire basée sur des simulations nous donne une idée sur l'efficacité du processus et sa faisabilité. Faisabilité très grande avec des molécules légères comme NaCs, à l'étude dans le groupe de Bigelow, qui nécessitent des résolutions accessibles avec une ligne 4-f.

La figure 3.14.a représente les énergies de transitions rotationnelles entre le niveau vi-

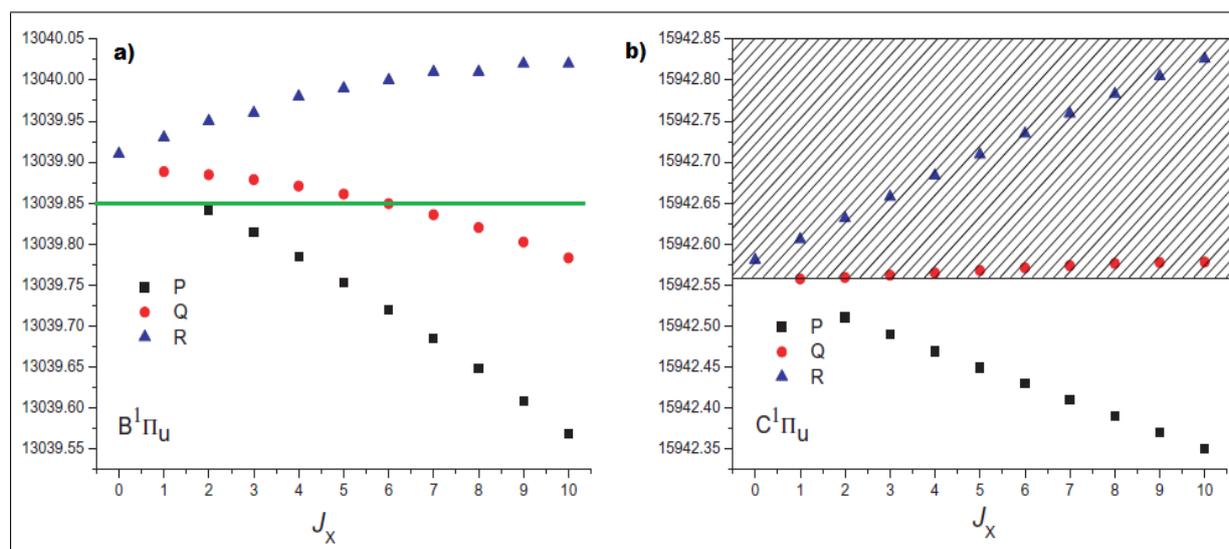


FIGURE 3.14 – a) Structure énergétique des branches P, Q et R ($\Delta J = -1, 0, +1$, respectivement) pour la transition $v_X = 0 - v_B = 0$, la ligne verte représente une coupure possible dans le spectre du laser. b) Structure énergétique des branches P, Q et R pour la transition $v_X = 0 - v_C = 0$, nous pouvons alors couper simplement toutes les fréquences du laser dans la zone hachurée.

brationnel $v_X = 0$ de l'état électronique fondamental X et le niveau $v_B = 0$ de l'état B. Les énergies sont calculées en utilisant des coefficients de Dunham basée sur les données expérimentales de [195] et [174]. En passant par l'état B, nous voyons que nous ne pouvons pas sélectionner la branche P seule car l'énergie de la branche Q (les transitions $\Delta J = J_X - J_B = 0$) décroît avec la rotation et par conséquent nous ne pouvons pas l'exclure complètement avec une simple coupure en énergie. En revanche, le refroidissement de la rotation par une simple coupure peut être réalisé à travers l'état $C^1\Pi_u$. En effet, la structure énergétique des transitions ro-vibrationnelles (branches P, Q et R), représentée dans la figure 3.14.b, montre que la branche Q (les transitions $\Delta J = J_X - J_C = 0$) peut être facilement supprimée (zone hachurée de la figure 3.14.b). En d'autres termes, les deux types de refroidissement sont découplés c'est-à-dire que le refroidissement vibrationnel est réalisé à travers l'état B tandis que le refroidissement rotationnel est réalisé à travers l'état C. L'ensemble du processus nécessite deux lasers différents qu'il faut façonner indépendamment. Le découplage permet un façonnage large spectralement qui n'est pas forcément très précis pour la vibration, et un façonnage plus fin spectralement et plus

précis pour la rotation. Les transitions $X \rightarrow C$ se trouvent autour de 16000 cm^{-1} qui ne sont évidemment pas accessibles par le laser femtoseconde mais nous pourrions utiliser une diode ou un laser à colorant.

La figure 3.15 montre les résultats d'une simulation où les molécules sont d'abord vibra-

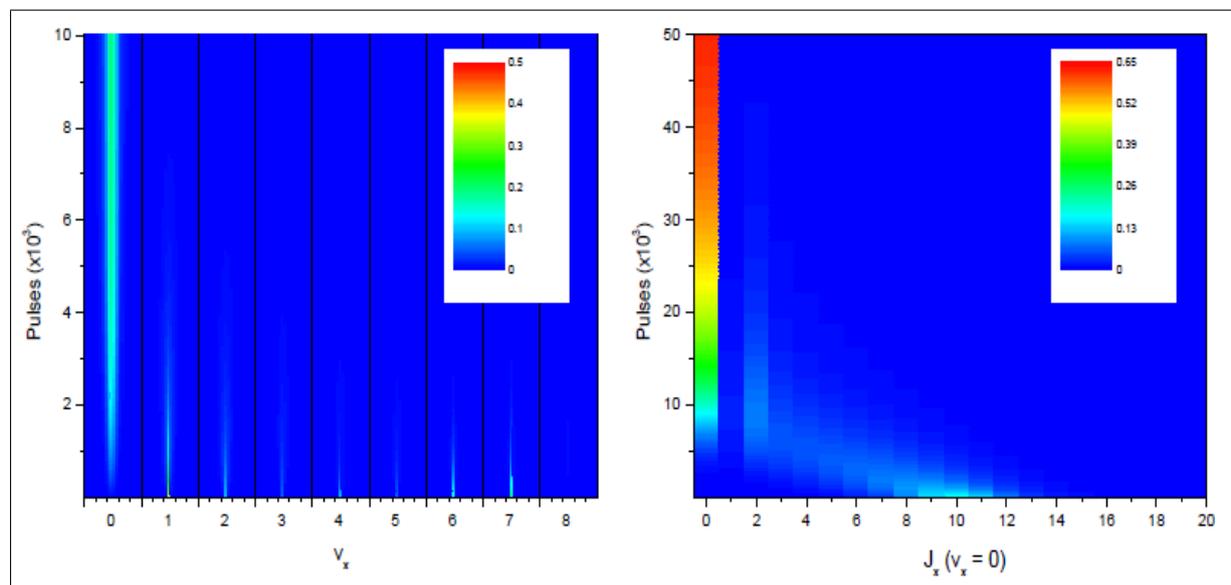


FIGURE 3.15 – Simulation de l'évolution temporelle des niveaux ro-vibrationnels en considérant un refroidissement vibrationnel via l'état B et un refroidissement rotationnel via l'état C. a) Évolution temporelle du refroidissement vibrationnel via l'état B. Les 9 premiers niveaux vibrationnels sont représentés dont chacun contient 21 niveaux rotationnels (la population initiale est proche de celle expérimentale). b) Refroidissement rotationnel ($v_X = 0$, $J_X = 0$) réalisé via l'état C, la distribution initiale correspond à celle obtenue après le refroidissement vibrationnel montré dans (a).

tionnellement refroidies en considérant une excitation via l'état $B^1\Pi_u$ (3.15.a), puis elles sont refroidies rotationnellement en considérant une excitation via l'état $C^1\Pi_u$ (longueur d'onde laser $15\,940 \text{ cm}^{-1}$, FWHM égale à 100 cm^{-1}), où toutes les fréquences supérieures à $15942.557 \text{ cm}^{-1}$ ont été supprimées, et avec une distribution rotationnelle initiale correspondant à la distribution finale du refroidissement vibrationnel (figure 3.15.b).

Nous pouvons normalement refroidir en même temps les deux degrés de liberté (la vibration et la rotation) en envoyant simultanément les deux lasers. Toutefois, il est préférable d'appliquer d'abord le refroidissement vibrationnel pour que le nombre de vibration reste faible au cours du processus du refroidissement rotationnel et pour éviter une éventuelle prédissociation dans l'état C. Il faut tenir compte de la limite du temps (10 ms) imposé par la chute des molécules avant de quitter la piège. Le résultat est que l'ensemble du processus de pompage optique nécessite 60 000 impulsions, c'est-à-dire environ 20 photons absorbés (en sachant que les impulsions sont séparées l'une de l'autre de 12.5 ns, le temps total requis est de 0.75 ms) pour transférer environ 65% de la population initiale vers le niveau ro-vibrationnel fondamental. La puissance du laser est similaire à celle utilisée pour le refroidissement vibrationnel ($\sim 700 \text{ mW/cm}^2$).

3.3.3 Façonnage optimisé ou laser spectralement fin

Bien que l'état B ne semble pas favorable au refroidissement rotationnel avec une simple coupure dans le spectre du laser, le refroidissement rotationnel via l'état B peut être plus efficace par rapport à celui réalisé via l'état C puisque la rotation peut être refroidie au même temps que la vibration et le problème de prédissociation n'est plus présent. Pour ne sélectionner que la branche P, nous pouvons utiliser un façonnage optimisé de haute résolution ou un laser spectralement fin dont la largeur spectrale est de l'ordre de l'écart en énergie entre deux niveaux rotationnels. Dans la suite je vais détailler le cas où nous utilisons un laser spectralement fin car c'est l'approche en cours de réalisation dans le groupe.

L'idée est de moduler en fréquence le laser de refroidissement rotationnel pour exciter sélectivement les transitions de la branche P (figure 3.16). Nous pouvons utiliser une diode DFB de largeur spectrale de quelques MHz et de fréquence balayable sur au moins 0.5 cm^{-1} en ajustant le courant ce qui est à peu près l'écart en énergie entre $J_X = 0$ et $J_X = 14$ (dernier niveau rotationnel peuplé après le refroidissement vibrationnel (figure 3.10)). Les deux lasers peuvent être appliqués simultanément pour augmenter l'efficacité du transfert parce que nous avons vu que chaque technique de pompage optique appliquée pour refroidir l'un des deux degrés de liberté (la rotation ou la vibration) permet de chauffer l'autre si elle est appliquée seule (figure 3.10). À titre d'exemple, nous suivons

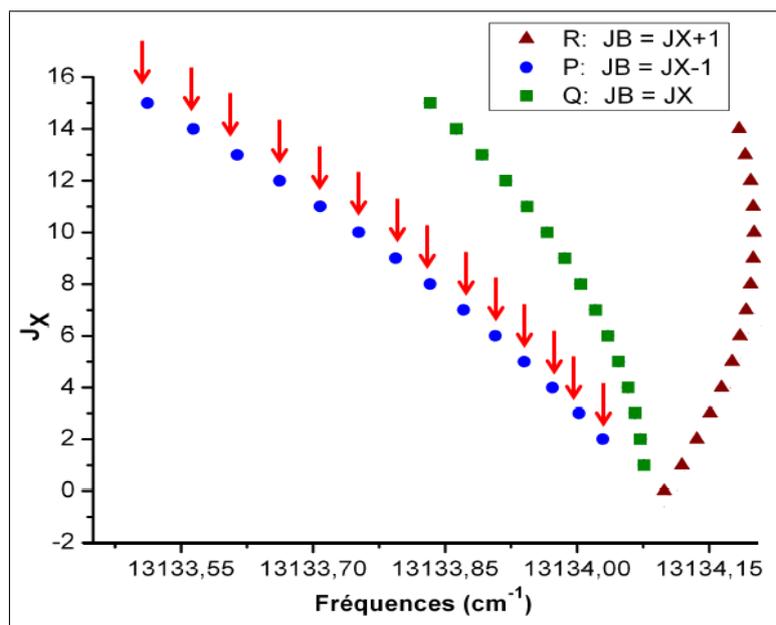


FIGURE 3.16 – a) Pompage optique pour transférer la population dans $J_X = 0$. Les flèches indiquent les transitions qu'il faut rapidement moduler.

le parcours des molécules formées dans le niveau ro-vibrationnel ($v_X = 0$, $J_X = 4$). Le laser commence par les exciter vers un niveau ³ (v_B , $J_B = 3$). Par émission spontanée, et en respectant les règles de sélection ($\Delta J = 0, \pm 1$), les molécules retombent dans $v_X = 0$, $J_X = 2, 3$ et 4. Celles dans $J_X = 4$ sont alors réexcitées par le laser et sont transférées vers les niveaux $J_X = 2$ et 3. Ensuite, en changeant rapidement la fréquence du laser les

3. Le niveau vibrationnel excité doit avoir un bon facteur de Franck-Condon avec $v_X = 0$.

niveaux $J_X = 3$ puis $J_X = 2$ sont excités respectivement vers $J_X = 2$ et $J_X = 1$ conduisant à une accumulation des molécules dans le niveau ro-vibrationnel fondamental ($v_X = 0$, $J_X = 0$).

Pour avoir un transfert de population moléculaire vers le niveau ro-vibrationnel fondamental il faut que le refroidissement vibrationnel soit très efficace ce qui nécessite d'utiliser un façonnage optimisé comme celui traité dans le deuxième chapitre. Pour les simulations nous avons supposé que les deux lasers ont la même puissance (1 mW focalisé sur une taille de 5 mm^2) et avons pris 20 niveaux rotationnels pour chaque niveau vibrationnel. La population vibrationnelle initiale étant égale à celle obtenue en ajustant le spectre de détection expérimental après la photoassociation sur la raie $J = 8$ de l'état 1_g ; pour la population rotationnelle, nous avons pris la distribution représentée en bleue sur la figure 3.10. Les simulations obtenues sont représentées sur la figure 3.17 : elles montrent un transfert quasi-total de la population vers le niveau ro-vibrationnel fondamental.

La figure 3.18 qui représente un agrandissement de la figure 3.17 montre l'évolution de la population dans le niveau vibrationnel fondamental.

Nous pouvons penser aussi à commencer les expériences sur la rotation par un transfert de la population dans le niveau $v_X = 0$, $J_X = 8$ ce qui permet de limiter le nombre de transitions que nous devons exciter car, comme le montre la figure 3.10, après la photoassociation les molécules formées sont distribuées entre $J_X = 6$ et 10 dont la grande partie est dans $J_X = 8$.

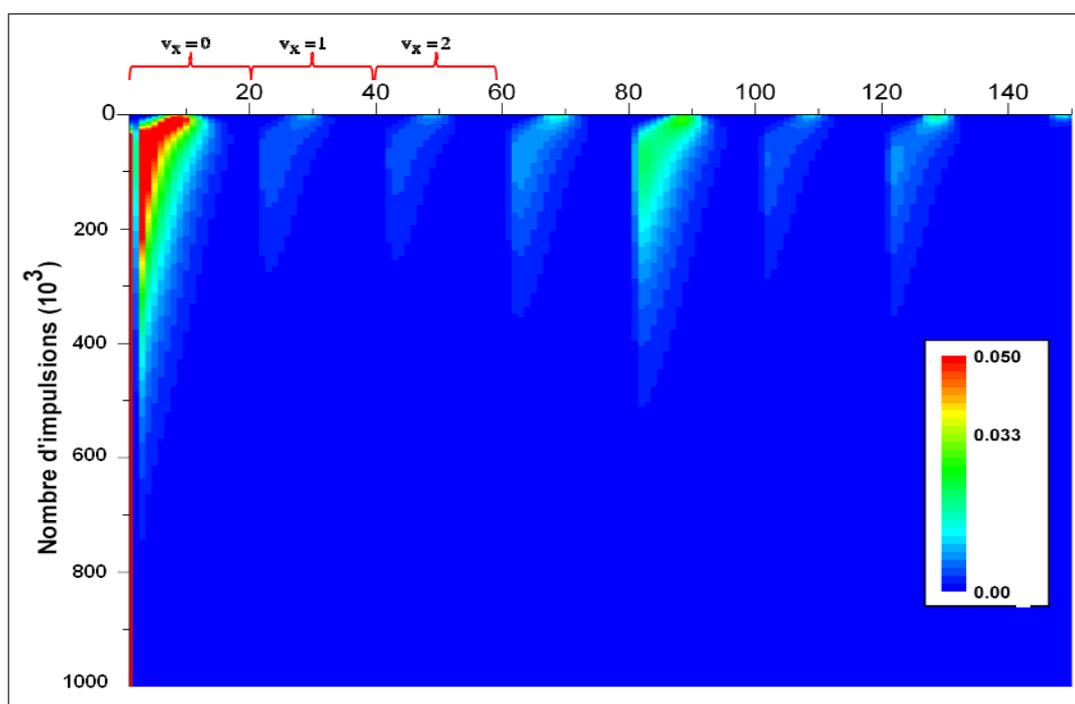


FIGURE 3.17 – Évolution temporelle obtenue par simulation numérique des populations ro-vibrationnelles de l'état fondamental en utilisant deux lasers de même puissance : le premier est un laser large bande avec un façonnage optimisé pour refroidir la vibration, le deuxième est un laser fin pour refroidir la rotation.

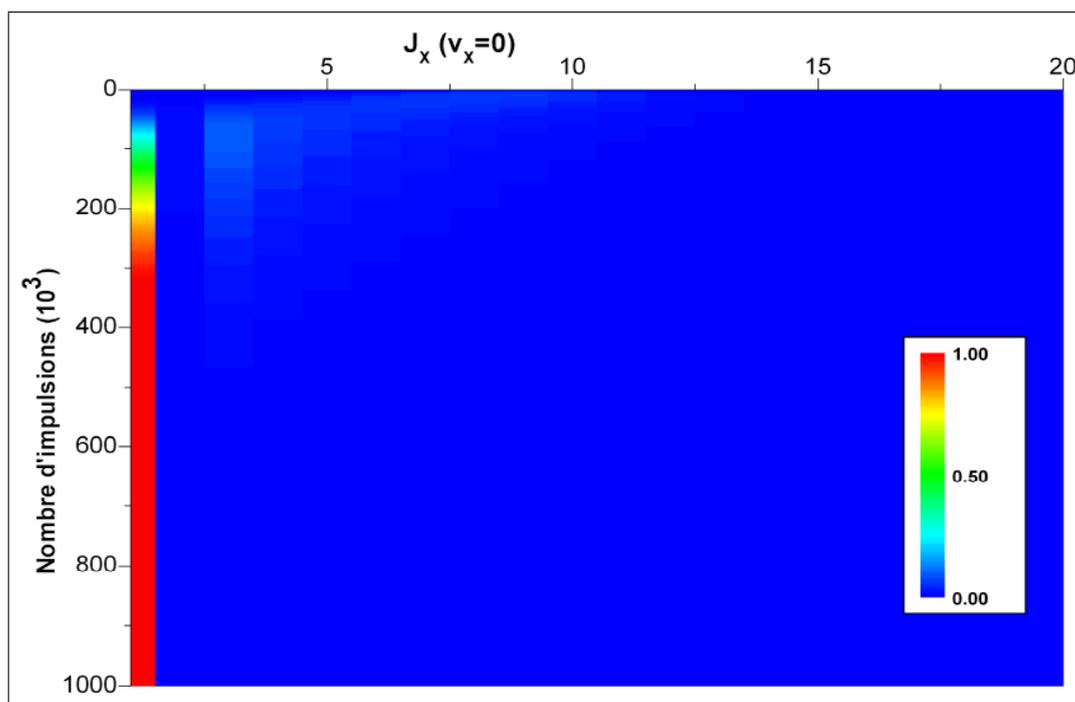


FIGURE 3.18 – Évolution temporelle de la population moléculaire dans le niveau vibrationnel fondamental (agrandissement de la figure 3.17 avec un code couleur différent).

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons démontré une nouvelle technique de conversion des molécules initialement formées dans l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$ vers l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$. La technique repose sur l'excitation simultanée de plusieurs niveaux vibrationnels de l'état triplet a vers l'état excité $(2)^3\Pi_g$. Par émission spontanée à deux photons, une partie des molécules se désexcite vers l'état fondamental en passant par l'état mixte 0_u^+ ($A^1\Sigma_u^+$ et $b^3\Pi_u$), et l'autre partie retombent dans l'état initial (l'état triplet) et dans ce cas elles sont à nouveau réexcitées par le laser. Cette technique est très efficace et peut être appliquée à plusieurs autres systèmes moléculaires. L'efficacité de cette technique est de l'ordre de 30 % et peut être améliorée en utilisant un laser plus large spectralement. La combinaison de la conversion avec la technique du pompage optique permet d'accumuler, dans le niveau vibrationnel fondamental, les molécules initialement réparties sur les niveaux profonds de l'état fondamental X .

Nous avons aussi étudié la possibilité d'étendre la technique du pompage optique sur la rotation afin de réaliser un refroidissement rotationnel des molécules de césium. Nous avons conclu que celui-ci ne peut pas être réalisé via l'état B avec une simple coupure dans le spectre du laser comme dans le cas du refroidissement vibrationnel mais peut être réalisé en considérant l'état $C^1\Pi_u$ qui présente certaines désavantages (il contient très peu de niveaux vibrationnels) qui limitent l'efficacité du processus du refroidissement. Nous avons proposé une nouvelle approche qui consiste à utiliser un laser fin spectralement et à choisir d'exciter sélectivement des transitions de la branche P . Les simulations montrent que le refroidissement ro-vibrationnel peut être réalisé efficacement. L'expérience est en cours de réalisation et fait l'objectif de la thèse de Issam Mannai.

Chapitre 4

Spectroscopie moléculaire

Introduction

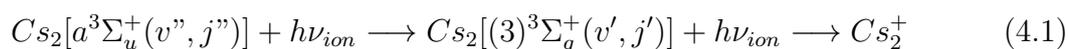
Parmi les différentes approches envisagées pour former des molécules froides stables, la photoassociation (PA) d'atomes froids a été proposée dès 1987 dans l'article [135] pour l'étude spectroscopique de la partie à longue portée des molécules. Cette méthode spectroscopique permet d'accéder à des molécules ayant une très grande distance internucléaire, ainsi qu'à des états difficilement accessibles par d'autres techniques. La photoassociation apporte de nouvelles données, très précises, sur les molécules, mais aussi sur l'interaction entre atomes. En 1998 Fioretti et al [58] ont démontré qu'après la photoassociation les molécules peuvent se désexciter spontanément vers les états fondamentaux (singulet ou triplet), en formant ainsi des molécules froides et stables.

Pour contrôler l'état moléculaire final, il est crucial de connaître précisément les surfaces d'énergie potentielles et leurs interactions. Certaines interactions peuvent coupler les surfaces de potentiels des différents états électroniques et par conséquent, les énergies correspondantes aux états moléculaires impliqués sont perturbées et créent un déplacement en énergie et de grandes variations sur certaines caractéristiques (moment dipolaire, des constantes rotationnelles)[196]. Dans le domaine de molécules froides, un tel couplage résonant entre les niveaux vibrationnels induits par l'interaction entre des états électroniques [197] a été observé pour les molécules de césium et de rubidium [141, 198, 199, 194]. Des études du couplage résonant dans les dimères alcalins hétéronucléaires ont été récemment publiées [200], [194], il y a aussi des études sur le couplage entre les états électroniques sans interaction directe entre les niveaux d'énergie pour former des molécules RbCs [166] et KRb [37] dans leurs états électroniques fondamentaux. Dans ce chapitre nous élargissons ce type d'étude à des couplages à plusieurs états [9].

4.1 Détection des molécules

Les molécules formées dans l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$ (noté (a) par la suite) sont détectées explicitement par le processus RE2PI (resonant enhanced 2 photons ionization) à travers l'état $(3)^3\Sigma_g^+$ (noté (3) par la suite) alors que celles formées dans l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ (noté (X) par la suite) sont détectées à travers les états $C^1\Pi_u$ (noté (C) par la suite) et $D^1\Sigma_u^+$ (noté (D) par la suite) Les potentiels sont représentés dans la figure 4.1.a. Le processus RE2PI consiste à ioniser les molécules, puis à détecter les ions ainsi formés avec

un détecteur d'ions, les étapes de cette ionisation peuvent se résumer ainsi :



L'obtention d'ions moléculaires Cs_2^+ , à partir de molécules de césium dans un de leur

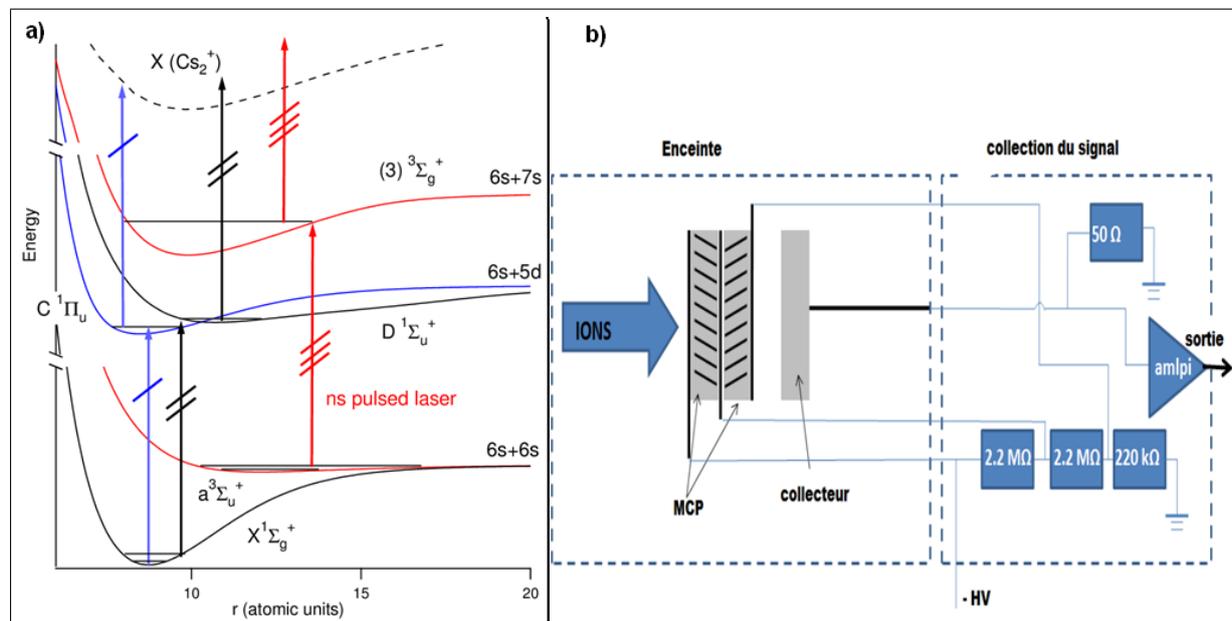


FIGURE 4.1 – a) Potentiels de détection des molécules froides de césium formées par photoassociation : les potentiels C et D sont utilisés pour détecter les molécules formées dans l'état X et l'état $(3)^3\Sigma_g^+$ est utilisé pour détecter celles formées dans l'état triplet a. b) Montage électronique de détection.

état fondamental électronique, est réalisée en utilisant un laser à colorant pulsé¹. Ce laser fournit des impulsions d'environ 7 ns avec un taux de répétition de 10 Hz avec une puissance de l'ordre de 3 mJ par impulsion focalisé sur une taille 1 mm² sur le MOT, sa résolution spectrale est environ 10 GHz et sa longueur d'onde change en fonction du colorant utilisé. Le laser est pompé par le second harmonique d'un laser Nd :YAG doublé en fréquence (1064 nm → 532 nm) avec un taux de répétition de 10 Hz et une puissance de l'ordre de 1 J par impulsion (à 1064 nm). L'ensemble du détecteur est composé de deux grilles en cuivre entourant le MOT séparées de 1.57 cm. En appliquant sur l'une un champ électrique aussi bien pulsé que continu les ions atomiques et moléculaires sont donc accélérés vers des galettes micro-canaux. Les ions passent d'abord une grille puis évoluent librement sur environ 6 cm dans une région sans champ électrique. Le temps de vol associé à ce parcours est suffisant pour séparer les ions atomiques Cs^+ des ions moléculaires Cs_2^+ , puisque l'accélération due au champ électrique est inversement proportionnelle à leur masse. Les ions moléculaires étant deux fois plus lourds que les ions atomiques, leur temps de vol jusqu'au détecteur va être $\sqrt{2}$ fois plus long. Les ions sont collectés par des galettes micro-canaux MCP qui produisent par effet d'avalanche électronique un signal en courant. Les MCP sont alimentées avec une haute tension de 1.7 kV. Le circuit (figure 4.1.b) est placé dans une boîte métallique afin de minimiser les bruits extérieurs et la longueur du

1. On utilise le DCM pour avoir des fréquences allant de 15800 cm⁻¹ à 16300 cm⁻¹

câble est réduite afin d'augmenter le rapport signal/bruit. Le signal est ensuite amplifié en utilisant un amplificateur Miteq AU 1534, avec un gain de 30dB entre 0.001 et 500 MHz, puis transporté vers un oscilloscope numérique, Lecroy Waverunner 104xi, avec 1 GHz de bande passante qui enregistre 10^{10} points par seconde. L'oscilloscope est équipé d'un programme Labview qui permet d'enregistrer simultanément le signal ionique ainsi que les longueurs d'onde correspondant à un laser choisi mesurées par un lambdamètre WS8 connecté à l'oscilloscope. L'expérience (les AOM, le champ magnétique, le laser pulsé...) est contrôlée par un programme Labview qui pilote une carte (DIO-64) pouvant générer 64 sortie digitales (TTL) avec une résolution temporelle de l'ordre de 100 ns.

4.2 Photoassociation via 0_g^- ($6s_{1/2} + 6p_{3/2}$)

Dans ce paragraphe nous allons étudier les mécanismes de photoassociation qui mènent à la formation des molécules froides de grandes elongations dans l'état triplet en étudiant la spectroscopie de l'état 0_g^- ($6s_{1/2} + 6p_{3/2}$). Cette spectroscopie permet aussi de déterminer plus précisément les différents paramètres décrivant ce potentiel et de connaître la distribution vibrationnelle des molécules formées, ce qui est très important pour comprendre le pompage optique ou le processus de la conversion.

4.2.1 Formation des molécules dans l'état $a^3\Sigma_u^+$

Pour former des molécules dans l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$, nous partons d'un piège magnéto-optique (MOT) de césium ($N \sim 10^7$) avec une densité supérieure à 10^{10} cm^{-3} et une température de l'ordre de $100 \mu\text{K}$. Nous utilisons le potentiel 0_g^- pour faire la photoassociation et former des molécules dans l'état triplet. Le processus de photoassociation est montré sur la figure 4.2 : une paire d'atomes absorbe un photon décalé en fréquence vers le rouge par rapport à la transition D2 du césium pour peupler les niveaux vibrationnels du puits externe du potentiel 0_g^- sous la limite de dissociation $6s_{1/2} + 6p_{3/2}$ (nommé $0_g^-(P_{3/2})$ par la suite). La forme du potentiel de l'état $0_g^-(P_{3/2})$ en double puits est très intéressante pour la photoassociation. En effet, la photoassociation a lieu essentiellement à grande distance sur la barrière externe et la désexcitation vers l'état triplet se fait à partir de la barrière interne du puits externe. Ce mécanisme d'excitation et de désexcitation est très efficace pour la formation d'un grand nombre de molécules froides (voir la flèche (2) de la figure 4.2). En considérant ce potentiel, l'équipe du laboratoire Aimé Cotton a pu observer, en 1998, les premières molécules froides formées dans l'état fondamental [58]. Cette structure en double puits est le résultat de l'interaction en R^{-3} c'est à dire l'interaction dipôle-dipôle entre un atome $6s$ et un atome $6p$, où R est la distance interatomique, et du couplage de structure fine A^{SO} supposée indépendante de R [201]. Afin de mieux comprendre l'existence de ces doubles puits, nous reprenons l'analyse faite dans la thèse de Cyril Drag [202] (page 142-145). L'état $0_g^-(P_{3/2})$ peut s'écrire en fonction des états dans le cas (a) du Hund comme :

$$|0_g^-(P_{3/2}); R\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |^3\Pi_g; R\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |^3\Sigma_g^+; R\rangle.$$

L'énergie de cet état est donnée par

$$E(0_g^-(P_{3/2})) \approx E_{6s+6p_{3/2}} - \frac{C_3}{R^3} + \frac{C_6^{eff}}{R^6},$$

avec

$$E_{6S+6P_{3/2}} = E_{6S+6P} + \frac{\hbar^2 A^{SO}}{2}$$

et

$$C_6^{eff} = \frac{1}{2}(C_6^\Sigma + C_6^\Pi) + \frac{1}{6}(C_6^\Sigma - C_6^\Pi) + \frac{4}{3} \frac{C_3^2}{\hbar^2 A^{SO}} > 0$$

Les coefficients C_6^Σ et C_6^Π sont donnés dans le tableau 4.1. A grande distance internucléaire la courbe du potentiel est attractive et l'énergie est donnée par

$$E(0_g^-(P_{3/2})) \approx E_{6S+6P_{3/2}} - \frac{C_3}{R^3}.$$

Lorsque la distance internucléaire décroît, à cause du terme en R^{-6} , le potentiel passe par un minimum d'énergie et devient répulsif.

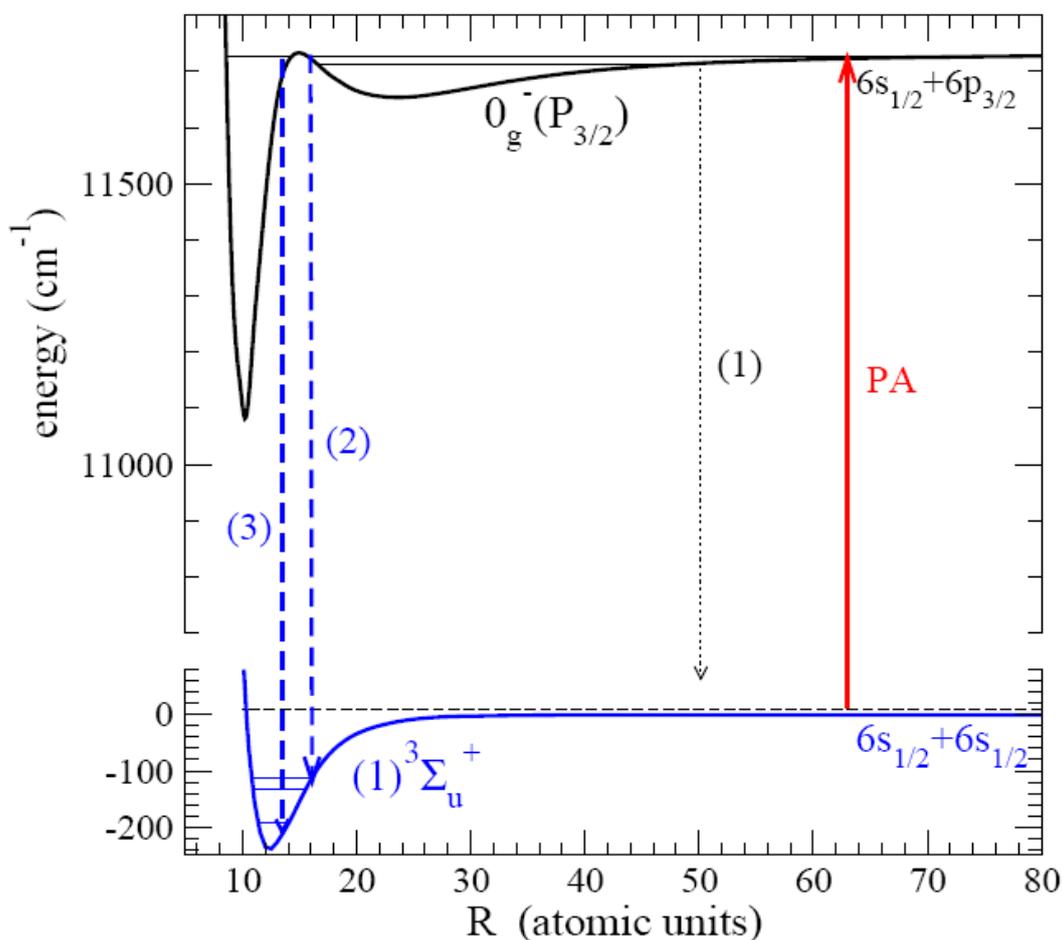


FIGURE 4.2 – Mécanisme de formation des molécules ultrafroides de Césium dans l'état fondamental triplet $a^3\Sigma_u^+$. Le processus commence par une photoassociation (PA) sur les niveaux vibrationnels du puits externe de l'état 0_g^- puis une désexcitation spontanée vers l'état triplet a (flèches (2) et (3)). Le processus de dissociation en deux atomes est montrée (aussi flèche (1)).

4.2.2 Raies géantes

Pour faire la photoassociation, nous disposons d'un laser Titane : Sapphire qui nous permet d'avoir une bonne résolution et d'observer la structure rotationnelle des molécules. La spectroscopie du puits externe du potentiel $0_g^-(P_{3/2})$ obtenue en balayant la fréquence du laser de photoassociation montre qu'en plus des raies attendues (raies du spectre noir dans la figure 4.3), nous voyons trois transitions inattendues dites "géantes" qui mènent à la formation de molécules froides dans l'état triplet. Ces raies intenses ont été observées dès les premières expériences de formation de molécules froides au laboratoire [58]. Elles ont été simplement appelées "raies géantes" (RG1, RG2, RG3) pour le nombre très important de molécules qu'elles permettent de former. Ces raies sont situées, respectivement, par rapport à la limite de dissociation $6s_{1/2} + 6p_{3/2}$ à -2.1 cm^{-1} , -6.1 cm^{-1} et -6.4 cm^{-1} ce qui correspond respectivement aux niveaux vibrationnels $v = 103$, $v = 80$ et $v = 79$ du potentiel $0_g^-(P_{3/2})$. Les niveaux sont numérotés en considérant le dernier niveau identifié expérimentalement comme $v = 0$ mais il peut y en avoir d'autres [203].

La figure 4.3 montre un spectre de photoassociation réalisé sous l'asymptote $6s_{1/2} + 6p_{3/2}$. Les Raies RG1 et RG2 ont une structure rotationnelle qui correspond à un point d'équilibre assez interne, alors que la raie RG3 est étroite et ne présente aucune structure. La raie RG2 présente une deuxième structure qui correspond au puits externe.

D'après Vatasescu [204],[197] la structure rotationnelle des raies RG1 et RG2 est due au

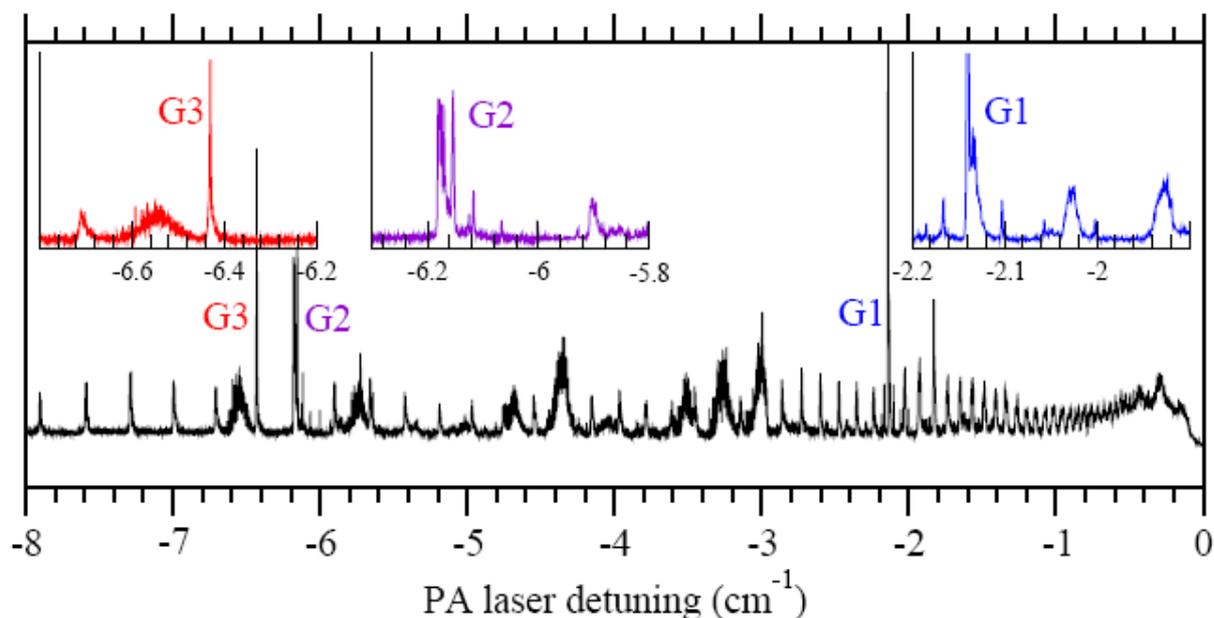


FIGURE 4.3 – Spectre de photoassociation réalisé sous l'asymptote $6s_{1/2} + 6p_{3/2}$. Les régions de spectre correspondantes aux raies géantes sont aussi montrées, la figure est extraite de [58].

couplage résonnant des niveaux $v = 103$ et $v = 80$ du puits externe avec des niveaux du puits interne par effet tunnel à travers la barrière du potentiel. Par conséquent, les fonctions d'onde radiales correspondantes explorent le puits intérieur qui est plus adapté pour une désexcitation efficace vers les niveaux profonds de l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$ (flèche (2) dans la figure 4.2). Ceci explique à la fois la présence des ces raies et le fait qu'elles mènent à

un signal géant de molécules dans l'état triplet. Par contre la raie RG3 reste inexplicable. En se basant sur les courbes de potentiels théoriques, Vatasescu [197] a montré que la répartition des molécules formées dans l'état triplet par photoassociation sur RG1 et RG2 est présente autour de $v'' = 5, 6$. Le taux de formation théorique des molécules est montré sur la figure 4.4.

Une autre explication a été attribuée aux raies géantes [205] et qui semble être mieux

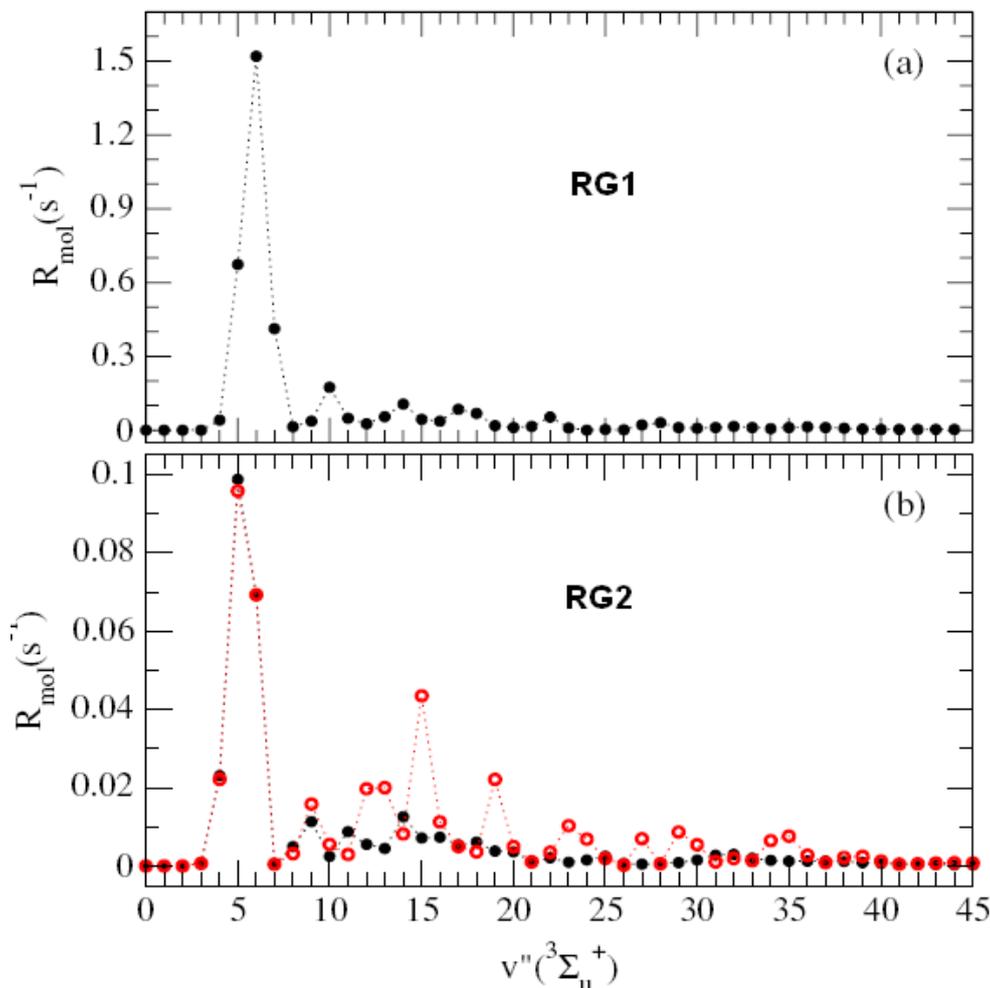


FIGURE 4.4 – Taux de formation théorique de molécules dans les niveaux vibrationnels v'' de l'état $a^3\Sigma_u^+$ selon Vatasescu [197] en photoassociant sur RG1 (a) et RG2 (b).

adaptée : les raies RG1 et RG3 sont dues aux mécanismes proposés par Vatasescu [204],[197] alors que la raie RG2 reste inexplicée. En effet, lorsque le laser de photoassociation est fixé sur l'une des raies RG1 ou RG3 le spectre RE2PI montre des structures très similaires, alors que presque aucune structure n'est visible lorsque le laser de photoassociation est résonant avec RG2. En se reposant sur des données expérimentales et théoriques, les théoriciens du laboratoire (N. Bouloufa et O. Dulieu) [205] ont déterminé la distribution des molécules dans l'état triplet en utilisant un calcul plus récent du puits externe du potentiel $0_g^-(P_{3/2})$ [206]. Pour cela, ils calculent la fonction d'onde vibrationnelle du niveau $v = 79$ du puits externe couplé avec un niveau du puits interne puis ils calculent l'intégrale de recouvrement de cette fonction d'onde avec toutes les fonctions d'onde de l'état tri-

plet. Contrairement à ce qui a été prédit dans [197] les figures 4.5.a et b montrent que la répartition de la population vibrationnelle dans l'état triplet est beaucoup plus large. En considérant la courbe de potentiel théorique de l'état triplet, on trouve une répartition de molécules dans les niveaux entre $v'' = 11$ et 16 (figure 4.5.a) et une répartition entre les niveaux $v'' = 15 - 20$ si on considère le potentiel expérimental obtenu dans la référence [207] (figure 4.5.b). La grande population des niveaux $v'' = 51, 52$ de la figure 4.5.a ($v'' = 56$ de la figure 4.5.b) est due à la partie à longue portée de la fonction d'onde située dans le puits externe du potentiel $0_g^-(P_{3/2})$.

Les structures rotationnelles observées sur la figure 4.3 confirme cette interprétation. En

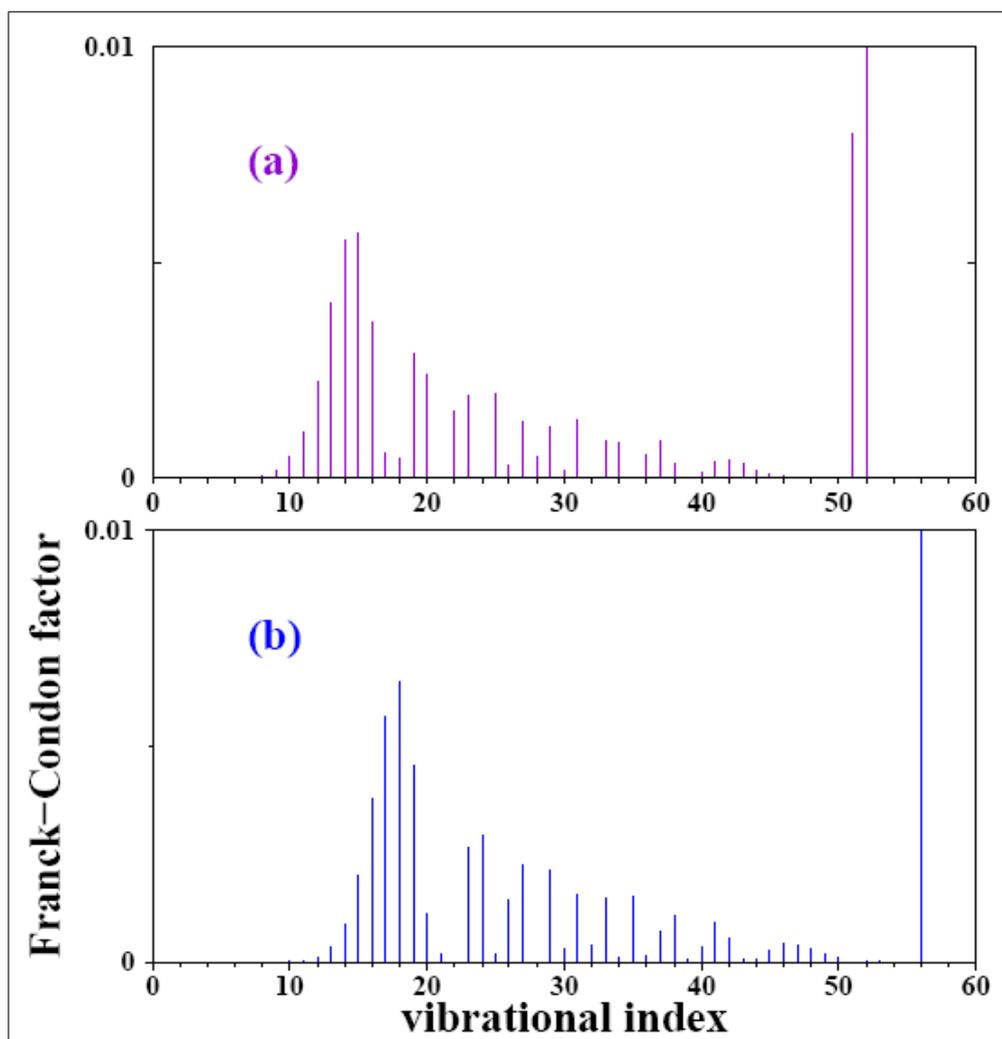


FIGURE 4.5 – Recouvrement de la fonction d'onde vibrationnelle du niveau $v = 79$ du potentiel $0_g^-(P_{3/2})$ avec celles des niveaux vibrationnels de l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$: (a) En utilisant le potentiel théorique de l'état a [205] et (b) en utilisant le potentiel expérimental [207]. La figure est extraite de [205].

effet, pour la RG1, la constante rotationnelle mesurée donne un point d'équilibre à $14a_0$, ce qui correspond à la position de la "colline" du double puits (figure 4.2). Le couplage tunnel mélange la fonction d'onde du puits externe avec celle du puits interne en donnant une constante observée intermédiaire entre ces deux puits.

Pour que le couplage soit efficace il faut que le niveau du puits externe soit à une énergie

très proche de celui du puits interne. Cependant, comme la raie RG1 est située à 2.1 cm^{-1} du bord de la barrière du potentiel c'est à dire au sommet de la "colline" où le couplage tunnel est fort, cela ne nécessite pas d'avoir deux niveaux parfaitement résonant (à la même énergie) pour qu'ils se perturbent l'un l'autre ce qui permet ainsi d'observer plusieurs niveaux rotationnels. Pour la raie RG3, nous ne voyons pas de structure rotationnelle mais une seule raie isolée ; la structure observée provient de la partie purement externe qui correspond au niveau $v = 79$ du puits externe. La raie RG3 est située à -6.4 cm^{-1} ce qui implique que le couplage tunnel est faible et nécessite un autre niveau résonant du puits interne. Le niveau du puits interne ne peut pas être un niveau du potentiel $0_g^-(6p_{3/2})$ car l'écart en énergie entre le niveau de $0_g^-(6p_{3/2})$ situé à -2.1 cm^{-1} et l'autre niveau situé à -6.4 cm^{-1} est petit par rapport à l'écart entre deux niveaux successifs du potentiel $0_g^-(6p_{3/2})$. Le couplage tunnel se fait probablement avec un niveau du potentiel

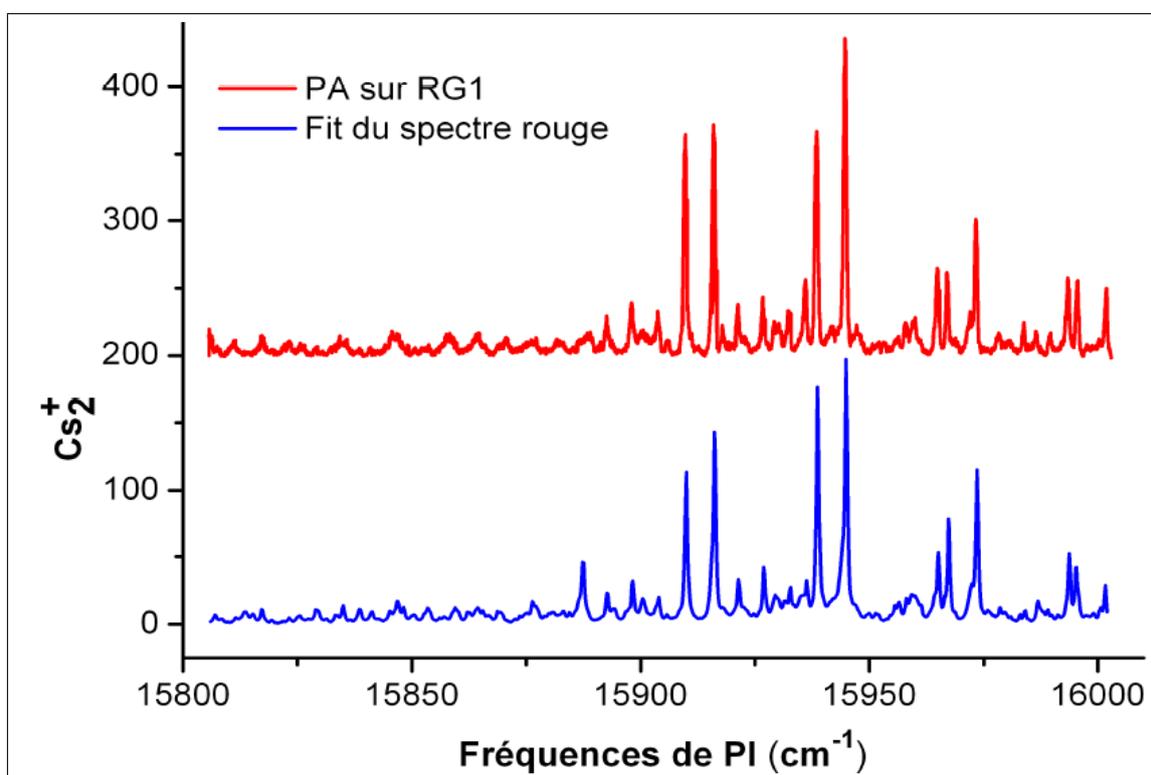


FIGURE 4.6 – Rouge : spectre de photoionisation pris en photoassociant sur la raie RG1, un offset de 200 est ajouté. Bleu : Fit du spectre rouge en utilisant un modèle qui sera détaillé dans l'annexe B. Les raies correspondent aux transitions $v(a^3\Sigma_u^+) \rightarrow v((3)^3\Sigma_g^+)$. Certaines d'entre elles correspondent aux molécules formées dans l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ et elles sont détectées via l'état C ou D.

$0_g^-(6s + 5d_{5/2})$ (voir figure 4.9). Un couplage tunnel n'est possible que pour un seul niveau ro-vibrationnel car l'écart entre les niveaux du puits externe et ceux du potentiel $0_g^-(6s + 5d_{5/2})$ est assez important, ainsi une seule raie est observée. Les distances à l'équilibre R_e ainsi que les constantes rotationnelles $B_v = 1/(2 \mu R_e^2)$, où μ est la masse réduite des 2 atomes de Césium, sont données dans le tableau suivant :

Raie	RG1	RG2	RG3
$R_e(a_0)$	14.0	10.6	36.9
$B_v(\text{MHz})$	138	243	23

Le but de cette partie est alors de confirmer ou infirmer expérimentalement ces hypothèses. Nous allons donc essayer de déterminer la distribution des molécules formées dans l'état triplet à partir des spectres d'ionisation expérimentaux qu'on a pris en photoassociant sur les différentes raies. Les spectres de RE2PI sont en fait complexes car en balayant le laser de détection en plus de la spectroscopie de l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$ nous réalisons aussi la spectroscopie de l'état intermédiaire utilisé pour l'ionisation. Nous mesurons les fréquences de transitions entre les niveaux vibrationnels peuplés de l'état triplet et les niveaux de l'état intermédiaire résonants lors de l'ionisation. Les populations obtenues peuvent donner des indices sur l'origine des raies géantes et confirmer l'une des explications données en haut. Le spectre rouge de la figure 4.6 est pris en photoassociant sur la raie RG1. La même structure se répète sur le spectre dont les raies correspondent aux transitions $v(a^3\Sigma_u^+) \rightarrow v((3)^3\Sigma_g^+)$. Certains d'entre elles correspondent aux molécules formées dans l'état électronique fondamental singulet $X^1\Sigma_g^+$ par cascade à deux photons via l'état 0_u^+ et elles sont détectées à travers l'état $C^1\Pi_u$ ou $D^1\Sigma_u^+$.

Le spectre donné dans la figure 4.7 est obtenu en photoassociant sur la raie RG3; il est similaire à celui obtenu par RG1.

Pour déterminer la distribution de la population vibrationnelle dans l'état triplet en pho-

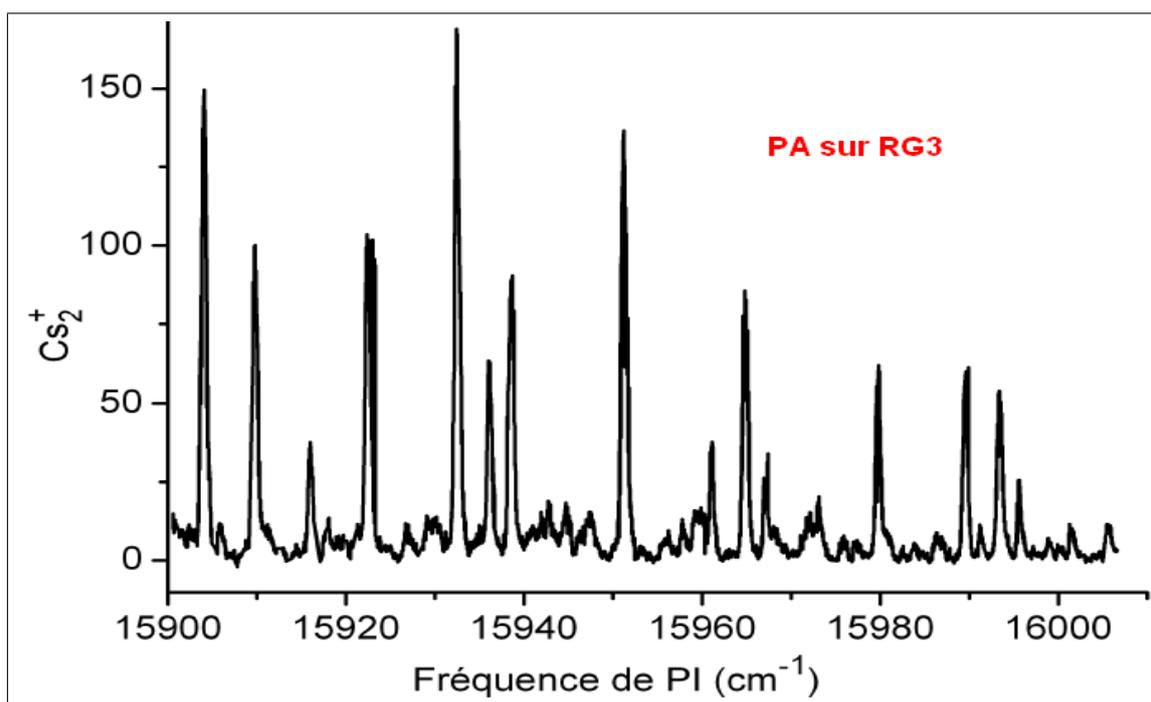


FIGURE 4.7 – Spectre de photoionisation obtenu en photoassociant sur la raie RG3.

toassociant sur RG1, nous réalisons un fit du spectre expérimental en tenant compte des énergies de transitions, des moments dipolaires et des facteurs de Franck Condon entre les états $a^3\Sigma_u^+$ et $(3)^3\Sigma_g^+$. Le spectre résultant du fit est représenté en bleu sur la figure 4.6. La distribution obtenue est représentée dans la figure 4.8, en la comparant avec celle donnée dans la figure 4.5.b nous pouvons ainsi confirmer le mécanisme proposé dans [205]

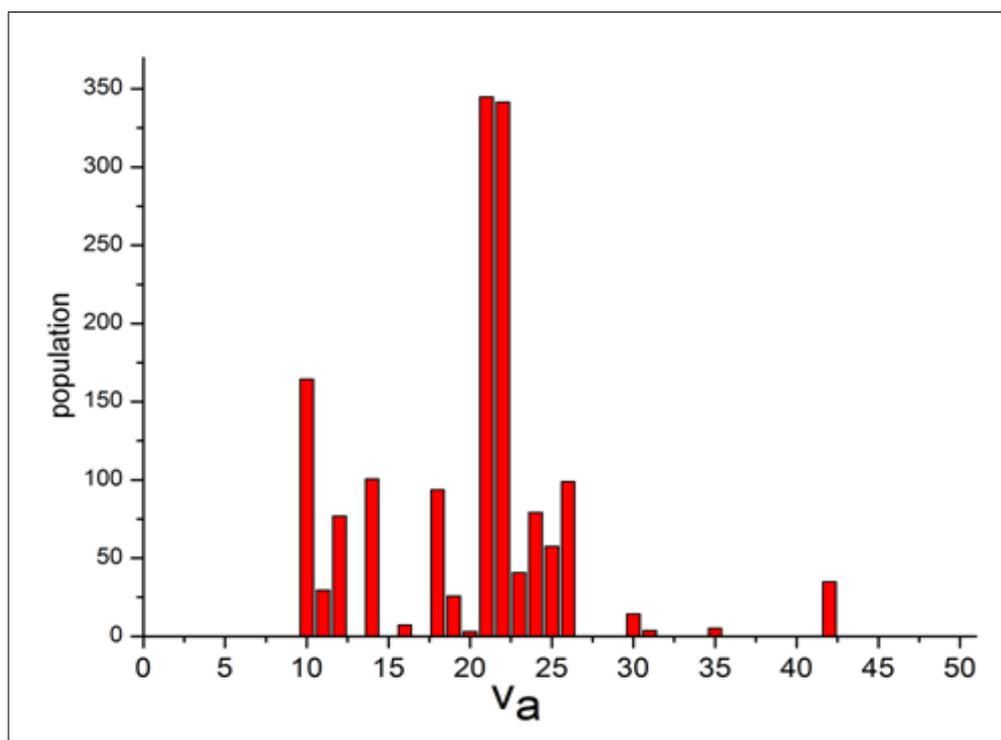


FIGURE 4.8 – Distribution de la population vibrationnelle dans l'état triplet obtenue par photoassociation sur RG1 en fittant le spectre de photoionisation expérimental (spectre rouge de la figure 4.6).

4.3 Photoassociation via $0_g^- (6s_{1/2} + 6p_{1/2})$

Dans cette partie nous allons étudier un autre type de couplage qui met en évidence trois états électroniques, en photoassociant sur l'état $0_g^- (6s_{1/2} + 6p_{1/2})$. Nous allons pour la première fois étudier le mécanisme de la réaction totale en effectuant une spectroscopie à haute résolution (photoassociation) et en analysant les positions des niveaux vibrationnels après leurs stabilisations.

4.3.1 Données expérimentales

L'expérience est pratiquement la même que la précédente hormis le fait que, cette fois, nous faisons la photoassociation sur la région ($11125-11175 \text{ cm}^{-1}$) afin d'exciter les niveaux vibrationnels de l'état $0_g^- (6s_{1/2} + 6p_{1/2})$ (il sera nommé $0_g^- (6p_{1/2})$ par la suite). Le laser de photoassociation excite à longue distance les niveaux vibrationnels de l'état $0_g^- (6p_{1/2})$ 20 cm^{-1} au dessous de l'asymptote atomique. Cette série a été observé il y a plusieurs années au Laboratoire Aimé Cotton [202] et plus récemment à l'Université de Connecticut à Storrs [208]. La réaction de photoassociation de l'état $0_g^- (6p_{1/2})$ est représentée sur la figure 4.9. Les molécules excitées, formées par photoassociation, peuvent se désexciter à longue distance en donnant deux atomes chauds (flèche (1) dans la figure 4.9) ou bien se désexcitent à un seul photon pour former directement des molécules dans l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$ (flèche (2) dans la figure 4.9). La photoassociation sur l'état $0_g^- (6p_{1/2})$ à grande distance peut, à l'aide de couplages internes, peupler l'état $0_g^- (6p_{1/2} + 6p_{3/2})$. Dans ce cas, les molécules peuvent se désexciter en cascade à deux photons, via l'état $0_u^+ (6s_{1/2})$

+ $6p_{1/2}$) qui est un mélange de deux états couplés ($b^3\Pi_u$ et $A^1\Sigma_u^+$). Le premier photon (flèche (3)) ramène les molécules vers la composante $b^3\Pi_u$ et le deuxième (flèche (3')) les désexcite à partir de la composante $A^1\Sigma_u^+$ vers l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$.

Tout d'abord nous allons vérifier si nous avons correctement identifié les niveaux vi-

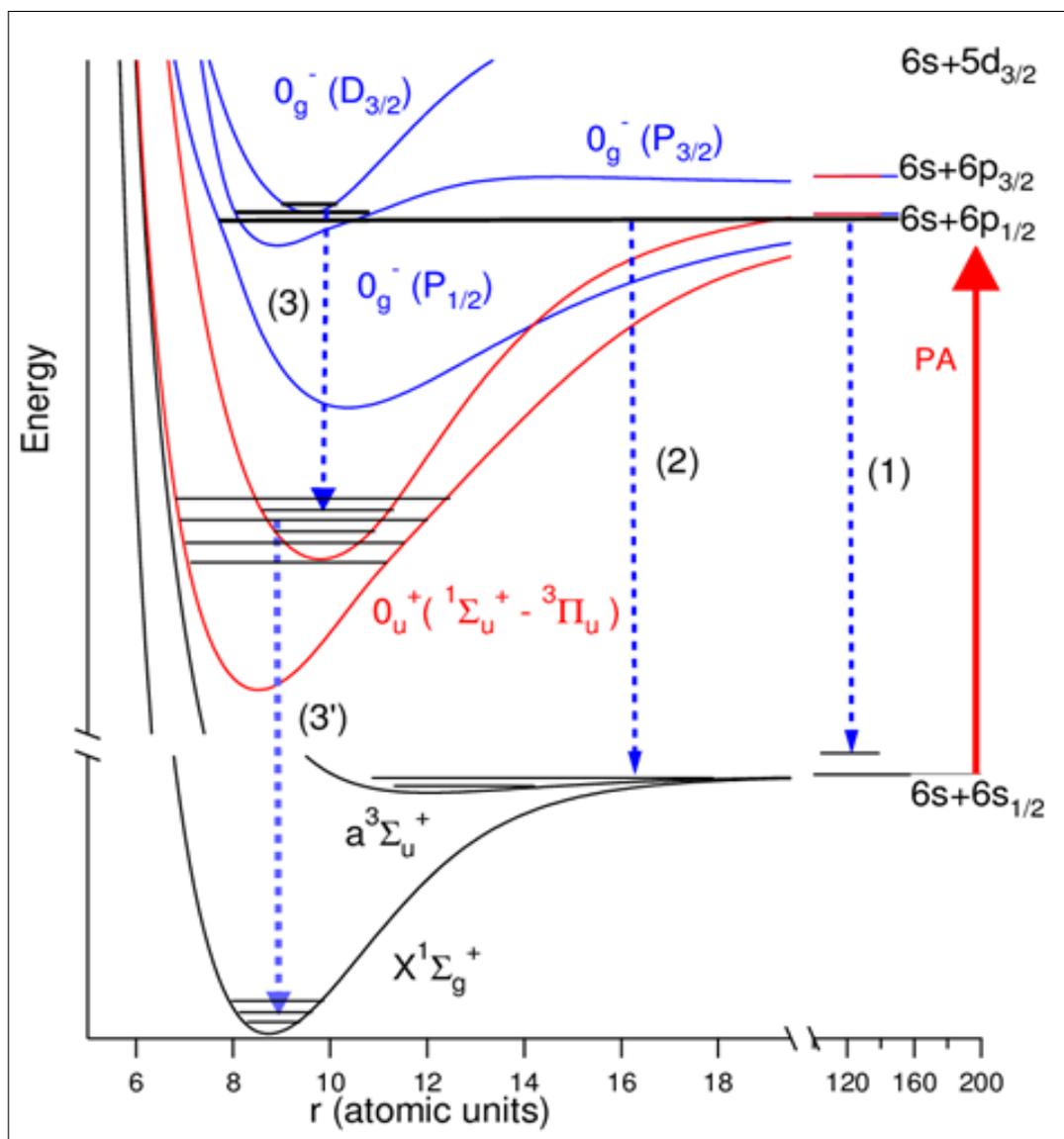


FIGURE 4.9 – Mécanismes de formations des molécules froides : deux atomes absorbent un photon laser légèrement décalé en fréquence par rapport à la limite ($6s_{1/2} + 6p_{1/2}$) pour s'associer et former ainsi une molécule excitée. La désexcitation se fait selon l'une des trois chemins suivants : En deux atomes plus chaud (1) ou en une molécule dans l'état triplet a (2) ou en une molécule dans l'état électronique fondamental X ((3) et (3')).

brationnels mis en jeu dans l'étape de photoassociation en regardant leur progression en fonction de l'énergie de liaison mesurée. Une bonne méthode consiste à tracer la différence en énergie entre deux niveaux consécutifs observés en fonction de l'énergie (points bleus de la figure 4.10). Sur le même graphique, nous avons tracé aussi la différence en énergie entre chaque niveau et son deuxième voisin (cercles rouges). Si nous avons observé tous les niveaux, le graphique devrait être régulier avec un espacement qui augmente selon une loi de

puissance en fonction de l'énergie à l'exception des régions avec des niveaux manquants (loi dite de LeRoy-Bernstein que nous étudierons ci après 4.12). Les niveaux manquants sont détectés si l'espacement entre deux niveaux consécutifs est placé sur le deuxième trace correspondant à l'espacement avec le deuxième voisin. On voit sur la figure 4.10 qu'il manque 4 niveaux vibrationnels dans le jeu expérimental obtenu, ce qui se caractérise par des espacements entre niveaux plus importants. Le tableau 4.11 résume les fréquences

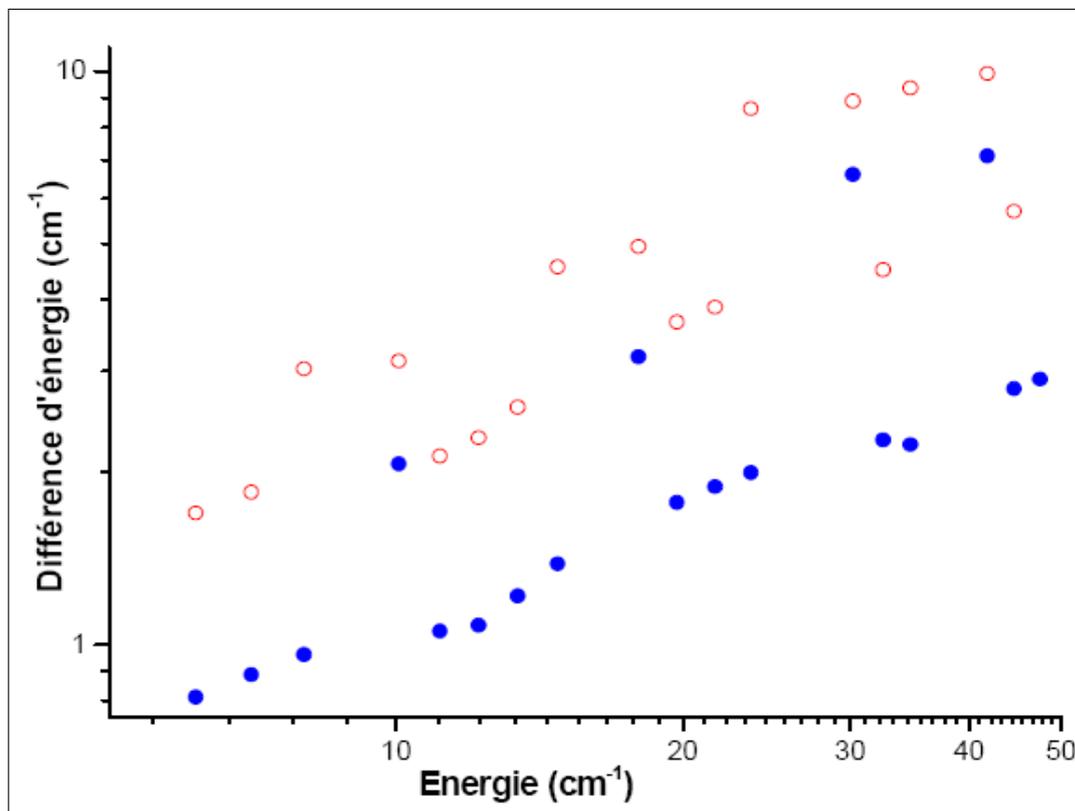


FIGURE 4.10 – Différence de l'énergie entre deux niveaux consécutifs (points) et le deuxième voisin (cercles ouverts) en fonction du désaccord par rapport à la limite de dissociation atomique.

correspondantes aux niveaux (vibrationnels et rotationnels) détectés de l'état $0_g^-(P_{1/2})$. Les niveaux vibrationnels sont noté v' et numérotés en comptant à partir de la limite de dissociation. Certains niveaux ($v' = 11 - 18$) sont détectés simplement en regardant la perte des atomes dans le piège ("trap loss") (voir la thèse de Cyril Drag [202]). D'autres niveaux ($v' = 28 - 44$) sont détectés par le processus RE2PI, tant que les niveaux ($v' = 20 - 27$) sont détectés par les deux méthodes à la fois.

Les figures 4.13.a et b montrent respectivement des spectres de photoassociation pour les niveaux $v' = 23, 26$ et 31 détectés par le processus RE2PI et pour le niveau $v' = 27$ détecté par "trap loss" (spectre bleu) et RE2PI (spectre noir) à la fois. Les raies du spectre bleu de la figure 4.13.b désignées par le symbole (l) appartiennent au potentiel $0_u^+(6s + p_{1/2})$ quand à celles désignées par (*) sur le spectre noir de la même figure ne sont pas attribuées. Les constantes rotationnelles ainsi que les positions en énergie des niveaux sont calculées à partir de ces spectres (les spectres correspondant aux autres niveaux ne sont pas représentés).

$v - v_D$	Δ detuning [cm^{-1}]									
	Present data							Ref. [17]		
	$J = 0$	$J = 1$	$J = 2$	$J = 3$	$J = 4$	$J = 5$	$1000 \times B_v$	$1000 \times 2\sigma(B_v)$	$J = 1$	$1000 \times B_v$
11			-0.9494†							
12			-1.1943†							
13			-1.4921†							
14	N.D.									
15			-2.2441†						-2.241	
16			-2.7090†						-2.704	
17	-3.2443†								-3.234	
18			-3.8316†						-3.842	
19	N.D.								N.D.	
20	-5.2323	-5.2301	-5.2257	-5.2195	-5.2109		1.098	0.005	N.D.	
21	-6.0427	-6.0401	-6.0353	-6.0282	-6.0189	-6.0067	1.19	0.06	-6.037	
22	-6.9287	-6.9259	-6.9205	-6.9127	-6.9023		1.3	0.1	-6.923	
23	-7.8887	-7.8862	-7.8802	-7.8717	-7.8593	-7.8433	1.51	0.07	-7.875	
24	N.D.								N.D.	
25	-9.9558	-9.9520	-9.9426	-9.9280			2.3	0.3	-9.95	1.75
26	-11.0106	-11.0049	-10.9925	-10.9751	-10.9515		2.9	0.1	-11.006	1.78
27	-12.0901	-12.0847	-12.0730	-12.0560	-12.0349	-12.0069	2.77	0.05	-12.086	1.76
28	-13.3053	-13.3015	-13.2916	-13.2781	-13.2610	-13.2385	2.23	0.05	-13.305	2.0
29	-14.6881	-14.6847	-14.6772				1.83	0.05	-14.63	
30	N.D.									
31	-17.8668	-17.8636	-17.8564	-17.8459	-17.8316	-17.8140	1.76	0.05	-17.865	1.65
32	-19.6366	-19.6332	-19.6259	-19.6152	-19.6010	-19.5833	1.78	0.05	-19.638	1.65
33	-21.5201	-21.5165	-21.5092	-21.4983	-21.4835	-21.4657	1.82	0.05	-21.517	1.84
34	-23.5132	-23.5010	-23.5022	-23.4906	-23.4740	-23.4550	1.94	0.04	-23.682	
35	N.D.								N.D.	
36	N.D.								N.D.	
37	-30.1231	-30.1180	-30.1074	-30.0921	-30.0716		2.6	0.1	-30.118	2.68
38	-32.3985	-32.3928	-32.3811	-32.3640	-32.3396		2.9	0.1	-32.395	2.8
39	-34.6316	-34.6249	-34.6109	-34.5896	-34.5617	-34.5258	3.53	0.06	-34.626	3.06
40	N.D.								N.D.	
41	N.D.								-38.74	
42	-41.7576	-41.7517	-41.7404	-41.7240	-41.7020	-41.6739	2.78	0.05	-41.756	2.6
43	-44.5543	-44.5490	-44.5377	-44.5220	-44.4991	-44.4711	2.77	0.06	-44.551	2.9
44	-47.4569	-47.4508	-47.4387	-47.4212	-47.3982	-47.3676	2.96	0.05	-47.453	2.7
45	N.D.								-50.498	2.6
E1	-10.4483†	-10.3950†	-10.3416†	-10.2700†	-10.2056†	-10.1251†	8.9†	0.1	N.D.	
E2	-35.9873	-35.9697	-35.9344	-35.8813	-35.8096		8.9	0.1	N.D.	

FIGURE 4.11 – Désaccord Δ et constantes rotationnelles B_v des niveaux vibrationnels observés. La numérotation des niveaux est donnée par $v' = E[v_D - v]$ (E est la partie entière et v_D est le niveau de dissociation). Les niveaux indiqués par (†) ($v' = 11 - 18$ et le niveau E_1) sont déduits par "trap loss" à partir d'anciennes données [202]. Le désaccord Δ est pris par rapport à la transition hyperfine atomique $6s(F = 4) - 6P_{1/2}(F' = 4)$ dont la valeur absolue de l'énergie est $11178.15105 \text{ cm}^{-1}$ [3]. Pour la comparaison, nous donnons le désaccord et les constantes rotationnelles mesurées à faible résolution de la référence [208] dans les deux dernières colonnes. "N.D" : Non Détecté.

Les constantes rotationnelles des niveaux vibrationnels observés sont représentées sur la figure 4.12. Nous observons deux niveaux, appelés par la suite E1 et E2, qui possèdent des constantes rotationnelles très grandes et qui ne suivent pas la progression des constantes rotationnelles des autres niveaux vibrationnels de l'état $0_g^-(P_{1/2})$. Une première explication suggère évidemment que ces deux niveaux sont à l'origine du mécanisme de formation des molécules dans l'état fondamental X montré dans la figure 4.9. Si l'énergie du niveau vibrationnel de l'état $0_g^-(P_{1/2})$ sur lequel nous faisons la photoassociation est proche de celle d'un niveau de l'état $0_g^-(P_{3/2})$ le couplage tunnel mélange les fonctions d'onde correspondants aux deux niveaux en donnant ainsi une constante rotationnelle très grande.

Nous fixons le laser de photoassociation sur la fréquence correspondant au niveau vibra-

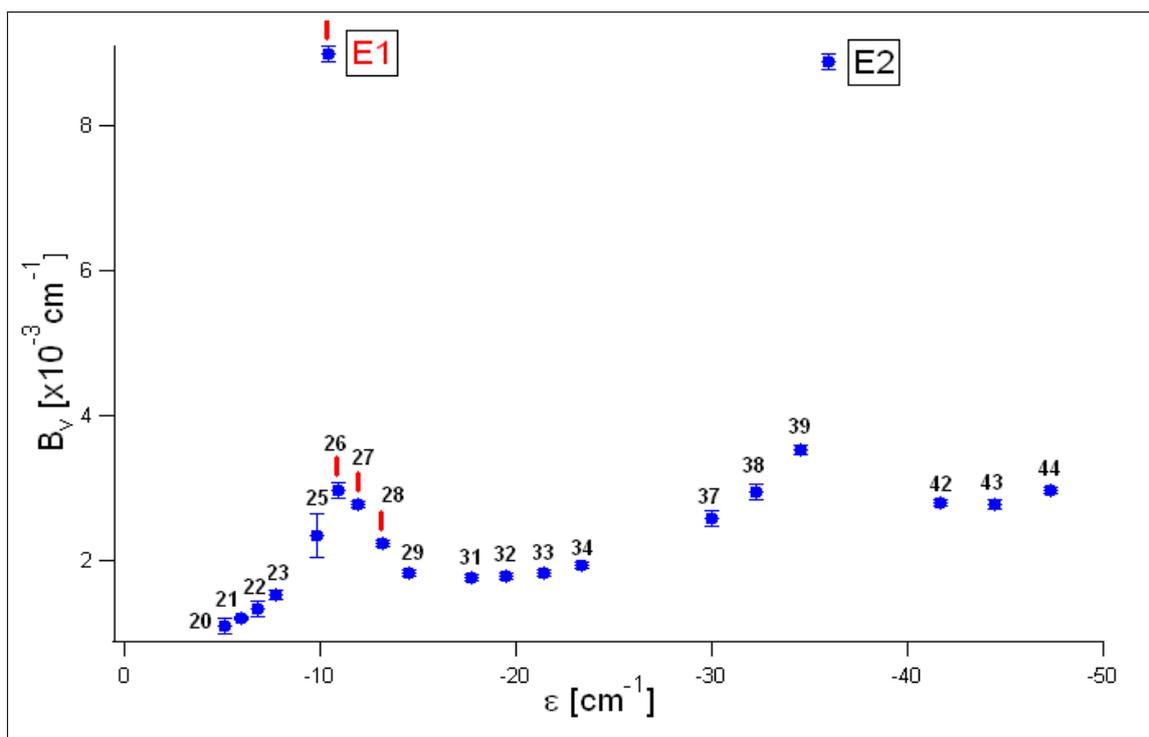


FIGURE 4.12 – Constantes rotationnelles mesurées expérimentalement : les niveaux désignés par les barres rouges sont les niveaux détectés par "trap loss", les niveaux E1 (rouge) et E2 (noir) sont indiqués. Les numéros des niveaux sont aussi donnés.

tionnel du potentiel $0_g^-(P_{1/2})$ choisi et nous faisons varier les fréquences du laser d'ionisation. Les spectres obtenus sont représentés dans la figure 4.14.A. Le spectre (a) correspond au niveau $v' = 23$ qui se trouve proche de la limite de dissociation. La désexcitation se fait en un photon selon le chemin (2) de la figure 4.9 et nous formons des molécules dans le niveau haut de l'état triplet a ($v_a = 50$). Cela implique qu'il n'y a aucun couplage entre ce niveau et d'autres niveaux vibrationnels d'un autre état. Nous augmentons le désaccord en excitant les niveaux vibrationnels les plus profonds de l'état $0_g^-(P_{1/2})$ ($v = 25 - 29$), nous obtenons un spectre plus dense en raies (spectre (b)). Les raies observées sur le spectre et dont l'énergie est au dessous 15827.5 cm^{-1} ne correspondent pas à des molécules formées dans l'état triplet. Cependant, elles peuvent être interprétées en considérant les niveaux profonds de l'état fondamental X que l'on détecte via les états C et D. Les autres raies sont attribuées à des molécules formées dans l'état fondamental X ($v_X = 0 - 60$) et à des molécules formées dans les niveaux profonds de l'état a ($v_a = 6 - 18$). L'attribution des niveaux appartenant à l'état fondamental X sur les spectres implique l'existence d'un couplage résonant qui conduit au chemin ((3),(3')) de la figure 4.9. Deux régions du spectre de photoassociation sont identifiées : autour de -11 cm^{-1} et de -35 cm^{-1} . Le couplage entre les niveaux $v' = 25 - 29$ de l'état $0_g^-(P_{1/2})$ avec d'autres niveaux de l'état $0_g^-(P_{3/2})$ permet une désexcitation à courte distance. Le niveau E1 appartient à cette région de niveaux et cela peut expliquer la grande valeur de constante rotationnelle mesurée. La deuxième région est observée lorsque nous excitions des niveaux plus profonds du potentiel $0_g^-(P_{1/2})$ ($v' = 38 - 39$). Pour des niveaux intermédiaires de l'état $0_g^-(P_{1/2})$ ($v' = 31 - 34$), les spectres d'ionisations sont composés essentiellement de raies provenant de l'ionisation des niveaux vibrationnels les plus hauts ($v \sim 48$) de l'état a (spectre (c)). Le couplage est

devenu faible et les molécules se désexcitent suivant le chemin (2) de la figure 4.9. Ces considérations sont renforcées par une analyse plus poussée des populations vibration-

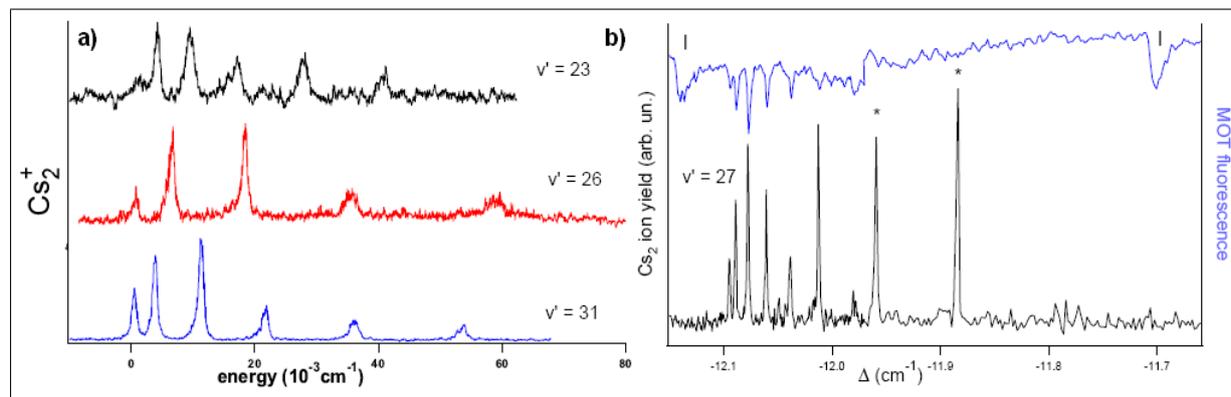


FIGURE 4.13 – a) Spectres de photoassociation des trois niveaux vibrationnels de l'état $0_g^-(P_{1/2})$ détectés par REMPI. b) Spectre de photoassociation du niveau vibrationnel $v' = 27$ détecté simultanément par perte d'atome dans le piège (spectre du haut) et par REMPI (spectre du bas). Les raies du "trap loss" désignés par (l) appartiennent au potentiel $0_u^+(6s + p_{1/2})$ alors ceux qui sont désignés par (*) ne sont pas attribués.

nelles dans les états a et X. Pour cela, nous avons fait des fits des spectres expérimentaux en utilisant un modèle qui considère toutes les énergies de transitions expérimentales (a - (3), X - C et X - D) dans le domaine d'ionisation exploré, les moments dipolaires (expérimentaux ou théoriques) et les facteurs de Franck Condon pour la première étape d'ionisation et nous avons pris un taux d'ionisation uniforme pour la deuxième étape d'ionisation (excitation vers le continuum). La grande incertitude du modèle vient des facteurs FC calculés et des moments dipolaires. Les résultats doivent être considérés comme une simple estimation de la distribution de la population, (pour plus de détails voir l'annexe B). Les résultats des fits qui montrent les distributions correspondants aux spectres représentés dans les figures 4.14.A sont présentés dans la figure 4.14.B. La photoassociation sur la région perturbée produit des molécules dans les niveaux profonds de l'état triplet a ($v_a = 5 - 18$).

Nous avons vu dans le deuxième chapitre, qui étudie le refroidissement vibrationnel, qu'il est possible d'accumuler les molécules formées dans les niveaux profonds de l'état fondamental X ($v_X < 50$) en utilisant la technique du pompage optique à l'aide d'un laser large bande. Cette méthode est aussi efficace pour confirmer le type de molécules que nous formons. En effet, avec cette technique nous avons démontré qu'on peut transférer les molécules formées dans les 50 premiers niveaux vibrationnels de l'état X vers le niveau vibrationnel fondamental $v_X = 0$ (les molécules dans les niveaux supérieurs à 50 sont pompées vers des niveaux plus élevés et on ne peut pas les détecter) alors que les molécules formées dans l'état triplet ne sont pas affectées par le pompage optique pour les longueurs d'onde utilisées.

Le spectre obtenu après application du pompage optique est représenté dans la figure 4.15.a et montre l'apparition des pics indiquant l'accumulation des molécules dans le niveau de $v_X = 0$. Les raies qui ne sont pas affectées par le pompage optique sont attribuées à des transitions provenant des niveaux profondément liés de l'état triplet ($v_a = 6 - 18$).

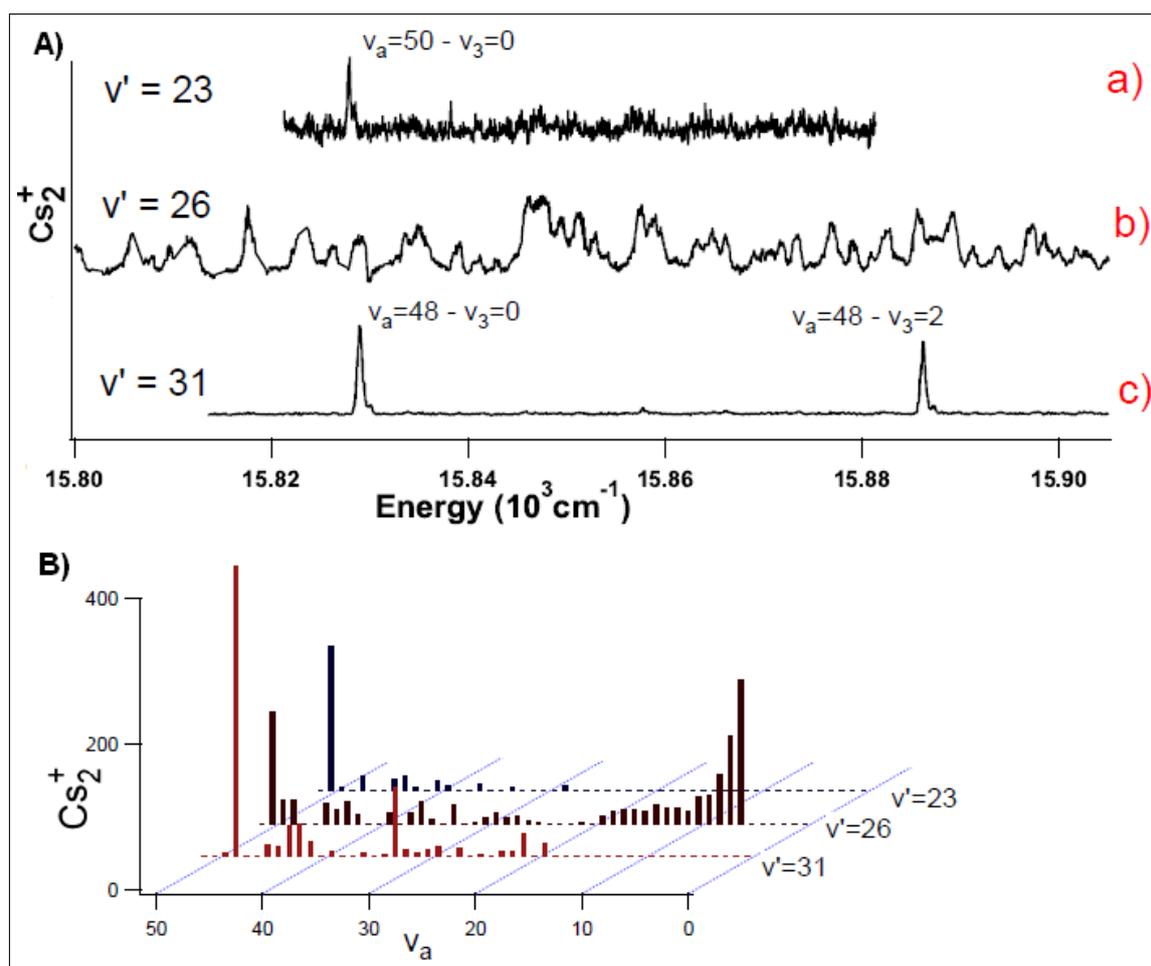


FIGURE 4.14 – A) Exemple de spectres de détection en photoassociant sur la raie rotationnelle $J = 2$ des niveaux vibrationnels $v' = 23$ (a) , 26 (b), et 31 (c). L'échelle n'est pas la même pour les trois spectres. B) Distributions des molécules formées dans l'état triplet calculées à partir des fits des spectres (a), (b), et (c) de la figure A.

La figure 4.15.b montre les populations obtenues en fittant le spectre expérimental de la figure 4.15.a. Le nombre de molécules dans l'état triplet a est largement grand par rapport au nombre de molécules formées dans l'état fondamental X ce qui montre que la désexcitation à deux photons qui mène à la formation des molécules dans l'état fondamental est peu efficace. Cet inconvénient pourrait être compensé en appliquant le processus de conversion qui permet de transférer d'une manière très efficace les molécules formées dans l'état triplet vers l'état fondamental X (voir le troisième chapitre).

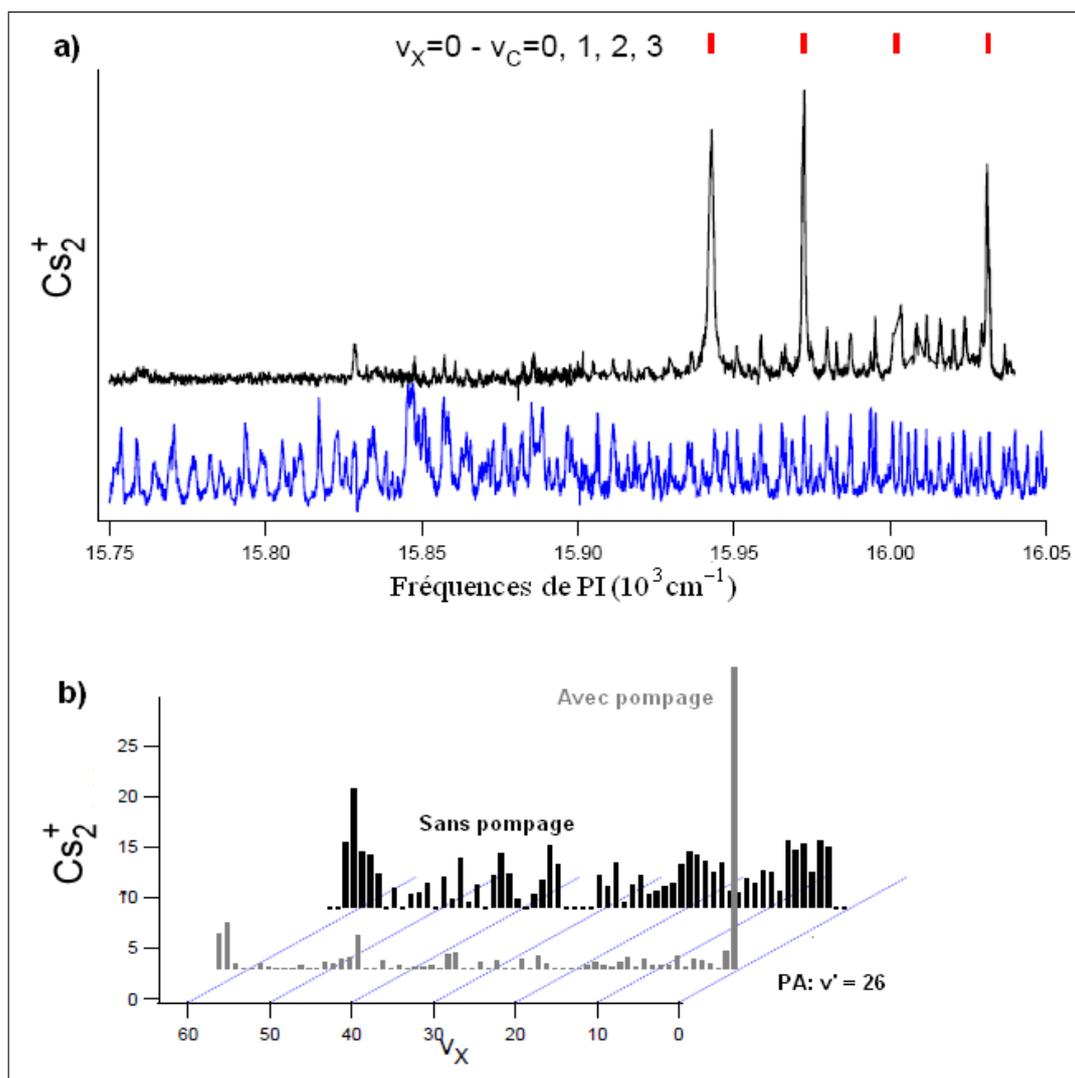


FIGURE 4.15 – a) Spectres d’ionisation obtenus en photoassociant sur $v' = 26$, $J = 2$, sans (spectre bleu) et avec (spectre noir) le pompage optique. b) Distribution dans X à partir d’un fit du spectre de la figure a.

4.3.2 Analyse avec la formule de LeRoy-Bernstein (LRB)

Dans cette partie nous voulons interpréter les données expérimentales issues de la réaction de photoassociation en utilisant la loi dite de LeRoy-Bernstein qui est souvent utilisée quand on ne dispose pas de toutes les positions énergétiques des différents niveaux vibrationnels d’un potentiel donné. Elle donne accès aux coefficients multipolaires, à la position de la limite de dissociation, ainsi qu’au nombre de niveaux vibrationnels du puits de potentiel. Cette méthode va donc exploiter les données spectroscopiques pour donner, à la fois, des informations sur le potentiel dans la région asymptotique et une idée grossière sur le comportement du puits de potentiel dans la région interne. De plus, on s’attend à caractériser localement le couplage entre deux puits de potentiel.

Formule de LRB

En 1970, LeRoy et Bernstein [209] et W. C. Stwalley [210] ont développé une théorie semi-classique qui permet de donner une expression analytique de l'énergie des niveaux vibrationnels proches de la limite asymptotique d'un potentiel $V(R)$. Cette approche est asymptotique c'est à dire qu'elle suppose que l'on écrit le potentiel pour tout R comme étant donné par sa seule partie asymptotique comme :

$$V(R) = D - \frac{c_n}{R^n} \quad (4.2)$$

avec $n > 2$. D est la limite de dissociation du potentiel et c_n est le premier terme du développement multipolaire du potentiel moléculaire. L'idée de base de la théorie de LeRoy-Bernstein est d'utiliser l'approximation BKW (Brillouin-Kramers-Wentzel) pour décrire les fonctions d'ondes des niveaux vibrationnels proches de la limite asymptotique. Contrairement à la méthode RKR (Rydberg-Klein-Rees), il suffit que l'on dispose de la position expérimentale en énergie $E(v)$ d'un certain nombre de niveaux vibrationnels v par rapport à une limite de dissociation. On n'a pas besoin de connaître une progression rotationnelle pour chaque valeur de v . La condition de quantification de Bohr-Sommerfeld du mouvement dans un puits de potentiel s'écrit :

$$\frac{1}{\pi\hbar} \int_{R_-}^{R_+} p(R) dR = v + \frac{1}{2}, \quad (4.3)$$

où $p(R)$ est l'impulsion locale d'une particule de masse μ se déplaçant dans le potentiel $V(R)$ qui est donnée par :

$$p(R) = \sqrt{2\mu(E - V(R))} \quad (4.4)$$

On note R_- et R_+ les deux points tournants interne et externe pour un niveau lié tel que $V(R_{\pm}) = E$. En dérivant par rapport à E on trouve :

$$\frac{dv}{dE} = \frac{\sqrt{2\mu}}{h} \int_{R_-}^{R_+} \frac{dR}{\sqrt{E - V(R)}}. \quad (4.5)$$

On procède alors à deux approximations. La première consiste à remplacer le vrai potentiel par un potentiel asymptotique du type de celui de l'équation 4.2. Cette hypothèse est confortée par le fait que la fonction d'onde est localisée majoritairement à longue distance. La seconde approximation consiste à évaluer R_- à 0, ce qui revient à assimiler le mur répulsif à une barrière infinie placée en $R = 0$. En tenant compte des deux approximations et en définissant l'énergie de liaison (positive) par $\epsilon_v = D - E$, la densité d'états s'écrit alors

$$\frac{dv}{d\epsilon_v} = -\frac{\sqrt{2\mu}}{h} \int_0^{R_+} \frac{dR}{\sqrt{\frac{c_n}{R^n} - \epsilon_v}}. \quad (4.6)$$

Comme $V(R_+) = E$, on obtient $R_+^n = \frac{c_n}{\epsilon_v}$. En introduisant le changement de variable $x = \frac{R}{R_+}$ la densité d'états s'écrit alors :

$$\frac{dv}{d\epsilon_v} = -\frac{\sqrt{2\mu}}{h} \frac{c_n^{1/n}}{\epsilon_v^{(n+2)/2n}} \int_0^1 \frac{x^{n/2}}{\sqrt{1-x^n}} = -\frac{\sqrt{2\mu}}{h} \frac{c_n^{1/n}}{\epsilon_v^{(n+2)/2n}} \frac{\sqrt{\pi}}{n} \frac{\Gamma(\frac{1}{2} + \frac{1}{n})}{\Gamma(1 + \frac{1}{n})} \quad (4.7)$$

avec Γ est la fonction gamma d'Euler. En intégrant, on obtient alors :

$$v_D - v = H_n^{-1} \epsilon_v^{(n-2)/2n}, \quad (4.8)$$

où

$$H_n^{-1} = \sqrt{\frac{2\mu}{\pi}} \frac{c_n^{1/n}}{\hbar(n+2)} \frac{\Gamma(\frac{1}{2} + \frac{1}{n})}{\Gamma(1 + \frac{1}{n})}, \quad (4.9)$$

et avec v_D une constante d'intégration et H_n^{-1} une constante qui permet d'accéder à la quantité c_n . La partie entière de v_D est le nombre de niveaux vibrationnels dans le potentiel moléculaire. On peut aussi définir v_D comme étant un nombre quantique vibrationnel effectif qui correspondrait à une énergie $E(v_D) = D$. Si v_D n'est pas entier, il n'existe pas de niveau lié à la limite de dissociation. L'équation 4.8 représente la formule dite de LeRoy-Bernstein. Elle permet de relier le nombre de vibration v aux coefficients asymptotiques c_n du premier terme du développement multipolaire et aux niveaux d'énergie expérimentaux. Cette formule permet aussi d'écrire $E(v)$, l'énergie du niveau vibrationnel v , de la manière suivante :

$$E(v) = D - [(v_D - v) \frac{n-2}{2n} \hbar \sqrt{\frac{2\pi}{\mu}} \frac{\Gamma(\frac{1}{2} + \frac{1}{n})}{\Gamma(1 + \frac{1}{n})} \frac{n}{c_n^{1/n}}]^{2n} \quad (4.10)$$

On pose

$$E_n = [\hbar \sqrt{\frac{\pi}{2\mu}} \frac{\Gamma(1 + \frac{1}{n})}{\Gamma(\frac{1}{2} + \frac{1}{n})} \frac{n-2}{c_n^{1/n}}]^{2n} \quad (4.11)$$

On obtient alors

$$v_D - v = \left(\frac{\epsilon_v}{E_n}\right)^{(n-2)/2n}. \quad (4.12)$$

La formule de LRB a été améliorée récemment par Daniel Comparat en 2004 [211] puis par Laurence Pruvost en 2006 [212] de deux manières différentes et les deux ont montré qu'un terme supplémentaire doit être ajouté à la formule de LRB afin d'inclure les effets à courte portée du potentiel. Le premier terme supplémentaire est linéaire avec l'énergie de liaison et la formule améliorée est donc :

$$v_D - v = \left(\frac{\epsilon_v}{E_n}\right)^{(n-2)/2n} + \gamma \epsilon_v, \quad (4.13)$$

avec γ , le paramètre de la pente qui caractérise la correction due au potentiel pour les petites valeurs de R . La relation entre γ et le potentiel à courte portée est décrite dans [213] et elle est illustré avec des modèles. Cette formule "améliorée" a été appliquée avec succès pour les alcalins, par exemple pour les états 0_g^- et 0_u^+ ([213, 214, 215]). Les analyses faites dans ce chapitre sont basées sur la référence [215].

Valeur de E_6 de l'état 0_g^-

Pour les dimères alcalins, les formes asymptotiques des potentiels sont bien connus parce qu'ils sont dérivés de l'interaction dipôle-dipôle atomique. La forme dépend de la symétrie de l'état moléculaire et elle peut être en $-c_3/R^3$ ou $-c_6/R^6$. Dans le cas (c) de Hund le potentiel 0_g^- qui converge vers limite de dissociation ($(6s_{1/2})+6p_{1/2}$) est asymptotiquement décrit par :

$$V(R) = -c_6/R^6 \quad (4.14)$$

avec

$$c_6 = \frac{4C_3^2}{3\hbar^2 A^{SO}} \frac{2C_6^{\Pi} + C_6^{\Sigma}}{3} \quad (4.15)$$

A^{SO} est une constante d'énergie liée à la structure fine du premier niveau p de l'atome de césium par $3\hbar A^{SO}/2 = E(6p_{3/2}) - E(6p_{1/2})$. La valeur de A^{SO} peut être calculée à partir

des données de Daniel Steck⁴ : $A^{SO} = 1.68292 \cdot 10^{-3}$ ua (ua : unité atomique). La valeur de C_3 est calculée dans la référence [216] et elle est égale à 10.0991 ± 0.0009 ua.

Le premier membre de c_6 est $\frac{4C_3^2}{3\hbar^2 A^{SO}} = 79847.9 \pm 14.31$ ua.

Les valeurs de C_6^{Π} et C_6^{Σ} peuvent être trouvées dans la littérature et elles sont données dans le tableau 4.1. Il existe des grandes différences entre ces valeurs.

C_6^{Π} (10^3 ua)	C_6^{Σ} (10^3 ua)	c_6 (10^5 ua)	E_6 (10^{-4} cm $^{-1}$)	Référence
13.21	19.81	9.5257	6.8338	[217]
18.61	26.09	10.0951	6.6383	[218]
11.83	17.39	9.3531	6.8966	[219]
11.80	17.65	9.3598	6.8942	[220]
11.76	18.2	9.3754	6.8884	[220]
12.18	18.23	9.4045	6.8778	[221]
13.2317 ± 2.6912	19.5617 ± 3.3069	9.5189 ± 0.2893	6.8382 ± 0.1006	valeur moyenne

TABLE 4.1 – Valeurs de C_6^{Π} et C_6^{Σ} trouvées dans la littérature. Les valeurs de c_6 et E_6 correspondantes sont aussi données. La dernière ligne montre la valeur moyenne pour chaque élément.

Application de la formule de LRB sur 0_g^-

Nous savons que la photoassociation permet de mesurer les énergies $E(v)$ des niveaux excités proches de la limite de photoassociation, et comme nous connaissons parfaitement la forme du potentiel à grande distance, nous pouvons ajuster ces données avec la formule de LeRoy-Bernstein. A partir des données du tableau 4.11 on trace la variation de $(v_D - v)$ en fonction de l'énergie ϵ_v ($\epsilon_v = \Delta$ pour $J = 2$). La courbe obtenue est ajustée par la formule LRB de l'équation 4.13 pour $n = 6$. Afin de prendre en compte un éventuelle déplacement en énergie, noté ϵ_0 , due à une incertitude sur la limite de dissociation, la formule utilisée est la suivante :

$$v_D - v = \left(\frac{\epsilon_v - \epsilon_0}{E_6} \right)^{1/3} + \gamma(\epsilon_v - \epsilon_0) \quad (4.16)$$

La courbe est représentée dans la figure 4.16 et les valeurs trouvées sont les suivantes : $E_6 = (6.5265 \pm 0.476) \times 10^{-4}$ cm $^{-1}$, $\epsilon_0 = 0.042489 \pm 0.0923$, $\gamma = 0.04935 \pm 0.0107$, $v_D = -0.14092 \pm 0.578$.

Le modèle n'est semble t-il pas adapté à nos données comme l'indiquent les oscillations de la courbe du résidus du fit. La valeur de E_6 est différente des valeurs données dans le tableau 4.1. Dans la suite nous allons prendre la valeur moyenne de toutes les valeurs trouvées dans le tableau soit $c_6 = (9.5189 \pm 0.2893) \times 10^5$ ua et $E_6 = (6.8382 \pm 0.1006) \times 10^{-4}$ cm $^{-1}$.

4. <http://steck.us/alkalidata/cesiumnumbers.pdf>

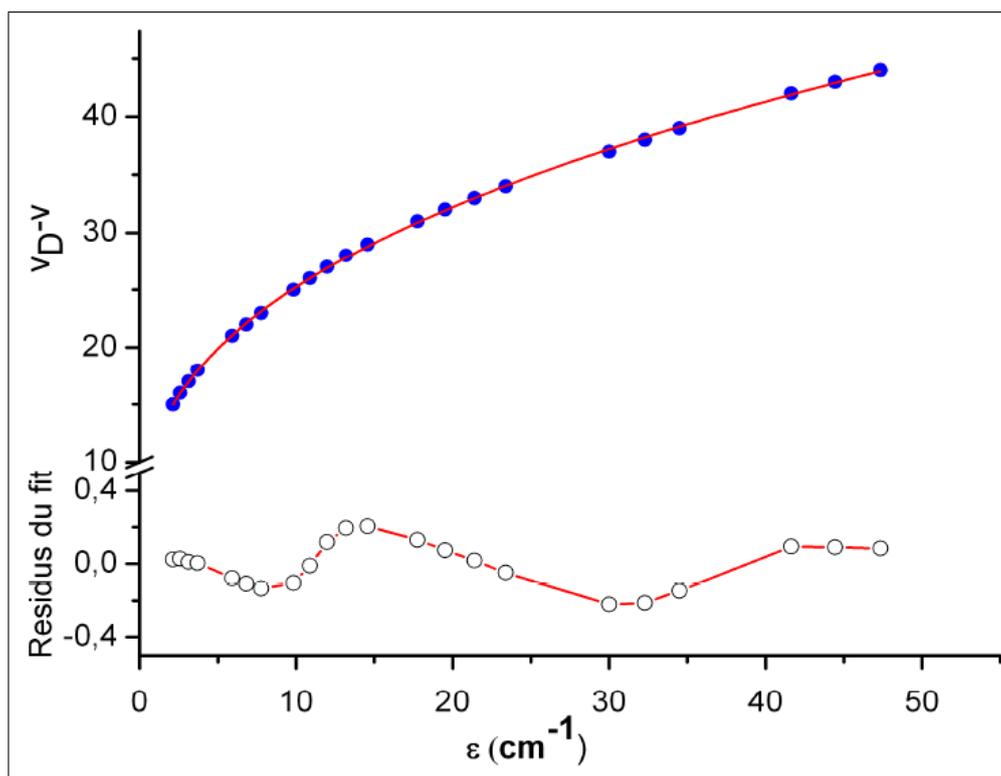


FIGURE 4.16 – Variation des niveaux vibrationnels en fonction de l'énergie (points bleus), la ligne rouge représente la courbe du fit avec l'équation 4.16. La courbe avec les cercles rouges ouverts représente le résidus du fit.

4.3.3 Analyse avec un modèle à deux séries

La variation non régulière (figure 4.12) des constantes rotationnelles des raies de photoassociation est une manifestation de la population des niveaux ro-vibrationnels d'états électroniques couplés. Cette signature a été observé pour la première fois dans le groupe [141] et plus tard dans [194]. L'augmentation de la constante de rotation pour des raies de photoassociation isolées montre que des niveaux profondément liés (i.e le mouvement vibrationnel est essentiellement situé à des distances courtes) sont peuplés à partir de la photoassociation d'un niveau essentiellement peuplé à grande distance. Le modèle de LRB amélioré n'est donc pas adapté car il ne prend en compte qu'une seule courbe de potentiel.

Graphe de Lu-Fano

La méthode de Lu-Fano est beaucoup appliquée en spectroscopie d'atomes de Rydberg [222, 223]. Elle permet de caractériser avec précision une série de Rydberg quelconque. Les graphes de Lu-Fano représentent l'un des outils forts de la théorie du défaut quantique pour traiter les couplages entre les séries de Rydberg. Cette méthode a été proposée par K.T. Lu et U. Fano en 1970 [224] et elle consiste à extraire le défaut quantique des mesures expérimentales et à tracer le défaut quantique en fonction de l'énergie de liaison de l'état de Rydberg. Toute déviation par rapport à une valeur constante de la valeur du défaut quantique est la signature d'une perturbation. Généralement, la perturbation est due à

un couplage avec des séries de Rydberg voisines. À titre d'exemple, on présente sur la figure 4.17 un graphe de Lu-Fano montrant le couplage entre deux séries de Rydberg de l'atome de baryum. Le couplage se traduit par la perturbation visible sur le graphe entourée par le cercle rouge.

Par analogie avec les atomes de Rydberg récapitulée dans le tableau 4.2, les auteurs de la référence [225] ont généralisé la méthode sur des potentiels moléculaires qui se comportent asymptotiquement en R^{-n} ($n \geq 2$). Dans ce qui suit l'analyse est réalisée à partir des

	Atomes de Rydberg	Molécules de grandes elongations
$V(R)$	$-1/r$	$-1/R^n$
Loi de l'énergie de liaison	$\epsilon(n) = -R_y(n - n_D)^{-2}$	$\epsilon(v) = E_n(v_D - v)^{2n/(n-2)}$
Ordre de grandeur de v ou n	Élevé	Élevé

TABLE 4.2 – Analogie entre atomes de Rydberg et molécules de grandes elongations : dans les deux cas les systèmes sont de grande elongation et leurs propriétés ne dépendent pratiquement que de leurs paramètres d'interaction asymptotique.

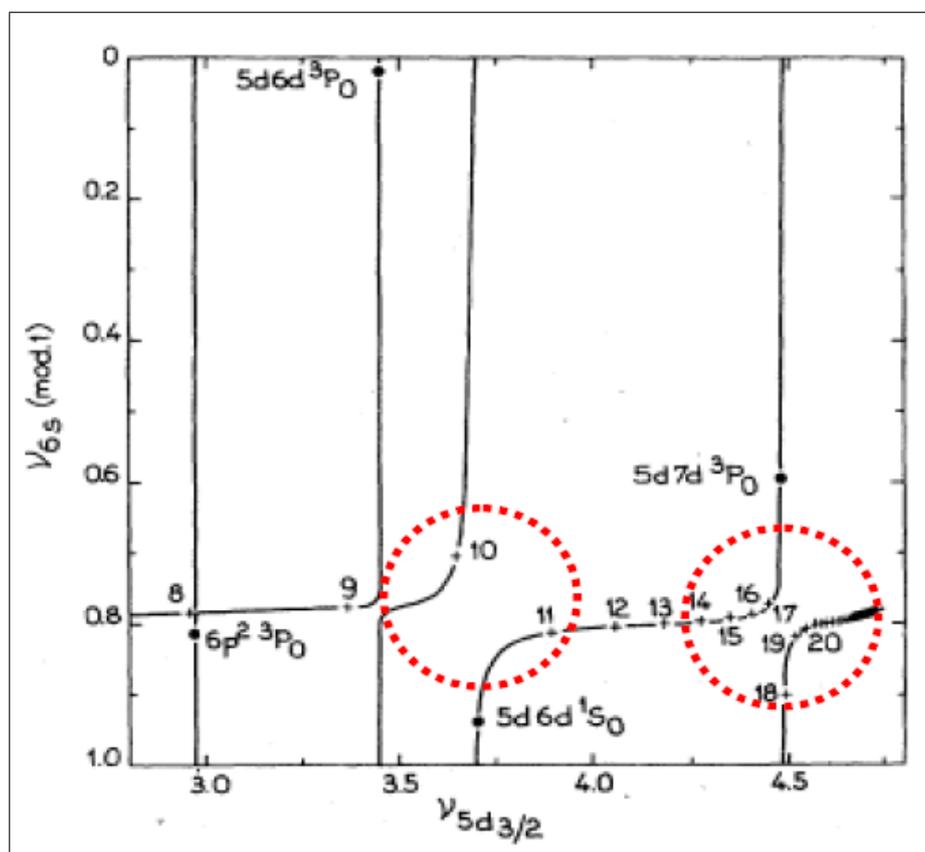


FIGURE 4.17 – Exemple de graphe de Lu-Fano où apparaissent les couplages entre deux séries de Rydberg voisines de l'atome de baryum. Les cercles rouges entourent les perturbations. La figure est extraite de [226].

graphes de Lu-Fano ajusté par des formules analytiques qui ne font pas appel à des théories compliquées ni à des calculs numériques. L'approche est la suivante : Après identification des états vibrationnels, les énergies de liaison, notées ϵ_v , sont mesurées par rapport à la

limite de dissociation.

On convertit l'énergie des niveaux en un nombre quantique vibrationnel effectif par la

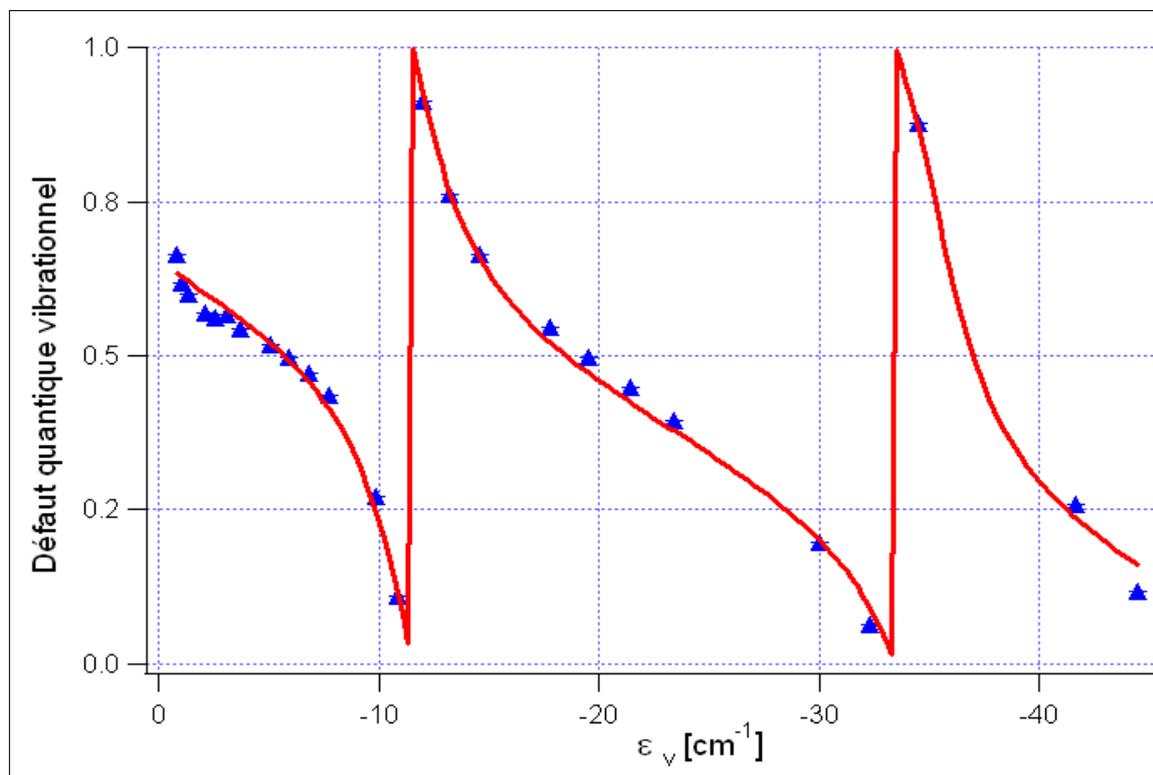


FIGURE 4.18 – Variation du défaut quantique expérimental (symboles bleus) et la ligne rouge continue est obtenue à partir d'un fit des données par l'équation 4.30.

relation déduite de la formule de LRB correspondant à un potentiel $V(R) = \frac{c_6}{R^6}$:

$$v^* = \left(\frac{\epsilon_v}{E_6}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.17)$$

Notons que $\text{int}[v^*]$, où 'int' est la fonction partie entière, dans le cas d'une courbe de potentiel unique, est tout simplement le numéro du niveau vibrationnel d'une série compté depuis la limite de dissociation $v^* = v_D - v$ et non pas depuis le fond du puits de potentiel. On définit, pour chaque niveau, le défaut quantique δ donné par :

$$\delta = v^* - \text{int}[v^*] = \left(\frac{\epsilon_v}{E_6}\right)^{\frac{1}{3}} - \text{int}\left[\left(\frac{\epsilon_v}{E_6}\right)^{\frac{1}{3}}\right] = f(\epsilon_v) \quad (4.18)$$

c'est à dire un écart par rapport une série vibrationnelle non perturbée évoluant conformément à un potentiel en $\frac{c_6}{R^6}$. On trace finalement le graphe de Lu-Fano correspondant à la variation de δ en fonction de ϵ_v .

En considérant la formule de LeRoy-Bernstein, on s'attend à un défaut quantique constant et égal à la partie entière de v_D ($\text{int}[v_D]$). Sinon, la variation de δ en fonction de l'énergie montre la divergence par rapport à la loi de LRB et la met en cause. L'application de la définition de v^* nécessite une bonne connaissance de l'énergie de liaison ϵ_v , et du paramètre de E_6 . La méthode exige aussi une parfaite connaissance de la valeur de la limite de dissociation. Nous appliquons la formule sur les données du tableau 4.11 pour $J = 0$,

nous obtenons le graphe $\delta = f(\epsilon_v)$ donné dans la figure 4.18.

La figure montre des plateaux qui indiquent des variations brusques du défaut quantique en fonction de l'énergie. Ces variations apparaissent comme des lignes verticales ($\sim -11 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim -34 \text{ cm}^{-1}$) et elles indiquent l'existence d'un couplage avec une autre série.

4.3.4 Modèle pour localiser les niveaux perturbatifs

Modèle

Pour interpréter ces variations, localiser les niveaux perturbatifs et caractériser le couplage entre les deux séries, plusieurs modèles ont été proposés. Ici nous avons pris le modèle de Demkov et Ostrovsky [227]. Ils ont étudié deux séries de niveaux quantiques $E_{1,i}$ et $E_{2,j}$ couplées par des éléments V_{ij} ⁵. Pour commencer, ils ont considéré deux séries avec des niveaux équidistants en énergie (Δ_1 et Δ_2) et qui sont couplées par un terme constant V (figure 4.19). La matrice qui représente le système couplé peut être écrite de la façon suivante :

$$H = \begin{pmatrix} E_{2,1} & 0 & V & V & V & \dots \\ 0 & E_{2,2} & V & V & V & \dots \\ V & V & E_{1,1} & 0 & 0 & 0 \\ V & V & 0 & E_{1,2} & 0 & 0 \\ V & V & 0 & 0 & E_{1,3} & 0 \\ V & V & 0 & 0 & 0 & \dots \end{pmatrix} \quad (4.19)$$

Dans ce cas, les valeurs propres en ϵ obéissent à la relation

$$\sum_i \frac{1}{(\epsilon - E_{1,i})} \sum_j \frac{1}{(\epsilon - E_{2,j})} = \frac{1}{V^2} \quad (4.20)$$

qui multipliée par $\Delta_1 \Delta_2$ peut se réécrire

$$\left(\sum_i \frac{\Delta_1}{(\epsilon - E_{1,i})} \right) \left(\sum_j \frac{\Delta_2}{(\epsilon - E_{2,j})} \right) = \frac{\Delta_1 \Delta_2}{V^2} = \frac{1}{K^2} \quad (4.21)$$

avec $K = V/\sqrt{\Delta_1 \Delta_2}$ est un facteur pour évaluer la force du couplage.

Cette équation peut être simplifiée en introduisant les défauts quantiques non perturbés sont μ_1 et μ_2 définis par :

$$E_{1,i} = \Delta_1(i + \mu_1) \quad (4.22)$$

$$E_{2,j} = \Delta_2(j + \mu_2) \quad (4.23)$$

$$(4.24)$$

Et les défauts quantiques c'est à dire δ_1 et δ_2 sont déduit de l'équation 4.18 et définis par :

$$\delta_1 = \left(\frac{\epsilon}{\Delta_1} \right)^{\frac{1}{3}} - \text{int} \left[\left(\frac{\epsilon}{\Delta_1} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (4.25)$$

$$\delta_2 = \left(\frac{\epsilon}{\Delta_2} \right)^{\frac{1}{3}} - \text{int} \left[\left(\frac{\epsilon}{\Delta_2} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (4.26)$$

$$(4.27)$$

5. Il faut faire attention aux notations et ne pas les confondre avec les niveaux E_1 et E_2 : En effet les niveaux E_1 et E_2 qui peuvent être des niveaux perturbateurs appartiennent à la même série $E_{2,j}$.

En utilisant le développement en série

$$\sum_i \frac{1}{x-i} = \pi \cot(\pi x) = \frac{\pi}{\tan(\pi x)} \quad (4.28)$$

l'équation 4.21 donne :

$$\tan[\pi(\delta_1 - \mu_1)] \times \tan[\pi(\delta_2 - \mu_2)] = \pi^2 K^2 \quad (4.29)$$

Quand $V = 0$, les solutions sont $\delta_1 = \mu_1$ ou $\delta_2 = \mu_2$.

Les auteurs ont montré aussi dans [227] que l'équation de couplage 4.29 reste valable si les niveaux ne sont pas équidistants. Avant d'appliquer le modèle, nous devons souligner

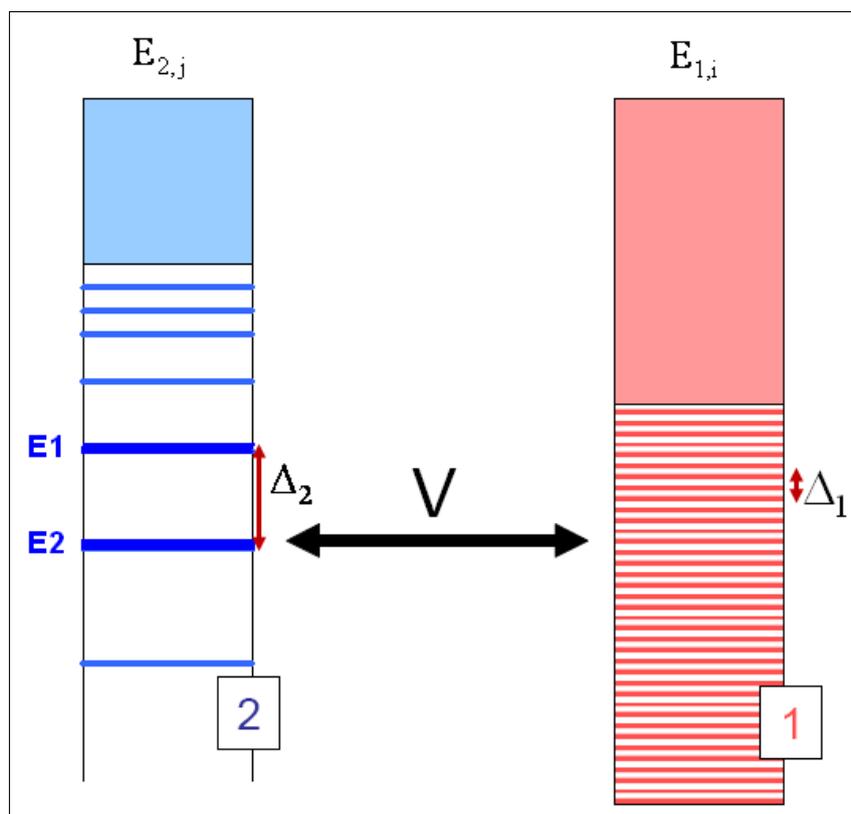


FIGURE 4.19 – Schéma de deux séries couplées via un terme non-diagonal V . La figure est extraite de [?].

certaines remarques sur les séries moléculaires :

- Les deux niveaux perturbatifs de la série 2 (supposée ici l'état $0_g^-(P_{3/2})$) dont l'un d'eux est situé à E_2 sont profondément liés et par conséquent, ils ne sont pas décrits par la loi de LeRoy-Bernstein et la définition du défaut quantique n'est pas valide dans cette région. Ces niveaux ne sont pas bien décrits par le potentiel $1/R^3$, et ils peuvent être considérés comme quasi-équidistants dans la région étudiée. En conséquence, la formule 4.29 doit être modifiée.
- Même si la série moléculaire 1 ($0_g^-(P_{1/2})$) n'est pas couplée avec une autre voisine, son défaut quantique μ n'est pas une constante et il varie légèrement avec l'énergie de liaison ϵ_v . Une variation linéaire de μ en fonction de ϵ doit être incluse.

– Dans le modèle de Demkov-Ostrovsky V, δ_1 et δ_2 sont des constantes et par conséquent K est aussi une constante alors qu'en réalité ce n'est pas le cas à cause du couplage dû aux interactions spin-spin et spin-orbite qui dépend de l'énergie. La variation de K reste faible et nous pouvons approximativement la considérer comme constante. Pour analyser la variation des paramètres en fonction de l'énergie nous avons fitté localement le graphe 4.18. L'équation 4.29 a été modifiée en remplaçant $\delta_2 - \mu_2$ par $\frac{(\epsilon - E_{2,1})}{\Delta_2}$ où $E_{2,1}$ est la position du niveau perturbatif. Pour introduire le terme linéaire ajouté dans la formule de LRB, nous avons imposé une variation linéaire du défaut quantique en prenant $\mu = \mu_0 - \gamma E_{1,i}$. Nous utilisons alors l'équation suivante :

$$\tan[\pi(\delta - \mu)] \times \tan\left[\pi \frac{\epsilon - E_{2,1}}{\Delta_2}\right] = (\pi K)^2. \quad (4.30)$$

La procédure du fit donne les valeurs suivantes : $\mu_0 = 0.66 \pm 0.01$; $\gamma = 0.0119 \pm 0.0005$; $E_{2,1} = 11.424 \pm 0.114 \text{ cm}^{-1}$; $\Delta_2 = 23.913 \pm 0.243 \text{ cm}^{-1}$ et $K = 0.1652 \pm 0.0047$. Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats obtenus en [216].

Étude de la rotation

Le modèle fournit les paramètres qui caractérisent la série non perturbée. La série 1 a des niveaux dont les énergies sont obtenues à partir de l'équation

$$(E_{1,i}/E_6)^{1/3} = i + \mu_0 - \gamma E_{1,i} \quad (4.31)$$

où i est un entier compris entre 11 et 45.

Les deux niveaux de la série 2 sont situés à $E_{2,1}$ et $E_{2,2} = E_{2,1} + \Delta_2$.

À partir des données obtenues avec la méthode du défaut quantique nous cherchons à voir si nous pouvons rendre compte de la modification de la constante rotationnelle. Pour cela on suppose que sous l'effet du couplage entre les deux séries on puisse écrire la fonction d'onde :

$$\Psi = \alpha \Psi(E_{2,1}) + \sum_i \beta_i \Psi(E_{1,i}) \quad (4.32)$$

Cette fonction d'onde est utilisée pour évaluer la constante rotationnelle B_v , afin de comparer les données expérimentales de la figure 4.12. Dans un premier temps nous considérons l'expression analytique de la constante rotationnelle donnée par LeRoy en 1972, pour un unique potentiel en $-c_6/R^6$, elle est donnée par :

$$B_v^{LR} = B_{v6}(v_D - v) \quad (4.33)$$

avec

$$B_{v6} = \frac{3}{8\pi^2} \frac{\Gamma(2/3)\Gamma(1/3)}{\Gamma(1/6)\Gamma(5/6)} E_6 \quad (4.34)$$

Nous déduisons alors la formule de B_v^{LR} :

$$B_v^{LR} = B_{v6} \left(\frac{\epsilon_v}{E_6}\right)^{1/3} \quad (4.35)$$

Avec la valeur de E_6 que nous avons donnée nous trouvons $B_{v6} = 4.74 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ et on trace B_v^{LR} dans la figure 4.20 (courbe pointillée).

À cause du couplage, la constante rotationnelle finale B_v est alors une combinaison de la

constante rotationnelle $B_v^{LR}(\epsilon_v)$ et la constante rotationnelle due à la perturbation B_v^{pert} . En effet à partir de l'expression de la fonction d'onde Ψ donnée dans 4.32 on peut écrire :

$$B_v(\epsilon_v) = \left\langle \left(\alpha \Psi(E_{2,1}) + \sum_i \beta_i \Psi(E_{1,i}) \right) \left| \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \right| \left(\alpha \Psi(E_{2,1}) + \sum_i \beta_i \Psi(E_{1,i}) \right) \right\rangle \quad (4.36)$$

Le terme $\langle \Psi(E_{2,1}) | \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} | \Psi(E_{1,i}) \rangle$ est négligeable à cause de l'orthogonalité des états électronique 2 et 1, ainsi B_v s'écrit

$$B_v(\epsilon_v) \approx (1 - \alpha^2) B_v^{LR}(\epsilon_v) + \alpha^2 B_v(E_{1,2}) = (1 - \alpha^2) B_v^{LR}(\epsilon_v) + \alpha^2 B_v^{pert}. \quad (4.37)$$

L'amplitude de la fonction d'onde est donnée par α et sa valeur au carré, montrée sur

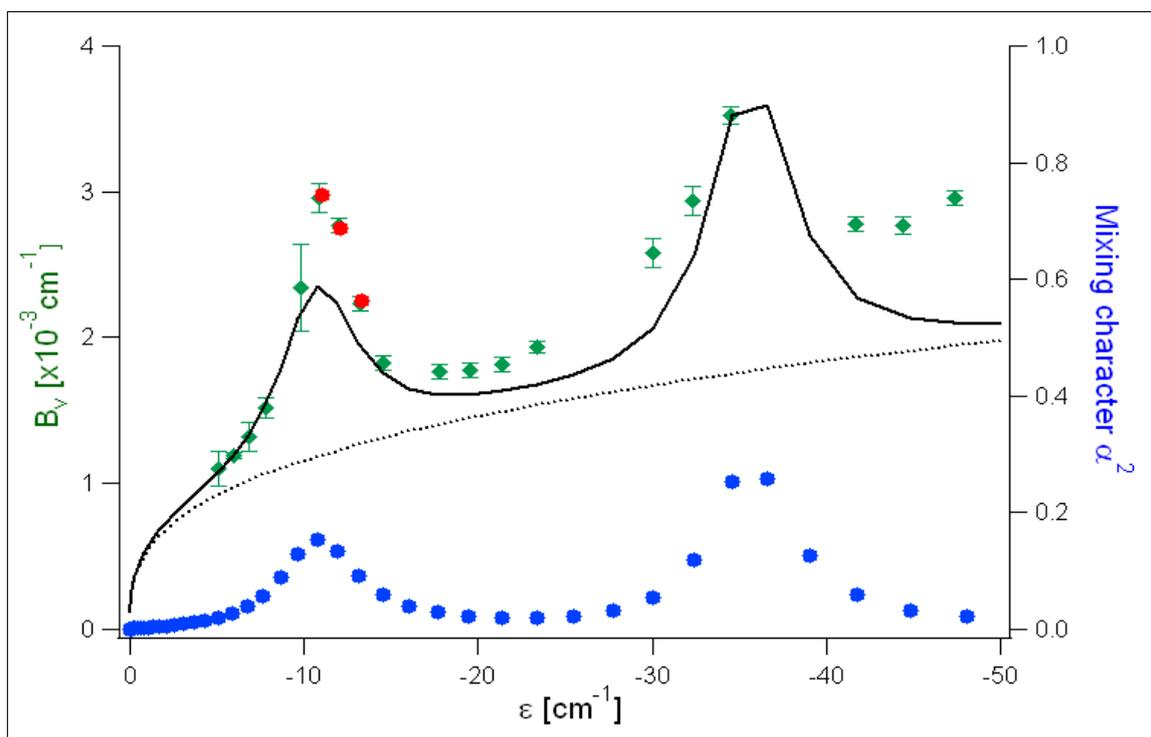


FIGURE 4.20 – À gauche : Comparaison entre les constantes rotationnelles expérimentales et calculées. Points verts : B_v expérimentale. Courbe pointillée : valeurs non perturbées B_v^{LR} déduites à partir de l'équation 4.34. Courbe continue : valeurs perturbée obtenue de l'équation 4.37. À droite (point bleus) : le poids α^2 de la deuxième série dans la fonction d'onde perturbée.

la figure 4.20 (la courbe en points bleus), permet de mesurer le mélange des fonctions d'onde. Un mélange de plus de 30% est observé à une énergie de liaison près de 35 cm^{-1} ce qui explique l'efficacité de la formation de molécules à cette valeur d'énergie.

En utilisant les valeurs de α^2 la valeur de $B_v^{pert} = 0.0088 \text{ cm}^{-1}$ calculée à partir du potentiel adiabatique $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$ donné dans la figure 4.9, nous déduisons alors la courbe en ligne continue de la figure 4.20. Cette courbe est en bon accord avec la courbe expérimentale de la figure 4.12. Le désaccord entre les deux courbes est moins de 25 % et il est notamment du au modèle LRB qui néglige les effets du potentiel à courte distance.

Jusqu'ici nous avons supposé un couplage entre deux séries : Les séries 1 et 2 sont respectivement les potentiels $0_g^-(p_{1/2})$ et $0_g^-(p_{3/2})$, ceci s'avère insuffisant pour comprendre

la formation des molécules à courtes distances, dans la suite nous allons étudier le cas du couplage entre trois états.

4.3.5 Modèle théorique : couplage à trois états

Comme nous l'avons indiqué avant, la variation non régulière des constantes rotationnelles des raies de photoassociation est une manifestation d'états électroniques couplés. L'augmentation de la constante de rotation pour des raies de photoassociation isolées montre qu'après la photoassociation d'un niveau essentiellement peuplé à grande distance et après la désexcitation, les niveaux profondément liés (i.e le mouvement vibrationnel est essentiellement situé à des distances courtes) sont peuplés. Notre but dans ce paragraphe est d'explicitier le calcul ayant amené à la figure 4.9 et de comprendre le couplage entre les états. Nous allons étudier le couplage entre trois états. La figure 4.21 représente les états électroniques excités dans le cas (a) de Hund qui sont issus des états 0_g^- représentés dans la figure 4.9. Ces courbes de potentiels sont obtenues par l'équipe théorique du laboratoire (O.Dulieu et N.Bouloufa) selon la méthode donnée dans la référence [228]. La courbe de l'état $(2)^3\Sigma_g^+$ a été déplacée de 214 cm^{-1} vers le haut suivant la référence [205]. Les états $(1)^3\Sigma_g^+$ et $(1)^3\Pi_g$ (avec respectivement les potentiels $V_{(1)}$ et V_π) sont couplés par interaction spin-orbite pour donner les deux états 0_g^- corrélés aux asymptotes $6^2s_{1/2} + 6^2p_{1/2}$ et $6^2s_{1/2} + 6^2p_{3/2}$. Comme nous avons vu dans la première partie de ce chapitre, le potentiel $0_g^-(6s_{1/2} + 6p_{3/2})$ présente un potentiel à double puits et mène à la formation de molécules froides. La courbe du potentiel $V_{(2)}(R)$ de l'état $(2)^3\Sigma_g^+$ corrélée à la limite $6^2s + 5^2d$ est assez profond pour avoir un minimum dans la gamme d'énergie des puits $(1)^3\Sigma_g^+$ et $(1)^3\Pi_g$.

Le croisement entre les courbes de $(2)^3\Sigma_g^+$ et $(1)^3\Pi_g$ est responsable des raies géantes analysées dans la première partie de ce chapitre. Nous commençons d'abord par un modèle théorique qui étudie le couplage entre les deux états $(1)^3\Sigma_g^+$ et $(1)^3\Pi_g$ (figure 4.21). Le modèle présente deux séries distinctes de constantes rotationnelles liées aux courbes de potentiel 0_g^- obtenues après la diagonalisation d'une matrice H_{diab}^{SO} . Ces séries correspondent à deux séries de niveaux vibrationnels associées aux potentiels $0_g^-(6s + 6p_{1/2})$ et $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$. La matrice H_{diab}^{SO} est donnée par :

$$H_{diab}^{SO} = \begin{pmatrix} V_\Pi(R) + W_\Pi^{SO}(R) & W_{\Pi-(1)}^{SO}(R) \\ W_{\Pi-(1)}^{SO}(R) & V_{(1)}(R) \end{pmatrix}$$

avec $W_\Pi^{SO}(R)$ est le déplacement diagonal du spin-orbite de l'état $(1)^3\Pi_g$, $W_{\Pi-(1)}^{SO}(R)$ est le terme non diagonal du couplage spin-orbite entre les états $(1)^3\Pi_g$ et $(1)^3\Sigma_g^+$ (voir figure 4.21).

Le résultat est représenté sur la figure 4.22. Nous vérifions que les états propres ont un caractère purement $0_g^-(6s + 6p_{1/2})$ (série de valeurs de B_v inférieure) ou $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$ (série de valeurs B_v supérieure), à partir d'environ -220 cm^{-1} . Ce modèle qui prend le couplage entre deux états seulement ne peut pas expliquer la population à courte distance des niveaux vibrationnels du potentiel $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$ après une photoassociation à grande distance des niveaux de $0_g^-(6s + 6p_{1/2})$.

La figure 4.21.a montre que les courbes des états $(1)^3\Sigma_g^+$ et $(2)^3\Sigma_g^+$ se croisent également en $R \approx 8a_0$ dans la région de leur puits interne. Cela est confirmé par la variation du moment de transition dipolaire en fonction de la distance internucléaire R comme nous le voyons sur la figure 4.21.c. Les moments de transition dipolaires correspondants aux

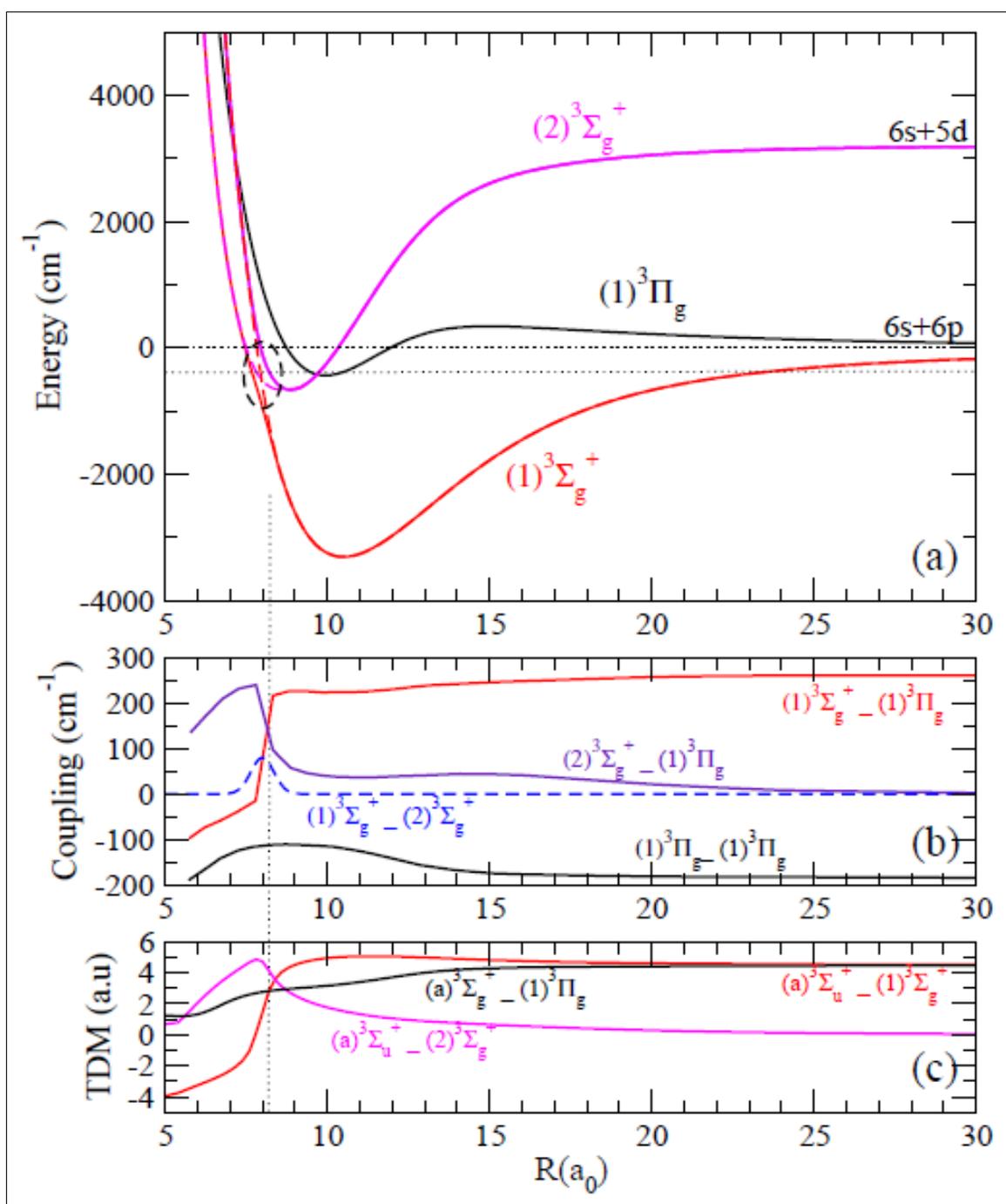


FIGURE 4.21 – (a) Courbes de potentiel utilisées dans le processus de formation de molécules. Le croisement entre les courbes correspondantes aux états $(1)^3\Sigma_g^+$ et $(2)^3\Sigma_g^+$ et la position de l'asymptote $6^2s_{1/2} + 6^2p_{1/2}$ sont indiqués respectivement par le cercle et la ligne pointillée située au dessous du zéro. (b) Couplages spin-orbite correspondant au $W^{SO}(R)$ (ligne continue) et au couplage radiale $W^{rad}(R)$ (ligne pointillée). (c) Les moments de transition dipolaire (MTD) entre l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$ et les trois états définis dans la partie (a) de la figure.

transitions $(1)^3\Sigma_g^+ - a^3\Sigma_u^+$ et $(2)^3\Sigma_g^+ - a^3\Sigma_u^+$ se croisent autour de $R \approx 8 a_0$ ce qui montre que les deux états échangent leurs caractères au niveau du croisement. Nous modélisons le problème par un hamiltonien à trois états électroniques H_{diab}^{SO} :

$$H_{diab}^{SO} = \begin{pmatrix} V_{\Pi}(R) + W_{\Pi}^{SO}(R) & W_{\Pi-(1)}^{SO}(R) & W_{\Pi-(2)}^{SO}(R) \\ W_{\Pi-(1)}^{SO}(R) & V_{(1)}(R) & W^{rad}(R) \\ W_{\Pi-(2)}^{SO}(R) & W^{rad}(R) & V_{(2)}(R) \end{pmatrix}$$

Avec $W_{\Pi}^{SO}(R)$ est le déplacement diagonal du spin-orbite de l'état $(1)^3\Pi_g$, $W_{\Pi-(1)}^{SO}(R)$ et $W_{\Pi-(2)}^{SO}(R)$ sont respectivement les termes non diagonaux du couplages spin-orbite entre les états $(1)^3\Pi_g$ et $(1)^3\Sigma_g^+$ et les états $(1)^3\Pi_g$ et $(2)^3\Sigma_g^+$ (voir figure 4.21). Notons que ces deux fonctions se croisent autour $8 a_0$ ce qui confirme l'interaction entre les deux états $^3\Sigma^+$. $W^{rad}(R)$ est pris comme une fonction gaussienne donnée par

$$W^{rad}(R) = W_0 \exp[-(R - R_0)^2/\Delta]$$

localisé à $R_0 = 8 a_0$ (figure 4.21.b). En négligeant les effets hyperfins et de la rotation, les énergies vibrationnelles et les fonctions d'onde des trois états couplés du système ont été calculées en utilisant la méthode MFGH (Mapped Fourier Grid Hamiltonian) [229].

Le modèle à trois états donne un changement spectaculaire, une nouvelle série de ni-

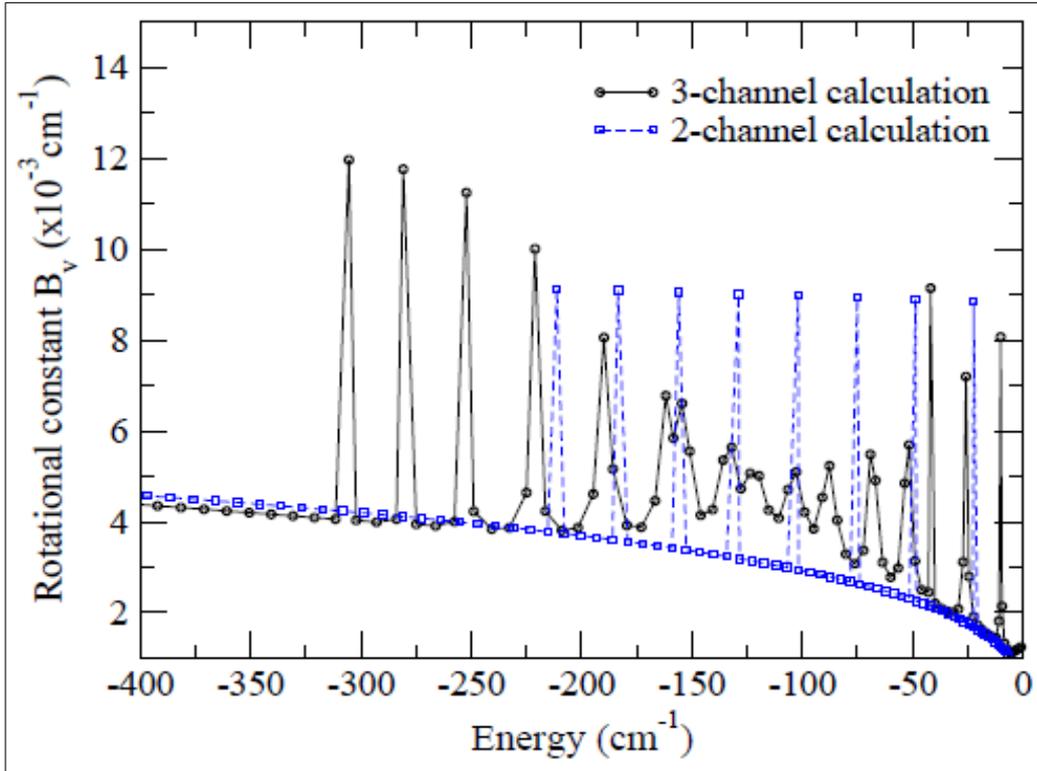


FIGURE 4.22 – Constantes rotationnelles B_v des niveaux vibrationnels de l'état 0_g^- pour un modèle à deux états couplés qui sont $(1)^3\Pi_g$ et $(1)^3\Sigma_g^+$ (les carreaux bleus) et pour un modèle à trois états couplés qui sont $(1)^3\Pi_g$, $(1)^3\Sigma_g^+$ et $(2)^3\Sigma_g^+$ (cercles noirs). L'origine des énergies est prise à la limite $6s_{1/2} + 6p_{1/2}$.

veaux avec des grandes constantes rotationnelles B_v apparait autour de -305 cm^{-1} , et

elle correspond aux niveaux profonds de l'état $0_g^-(6s + 5d)$. Cette série sera perturbée en entrant dans la région d'énergie du croisement avec l'état $(1)^3\Sigma_g^+$ en modifiant à son tour toutes les fonctions d'onde des niveaux vibrationnels des états $0_g^-(6s + 6p_{1/2})$ et $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$. En prenant juste la partie d'énergie correspondante aux résultats expérimentaux, nous voyons clairement (figure 4.23) que de nombreux niveaux ont des valeurs de B_v non régulières (autour de -10 cm^{-1} , entre -30 et -20 cm^{-1} , et entre -55 et -45 cm^{-1}) ce qui manifeste la présence d'un mélange.

Les positions des niveaux perturbés et l'amplitude de la fonction d'onde du mélange ne peuvent pas être exactement prédites par le modèle qui repose sur les courbes de potentiels ab initio et des couplages qui ne sont pas assez précis. Néanmoins, la nécessité d'inclure l'état $(2)^3\Sigma_g^+$ pour induire le couplage entre les niveaux de l'état $0_g^-(6s + 6p_{1/2})$ peuplés par photoassociation à longue portée et des niveaux à courte portée $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$ est clairement démontrée. Une analyse plus approfondie de ce processus est actuellement en cours, tenant compte de la flexibilité importante des paramètres en raison de la précision limitée des courbes de potentiel théoriques.

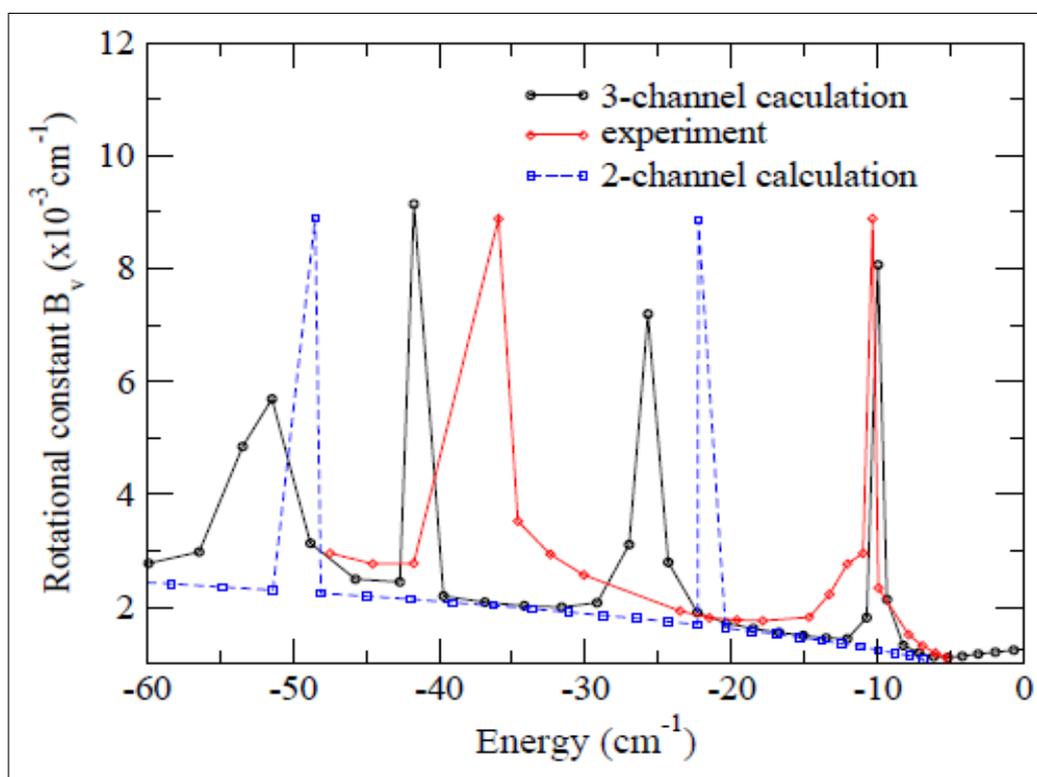


FIGURE 4.23 – Figure 4.22 prise dans la région des résultats expérimentaux (losanges rouges).

4.4 Photoassociation via 1_g : couplage à 4 états

Dans cette dernière partie nous allons étudier un autre cas qui met en évidence le couplage entre 4 états électroniques pour former des molécules dans l'état fondamental X. La photoassociation de l'état 1_g a été étudié dans la thèse de Mathieu Viteau, dans ce paragraphe je vais étendre le travail à une étude de la population vibrationnelle dans

l'état X.

Expérimentalement, le laser de photoassociation (PA) excite à grande distance une paire d'atomes vers un niveau vibrationnel de l'état $1_g(6s + 6p_{3/2})$ (courbe 1 de la figure 4.24). En considérant les trois autres états 1_g autour de la même énergie et par couplage spin-orbite l'état $1_g(6s + 5d_{3/2})$ (courbe 4 de la figure 4.24) est peuplé. Pour la désexcitation, afin de respecter les règles de symétrie (g/u), nous devons considérer une désexcitation en cascade à deux photons via l'état 0_u^+ et nous formons ainsi des molécules dans l'état fondamental X ou une désexcitation à un photon en deux atomes chaud vers le continuum de l'état triplet et nous les perdons.

La portion entre ces deux chemins, est principalement donnée par le facteur ω^3 entre les énergies des premiers photons, soit un rapport de plus de 2^3 . Ainsi, après la photoassociation seulement un peu plus d'un dixième des molécules se désexcitent vers l'état fondamental X. Malgré cela nous mesurons un taux de formation d'environ 10^6 molécules par seconde.

Nous réalisons des spectres d'ionisation en scannant le laser (REMPI) avec le laser de

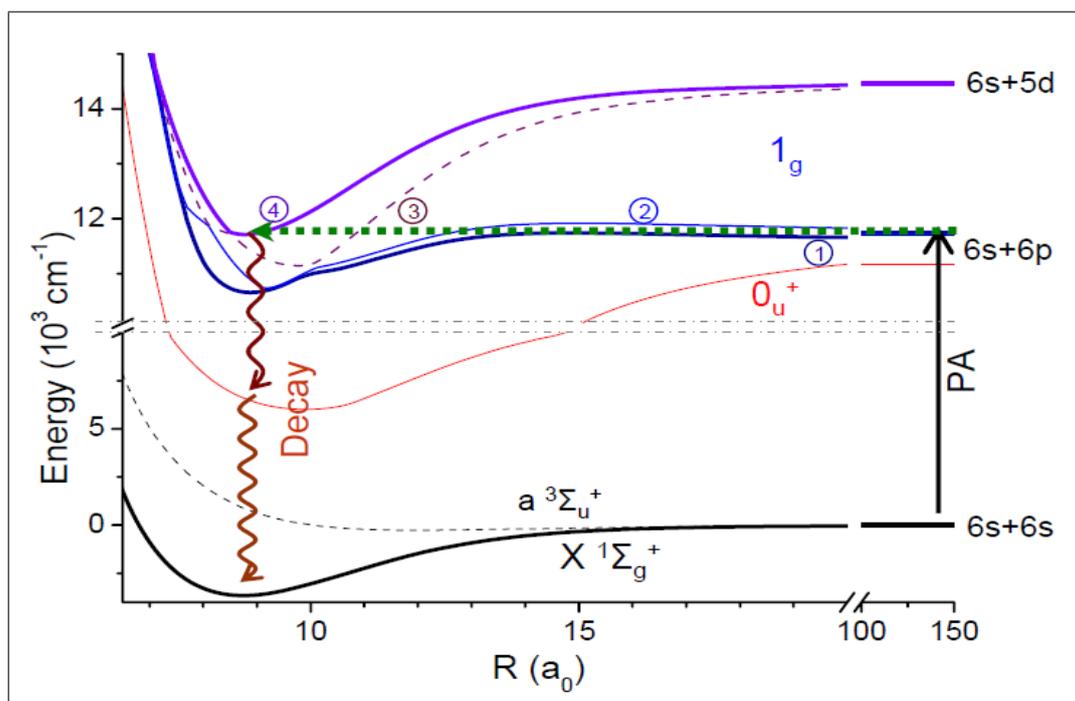


FIGURE 4.24 – Mécanisme de formation de molécules dans l'état fondamental X. La photoassociation est réalisée sur le potentiels de l'état $1_g(6s + 6p_{3/2})$ (1), par couplage interne avec les potentiels (2) et (3), l'état $1_g(6s + 5d_{3/2})$ (4) est également peuplé. A partir de ce dernier, une désexcitation à deux photons, via l'état 0_u^+ permet de former des molécules dans l'état X.

photoassociation fixe sur cette raie. Avec cette détection sélective, nous pouvons analyser les spectres, et retrouver les populations vibrationnelles dans l'état X comme nous l'avons fait pour tous les autres spectres. Le spectre de détection est représenté en rouge dans la figure 4.25.a. Les lignes verticales représentent les positions théoriques correspondantes aux transitions $X^1\Sigma_g^+ - C^1\Pi_u$. L'amplitude de chaque ligne est fonction de la valeur du facteur de Franck-Condon correspondant à la transition. Les positions des niveaux et les facteurs de Franck-Condon sont connus d'après l'article [168]. De plus la spectroscopie des

niveaux vibrationnels de l'état fondamental X est bien connue expérimentalement [195]. La plupart des raies sont attribuées, les raies non attribuées sont détectées à travers l'état $D^1\Sigma_u^+$ (les transitions X-D ne sont pas représentées sur le spectre).

Pour connaître la population dans chaque niveau vibrationnel nous avons fait un fit du spectre avec un modèle qui tient compte de l'ionisation à travers les deux états $C^1\Pi_u$ et $D^1\Sigma_u^+$. La distribution vibrationnelle de molécules dans l'état X est représentée dans la figure 4.25.b. Nous voyons que ce processus de photoassociation permet de peupler les 50 premiers niveaux. Si la désexcitation à partir du potentiel 0_u^+ se fait à peu près à la distance d'équilibre de l'état fondamental, les niveaux vibrationnels profonds ($v < 10$) sont peuplés, par contre si elle se fait vers le point tournant on peuple les niveaux plus ou moins hauts (entre 20 et 40).

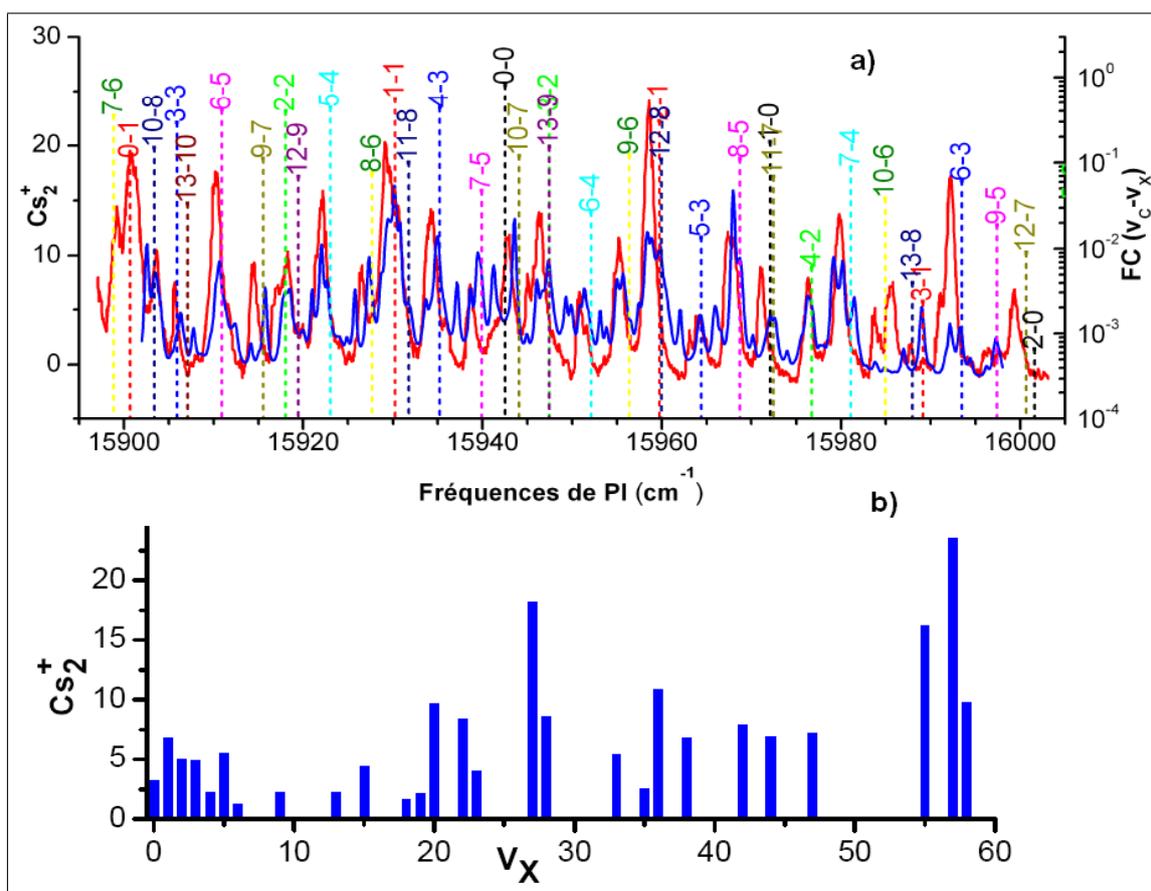


FIGURE 4.25 – a) Rouge : Spectre de détection expérimental à travers les états $C^1\Pi_u$ et $D^1\Pi_u$. Bleu : Fit du spectre expérimental. La position et les Franck-Condon théoriques correspondants aux transitions $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$ sont indiqués. b) Population obtenue dans chaque niveau vibrationnel de l'état fondamental X à partir du fit.

Conclusion

L'analyse spectroscopique des processus de photoassociation nous indique que les couplages ont des effets déterminants : le nombre de molécules formées peut être considérablement augmenté pour une distance inter-atomique plus courte que celle en jeu pour la photoas-

sociation, l'état de stabilisation peut aussi être modifié (triplet ou singulet).

Nous avons aussi vu qu'il existe plusieurs types de couplage entre puits interne et externe, spin-orbite à 1, 2, 3 et 4 voies. C'est ainsi qu'on peut comprendre l'existence des fréquences de photoassociation conduisant à la formation massive de molécules (raies géantes), qu'on explique la variation des constantes rotationnelles des molécules excitées et la possibilité, dans certains cas, de créer des molécules dans l'état électronique fondamental.

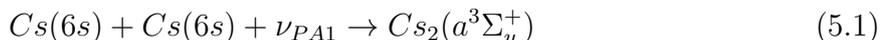
Ce type d'étude permet de connaître les ingrédients nécessaires à la formation et à la manipulation de molécules froides que se soit pour le césium comme pour d'autres molécules puisque les idées ici sont très générales. Il est difficile de prédire les chemins de formation et il est nécessaire de faire les expériences.

Chapitre 5

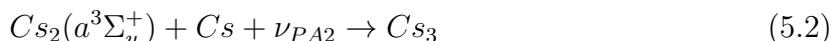
Formation de Cs₃

Introduction

Le processus de photoassociation est, entre autre, une collision entre deux atomes qui absorbent un photon ν_{PA1} pour former une molécule. Dans le cas du césium la réaction est la suivante :



Au cours de ma thèse nous avons voulu faire des expériences similaires en considérant cette fois des collisions entre des atomes et les molécules de césium formées par photoassociation avec l'absorption d'un photon ν_{PA2} selon la réaction suivante :



Le photon ν_{PA2} peut être ignoré en utilisant des atomes excités ce qui permet d'avoir suffisamment d'énergie lors de la collision avec en plus l'intérêt de former des ions Cs₃⁺ qui sont très facilement détectables par notre système de détection et la réaction devient alors :



Dans ce chapitre, je vais décrire quelques résultats permettant d'obtenir des ions trimères soit pour le césium (formés sur des nanogouttes d'hélium) soit pour d'autres systèmes comme le rubidium ou le sodium qui sont formés à partir des processus de collisions comme dans notre approche. Les résultats obtenus dans nos expériences ne sont pas définitifs et demandent, avant tout, une amélioration du système de détection et un support théorique. J'ai cependant choisi de les présenter comme base future pour des nouvelles expériences.

5.1 Formation de Cs₃ sur des nanogouttes d'hélium

La formation de trimère de césium a été réalisée en 2004 [230]. Un gaz d'hélium de haute pureté est diversifié par une buse de 5 μm de diamètre à une pression de 60 bars et une température de 21 K autour de la buse, générant des nanogouttes d'hélium contenant en moyenne environ 5000 atomes. Le faisceau de nanogouttes est dopé avec des atomes de césium dans une chambre de ramassage séparée dans un four. Selon la température du four un ou plusieurs atomes de césium sont attachés sur les nanogouttes. Le superfluide des nanogouttes dopées est refroidi par dissipation évaporative d'énergie qui conduit à une température de l'ordre de 380 mK. Pour une densité élevée des alcalins dans le four,

plus qu'un atome de césium est attaché aux nanogouttes d'hélium. De cette façon, les dimères et les trimères peuvent être formés sur les surfaces des nanogouttes.

La figure 5.1.a représente deux spectres de photoionisation pris à deux températures différentes du four. A partir des intensités des pics présents sur les spectres de photoionisation on peut conclure que plusieurs molécules de tailles différentes sont attachées sur les nanogouttes. Les pics désignés par le numéro 3 sont attribués à l'absorption des trimères. Les pics (3b) et (3c) sont séparés par le même ordre de grandeur que les deux composants de la structure fine de la transition atomique et sont ainsi interprétés comme des sous-bandes de la structure fine. Un fit gaussien du spectre de la figure 5.1.a est montré

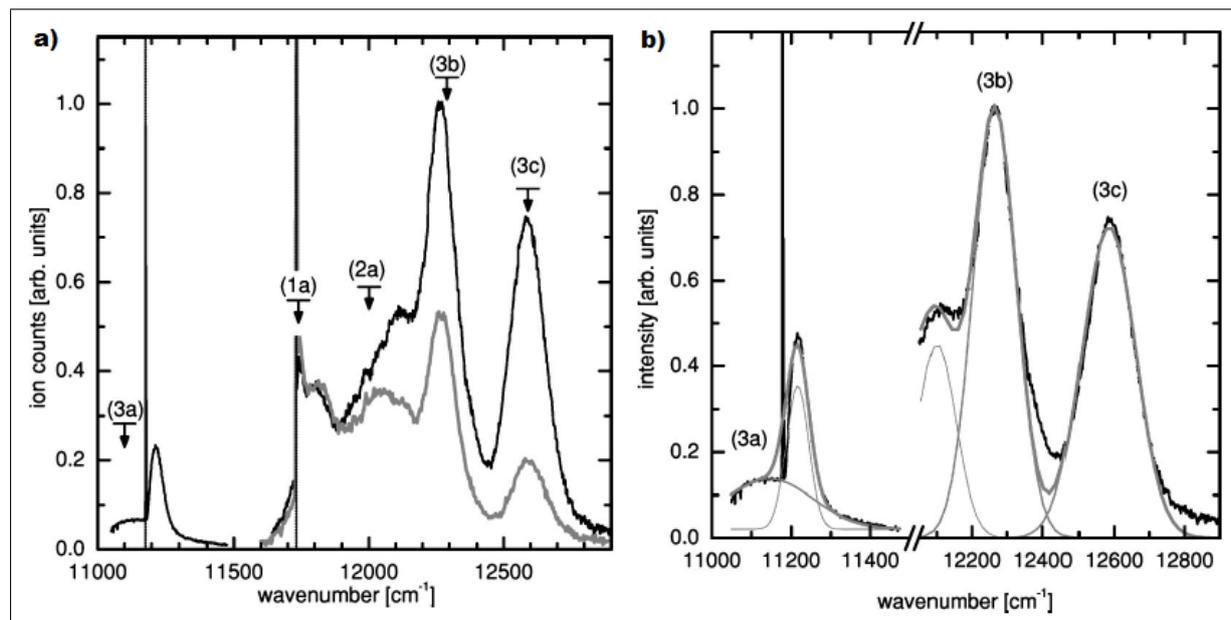


FIGURE 5.1 – a) Spectres de photoionisation pris à deux hautes températures du four (gris : à $T = 368$ K, noir : $T = 378$ K). Les nombres respectifs indiquent la taille du produit affecté (monomère, dimère et trimère). b) Fit gaussien du spectre de photoionisation enregistré à une température du four égale à 378 K. La figure est extraite de [230].

sur la figure 5.1.b. Les positions des pics correspondants et les largeurs des transitions de trimères de césium sont données dans le tableau ci dessous :

Pic	Position (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})
(3a)	11144	294
(3b)	12265	143
(3c)	12585	174

Pour connaître le nombre d'atomes impliqués on peut évaluer l'intensité mesurée en fonction de la densité dans la région de ramassage. En variant cette densité c'est à dire la température du four, les intensités mesurées suivent des distributions de Poisson. La figure 5.2 montre ces distributions enregistrées aux fréquences indiquées sur la figure 5.1. Les distributions expérimentales sont réparties sur trois groupes, la position du maximum est différente pour ces trois groupes et les courbures à des faibles valeurs de densité ne sont pas identiques. Ces groupes correspondent aux monomères, dimères et trimères. Toutes les

courbes présentées sur la figure 5.2 sont tracées à partir des données extraites des spectres d'absorption enregistrés à des températures différentes du four. Les lignes représentent des mesures, lorsqu'on fait varier la température du four à une fréquence fixe du laser.

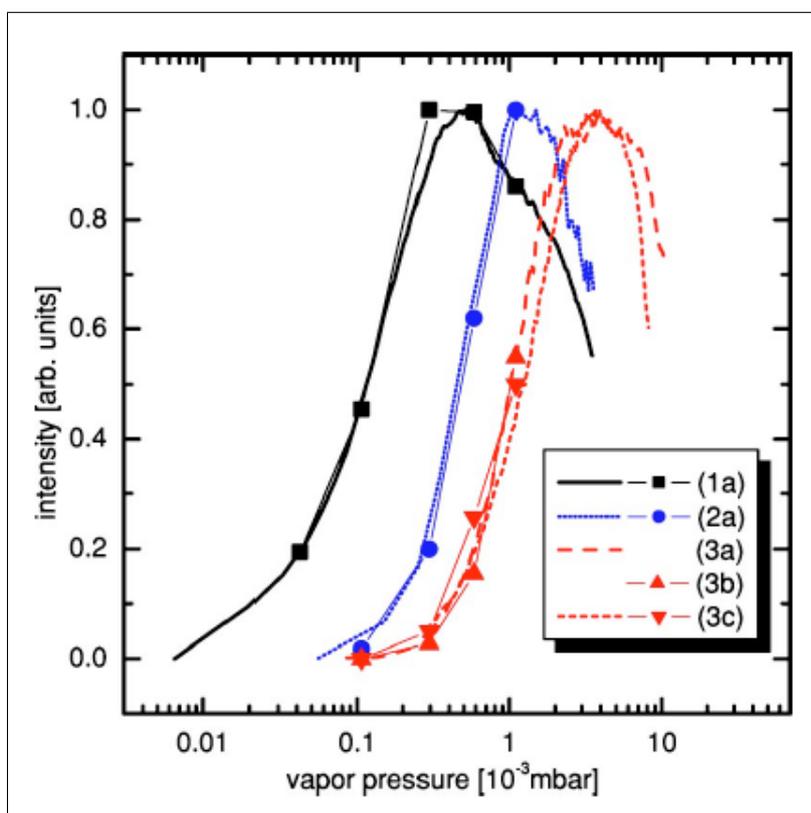
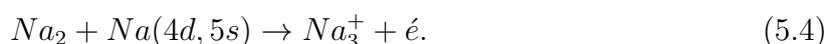


FIGURE 5.2 – Intensités des pics en fonctions de la pression dans le four enregistrées pour les fréquences marquées par des flèches sur la figure 5.1. Les lignes représentent des mesures aux fréquences correspondantes et les symboles représentent les données extraites du spectre d'absorption pour différentes températures du four. La figure est extraite de [230].

5.2 Formation de trimères par collision

5.2.1 Cas du sodium

Les ions Na_3^+ peuvent être formés par des collisions associatives. Plusieurs expériences ont été réalisées et on peut citer, par exemple, celle publiée dans [231] qui a permis d'obtenir des ions trimères de sodium par collisions entre des atomes de sodium excités $\text{Na}(4d, 5s)$ et des molécules de sodium Na_2 dans l'état fondamental. La réaction du processus est la suivante



Ce cas est particulièrement intéressant car il est très similaire à ce que nous voulons réaliser (équation 5.14).

La figure 5.3 montre qu'on forme effectivement des ions Na_3^+ en traçant la variation du nombre d'ions trimères en fonction de la densité atomique.

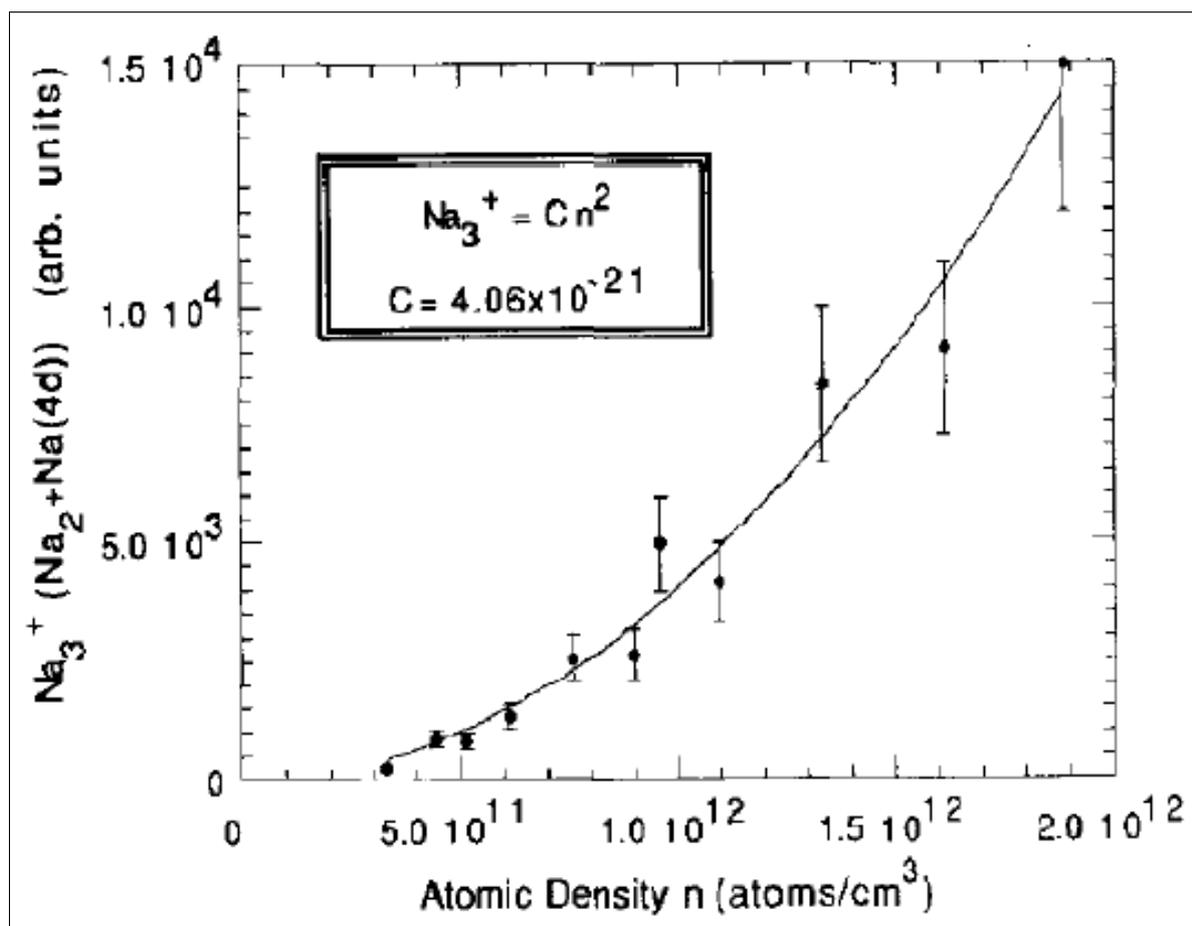
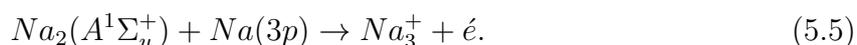


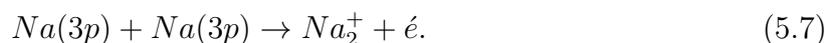
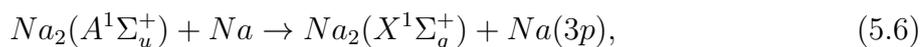
FIGURE 5.3 – Variation du nombre d’ions $N(\text{Na}_3^+)$ en fonctions de la densité atomique n (points noirs). La ligne continue représente un fit en supposant $N(\text{Na}_3^+) = Cn^2$. La figure est extraite de [231].

Une autre expérience a été faite sur le sodium [232] en formant des ions Na_3^+ par collisions entre atomes et molécules excités selon l’équation



Une haute densité d’atomes et de dimères dans les niveaux excités les plus bas est utile pour réaliser la réaction décrite par l’équation 5.5. A cause du faible potentiel d’ionisation du trimère de sodium [5], les ions Na_3^+ peuvent devenir dominants dans le plasma. La vapeur de sodium est contenue dans une cellule cylindrique équipée d’une fenêtre en saphir pour transmettre les faisceaux laser et d’électrodes pour collecter les ions. Les densités typiques sont de l’ordre 10^{15} cm^{-3} pour le Na et 10^{13} cm^{-3} pour Na_2 . Les atomes sont excités par un premier laser L1 désaccordé par rapport à la raie D2 du sodium et les molécules sont excitées par un deuxième laser L2 modulé (730 Hz). Le signal de la figure 5.4.a est enregistré lorsque le laser L2 est modulé. Le courant ionique enregistré est dû à l’effet simultané des deux lasers, c’est à dire une excitation simultanée de Na et Na_2 . Les seuils d’énergie d’ionisation possibles dans la collision $\text{Na}_2^* + \text{Na}^*$ sont présentés sur la figure 5.4.b. Le seul mécanisme direct énergétiquement possible permettant de produire des ions trimères Na_3^+ est le processus de collisions atomes et dimères. On peut aussi avoir des collisions atome-atome qui donnent lieu à des ions dimères et un transfert d’énergie

lors des collisions dimère-atome. Les réactions en jeu sont les suivantes :



Pour éviter le transfert d'énergie à partir des molécules excitées Na_2^* vers les atomes Na (équation 5.6), les dimères de sodium ont été excités à partir des niveaux plus bas $v = 0$ et $v = 1$. L'énergie correspondant à ces niveaux est plus grande que celle du transfert molécule excitée-atome ce qui rend faible la probabilité d'un transfert énergétique.

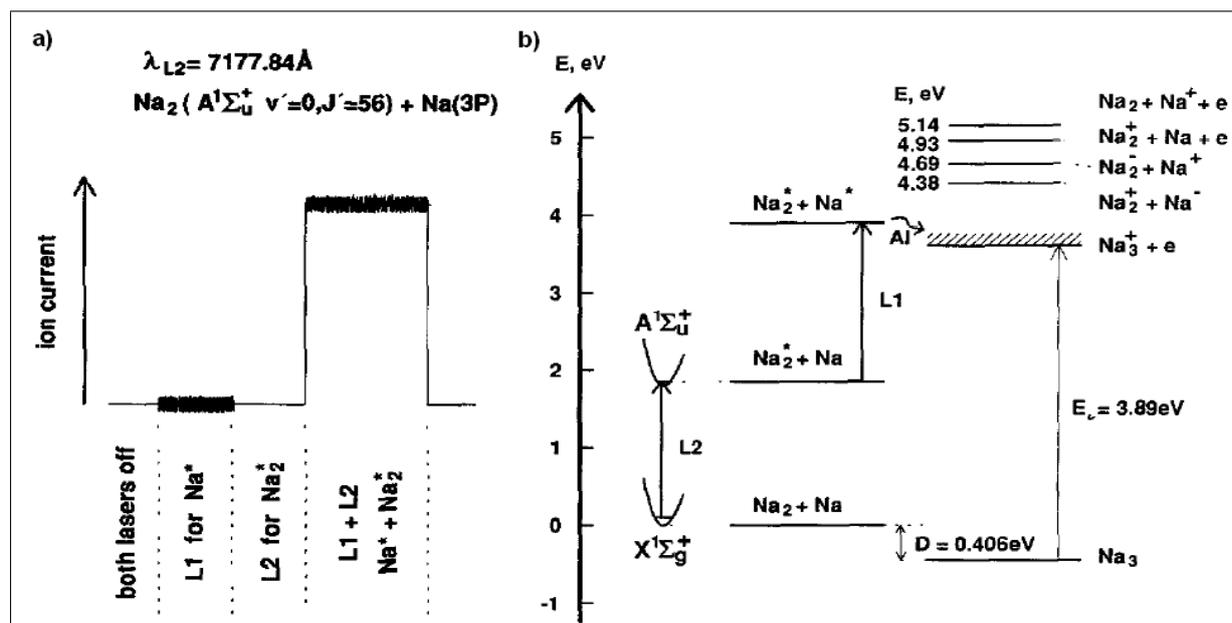


FIGURE 5.4 – a) Signal du courant d'ion pour une excitation des dimères et des atomes de sodium. b) Diagramme énergétique du processus de collision entre $\text{Na}_2(A^1\Sigma_u^+)$ et $\text{Na}(3p)$. La figure est extraite de [232].

5.2.2 Cas du Rubidium

La formation des ions atomiques et moléculaires de rubidium est également possible en inspectant le diagramme des niveaux d'énergie montré sur la figure 5.5 (pour plus de détails voir [233]).

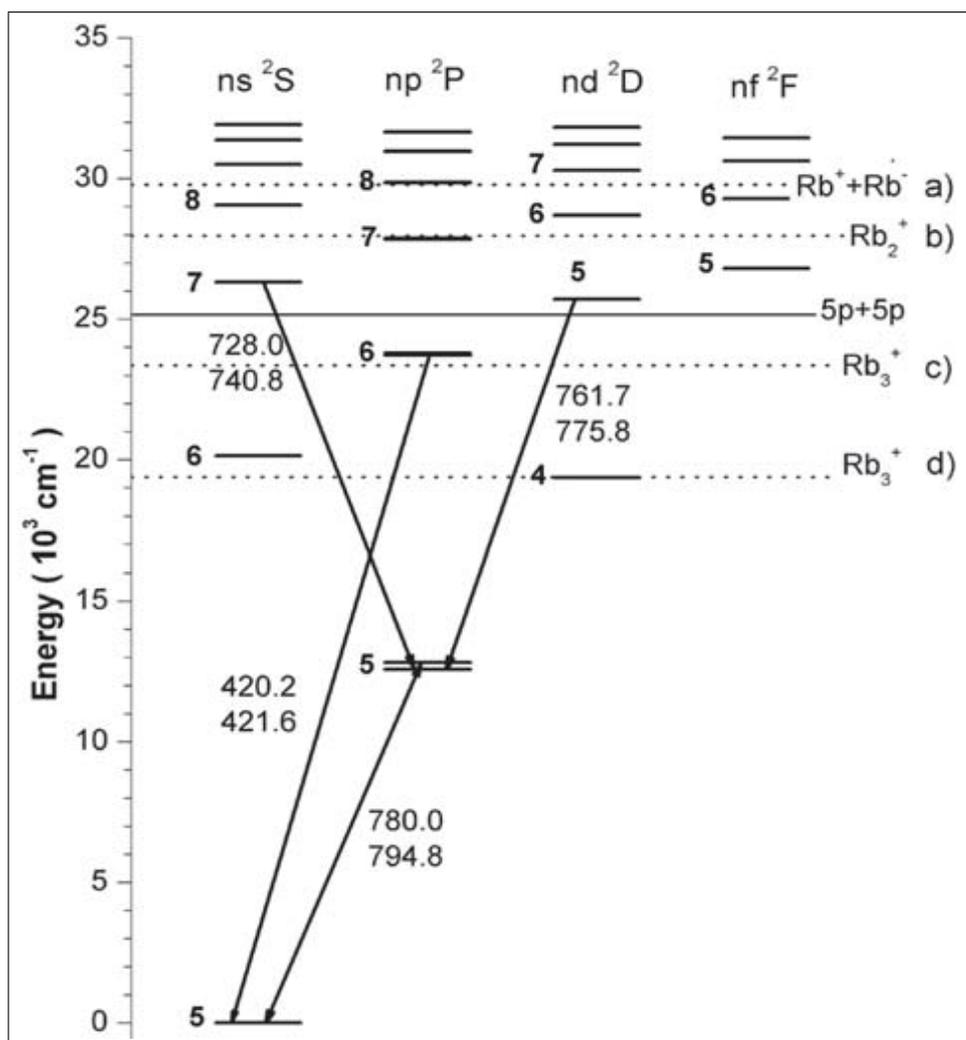
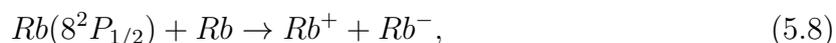


FIGURE 5.5 – Diagramme d'énergie de rubidium, les lignes pointillées correspondent aux énergies seuils pour (a), (b), (c), et (d) donnés dans le texte. La figure est extraite de [233].

Les lignes pointillées correspondent aux énergies seuil pour les processus suivants :

(a) Formation d'une paire d'ions :



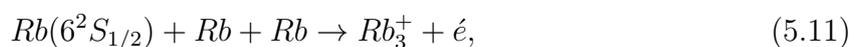
(b) Ionisation associative à deux corps pour former des ions dimères :



(c) Ionisation associative à deux corps pour former des ions trimères :



(d) Ionisation associative à trois corps pour former des ions trimères :



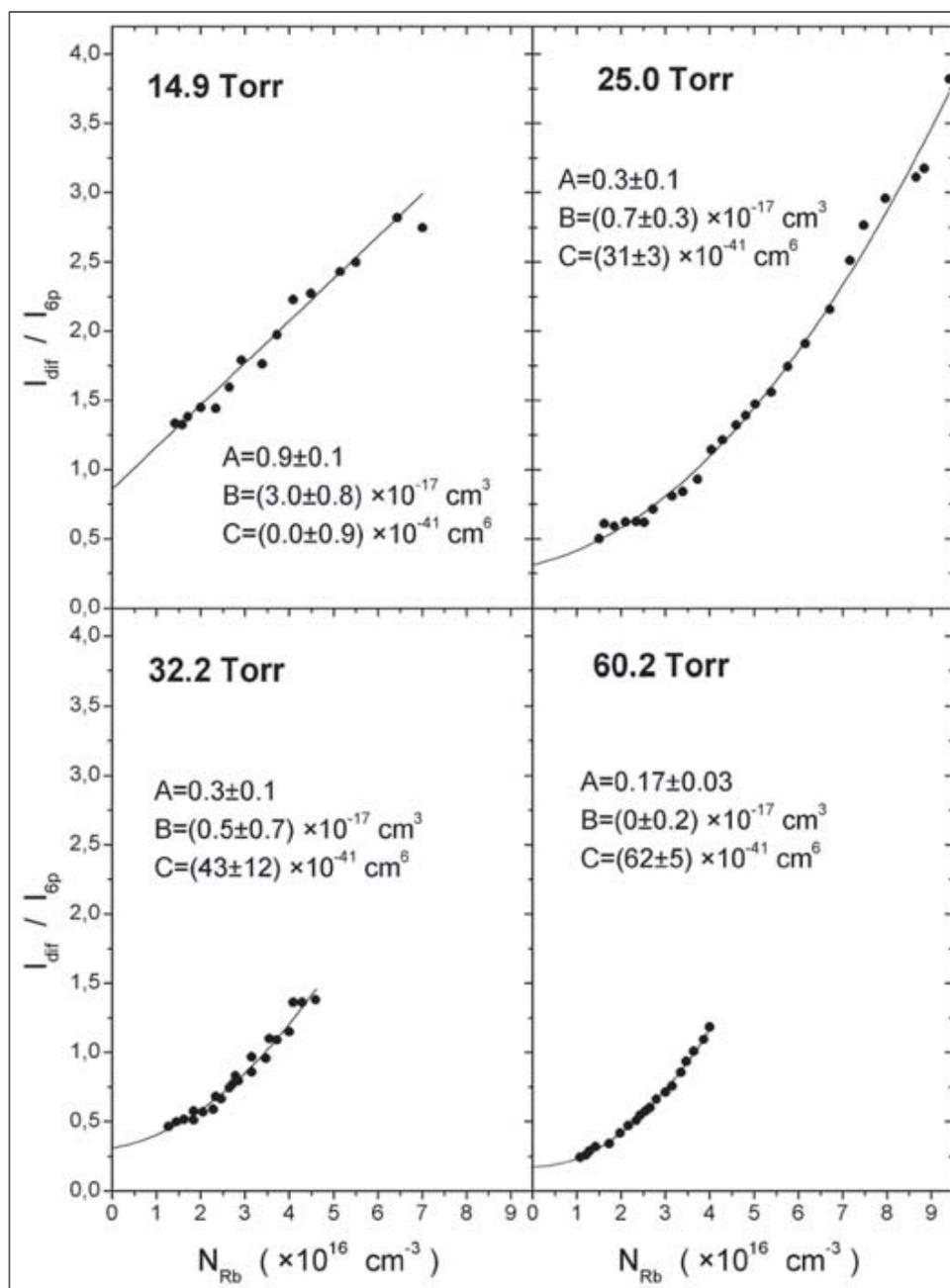
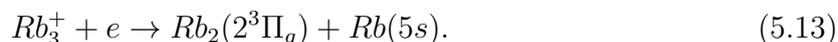
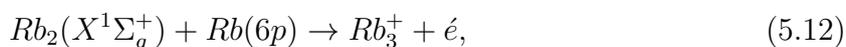


FIGURE 5.6 – Intensité I_{diff}/I_{6p} en fonction du nombre d'atomes de rubidium dans l'état fondamental N_{Rb} pour quatre valeurs de pression de l'argon. Les lignes sont obtenues à partir des fits faits par l'expression analytique $I_{diff}/I_{6p} = A + B.N_{Rb} + C.N_{Rb}^2$. La figure est prise de [233].

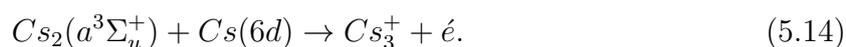
D'après la figure 5.5, le processus de l'équation 5.10 est énergiquement possible. La limite atomique basse au dessus du seuil du processus (c) est le niveau atomique $Rb(6^2P_{1/2})$. Les ions Rb_3^+ subissent des recombinaisons dissociatives entre molécules excitées $Rb_2(2^3\Pi_g)$ et atomes $Rb(5s)$ avec un excès d'énergie de 3369.1 cm^{-1} . Les réactions s'écrivent



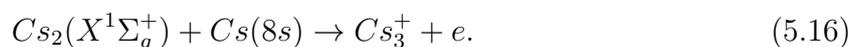
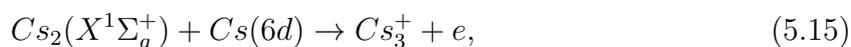
I_{diff} et I_{6p} sont respectivement les intensités de la fluorescence induite par laser pour les transitions $2^3\Pi_g \rightarrow 1(a)^3\Sigma_u^+$ et $6^2P_{3/2} \rightarrow 5^2S_{1/2}$. La figure 5.6 montre la variation de I_{diff}/I_{6p} en fonction du nombre d'atomes de rubidium dans l'état fondamental N_{Rb} pour différentes valeurs de pression de l'argon. La variation quadratique résulte du transfert d'énergie atome-molécule probablement relayé par les ions trimères Rb_3^+ .

5.2.3 Cas du césium

Venons à présent à notre expérience proposée par le professeur Goran Pichler, suite à sa visite au laboratoire Aimé Cotton. Elle repose sur une analogie avec les expériences que nous venons de voir. Les ions Cs_3^+ doivent être formés par la réaction



D'autres processus peuvent être aussi utilisés tels que



Ces processus pourraient être réalisés expérimentalement dans notre dispositif. Nous

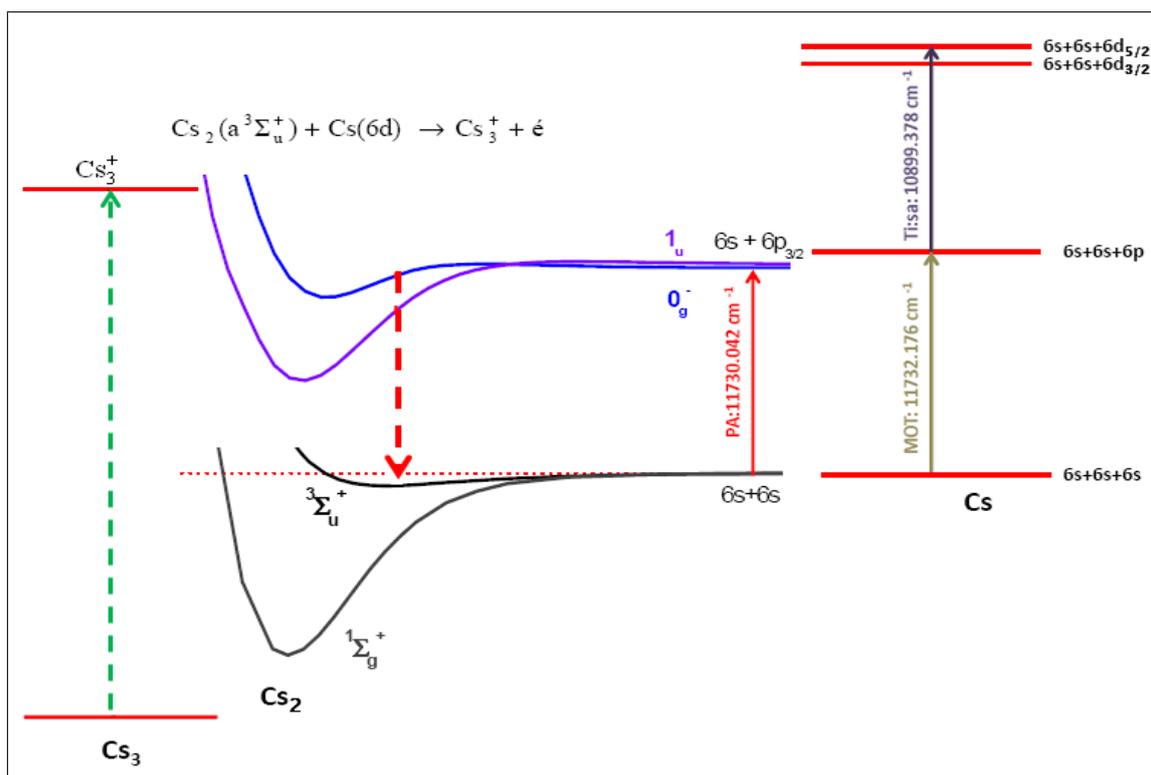


FIGURE 5.7 – Potentiels utilisés pour la formation des ions Cs_3^+ , les lasers et les longueurs d'ondes correspondantes sont aussi affichés (flèches pleines).

avons utilisé un laser Titane : Sapphire avec une longueur d'onde d'environ 917 nm pour exciter les atomes vers l'état $6d_{5/2}$ dans un piège magnéto-optique standard. Les molécules sont formées dans l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$ par photoassociation sur la raie géante RG1 (voir

chapitre spectroscopie moléculaire) en utilisant une diode laser à 852 nm. L'expérience est décrite schématiquement sur la figure 5.7.

Pour détecter les ions formés nous utilisons le dispositif de détection 'habituel' modifié à cause du faible signal des ions trimères. Nous appliquons une impulsion de champ électrique V de durée t_{acc} entre les deux grilles entourant le piège magnéto-optique et les ions pour accélérer les ions produits vers des galettes micro-canaux. Les ions passent d'abord à travers une grille puis évoluent librement sur environ 6 cm dans une région sans champ électrique. Le temps de vol associé à ce parcours est suffisant pour séparer les ions (monomère, dimère et trimère), puisque l'accélération due au champ électrique est inversement proportionnelle à leur masse. Le signal des MCP est ensuite amplifié et envoyé vers un discriminateur relié à un TTL (5 V, 500 ns). En fonction de la tension seuil V_T calculée à partir du signal d'un seul ion. Quand le signal provenant des galettes micro-canaux est petit par rapport à la valeur de V_T alors la sortie est -1 (car le signal du MCP est négatif), sinon la sortie est 0. La sortie du discriminateur est reliée à un boxcar intégrateur qui fonctionne à 10 kHz et elle contient plusieurs portes. Nous commençons avec une seule porte que nous scannons sur tous les ions en mettant en continu tous les lasers utilisés (PA, MOT, Ti :Sa, repompeur). Le résultat est représenté sur la figure 5.8. Nous obtenons 4 pics qui peuvent correspondre, selon le calcul du temps de vol, aux

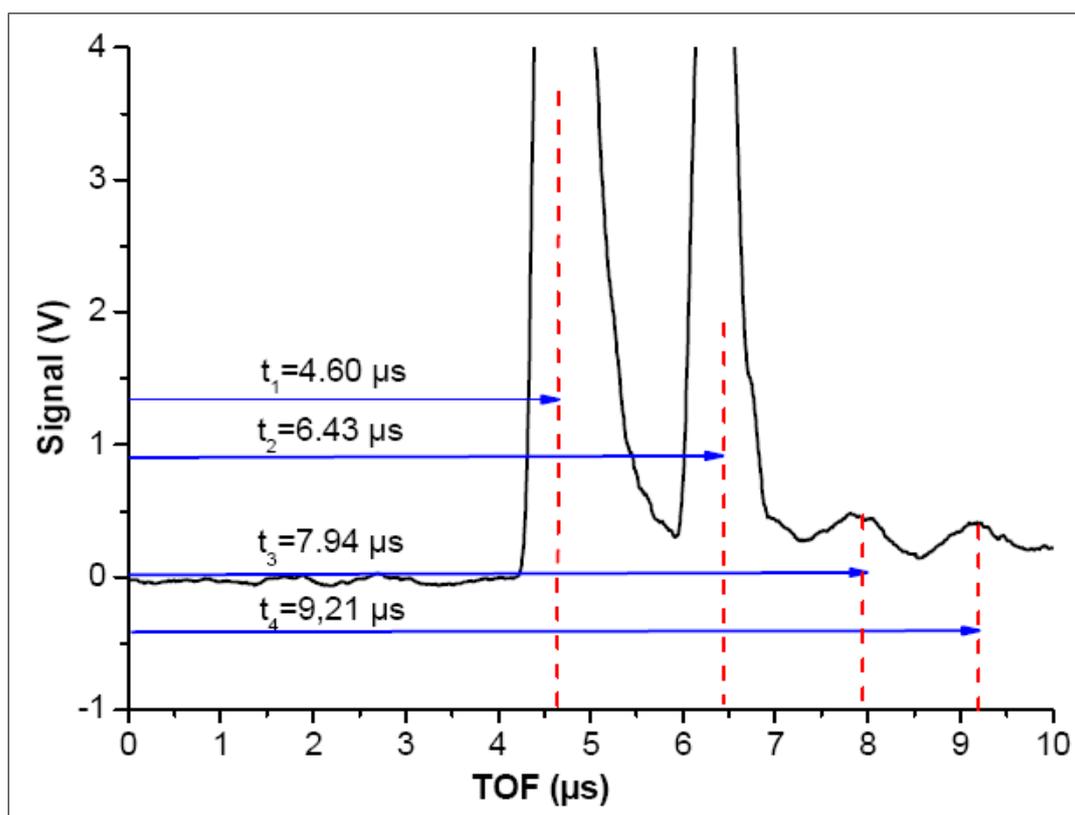


FIGURE 5.8 – Spectre obtenu en déplaçant le gate et en moyennant 500 fois sur l'oscilloscope. Les positions des quatre pics correspondent respectivement aux monomères, dimères, trimères et quatrimeres.

monomères, dimères, trimères et quatrimeres. Une comparaison entre le rapport théorique du temps de vol ($\text{Ratio}_{th}^{TOF} = t_i/t_1 = \sqrt{i}$ où t_1 est le temps de vol correspondant aux ions atomiques) et celui expérimental (Ratio_{exp}^{TOF}), déduit de la figure 5.8, est donnée dans le

tableau 5.1. Le temps de vol (TOF) dépend du voltage V appliqué entre les deux grilles

Pic	TOF_{th}	Ratio_{exp}^{TOF}
dimère	$\sqrt{2}$	1.398
trimère	$\sqrt{3}$	1.726
quatrimère	2	2.00

TABLE 5.1 – Rapports théoriques (TOF_{th}) et expérimentaux (TOF_{exp}) entre le temps de vol correspondant aux dimères, trimères et quatrimères et celui correspondant aux ions atomiques.

alors que le rapport Ratio_{exp}^{TOF} , qui représente le temps de vol idéal basé sur une accélération longue, devrait rester constant. La figure 5.9 montre la variation de ce rapport en fonction du voltage V . Nous voyons qu'elle est en accord avec la valeur théorique (lignes vertes pointillées) pour les atomes et les molécules alors que ce n'est pas le cas pour le signal du troisième pic que nous supposons être des trimères. Pour connaître plus précisément

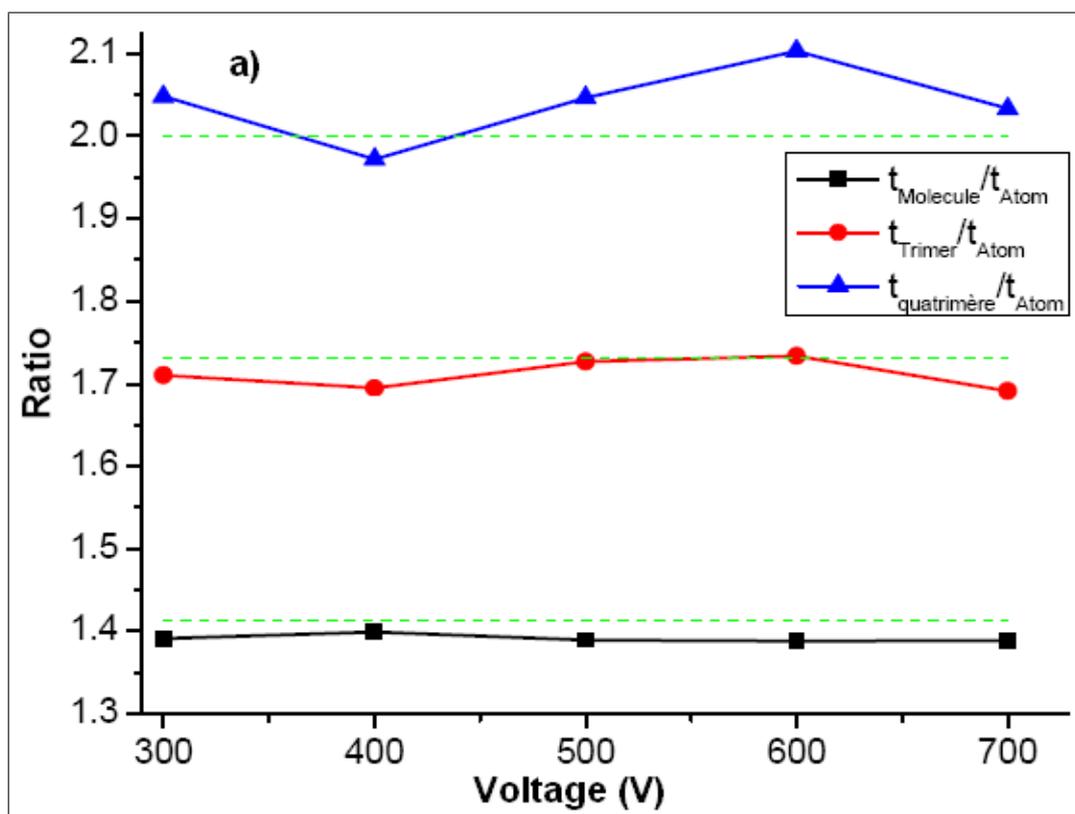


FIGURE 5.9 – Variation de t_i/t_1 ($i = 2, 3, 4$) en fonction du voltage appliqué entre les deux grilles. Les lignes vertes correspondent aux valeurs théoriques.

les temps de vol dans notre cas, nous avons calculé la distance d entre les deux grilles et la distance D entre la dernière grille et les galettes microcanaux à partir des temps de vol (TOF) atomique et moléculaire mesurés expérimentalement (figure 5.10). Pour cela nous traçons la variation du TOF en fonction de la durée de l'impulsion t_{acc} (courbes en symboles de la figure 5.11). En ajustant la partie initiale de la courbe (pour $t_{acc} < t^* =$

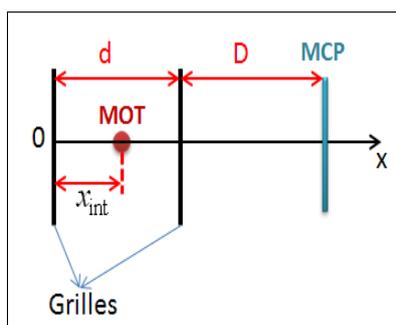


FIGURE 5.10 – Dispositif expérimental pour mesurer le temps de vols : MCP (gallettes micro-canaux), MOT (piège magnéto-optique).

$\sqrt{\frac{2\alpha m}{qV}}d$) avec la formule

$$TOF(t_{acc} < t^*) = \frac{t_{acc}}{2} + \frac{md}{qV} \frac{(\alpha d + D)}{t_{acc}}, \quad (5.17)$$

où t^* est le temps nécessaire pour que l'ion quitte la zone d'accélération et $\alpha = \frac{x_{init}}{d}$ est le rapport entre la position initiale x_{init} et la distance entre les deux grilles d . Nous obtenons les mêmes valeurs des paramètres du fit dans les deux cas (atomes et molécules) : la position du MOT est d'environ $x_{init} = 0.84d$ et $D = 6$ cm.

En supposant que ces paramètres soient corrects, nous voulons alors chercher la masse m

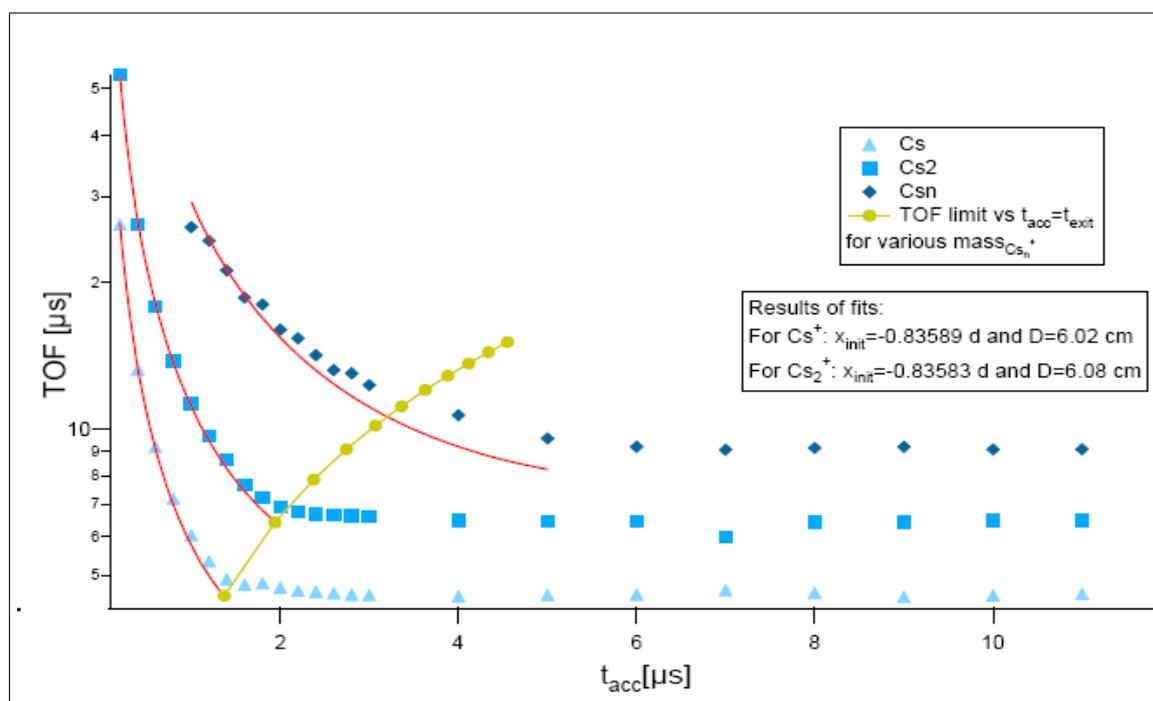


FIGURE 5.11 – Variation du temps de vol en fonction de la durée t_{acc} de l'impulsion. Les temps de vol du Cs et Cs₂ sont cohérents avec les formules 5.17 et 5.18 (lignes rouges). La limite du temps d'accélération est donnée par la courbe verte pour les Cs_n avec $1 \leq n \leq 11$.

pour laquelle nous pouvons fitter avec l'équation 5.17 correctement le TOF correspondant au troisième pic pour $t_{acc} < t^*$ et pour $t_{acc} > t^*$ avec l'équation

$$TOF(t_{acc} > t^*) = \sqrt{\frac{mq}{V}}(\sqrt{2\alpha}d + \frac{D}{\sqrt{2\alpha}}). \quad (5.18)$$

L'ajustement du temps de vol du Cs et Cs₂ est cohérent alors que ce n'est pas le cas pour la troisième courbe qui montre que $5 \leq n \leq 7$ c'est dire que nous formons du Cs₅, Cs₆ ou Cs₇ ce qui n'est pas possible.

Nous allons maintenant reprendre des mesures semblables à celle de la figure 5.8 en utilisant différentes séquences temporelles qui permettent de contrôler les différents lasers utilisés. Les spectres sont représentés sur la figure 5.12. Pour les mesures prises sans photoassociation (PA) c'est à dire sans molécules, nous n'espérons pas, selon l'équation 5.14, voir des ions trimères alors qu'un pic apparaît. Nous ignorons d'où elles viennent (peut être d'autres processus de collisions entre atomes ont eu lieu et ont permis la formation de ces molécules). Enfin, ces molécules disparaissent quand nous éteignons le champ magnétique B du piège, quant au troisième pic, il reste visible impliquant qu'il ne dépend pas de la formation de molécules.

Nous avons aussi refait les expériences en étudiant le cas où les atomes sont excités vers 6d_{3/2} et 8s, les résultats ne sont pas donnés dans ce chapitre mais sont similaires au cas précédent (atomes excités vers 6d_{5/2}).

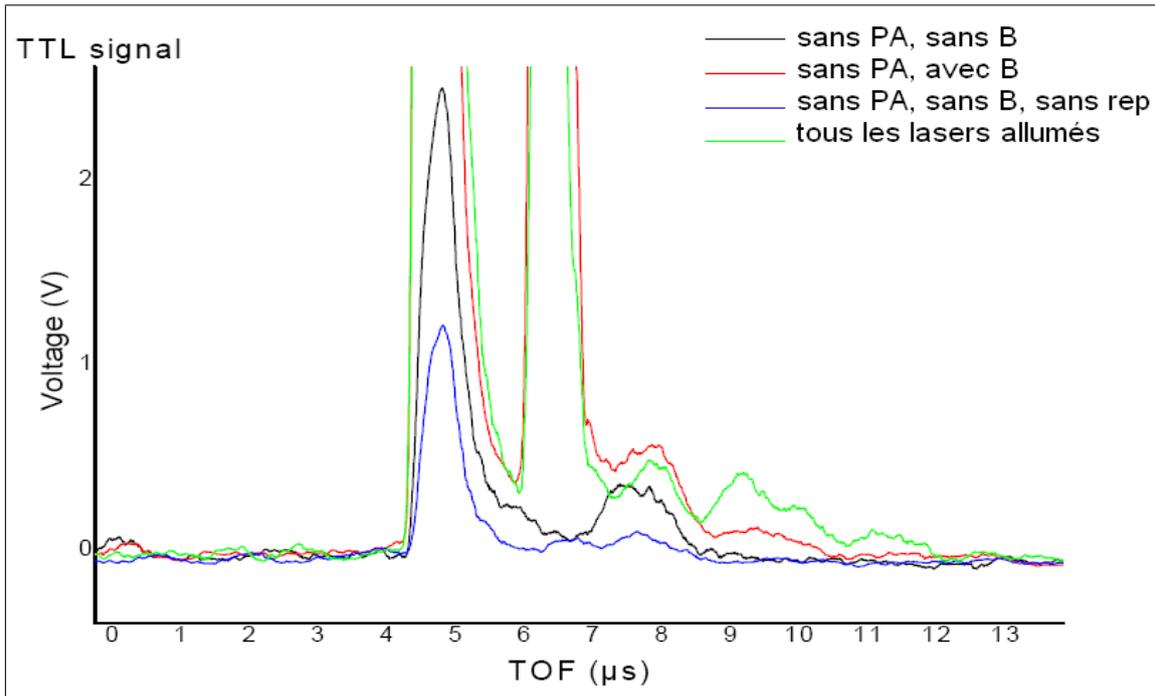


FIGURE 5.12 – Spectres pris pour différentes conditions expérimentales : la courbe noire est prise sans le laser photoassociation (PA) et sans le champ magnétique B, la courbe rouge est prise avec la photoassociation et sans le champ magnétique B, la courbe bleue est prise sans la photoassociation, sans le champ magnétique B et sans le laser repompeur du piège magnéto-optique et enfin la courbe verte est prise quand tous les lasers sont allumés.

Conclusion

Les résultats obtenus dans les expériences que nous avons faites pour former les ions trimères du césium ne sont pas définitifs et demandent, avant tout, un support théorique et une amélioration du système de détection. Cependant, elles peuvent être utilisées comme un point de départ pour des nouvelles expériences.

Conclusion générale

Durant mes trois années de thèse au sein du groupe "molécules froides" au laboratoire Aimé Cotton, j'ai contribué à différentes expériences. Dans un premier temps nous avons étudié qualitativement le processus du pompage optique qui a permis, pour la première fois, de réaliser le refroidissement vibrationnel des molécules de césium. Le processus utilise un laser large bande qui excite les molécules et modifie la distribution des populations des différents niveaux vibrationnels. Par façonnage des impulsions, il est possible de rendre noir ce niveau et accumuler les molécules dedans. Au cours de cette thèse nous avons généralisé cette technique, nous avons montré que les molécules formées par photoassociation dans l'état électronique fondamental peuvent être accumulées dans un seul niveau vibrationnel pré-sélectionné en supprimant les fréquences du spectre du laser qui permet d'exciter les molécules à partir ce niveau. Nous avons amélioré l'efficacité du processus en utilisant des façonnages optimisés réalisés par différents masques (SLM, masque en verre, masque mécanique avec des aiguilles, masque à micromiroirs). Dans ce type de façonnage nous ne gardons que les transitions nécessaires pour réaliser efficacement le pompage optique des niveaux initialement peuplés vers le niveau vibrationnel final choisi. La technique n'utilise que le caractère large bande spectralement du laser et elle peut être réalisée par d'autres sources de lumière (LED, diode). Nous l'avons réalisé à l'aide d'une diode ce qui réduit considérablement le cout des expériences et aide à l'appliquer sur d'autres systèmes moléculaires. Cette méthode, en effet, elle a été récemment appliquée dans le groupe de Bigelow pour refroidir la vibration des molécules NaCs.

Ces généralisations nous ont montré la simplicité, la souplesse et l'efficacité de cette technique ce qui représente une grande motivation pour le groupe pour penser à d'autres objectif par exemple un refroidissement laser des molécules, comme pour les atomes, en utilisant comme laser de repompage, un laser large spectralement façonné. Ceci permettrait d'isoler une transition de la molécule comme pour le refroidissement laser d'atomes, il serait possible de réaliser des cycles d'absorption-émission spontanée entre deux niveaux. La condition pour toutes ces propositions est de considérer pour la molécule deux potentiels, où l'on peut réaliser des cycles d'absorption-émission spontanée, sans transférer les molécules dans d'autres potentiels.

Nous avons généralisé la méthode en démontrant une nouvelle technique de conversion qui permet de transférer avec une efficacité qui peut atteindre 100 % les molécules formées dans plusieurs niveaux vibrationnels de l'état triplet vers l'état fondamental en utilisant un laser large bande. Le laser excite simultanément plusieurs niveaux vibrationnels vers un autre état électronique excité. Par émission spontanée, certaines molécules se dés excitent ensuite par cascade à deux photons vers l'état électronique fondamental et d'autres retombent dans l'état de départ et elles seront à nouveau excitées par le laser. Cette nouvelle technique combinée avec celle du pompage optique permet d'accumuler les molécules formées par photoassociation dans n'importe quel niveau vibrationnel de

l'état X et permet aussi de surmonter la faible efficacité du transfert obtenue par d'autres processus de transfert (STIRAP, Raman) qui transfère un seul niveau. Nous avons aussi étudié l'effet sur la rotation et envisagé différentes méthodes qui permettent de réaliser un refroidissement rotationnel des molécules. Les expériences sur la rotation sont en cours et font l'objectif de la thèse de Issam Mannai.

Finalement, nous avons fait plusieurs études spectroscopiques afin de comprendre les mécanismes de formation des molécules froides par photoassociation. Nous avons étudié la réaction de photoassociation qui mène à la formation des raies "géantes". Nous avons aussi étudié d'autres types de couplage qui mettent en évidence trois ou quatre états électroniques. Ces études permettent de connaître les ingrédients nécessaires à la formation et à la manipulation de molécules froides que se soit pour le césium comme pour d'autres molécules puisque les idées ici sont très générales. Un message est qu'il est difficile de prédire ces chemins de formation sans faire des expériences. Une autre expérience proposé dans le groupe qui consiste à former des ions trimère de césium par collisions entre des molécules de césium et des atomes excités a été testé. Malheureusement nous ne l'avons pas conclut car elle demande un système de détection plus efficace. Cette expérience représente l'un des futurs objectifs du groupe.

En résumant les travaux présentés dans cette thèse, je considère que j'ai contribué à la réalisation des objectifs du groupe. Cette thèse représente mon premier travail en équipe, et elle m'a permis d'abord de découvrir le vaste domaine des molécules froides qui ne cesse de s'enrichir de nouvelles découvertes à un rythme effréné et m'a permis acquérir une belle expérience dans la vie.

Annexe A

Interaction molécule-impulsion laser

Pour mieux comprendre la technique du pompage optique et le processus de conversion à l'aide d'un laser femtoseconde large bande, nous avons fait des simulations à l'aide d'un programme C++ qui tient compte des facteurs de Franck Condon, des facteurs de Hönl-London et des énergies de transitions entre les états électroniques mis en jeu. Nous allons alors présenter brièvement la théorie des perturbations dépendant du temps utilisée pour décrire le processus d'excitation avec des impulsions femtosecondes. Le laser femtoseconde est un laser Tsunami de Spectra Physics, pompé par un Millennia, il fournit des impulsions d'environ 100 fs avec un taux de répétition de 80 MHz à une longueur d'onde centrale variant, de 700 à 1000 nm (cristal de Ti :Sa) et une puissance moyenne pouvant aller jusqu'à 2 W. On considère une molécule en interaction avec une telle impulsion de lumière cohérente. Classiquement, le champ électrique peut être écrit comme une intégrale sur tous les modes. L'amplitude $E(\omega)$ de chaque mode, de fréquence ω , est un nombre complexe donné par

$$E(\omega) = |E(\omega)| \exp[i\Phi(\omega)], \quad (\text{A.1})$$

avec $\Phi(\omega)$ le facteur de phase dépendant de la fréquence. On prolonge mathématiquement ces fonctions pour $\omega < 0$ par

$$E(-\omega) = E^*(\omega). \quad (\text{A.2})$$

Ceci permet de réécrire l'équation

$$E(z, t') = \int_0^\infty [E(\omega) \exp[i\omega(z/c - t')] + c.c.] d\omega \quad (\text{A.3})$$

sous la forme

$$E(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} E(\omega) \exp[i\omega t] d\omega \quad (\text{A.4})$$

où z est la direction de propagation de la lumière et t est le temps.

On note par H_0 l'Hamiltonien d'une molécule libre sans interaction et par E_n^0 et Ψ_n^0 respectivement les valeurs propres (discrètes ou continues) et les fonctions d'onde propres correspondantes. On a alors :

$$H_0 \Psi_n^0 = E_n^0 \Psi_n^0. \quad (\text{A.5})$$

En présence d'un champ, l'évolution temporelle est régie par l'ensemble du Hamiltonien H défini comme

$$H(t) = H_0 + V(t) \quad (\text{A.6})$$

avec $V(t)$ définissant l'interaction entre le laser et la molécule donnée en fonction du dipôle électrique μ par

$$V(r, t) = -\mu(r) \cdot E(t) \quad (\text{A.7})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit

$$i\hbar \frac{d\Psi}{dt} = H(t)\Psi = [H_0 + V(t)]\Psi, \quad (\text{A.8})$$

où la fonction $\Psi(t)$ peut être remplacée par une combinaison linéaire des fonctions Ψ_n^0 et peut prendre la forme

$$\Psi(t) = \sum_n b_n(t) \Psi_n^0 \exp(-iE_n^0 t/\hbar - \gamma_n t/2), \quad (\text{A.9})$$

où γ_n sont les taux d'émission spontanée.

En utilisant l'orthogonalité des fonctions de base et en remplaçant l'expression de $\Psi(t)$ dans l'équation A.8 on obtient

$$i\hbar \frac{db_m}{dt} = \sum_n b_n(t) \exp(-i\omega_{m,n}t) \langle \Psi_m^0 | V(t) | \Psi_n^0 \rangle, \quad (\text{A.10})$$

avec

$$\omega_{m,n} = (E_m^0 - E_n^0)/\hbar - i(\gamma_m - \gamma_n)/2. \quad (\text{A.11})$$

On suppose que la molécule est initialement dans un état Ψ_s^0 alors pour $m \neq s$ on a :

$$b_s(t = -\infty) = 1, \quad (\text{A.12})$$

$$b_m(t = -\infty) = 0. \quad (\text{A.13})$$

On définit l'interaction suivante :

$$V_{i,j}(t) = (1/i\hbar) \langle \Psi_i^0 | V(t) | \Psi_j^0 \rangle \exp(i\omega_{i,j}t) \quad (\text{A.14})$$

La perturbation est considérée faible, c'est à dire, les fréquences de Rabi sont lentes¹ telles que

$$\int |V_{i,j}(t)| dt \ll 1 \quad (\text{A.15})$$

On peut alors supposer que $\forall t$, $b_s(t) \approx 1$ et $|b_m(t)| \ll 1$. On obtient alors en remplaçant $V(t)$ par $-\mu(r).E(t)$:

$$b_m(t) = -(\mu_{m,s}/i\hbar) \int_{-\infty}^t \exp(-i\omega_{m,s}t') E(t') dt' \quad (\text{A.16})$$

$$= (\mu_{m,s}/i\hbar) \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{E}(\omega) d\omega \int_{-\infty}^t \exp[-i(\omega_{m,s} - \omega)t'] dt' \quad (\text{A.17})$$

avec

$$\mu_{m,s} = \langle \Psi_m^0 | \mu | \Psi_s^0 \rangle \quad (\text{A.18})$$

et

$$\bar{E}(\omega) = |E(\omega)| \exp[i(\Phi(\omega))] \quad (\text{A.19})$$

Quand $t \rightarrow \infty$, on peut écrire

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-i(\omega_{m,s} - \omega)t'] dt' = 2\pi\delta(\omega_{m,s} - \omega) \quad (\text{A.20})$$

1. Nous reviendrons sur les critères de validité de cette approximation à la fin.

et on obtient l'amplitude de probabilité par pulse

$$b_m(+\infty) = (2\pi i/\hbar)\mu_{m,s}\bar{E}(\omega_{m,s}). \quad (\text{A.21})$$

La probabilité d'absorption par pulse P_m est finalement donnée par :

$$P_m = |b_m(+\infty)|^2 = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} |\mu_{m,s}\bar{E}(\omega_{m,s})|^2 \quad (\text{A.22})$$

Cette formule (équation A.22) est très importante car elle montre que la probabilité est proportionnelle à $|E(\omega)|^2$ c'est à dire à l'intensité à la fréquence de la transition. Elle ne dépend pas de la phase ce qui implique qu'un façonnage en phase n'affecte pas la probabilité d'absorption P_m .

Pour une gaussienne temporelle on a :

$$E(t) = 2E_0 \exp[-4 \ln(2)(\Gamma t)^2] \cos(\omega_0 t) \quad (\text{A.23})$$

où $4\ln 2$ est introduit pour que $1/\Gamma$ soit exactement égale à la largeur à mi-hauteur de l'impulsion qui est, dans notre cas, d'environ 100 fs. On a alors

$$E(\omega) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} E_0 \alpha \exp[-\alpha^2(\omega - \omega_0)^2] \cos(\omega_0 t), \quad (\text{A.24})$$

avec

$$\alpha = \frac{1}{4\Gamma\sqrt{\ln 2}}.$$

L'émission spontanée de taux γ introduit une fréquence complexe $\omega - i\gamma/2$ et le profil de l'impulsion pour ces fréquences devient :

$$E(\omega - i\gamma/2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} E_0 \alpha \exp[-\alpha^2(\omega - \omega_0)^2 - \frac{(\alpha\gamma)^2}{2}] \exp[i\frac{\alpha^2\gamma}{2}], \quad (\text{A.25})$$

ce qui donne

$$|\bar{E}(\omega_{m,s})|^2 = \frac{1}{\pi} E_0 \alpha^2 \exp[-2\alpha^2(\delta^2 - \frac{\gamma^2}{2})], \quad (\text{A.26})$$

avec $\delta = \omega - \omega_0$.

On remplace cette expression A.26 dans l'équation A.22 et on obtient

$$P_m = \frac{4\pi\alpha^2}{\hbar^2} (E_0)^2 |\mu_{m,s}|^2 \exp[-2\alpha^2(\delta^2 - \frac{\gamma^2}{2})]. \quad (\text{A.27})$$

En notant que l'intensité du laser est donnée par

$$I(t) = \frac{\epsilon_0 c}{2} |E(t)|^2 = 2\epsilon_0 c |E_0|^2 \exp[-8 \ln(2)(\Gamma t)^2] (\cos(\omega_0 t))^2 \quad (\text{A.28})$$

et que l'énergie par unité de surface pour une impulsion vaut

$$I_{tot} = \int_{-\infty}^{+\infty} I(t) dt \quad (\text{A.29})$$

Cela donne

$$I_{tot} = 2\epsilon_0 c |E_0|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-8 \ln(2)(\Gamma t)^2] (\cos(\omega_0 t))^2 dt. \quad (\text{A.30})$$

On obtient alors

$$I_{tot} = \frac{\epsilon_0 c}{2} |E_0|^2 \sqrt{\frac{2\pi}{\ln 2}} = \frac{\sqrt{2\pi} \epsilon_0 c \alpha}{2} |E_0|^2 \quad (\text{A.31})$$

D'où :

$$|E_0|^2 = \frac{2I_{tot}}{\epsilon_0 c \alpha \sqrt{2\pi}}. \quad (\text{A.32})$$

D'autres part, la fonction d'onde s'écrit (voir l'annexe C)

$$\Psi(\vec{r}_i, R, \Theta, \Phi) = \Psi^{el}(\vec{r}_i, R) \Psi^{rot}(\Theta, \Phi) \frac{\Psi^{vib}(R)}{R}$$

ce qui permet d'écrire

$$|\mu_{m,s}|^2 = (\mu_{el})^2 (\mu_{vib})^2 (\mu_{rot})^2 = (\mu_{mol})^2 \times FC \times HL \quad (\text{A.33})$$

où μ_{mol} est le dipôle moléculaire. FC et HL sont respectivement les facteurs de Franck-Condon et le facteur de Hönl-London.

Finalement, l'expression de la probabilité d'excitation avec une impulsion s'écrit

$$P_m = \frac{I_{tot} (\mu_{mol})^2 \alpha^2 \sqrt{2\pi \ln 2}}{2\hbar^2 \epsilon_0 c} \exp[-2\alpha^2 (\delta^2 - \frac{\gamma^2}{2})] \times FC \times HL. \quad (\text{A.34})$$

Exemple :

Avec $FC = 1$, $HL = 1$, une intensité moyenne $I_{moyenne} = T_{rep} I_{tot} = \frac{2P}{\pi w}$ où $T_{rep} = 100$ fs, $P = 1$ W et $w = 1$ mm² sont respectivement le taux répétition, la puissance moyenne et le waist du laser, on trouve qu'à la résonance ($\delta = 0$), la probabilité est maximale (=1) si $I_{moyenne} = 10^7$ W/m² = $0.1W/(100\mu m)^2$. En d'autre terme $I_{moyenne} \leq 0.1W/(100\mu m)^2$ ce qui est toujours vrai dans notre cas ($0.1W/mm^2$), ceci justifie l'approximation faite dans l'équation [A.15](#).

Annexe B

Taux d'ionisation

Pour détecter les molécules formées nous utilisons une méthode sensible dite Resonantly Enhanced Multi-Photon Ionization (REMPI ou dans le cas de deux photons uniquement RE2PI). Elle consiste à ioniser les molécules formées avec un laser, puis à détecter les ions ainsi formés avec un détecteur d'ions (galettes microcanaux). L'ionisation se fait par l'intermédiaire d'un ou plusieurs états. Le choix des états intermédiaires est primordial pour l'efficacité et éventuellement la résolution de la détection. Au cours de ma thèse, nous avons utilisé cette détection non sélective qui permet de détecter les molécules formées dans les niveaux vibrationnels de l'état singulet ou triplet.

Lors de la détection seule une partie des molécules formées est ionisée. Pour calculer le processus d'ionisation, nous prenons en compte le recouvrement spatial du laser de photoassociation avec les atomes, le recouvrement avec le laser de détection et la chute libre des molécules qui, rappelons le, ne sont pas piégées. Dans l'annexe N de la thèse de D. Comparat [234] nous trouvons un calcul détaillé. Pour un laser d'ionisation focalisé sur un point situé à une distance verticale h et à une distance horizontale d par rapport au centre du piège magnéto-optique, le nombre des ions Cs_2^+ détectés au bout d'un temps t est donnée par

$$N_{ions} = \eta \mathfrak{R}_{mol} N_{at}^{PA} \int_0^t \frac{\omega_{ion}^2/4}{\sigma_r^2 + \sigma_v^2(t-t')^2} \exp - \frac{d^2 + [h - \frac{1}{2}g(t-t')]^2}{2[\sigma_r^2 + \sigma_v^2(t-t')^2]} dt', \quad (\text{B.1})$$

où

$$\sigma_r = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{(\sigma_r^{at})^2 \omega_{PA}^2}{2(\sigma_r^{at})^2 + \omega_{PA}^2} + \frac{\omega_{ion}^2}{4}}, \quad (\text{B.2})$$

$$\sigma_v = \sqrt{\frac{K_B T_{mol}}{m_{\text{Cs}_2}}}. \quad (\text{B.3})$$

ω_{ion} et ω_{PA} correspondent respectivement à la taille du faisceau laser de détection et celui de photoassociation. η est le produit de l'efficacité des galettes microcanaux ($\eta_{MCP} \sim 0.3$ selon la documentation fournie par le constructeur) par l'efficacité d'ionisation à deux photons (η_{ion}) : $\eta = \eta_{MCP} \eta_{ion}$. Les paramètres \mathfrak{R}_{mol} et N_{at}^{PA} représentent respectivement le taux de formation de molécules par photoassociation et le nombre d'atomes dans la zone du recouverte par le laser de photoassociation. Le produit de ces deux termes donne le nombre qu'on cherche c'est à dire le nombre de molécules formées au bout d'un temps t .

Afin de déterminer l'efficacité de détection à deux photons η_{ion} de façon théorique, nous

prenons un modèle simple qui tient compte des processus d'absorption, d'émission stimulée, d'émission spontanée, de l'ionisation, et de toute désexcitation non radiative à partir de l'état intermédiaire, afin de décrire le taux de changement des populations dans ce système à trois niveaux (figure B.1). L'évolution des populations des trois niveaux dans

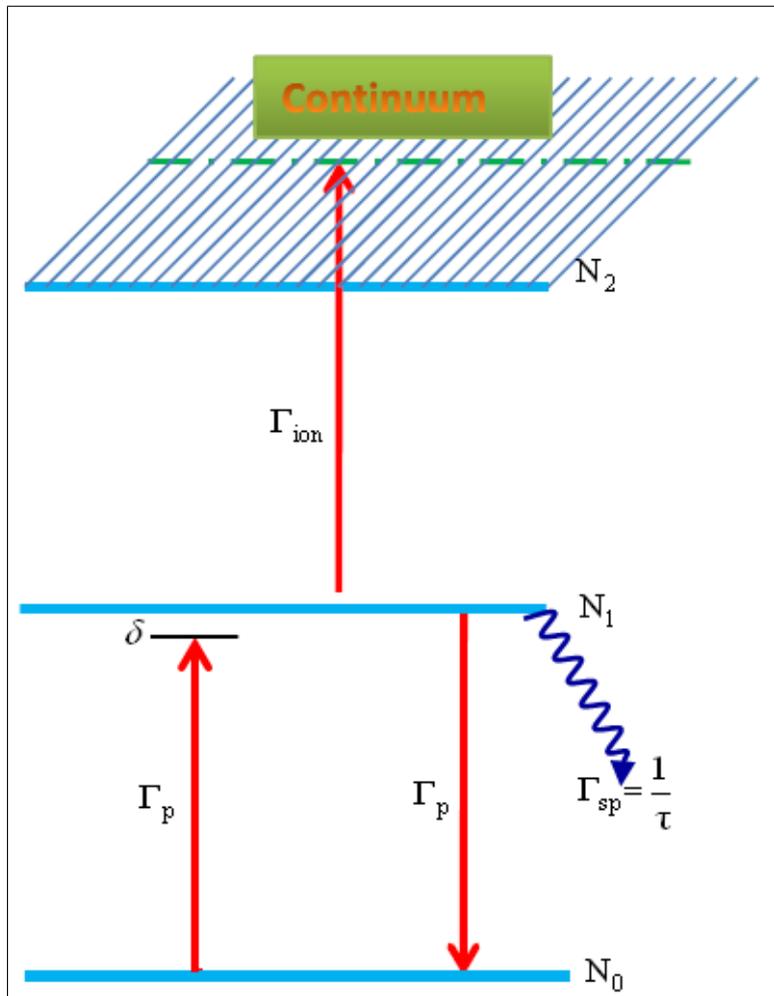


FIGURE B.1 – Diagramme schématisé pour le processus RE2PI.

le processus RE2PI est donnée par les équations de taux

$$\frac{dN_0(t)}{dt} = -\Gamma_{01}N_0(t) + \Gamma_{10}N_1(t), \quad (\text{B.4})$$

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = \Gamma_{01}N_0(t) - \Gamma_{10}N_1(t) - \Gamma_{ion}N_1(t) - \frac{N_1(t)}{\tau}, \quad (\text{B.5})$$

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = \Gamma_{ion}N_1(t). \quad (\text{B.6})$$

où $N_0(t)$, $N_1(t)$ et $N_2(t)$ représentent respectivement le nombre de molécules dans l'état fondamental, dans l'état intermédiaire et dans l'état ionisé.

$\tau = \frac{1}{\Gamma_{sp}}$: Durée de vie dans l'état intermédiaire.

Γ_{01} : Taux d'absorption.

Γ_{10} : Taux d'émission stimulée.

On suppose qu'il n'y a pas de dégénérescence c'est-à-dire : $\Gamma_{01} = \Gamma_{10} = \Gamma_p$ où Γ_p est donné par :

$$\Gamma_p = \frac{(2\gamma + \Gamma_{ion})\Omega^2}{(2\gamma + \Gamma_{ion})^2 + 4\delta^2} \quad (\text{B.7})$$

où γ est la largeur du laser, Ω est la fréquence de Rabi et δ est la différence en énergie et Γ_{ion} est le taux d'ionisation proportionnel à l'intensité du laser.

Dans l'équation B.6 on a négligé l'émission spontanée vers l'état fondamental car la valeur du facteur de Franck-Condon est très inférieure à 1 ($\text{FC} \ll 1$). On néglige aussi le terme Γ_{sp} devant le taux d'ionisation Γ_{ion} .

La résolution des équations en tenant compte du fait que $N_0(t=0) = N$, $N_1(t=0) = 0$, $N_2(t=0) = 0$ nous donne le nombre de molécules ionisées N_2 après une impulsion de durée T :

$$N_2(T) = N \left(1 - \frac{1}{2B} \exp\left[-\frac{1}{2}(A+B)T\right] \left((A+B) \exp[BT] + B - A\right)\right) \quad (\text{B.8})$$

Avec $A = 2\Gamma_p + \Gamma_{ion}$ et $B = \sqrt{4\Gamma_p^2 + \Gamma_{ion}^2}$.

On a $\Gamma_{ion}T \gg 1$ ce qui implique $BT \gg 1$ et donc $(A+B)\exp[BT] \gg (B-A)$. L'équation devient alors

$$N_2(T) \approx N \left(1 - \frac{(A+B)}{2B} \exp\left[-\frac{1}{2}(A-B)T\right]\right) \quad (\text{B.9})$$

On pose $\alpha = \frac{\Gamma_p}{\Gamma_{ion}}$ la probabilité d'ionisation est donnée par

$$P_{ion} = \frac{N_2(T)}{N} \approx \left(1 - \frac{1 + 2\alpha + \sqrt{1 + 4\alpha^2}}{2\sqrt{1 + 4\alpha^2}} \exp\left[\Gamma_{ion} \frac{T}{2} (\sqrt{1 + 4\alpha^2} - (1 + 2\alpha))\right]\right) \quad (\text{B.10})$$

En traçant la variation du second membre de l'équation en fonction de α , on trouve une valeur critique $\alpha_{critique} \sim \frac{1}{\Gamma_{ion}T}$ telle que :

Si $\alpha < \alpha_{critique}$, $P_{ion} \sim 1 - \exp[-\Gamma_{ion}\alpha T] = 1 - \exp[-\Gamma_p T]$.

Cette formule reste valable pour $\alpha > \alpha_{critique}$ car dans ce cas $P_{ion} \ll 1$ et $1 - \exp[-\Gamma_{ion}\alpha T] \ll 1$ et donc la probabilité d'ionisation est donnée par

$$P_{ion} = 1 - \exp[-\Gamma_p T]. \quad (\text{B.11})$$

Ceci implique que dès que les molécules peuplent l'état intermédiaire, avec le taux Γ_p , elles sont ionisées.

Procédure du fit :

La probabilité d'ionisation P_{ion} donnée par l'équation B.11, cette formule est utilisée pour faire les fits des spectres expérimentaux. Elle dépend de plusieurs paramètres :

- Les énergies de transitions : nous utilisons celles obtenues expérimentalement ($(v, X^1\Sigma_g^+$ (noté simplement X)) $\rightarrow (v, C^1\Pi_u$ (noté simplement C)), $(v, X^1\Sigma_g^+) \rightarrow (v, D^1\Sigma_u^+$ (noté simplement D)) et $(v, a^3\Sigma_u^+$ (noté simplement a)) $\rightarrow (v, (2)^3\Sigma_g^+$ (noté simplement (2)))).
- Les facteurs de Franck Condon ($\text{FC}[v_X, v_C]$, $\text{FC}[v_X, v_D]$ et $\text{FC}[v_a, v_{(2)}]$) : nous utilisons les valeurs expérimentales si elles existent sinon, nous utilisons les valeurs théoriques calculées par les théoriciens du groupe (N. Bouloufa ou O. Dulieu).
- Les moments dipolaires que nous supposons constants.
- La largeur du laser γ , la fréquence de Rabi Ω et le taux d'ionisation Γ_{ion} : pour obtenir des valeurs approchées de ces trois paramètres nous avons commencé par fitter le spectre obtenu après le refroidissement vibrationnel qui ne contient que trois raies correspondant aux transitions $v_X = 0 \rightarrow v_C = 0, 1, 2$ par la formule ??, à laquelle nous avons ajouté le gain du laser G_{laser} .

Annexe C

Éléments de physique moléculaire

C.1 Éléments de physique moléculaire

La molécule isolée est décrite par sa fonction d'onde propre Ψ et son énergie propre qui sont liées par l'équation de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$. Nous ne traitons ici que le cas d'un ensemble diatomique, puisque le dimère que nous étudierons est le Cs_2 .

Les différents moments angulaires intervenant dans la molécule diatomique sont :

- Le moment angulaire électronique orbital \vec{L} .
- Le moment angulaire électronique de spin \vec{S} .
- Le moment de rotation des noyaux \vec{N} qui est toujours perpendiculaire à l'axe passant par les deux noyaux (l'axe internucléaire).

Dans les molécules nous pouvons distinguer électrons et noyaux, particules de masses très différentes (les noyaux sont 10^3 à 10^5 fois plus lourds). Les mouvements des électrons sont donc "beaucoup plus rapides" que ceux des noyaux. Les mouvements des électrons pourront être étudiés en considérant les noyaux comme fixes : cela revient à séparer les mouvements des noyaux et des électrons, une telle approximation est appelée approximation de Born-Oppenheimer. Cela revient également à pouvoir séparer les énergies : d'une part l'énergie électronique E^{el} et d'autre part l'énergie due au mouvement des noyaux dont on distingue deux composantes : l'énergie de vibration E^{vib} , qui est due au mouvement des deux noyaux le long de l'axe internucléaire, et l'énergie de rotation E^{rot} , qui est due aux mouvements des deux noyaux dans les directions perpendiculaires à l'axe internucléaire. On peut alors écrire :

$$\Psi(\vec{r}_i, R, \Theta, \Phi) = \Psi^{el}(\vec{r}_i, R) \Psi^{rot}(\Theta, \Phi) \frac{\Psi^{vib}(R)}{R}$$

avec \vec{r}_i est la position de l'électron, θ et ϕ sont les parties angulaires de \vec{R} qui est le vecteur reliant les deux noyaux (voir figure C.1).

C.1.1 Moment angulaire orbital \vec{L}

Les molécules diatomiques présentent un axe de symétrie de révolution qui est l'axe internucléaire. La projection L_z du moment angulaire orbital \vec{L} des électrons sur cet axe est une constante du mouvement. \vec{L} est la résultante de tous les vecteurs moments cinétiques et $\hbar m_L$ est sa composante sur l'axe internucléaire. Le nombre quantique m_L peut prendre $(2L+1)$ valeurs différentes $(-L, -L+1, -L+2, \dots, +L)$.

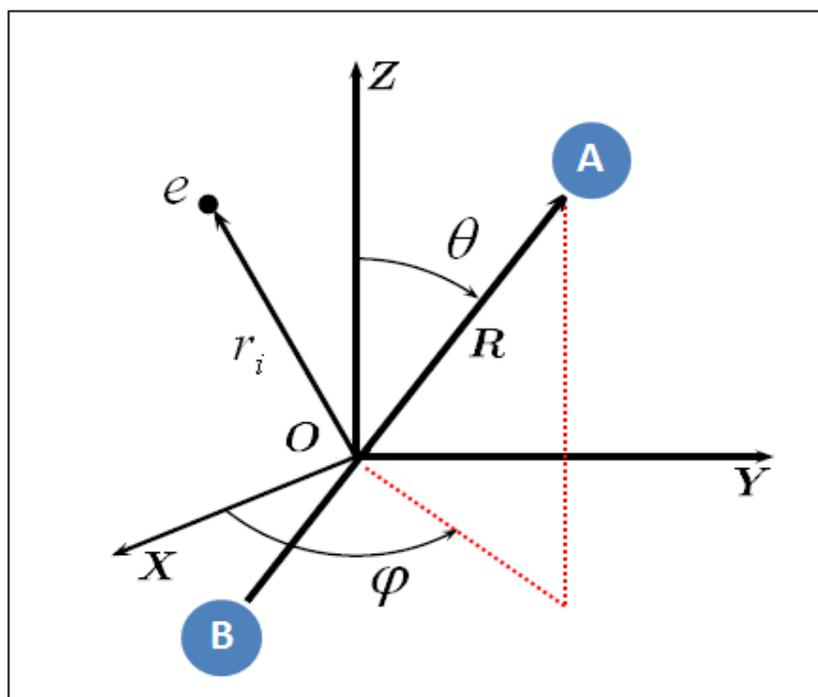


FIGURE C.1 – Coordonnées des électrons et des noyaux pour la cas d'une molécule diatomique.

En spectroscopie moléculaire, historiquement m_L est noté Λ . On nomme les états correspondants aux différentes valeurs de $|\Lambda|$ par des lettres grecques majuscules (table C.1). A l'exception de l'état Σ , tous les états sont dégénérés deux fois.

Λ	0	± 1	± 2	± 3
États	Σ	Π	Δ	Φ

TABLE C.1 – Dénomination des états électroniques suivant les valeurs de Λ

C.1.2 Moment angulaire de spin \vec{S}

La structure multiplet de la molécule est due au spin des électrons dont la résultante est \vec{S} . Le nombre quantique S est entier ou demi-entier suivant le nombre d'électrons (pair ou impair). La composante du moment angulaire de spin sur l'axe internucléaire est une constante du mouvement $\hbar m_S$. m_S noté aussi Σ , elle peut prendre $2S+1$ valeurs telles que $(-S, -S+1, -S+2, \dots, +S)$.

On définit le moment angulaire total des électrons par $\vec{j} = \vec{S} + \vec{L}$, sa projection sur l'axe est donnée par $\hbar\Omega$ tel que $\Omega = \Lambda + \Sigma$.

C.1.3 Propriétés de symétrie

Les symétries permettent de déterminer la partie spatiale (électronique, vibrationnelle et rotationnelle) des fonctions d'onde, la fonction d'onde du spin ainsi que le lien entre la partie spatiale et la partie du spin. Les symétries sont importantes aussi dans la classification des niveaux d'énergie et permettent d'établir les règles de sélection qui régissent les couplages entre les différents états moléculaires. Nous allons donc passer en revue les symétries moléculaires.

On parle de symétrie par rapport à un plan contenant l'axe internucléaire si la fonction d'onde électronique de cet état se transforme suivant :

$$\Psi^{el} \longrightarrow \Psi^{el} \text{ alors on note l'état } \Sigma^+.$$

$$\Psi^{el} \longrightarrow -\Psi^{el} \text{ alors on note l'état } \Sigma^-.$$

Si les deux noyaux de la molécule sont identiques alors le champ dans lequel se déplacent les électrons admet un centre de symétrie (centre de masse des noyaux) et lorsque les coordonnées (x, y, z) se transforment en $(-x, -y, -z)$, si la fonction d'onde se transforme suivant :

$$\Psi^{el} \longrightarrow \Psi^{el} \text{ alors la fonction d'onde est dite paire et on note l'état avec la lettre g (gerade) en indice.}$$

$$\Psi^{el} \longrightarrow -\Psi^{el} \text{ alors la fonction d'onde est dite impaire et on note l'état avec la lettre u (ungerade) en indice.}$$

Dans la molécule, il existe plusieurs moments angulaires (le moment associé au spin électronique, le moment orbital et le moment associé à la rotation). Suivant la manière de leur association, Hund a distingué 5 modes de couplages appelés cas de Hund et il les a désigné par (a), (b), (c), (d) et (e). Ces modes correspondent à des conditions limites et il existe des intermédiaires correspondant à des situations réelles rencontrées dans les molécules. En effet, l'hamiltonien qui décrit le système moléculaire peut être décomposé en différents termes, qui correspondent aux diverses interactions dans le système moléculaire. En comparant l'énergie électronique (E^{el}), l'énergie d'interaction spin-orbite (E^{SO}) et l'énergie de rotation (E^{rot}), avec lesquelles chacun des termes de l'hamiltonien moléculaire est associé, nous pouvons avoir une idée sur ces interactions. Les cas (a), (b), (c), (d) et (e) correspondent respectivement aux inégalités suivantes :

- Cas (a) : $E^{el} \geq E^{SO} \gg E^{rot}$.
- Cas (b) : $E^{el} \gg E^{rot} \gg E^{SO}$.
- Cas (c) : $E^{SO} \geq E^{el} \gg E^{rot}$.
- Cas (d) : $E^{rot} \gg E^{el} \gg E^{SO}$.
- Cas (e) : $E^{SO} \gg E^{rot} \gg E^{el}$.

Dans chacun de ces cas, les nombres quantiques qui correspondent aux termes les plus importants de l'hamiltonien sont considérés comme bons nombres quantiques du système, tandis que le reste des termes de l'hamiltonien est traité comme une perturbation. On ne s'intéresse ici qu'au cas (a) et (c) de Hund.

Cas(a) de Hund

Dans la situation décrite par le cas (a) de Hund, l'interaction entre la rotation nucléaire \vec{N} et le mouvement des électrons ($\vec{L} + \vec{S}$) est très faible, ce dernier étant très fortement lié à l'axe internucléaire. Pour de faibles distances entre les noyaux, l'énergie due à l'interaction spin-orbite est négligeable devant les autres énergies ($E^{el} \gg E^{SO} \gg E^{rot}$). Le spin total des électrons S est un bon nombre quantique (figure C.2.a). L'hamiltonien peut s'écrire sous

la forme

$$H_a^0 = H^{el} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_e} + V^{NN} + V^{eN} + V^{ee}, \quad (\text{C.1})$$

avec H^{el} est l'hamiltonien principal (cinétique + interaction électrostatique) et V^{NN} , V^{eN} et V^{ee} sont respectivement les potentiels d'interaction noyau-noyau, noyau-électron et électron-électron.

La notation traditionnelle pour désigner les états moléculaires dans ce cas est (*lettre*) $^{2S+1}|\Lambda|_{g|u}^{\pm}$, avec $2S+1$ est la multiplicité de l'état et pour la *lettre*, on utilise une lettre latine. Par convention, X représente l'état fondamental et normalement, A, B, C... , a, b,... les états d'énergies supérieures. On utilise la lettre majuscule pour les états de même multiplicité que X, et des lettres minuscules pour des états de multiplicité différentes de X. On peut aussi utiliser des numéros (1, 2, ...) à la place de la *lettre* pour indiquer l'ordre en énergie. Exemple : Pour les molécules de césium Cs_2 l'état fondamental est noté $X^1\Sigma_g^+$ (ou (1) $^1\Sigma_g^+$) et premier état métastable est noté $a^3\Sigma_u^+$ (ou (1) $^3\Sigma_u^+$).

Cas(c) de Hund

Dans certains cas, particulièrement pour les molécules caractérisées par des noyaux lourds comme le césium, l'interaction spin-orbite (entre \vec{L} et \vec{S}) peut être plus forte que l'interaction avec l'axe internucléaire et elle ne peut plus être traitée comme une perturbation (figure C.2.b). L'énergie due au couplage spin-orbite est du même ordre de grandeur que l'énergie de la partie électronique ($\Delta E^{SO} \geq \Delta E^{el} \gg \Delta E^{rot}$). L'hamiltonien s'écrit alors en considérant les deux termes ensembles :

$$H_c^0 = H^{el} + H^{SO} = H^{el} + A\vec{L} \cdot \vec{S}, \quad (\text{C.2})$$

où H^{SO} est l'hamiltonien d'interaction spin-orbite.

Dans ce cas Ω est un bon nombre quantique et les états sont notés $|\Omega|_{g|u}^{\pm}$. Chaque élément de la base du cas (c) de Hund peut être exprimé en fonction des vecteurs de la base du cas (a) de Hund. Un état $|\Omega|_{g|u}^{\pm}$ est une combinaison linéaire d'états $^{2S+1}|\Lambda|_{g|u}^{\pm}$ de même symétrie (g ou u).

Exemple : Pour l'état 0_g^- : $|\Omega| = |\Lambda + \Sigma| = 0 \Rightarrow \{\Lambda = \pm 1$ (un état Π et $\Sigma = \mp 1$ (état triplet) $\Rightarrow ^3\Pi_g$ ou $\Lambda = 0$ (un état Σ) et $\Sigma = 0$ (état singulet) $\Rightarrow ^1\Sigma_g^+$.

C.1.4 Règles de sélection

Les règles de sélection dipolaires électriques donnent les transitions autorisées. Elles dépendent du type de couplage de chaque état électronique et souvent les couplages dépendent du nombre quantique de rotation J. On distingue les règles de sélection indépendantes des couplages et celles qui sont dépendantes du type de couplage.

cas général :

Pour tout système, la règle de sélection sur le nombre quantique J du moment angulaire total ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} + \vec{N} = \vec{j} + \vec{N}$) est la suivante : $\Delta J = 0, \pm 1$ avec la restriction $J = 0 \not\leftrightarrow J = 0$. $\Delta J = J' - J''$ où (") correspond à l'état du haut et (') correspond à celui du bas. Suite à cette règle on obtient les trois branches :

- $\Delta J = -1 \Rightarrow$ branche P.
- $\Delta J = 0 \Rightarrow$ branche Q.
- $\Delta J = +1 \Rightarrow$ branche R.

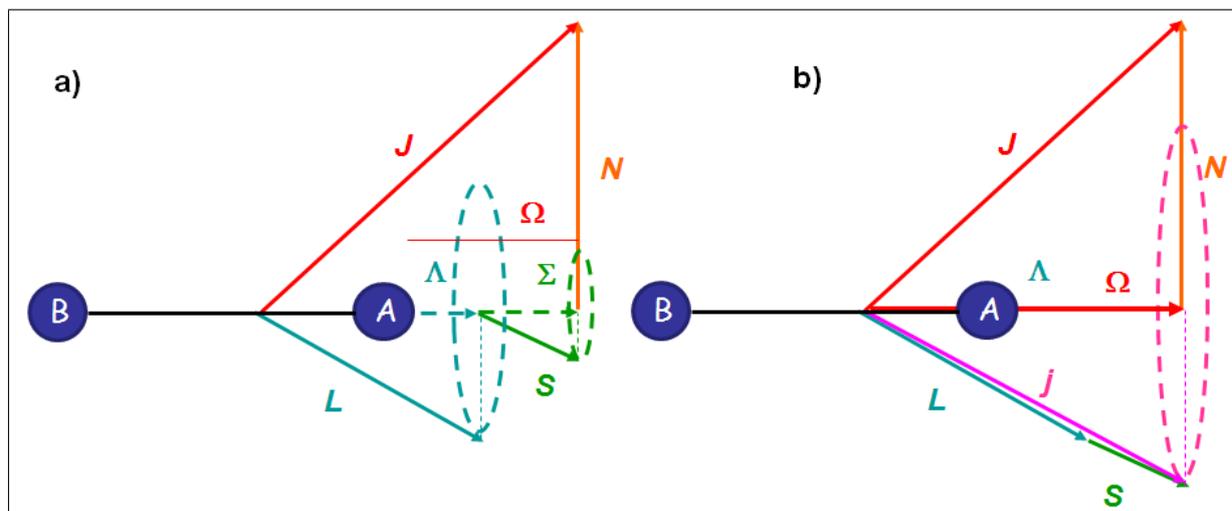


FIGURE C.2 – Schéma représentant les moments cinétiques et leurs projections sur l'axe internucléaire dans le cadre du cas (a) de Hund (figure a) et le cas (c) de Hund (figure b).

Suivant les symétries on a : $+\not\leftrightarrow -$ $+\leftrightarrow +$ $-\leftrightarrow -$.

Si les noyaux ont la même charge, il faut ajouter $g\leftrightarrow u$ $g\not\leftrightarrow g$ $u\not\leftrightarrow u$.

Règles de sélection lorsque les deux états électroniques appartiennent au cas (a) de Hund :

Le nombre quantique Λ est défini pour le cas (a) de Hund, ainsi la sélection se fait suivant $\Delta\Lambda=0,\pm 1$ et les transitions autorisées sont :

$\Sigma \leftrightarrow \Sigma$, $\Sigma \leftrightarrow \Pi$ et $\Pi \leftrightarrow \Pi$.

De plus, il faut noter qu'avec les règles précédentes l'état électronique Σ^+ ne se combine pas avec l'état Σ^- donc on a, $\Sigma^+ \not\leftrightarrow \Sigma^-$, $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$ et $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$

Enfin une autre règle valable si les deux états mis en jeu dans la transition appartiennent aux cas (a) de Hund est que seuls les états de même multiplicité peuvent se combiner $\Delta S = \Delta\Sigma = 0$; cette règle peut s'écrire de la manière suivante $\Delta\Omega = 0, \pm 1$ qui est aussi valable en cas (c) de Hund. Si les deux états ont $\Omega = 0$ alors $\Delta J = 0$ est interdite.

C.1.5 Interaction molécule-photon

Les transitions permises par les règles de sélection ne se font pas toutes de la même façon. En effet, l'émission ou l'absorption d'un photon par une molécule se fait par l'interaction entre le dipôle électrique de la molécule \vec{D} et le champ électromagnétique. La probabilité de transition $\sigma_{i\rightarrow f}$ entre un état moléculaire initial $|\Psi_i\rangle$ et un autre final $|\Psi_f\rangle$ est proportionnelle à la quantité suivante :

$$\sigma_{i\rightarrow f} \propto \left| \langle \Psi_i | \vec{\epsilon} \vec{D} | \Psi_f \rangle \right|^2, \quad (\text{C.3})$$

avec $\vec{\epsilon}$ le vecteur de polarisation du champ électromagnétique et $\vec{D} = \sum_i q_i \vec{r}_i$.

En tenant compte de

$$\Psi(\vec{r}_i, R, \Theta, \Phi) = \Psi^{el}(\vec{r}_i, R) \Psi^{rot}(\Theta, \Phi) \frac{\Psi^v(R)}{R}$$

, l'équation C.3 devient

$$\left| \int_{\theta} \int_{\phi} \Psi_f^{rot*}(\theta) \Psi_i^{rot} \sin \theta d\theta d\phi \int_0^{+\infty} \Psi_f^{v_f*}(R) \Psi_i^{v_i}(R) \int_{\vec{r}_i} \Psi_f^{el*}(\vec{r}_i, R) \vec{D}(\vec{r}_i) \Psi_i^{el}(\vec{r}_i, R) d\vec{r}_i dR \right|^2. \quad (C.4)$$

On appelle moment dipolaire électrique

$$\langle \vec{D} \rangle (R) = \int_{\vec{r}_i} \Psi_f^{el*}(\vec{r}_i, R) \vec{D}(\vec{r}_i) \Psi_i^{el}(\vec{r}_i, R) d\vec{r}_i. \quad (C.5)$$

Par ailleurs, dans l'approche dite r-centroïde [235],[236] on peut montrer que

$$\langle \vec{D} \rangle (R) \approx \langle \vec{D} \rangle (\bar{R})$$

où \bar{R} est la distance inter-atomique moyenne telle que $\bar{R} = \frac{\int \Psi_f^* R \Psi_i}{\int \Psi_f^* \Psi_i}$,

On obtient alors à partir de l'équation C.5 :

$$\sigma_{i \rightarrow f} \propto \left| \int_{\theta} \int_{\phi} \Psi_f^{rot*}(\theta) \Psi_i^{rot} \sin \theta d\theta d\phi \right|^2 \times \left| \langle \vec{D} \rangle (\bar{R}) \right|^2 \times \left| \int_0^{+\infty} \Psi_f^{v_f*}(R) \Psi_i^{v_i}(R) dR \right|^2 \quad (C.6)$$

Facteurs de Franck-Condon :

L'intensité relative de la transition entre deux niveaux vibrationnels de deux états électroniques différents est appelée facteur de Franck-Condon et est donnée par

$$FC(v_i, v_f) = \left| \int_0^{+\infty} \Psi_f^{v_f*}(R) \Psi_i^{v_i}(R) dR \right|^2.$$

Le principe de Franck-Condon est basé sur le fait que la transition radiative a lieu en un temps très court devant la période de vibration de la molécule. Elle a donc lieu à une distance internucléaire R fixe avec conservation de l'énergie cinétique des noyaux. Ceci explique que l'intensité d'une transition vibrationnelle est maximale lorsque les points tournants des niveaux sont à la même distance internucléaire (figure C.3) car l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde est alors maximale.

Facteurs de Hönl-London :

La partie rotationnelle de l'intégrale de recouvrement donnée dans l'équation C.6 donne la probabilité de transition entre les niveaux rotationnels. Par ailleurs, si on moyenne sur toutes les polarisations possibles, c'est-à-dire si on fait la moyenne sur les projections $M_{J'}$ et $M_{J''}$, la partie rotationnelle de l'intégrale C.6 est appelée facteurs de Hönl-London et peut être exprimée en fonction des coefficients (3j) :

$$S_{\Lambda', J', \Lambda'', J''} = (2J' + 1)(2J'' + 1) \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -\Lambda' & \Delta\Lambda & \Lambda'' \end{pmatrix}^2$$

avec $\Delta\Lambda = \Lambda' - \Lambda''$.

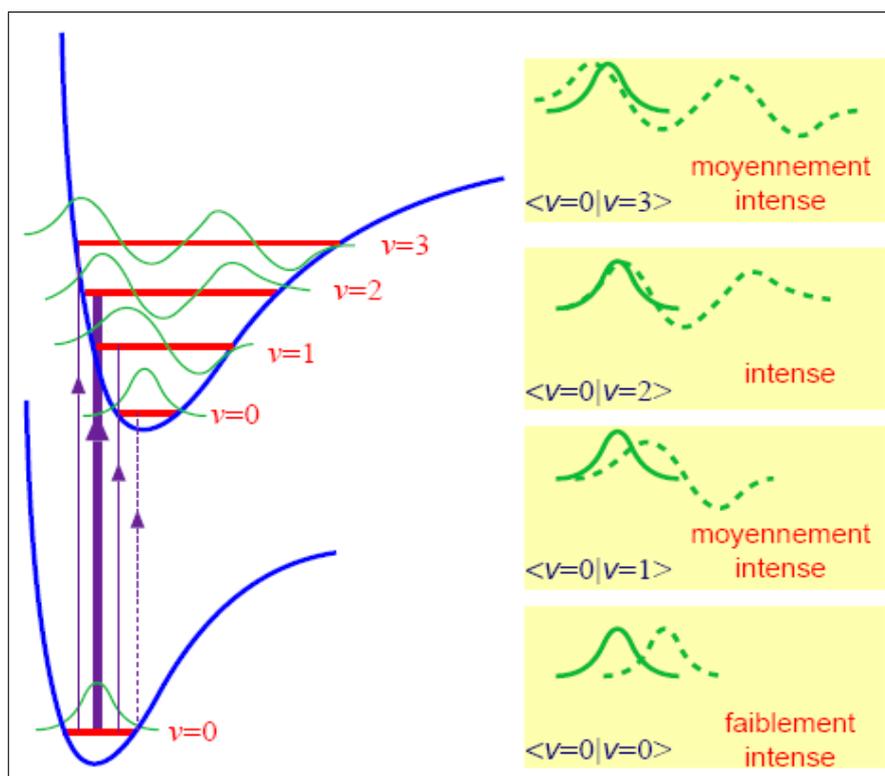


FIGURE C.3 – Principe de Franck-Condon : La transition vibrationnelle est favorisée lorsque le recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles est maximal. Les puits de potentiel indiqués sont ceux favorisant les transitions entre $v = 0$ et $v = 2$.

Annexe D

Paramètres principaux pour le pompage optique des molécules

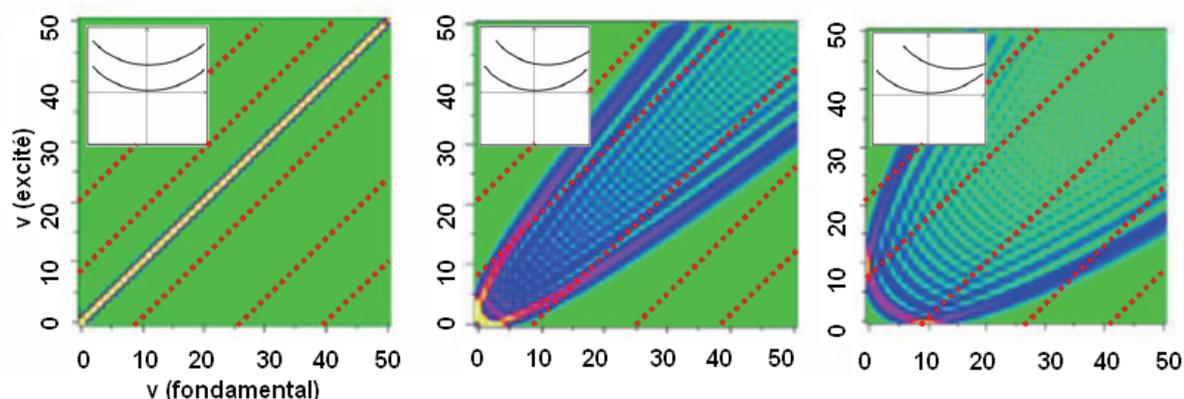


FIGURE D.1 – Paraboles de Condon correspondant aux différentes situations des potentiels excité et fondamental : a) les deux potentiels sont en face, b) le potentiel excité est déplacé de 0.1 Angström et c) le potentiel excité est déplacé de 0.2 Angström. Les lignes rouges pointillées correspondent à des excitations par une seule fréquence.

Dans cette annexe, nous allons présenter les critères cruciaux pour la réalisation du pompage optique et par conséquent le refroidissement vibrationnel des molécules. Nous avons vu dans le deuxième chapitre que l'efficacité du refroidissement vibrationnel dépend essentiellement de la largeur spectrale (Δ_{laser}) du laser utilisé pour faire le pompage optique, du taux d'extinction du masque qui réalise le façonnage du laser et des facteurs de Franck Condon. Ce dernier critère dépend du choix du potentiel excité E. Dans le cas où le potentiel excité E est identique à celui fondamental X et qu'ils sont situés l'un au dessus de l'autre comme montré sur la figure D.1.a, la probabilité correspondant aux transitions $v_X \rightarrow v_E = v_X$ est maximale, alors qu'elle est presque nulle pour les autres transitions. En effet, les fonctions d'onde qui correspondent aux niveaux vibrationnels de même nombre de vibration se recouvrent parfaitement et toute excitation ou émission spontanée est favorable entre eux. Dans ce cas, les facteurs de Franck-Condon forment une ligne droite et le laser du pompage optique ne modifie pas la distribution des molécules dans le potentiel X (le refroidissement vibrationnel ne peut pas être accompli). Si, on déplace légèrement le potentiel excité (figure D.1.b), les facteurs de Franck-Condon forment une parabole et

il existe des coefficients de Franck-Condon non nuls qui correspondent à des niveaux de différents nombres quantiques vibrationnels. Cette situation permet de changer la distribution des molécules dans le potentiel X et nous pouvons ainsi réaliser le pompage optique. Si on déplace encore plus le potentiel excité (figure D.1.c), les facteurs de Franck-Condon correspondant aux transitions entre les bas niveaux vibrationnels ont des valeurs très faibles ce qui réduit le transfert de population entre eux et rend le pompage optique plus difficile à réaliser.

Sur la figure D.2, nous voyons une représentation schématique de la façon dont les caractéristiques géométriques de base des potentiels impliqués dans le refroidissement vibrationnel affectent la forme de la parabole de Condon qui lui correspond. Nous pouvons alors définir les critères utiles pour réaliser le pompage optique et donc le refroidissement vibrationnel :

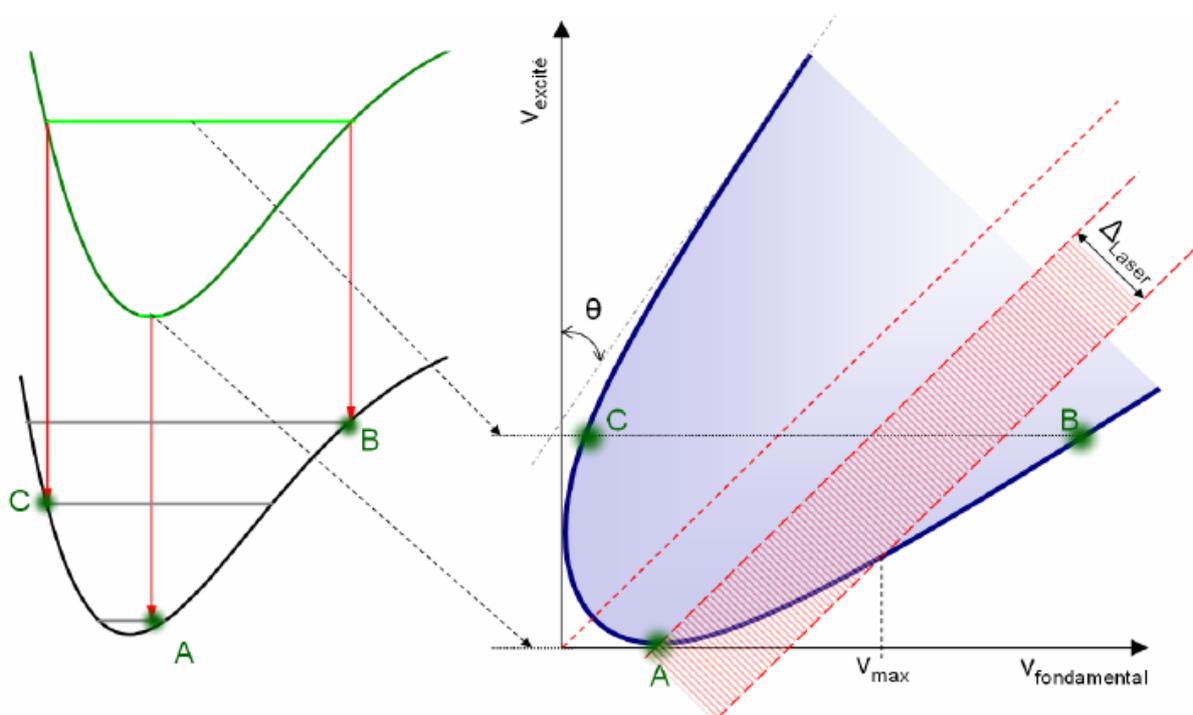


FIGURE D.2 – Représentation schématique des caractéristiques géométriques des potentiels moléculaires et comment ils affectent la forme de la parabole de Condon. Le point A correspond à l'intersection (ou le minimum) de la parabole avec l'axe des abscisses. Les lignes pointillées représentent des lignes d'équi-énergie. Le laser est représenté par la zone hachurée.

- Le premier critère est que la transition électronique doit être aussi "fermée" que possible, c'est à dire que le potentiel excité doit être isolé pour qu'une grande partie de la population moléculaire revienne vers le potentiel initial par émission spontanée. La population moléculaire peut être perdue pendant le processus de pompage optique pour plusieurs raisons telles que l'ionisation, le pré-dissociation ou le couplage avec d'autres potentiels.
- Les minimas (points d'équilibre) des potentiels excité et fondamental doivent être situés à peu près à la même position internucléaire (point A de la figure). En effet, on ne pourra pas transférer toute la population moléculaire vers le niveau

vibrationnel le plus bas possible sous le point. Il faut couper toutes les énergies supérieures à ce point, car si la coupure est en dessous de ce point, la désexcitation peut se faire sur un niveau plus élevé que celui de départ. Dans le cas des molécules de césium et pour le potentiel $B^1\Pi_u$ utilisé dans toutes nos expériences pour faire le pompage optique, le point A coïncide avec la transition $v_X = 1 \rightarrow v_B = 0$, ce qui permet de transférer efficacement la population vers les deux premiers niveaux vibrationnels ($v_X = 0, 1$).

- L'angle θ donne une idée sur la rapidité du pompage optique c'est-à-dire sur le nombre de photons nécessaire pour atteindre les états noirs et faire le refroidissement. Plus l'angle est petit, c'est-à-dire plus la branche supérieure de la parabole est raide, plus la diminution moyenne du niveau vibrationnel, à chaque étape, sera rapide. Dans ce cas, nous pouvons voir que toutes les transitions vers $v = 0$ sont favorisées.

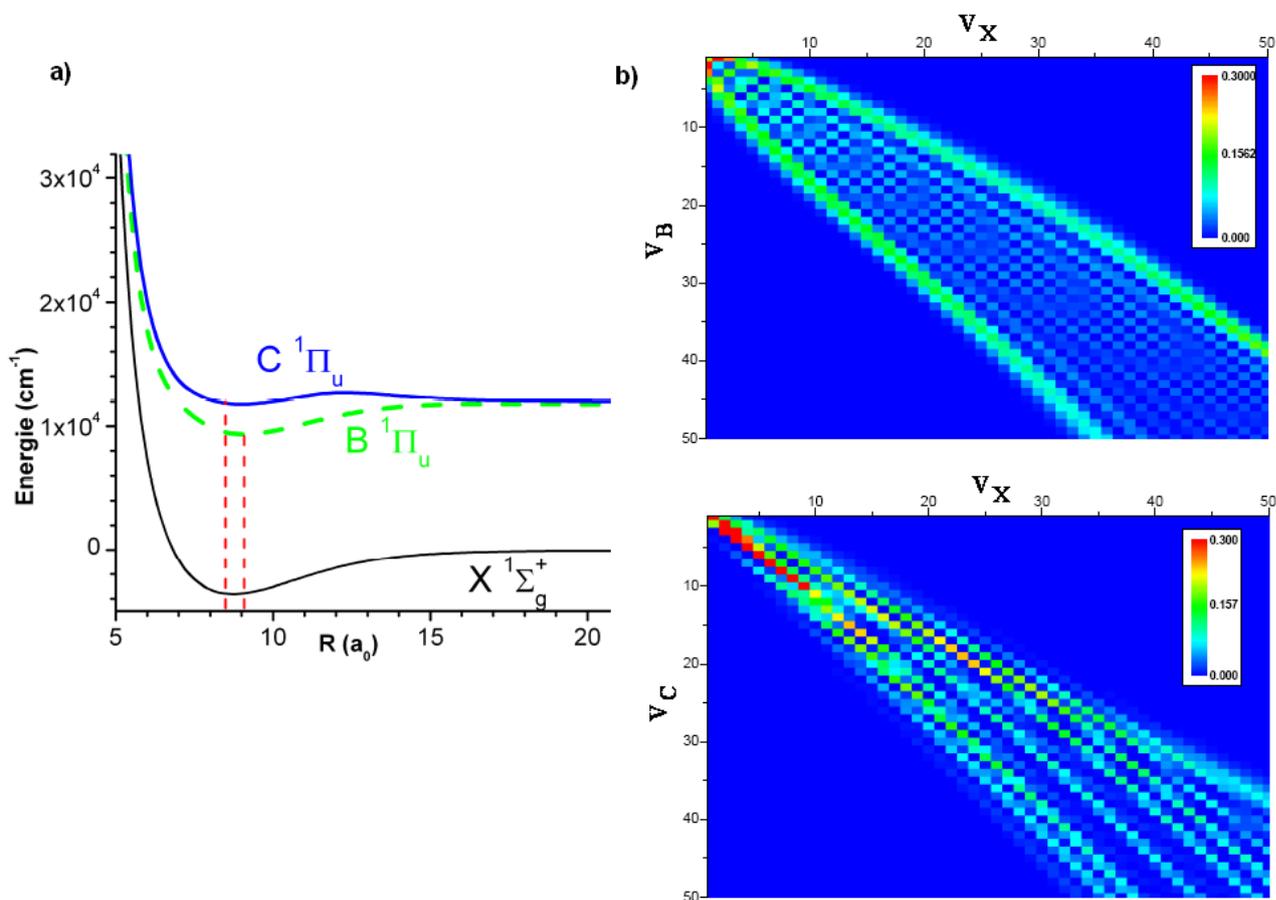


FIGURE D.3 – a) Potentiels moléculaires utilisés pour le pompage optique dans le cas du césium. b) Paraboles de Condon correspondant aux transitions vibrationnelles $v_X \rightarrow v_B$ et $v_X \rightarrow v_C$.

Ces différents critères donnent une idée des potentiels à rechercher pour la réalisation du refroidissement vibrationnel, mais il faut néanmoins étudier chaque cas individuellement. Dans la figure D.3, nous donnons un cas réel en considérant les paraboles de Condon associées respectivement aux transitions vibrationnelles entre $X^1\Sigma_g^+$ et $B^1\Pi_u$ et entre $X^1\Sigma_g^+$ et $C^1\Pi_u$. Le refroidissement vibrationnel via l'état B a été démontré expérimentalement

(voir le deuxième chapitre) et nous avons montré par des simulations que le refroidissement vibrationnel via l'état C peut être aussi réalisé. Nous voyons que les deux potentiels ont à peu près la même forme et que leurs minimas sont situés plus ou moins à la même distance internucléaire. Cela permet, d'après les critères cités au dessus, un transfert de population moléculaire vers les niveaux vibrationnels les plus bas.

Table des figures

1.1	a) Niveaux électroniques de l'atome de césium (avec structure fine et hyperfine) et les fréquences du laser de refroidissement (rouge) et de repompeur (orange). b) Les potentiels électroniques de la molécule de césium (avec structure fine), les niveaux vibrationnels et rotationnels ne sont pas indiqués mais il existe un grand nombre de ces niveaux.	18
1.2	A droite : production de molécules froides dans différentes régions de densités spatiales n et de température T . Certaines approches techniques qui n'ont pas encore été démontrées expérimentalement peuvent éventuellement atteindre le régime de densité $n \sim 10^7$ - 10^{10} et $T \sim 1$ mK- 1μ K (le panneau bleu au milieu). A gauche : applications des molécules ultrafroides en fonction de la densité et de la température. La figure est extraite de [19].	20
1.3	a) Montage expérimental d'un ralentisseur Stark. b) Principe d'un ralentisseur Stark : les molécules perdent de l'énergie cinétique en entrant dans les régions où le champ électrique est important. Quand elles se rapprochent du sommet de la courbe d'énergie potentielle la haute tension passe à la paire suivante d'électrodes (bleu devient rouge). Le processus est répété le long du ralentisseur. Cette figure est extraite de [19].	21
1.4	a) Le ralentisseur Stark optique utilisé par Fulton et al [132]. Un réseau optique est créé par le croisement de deux faisceaux laser pulsés intenses E1 et E2. Les deux faisceaux laser ont des fréquences légèrement différentes, de telle sorte que le réseau optique a une vitesse proche de celle du jet moléculaire. Les molécules sont détectées en les ionisant par un autre laser (laser bleu). b) Montage d'un ralentisseur Zeeman [131].	23
1.5	(a) Illustration du principe de refroidissement de molécules NH par un gaz tampon de ^4He : un jet de NH passe dans une cellule d'hélium avec lequel elles thermalisent, par la suite, elles sont piégées dans un piège magnétique quadripolaire. Le gaz tampon est ensuite pompé. b) Collision entre un jet moléculaire de NO et un jet d'atomes neutres (Ar).	24
1.6	a) Principe de refroidissement par une buse tournante. b) Sélection de vitesse utilisant un quadripole électrique courbé en angle droit et alimenté par une haute tension. Les deux figures sont extraites respectivement de [20] et [108].	25

- 1.7 Principe de la photoassociation. Une paire d'atomes en collision absorbe un photon pour former une molécule dans un état excité (1). Par émission spontanée, la molécule formée peut se désexciter soit vers le continuum et former une paire d'atomes chaud (2'), soit vers un niveau ro-vibrationnel d'un potentiel de bonne énergie et former une molécule stable (2''). Dans le cas décrit ici, lorsque la molécule est dans son état excité, le mouvement dans la zone interne est trop rapide (le recouvrement entre les deux fonctions d'onde est pratiquement nul puisque les points tournants des deux potentiels ne coïncident pas) pour que la molécule ait le temps de se désexciter à courte distance, rendant cette transition presque impossible. 26
- 1.8 (a) Le potentiel excité n'est pas particulier, la désexcitation se fait principalement en deux atomes. (b) Le potentiel en double puits, les molécules peuvent se désexciter à courte distance et former des molécules stables. (c) Le potentiel est couplé avec un autre potentiel, ce qui perturbe la fonction d'onde et permet une stabilisation à courte distance. La figure est prise de [141]. 27
- 1.9 Mécanisme de formation de molécules dans l'état fondamental X. La photoassociation est réalisée sur le potentiel $1_g(6s + 6p_{3/2})$ (1), par couplage interne avec les potentiels (2) et (3), l'état $1_g(6s + 5d_{3/2})$ (4) est également peuplé. A partir de ce dernier, une désexcitation à deux photons, via l'état relais 0_u^+ permet de former des molécules dans l'état X. 28
- 1.10 Diagramme énergétique de l'état de collision atomique et de l'état moléculaire lié. Une résonance de Feshbach apparaît lorsque l'énergie de l'état de collision devient égale à celle de l'état moléculaire lié. Expérimentalement, elle peut être induite par un champ magnétique extérieur lorsque les deux états présentent des déplacements Zeeman différents (moments magnétiques différents). Les molécules (rouge) sont créées à partir des atomes (vert) en réalisant un balayage décroissant du champ magnétique à travers la résonance. Dans l'encart sont représentés le potentiel moléculaire correspondant à l'état de collision (courbe du bas) et le potentiel moléculaire possédant l'état lié (courbe du haut). 29
- 1.11 L'effet du refroidissement (diminution de la vitesse) sur la résolution des raies. 32
- 1.12 Comparaison des dépendances relatives en énergie de collision des sections efficaces de diffusion des radicaux OH sur des atomes de Xe. Les points correspondent aux données expérimentales alors que les lignes correspondent aux prédictions théoriques issues de calculs de diffusion quantiques. Les différentes énergies de collisions sont obtenues en changeant la vitesse du jet de OH avec un décélérateur Stark. Cette figure est issue de [153]. 35
- 1.13 Représentation schématique de l'ordinateur quantique basé sur l'utilisation des molécules polaires. Les états qubit correspondent aux moments dipolaires électriques orientés vers le haut ou vers le bas par rapport au champ électrique appliqué. La figure est extraite de [163]. 36

- 1.14 Représentation schématique d'un dispositif quantique hybride. Les molécules sont piégées juste au-dessus de la surface du motif mésoscopique sur la surface de la puce. La proximité des molécules à la surface peut conduire à des couplages forts entre les états internes des molécules et les états quantiques des objets sur la puce. Dans l'exemple illustré ici les molécules sont piégées par les champs électriques statiques formées par des électrodes. 37
- 2.1 a) Mécanisme de formation des molécules de potassium dans le niveau vibrationnel fondamental par photoassociation à deux photons suivie d'une désexcitation radiative. Le premier laser de photoassociation est fixé sur $v = 89$, $J = 2$ de l'état $1^1\Pi_g$ et le deuxième est résonant avec $v = 15$, $N = 2$ de l'état $6^1\Pi_u$. b) Spectre d'ionisation à travers l'état $B^1\Pi_u$. Le spectre du bas est pris en présence du laser de photoassociation continu qui permet de dissocier les niveaux vibrationnels élevés ($v_X > 17$). Les points correspondent aux transitions $v_X - v_B$ obtenues à partir d'autres spectres à haute résolution. Les figures sont extraites de [64]. 42
- 2.2 Mécanisme de formation de molécules LiCs sans vibration et rotation : (a) la photoassociation, (b) l'émission spontanée vers les niveaux vibrationnels profonds ($v = 0$ inclu) de l'état électronique fondamental, (c) photoionisation des molécules formées, (d) excitation des molécules à partir de l'état fondamental, (e) redistribution de molécules dans l'état fondamental. La figure est extraite de [71]. 43
- 2.3 a) Population relative calculée des niveaux vibrationnels de l'état $X^1\Sigma^+$ peuplés après émission spontanée depuis le niveau $v = 4$ de l'état $B^1\Pi$. b) Spectre de déplétion du signal ionique, avec le laser de photoassociation résonant avec le niveau ($v = 4$; $J = 2$) de l'état $B^1\Pi$ v ; les valeurs correspondent aux transitions J_X ($v_X = 0$) - J_B ($v_B = 12$). Les figures sont prises de [71]. 44
- 2.4 a') Mécanisme de formation des molécules de RbCs dans le niveau vibrationnel fondamental avec peu de rotation : photoassociation (a et b) suivie d'un transfert Raman vers $v = 0$ ((c) et (d)). (e) et (f) indiquent le mécanisme de détection. (b') Détection des molécules dans $v=0$ et 1 soit en pertes dans l'état i (spectre du haut), soit en signal d'ions (spectre du bas). Les figures sont extraites de [166]. 45
- 2.5 a) Représentation schématique du processus STIRAP (plus de détails dans le texte). b) Transfert STIRAP du niveau ($v'' = 91$, $J'' = 0$) vers le niveau ($v'' = 0$, $J'' = 0$), la population est représentée en fonction de la fréquence du laser L2. c) Transfert STIRAP vers le niveau ($v'' = 0$, $J'' = 2$). d) Évolution temporelle de la population dans le niveau ($v'' = 0$, $J'' = 0$) durant le processus STIRAP. e) Variation temporelle de l'intensité des lasers L1 et L2 pendant le transfert STIRAP. Les figures sont extraites de [170]. 46

2.6 a) Mécanisme de formation des molécules de césium dans le niveau ro-vibrationnel fondamental, les molécules sont initialement formées par résonance de Feshbach à partir d'un condensat de Bose-Einstein puis deux processus STIRAP à deux photons sont appliqués. b) A et B montrent l'accumulation dans les deux niveaux ro-vibrationnels $|v = 0, J = 0\rangle$ et $|v = 0, J = 2\rangle$ pour un niveau $|4\rangle = |v = 63, J = 1\rangle$, D et C représentent les mêmes résultats mais en changeant le niveau $|4\rangle$ en $|v = 61, J = 1\rangle$. Le trait continu du D représente le résultat d'un modèle numérique. Les figures sont extraites de [167]. 47

2.7 a) Évolution du nombre des molécules en fonction du temps du STIRAP : (a) dans le niveau $|v = 73, J = 2\rangle$ et (b) dans le niveau $|v = 0, J = 0\rangle$. L'image au milieu de la figure (b) représente la zone de Brillouin du réseau. La figure est extraite de [171] 48

2.8 A) Illustration schématique des potentiels moléculaires et des niveaux vibrationnels utilisés pour effectuer un STIRAP de molécules KRb [173]. Deux lasers 1 et 2 couplent l'état $|i\rangle$ avec l'état $|t\rangle$ par l'intermédiaire de l'état $|e\rangle$, Ω_1 et Ω_2 sont les fréquences de Rabi correspondantes et γ_x représente le taux d'émission de l'état x . B) Évolution temporelle du transfert à deux photons. (a) Impulsions utilisés pour faire le STIRAP. (b) Population mesurée (cercles noirs) dans l'état initial $|i\rangle$. Les molécules formées par magnétoassociation (population = 1 dans l'état $|i\rangle$) sont transférées vers l'état $|t\rangle$ par une première séquence d'impulsion ($t = -\tau_p$ à $t = 0$). Comme les molécules dans l'état $|t\rangle$ sont invisibles pour la lumière de détection, une séquence d'impulsion inversée permet de ramener les molécules vers l'état initiale $|i\rangle$ ($t = 0$ à $t = \tau_p$). La ligne pointillée représente un calcul théorique de la population dans l'état $|t\rangle$ 48

2.9 Principe du pompage optique et refroidissement vibrationnel : (1) excitation des niveaux peuplés après la PA, (1') redistribution de la population dans l'état X par l'émission spontanée, (2) façonnage du laser et suppression des transitions partantes de $v_X = 0$, (n) les étapes (1) et (1') sont répétées n fois jusqu'à ce que 'toute' la population soit accumulée dans le niveau $v_X = 0$ 49

2.10 Représentation schématique des potentiels et des transitions utilisées pour réaliser le refroidissement vibrationnel de molécules. 50

2.11 a) Schéma du pompage optique avec un laser façonné. Les flèches indiquent le pompage optique des molécules formées dans $v_X = 4$. Le schéma optique le plus probable atteint $v_X = 0$ de la façon suivante : étape (1), excitation vers $v_B = 1$, étape (2), émission spontanée vers $v_X = 0$, étape (3), les molécules dans $v_X = 0$ restent piégées car l'état noir formé par le façonnage du laser interdit l'excitation à partir de ce niveau ($v_X = 0$). b) Parabole de Condon qui correspond aux probabilités de transition relatives entre un niveau v_X et un niveau v_B . La ligne diagonale montre la fréquence de coupure du laser. La partie hachurée n'est pas accessible à l'excitation tant qu'il y a un façonnage. Les flèches indiquent le pompage optique pour les molécules initialement dans $v_X = 4$ 51

2.12	a) Schéma d'une ligne 4f, avec f est la distance focale de la lentille. Un masque dans le plan de Fourier permet de couper les fréquences. b) Spectre du laser avant façonnage (bleu) et après façonnage et suppression des fréquences désirées (rouge).	52
2.13	Représentation du montage expérimental avec les lasers utilisés.	54
2.14	Spectres d'ionisation démontrant l'effet du pompage optique. Le spectre bleu est pris sans pompage optique : les nombreuses raies révèlent une distribution vibrationnelle étendue sur plusieurs niveaux. Le spectre rouge, où le pompage optique a été ajouté se caractérise par la disparition de plusieurs pics et l'apparition ou l'augmentation d'autres qui correspondent aux molécules dans le niveau vibrationnel fondamental. Les lignes verticales correspondent au positions théoriques des transitions $v_X = 0 - v_C = 0, 1, 2$.	55
2.15	Spectres d'ionisation pour différents temps (nombres d'impulsions) d'application du laser femtoseconde. La raie $v_X \rightarrow v_C$ est indiquée en blanc. Pour réaliser cette figure quatre spectres (pour 80, 1600, 12000, 80000 impulsions) sont interpolés suivant l'axe temporel. La figure est extraite de [3].	56
2.16	Spectres obtenus en ajustant les spectres expérimentaux représentés sur la figure 2.14. Les lignes verticales correspondent au positions théoriques des transitions $v_X = 0 - v_C = 0, 1, 2$.	57
2.17	Populations vibrationnelles dans l'état X obtenues à partir des fits des spectres expérimentaux : a) photoassociation seule, b) photoassociation avec pompage optique.	57
2.18	Illustrations des taux utilisés dans les simulations : a) L'étape d'absorption au cours de laquelle les molécules sont excitées à partir d'un niveau v_X de X vers tous les niveaux vibrationnels v_B (le continuum inclu) du B. Dans cette étape l'émission spontanée est négligée. b) L'étape d'émission spontanée au cours de laquelle les molécules passent d'un niveau vibrationnel v_B du potentiel B vers tous les niveaux v_X (le continuum inclu) du potentiel X.	59
2.19	Variation du pourcentage du transfert des molécules vers $v_X = 0$ en fonction d'un seul niveau v_X peuplé initialement après 10^4 impulsions pour un laser de largeur 200 cm^{-1} (courbe bleue) et 400 cm^{-1} (courbe rouge).	59
2.20	a) Spectre expérimental et théorique du laser de refroidissement vibrationnel. b) Résultat de la simulation du pompage optique (l'échelle des couleurs représente la population moléculaire). Le spectre expérimental correspondant à cette simulation est représenté en rouge sur la figure 2.14.	60
2.21	Les fréquences à enlever du spectre du laser pour faire le pompage optique dans $v_X = 0$ ou 1 : Si nous bloquons simplement les fréquences pour $v_X = 1$ comme nous l'avons fait pour $v_X = 0$, les molécules s'accumulent aussi dans $v_X = 0$.	61
2.22	Vue schématique du dispositif expérimental : masque à cristaux liquide SLM pour "Spatial Light Modulator", ligne 4f repliée, piège magnéto-optique et lasers.	63

2.23	Simulation et résultats expérimentaux pour le transfert vers le niveau $v_X=1$. a) Parabole de Condon entre les deux potentiels X et B, la partie hachurée représente les transitions permises (avec une intensité supérieure à 10% du maximum) par le laser façonné. b) le spectre du laser utilisé pour la simulation (spectre du haut) et dans l'expérience (spectre du bas). c) Résultats de la simulation : après 10^4 impulsions, 53% de la population est transférée vers $v_X=1$. d) Spectre expérimental de détection : les pics correspondent transitions partant de $v_X = 1$.	64
2.24	Spectres d'ionisation (à droite) et profils du laser utilisés pour faire le pompage optique dans $v_X = 2$ (a) et $v_X = 7$ (b) (à gauche). Les lignes verticales représentent les fréquences théoriques des transitions $v_X = 2 - v_B$ et $v_X = 7 - v_B$.	65
2.25	Illustration schématique du chemin suivi par les molécules initialement excitées à partir du $v_X = 10$. la zone hachurée représente la partie excitée par le laser, les flèches rouges montrent le "parcours" des molécules entre les états X et B, l'explication est dans le texte.	66
2.26	Transfert de la population vers le niveau $v_X = 1$ via un masque optimisé. a) Parabole de Condon entre les états X et B, la zone hachurée en rouge représente les transitions permises par le laser façonné : c'est à dire entre $v_X \neq 1$ et les niveaux v_B qui se désexcitent vers des niveaux $v'_X \leq v_X$. Les flèches représentent le parcours des molécules excitées à partir de $v_X = 7$. b) Spectre du laser façonné : spectre utilisé pour la simulation (haut) et spectre expérimental (bas). c) Résultat de la simulation : la population transférée vers $v_X = 1$ atteint 57% après 10^5 impulsions. d) Spectre de détection expérimental.	67
2.27	A) Étude temporelle de la population dans le niveau $v_X = 0$ pour deux puissances du laser femtoseconde différentes (6.5mW à gauche et 100mW à droite), les temps caractéristiques (nombres d'impulsions) sont indiqués sur la figure. B) Évolution temporelle de la population dans $v_X = 1$: a) avec un masque optimisé (figure 2.26.b) et b) avec un masque à trous (figure 2.23.b) en fonction du nombre d'impulsions. Les lignes sont des ajustements exponentiels.	68
2.28	a) Configuration des filtres interférentiels utilisés pour façonner le laser. b) Spectres obtenus avant (rouge) et après le façonnage (bleu) i.e avant et après les filtres interférentiels. c) Spectres d'ionisation expérimentaux pris sans et avec la diode. Le spectre obtenu par le laser femtoseconde est présent pour faciliter la comparaison.	70
2.29	Variation expérimentale de la population transférée dans $v_X = 0$ en fonction de l'intensité de la diode utilisée.	71
2.30	a) Spectres de la diode avant le façonnage (spectre noir) et après le façonnage (spectre bleu), les fréquences des $v_X = 1 \rightarrow v_B = 0, 1$ ont été supprimées. Le façonnage est réalisé par une ligne 4f avec un masque formé par des aiguilles placées dans le plan de Fourier. b) Spectre de détection expérimental.	72
2.31	Simulation du refroidissement vibrationnel avec un spectre non façonné en utilisant l'état excité C : a) Facteurs FC pour les transitions $X \rightarrow C$, les lignes rouges indiquent la gamme d'énergie accessible par le spectre laser, b) évolution temporelle de la population vibrationnelle lorsque nous utilisons l'impulsion de (a).	72

2.32	Simulation pour le refroidissement de vibration en utilisant un laser trois fois plus large (mais avec la même intensité totale) et avec un taux d'extinction parfait. a) Spectre du laser après un façonnage optimisé vers $v_X = 0$. b) Résultats de la simulation, 99,4% de la population est transférée dans le niveau vibrationnel fondamental $v_X = 0$ après 10^5 impulsions. . . .	74
3.1	Transitions utilisées pour le processus de conversion "triplet-singlet". a) Conversion : le laser de la conversion (double flèche rouge en tirets) excite les molécules vers l'état $(2)^3\Pi_g$ ($6s + 5d$). La désexcitation vers l'état fondamental (flèches rouges en pointillées) se fait à deux photons en passant par l'état mixte 0_u^+ ($A^1\Sigma_u^+$, $b^3\Pi_u$). La double flèche orange indique le refroidissement vibrationnel. b) Détection : elle se fait par le processus RE2PI en passant par l'état $(2)^3\Sigma_g^+$ pour ioniser les molécules formées dans l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$ ou en passant pour les états $D^1\Sigma_u^+$ et $C^1\Pi_u$ pour ioniser celles formées dans l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$	78
3.2	a) Spectres de détection obtenus après la photoassociation sur la raie géante seule (bleu) et quand on ajoute le laser du refroidissement vibrationnel (rouge avec un offset vertical de 250 ajouté), les barres noires verticales indiquent les molécules dans $v_X = 0$. Les croix vertes montrent les positions théoriques des transitions $v_a \rightarrow v_{(3)} = 0$. b) Le spectre vert est obtenu quand seulement les lasers de photoassociation et de conversion (a vers X) sont allumés et le noir est enregistré quand on ajoute le laser du refroidissement vibrationnel.	79
3.3	Distributions vibrationnelles dans l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$ et l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ obtenues à partir des fits de spectres de détection représentés dans la figure 3.2.	80
3.4	Spectres de détection obtenus pour une photoassociation sur $v = 6$ du potentiel 0_g^- seule (spectre bleu), après l'application de la conversion (spectre rouge) et après le pompage optique (spectre vert). Un offset vertical est ajouté pour mieux séparer les spectres.	81
3.5	Simulation du processus de la conversion : Évolution temporelle de la population vibrationnelle dans l'état fondamental X (a) et dans l'état triplet a (b).	82
3.6	Simulation du pompage optique dans $v_X = 0$ après le processus de conversion. La population initiale est égale à celle obtenue après la conversion de la figure 3.5.a à laquelle nous avons ajouté la population formée directement par photoassociation dans l'état fondamental X (figure 3.3).	83
3.7	a) Schéma de refroidissement rotationnel des ions MgH^+ . b) potentiels et laser de la détection. c) Distribution des ions dans les 11 premiers niveaux rotationnels sans (rouge) et avec (bleu) le refroidissement rotationnel. d) Variation de la population dans le niveau fondamental en fonction du temps. La figure est extraite de [191].	84
3.8	Distribution de la population rotationnelle du niveau vibrationnel $v = 0$. Les points noirs représentent la distribution expérimentale les autres montrent le résultat des simulations. La figure est extraite de [192].	85
3.9	a) Représentation schématique des transitions introduites pour faire le refroidissement vibrationnel (laser femtoseconde) et la spectroscopie de déplétion (diode laser). b) Spectres des lasers utilisés.	86

3.10	Distribution de la population dans les niveaux rotationnels du $v_X = 0$ après la photoassociation (rouge) et après le refroidissement vibrationnel (bleu).	87
3.11	En rouge, spectre de déplétion des molécules dans le niveau vibrationnel fondamental $v_X = 0$, le laser de déplétion est scanné sur les transitions $X^1\Sigma_g^+ v_X = 0, J_X \rightarrow B^1\Pi_u, v_B = 3, J_B$. En noir, les énergies de transitions calculées (représentées par des lignes verticales avec les valeurs de J_B associées, pour la branche P (carrés), Q (cercles) et R (croix)) en se basant sur des données expérimentales à partir de [195] et [174].	88
3.12	Spectres d'ionisation montrant l'effet de la déplétion sur la distribution vibrationnelle des molécules : Le spectre rouge est pris sans le laser de déplétion et montre que les molécules sont accumulées dans $v_X = 0$. Le spectre noir est pris en présence du laser de déplétion fixé sur le pic intense du spectre de la figure 3.11 à 13142.05 cm^{-1} ; il montre une répartition des molécules sur plusieurs niveaux vibrationnels. Un offset de 50 est ajouté au spectre noir. Les points indiquent les transitions $v_X \rightarrow v_C$	89
3.13	a) Spectre SpIDR. b) Spectre de déplétion, dans ce cas l'intensité du laser trois fois plus grande que celle utilisée dans (a) pour avoir un signal.	90
3.14	a) Structure énergétique des branches P, Q et R ($\Delta J = -1, 0, +1$, respectivement) pour la transition $v_X = 0 - v_B = 0$, la ligne verte représente une coupure possible dans le spectre du laser. b) Structure énergétique des branches P, Q et R pour la transition $v_X = 0 - v_C = 0$, nous pouvons alors couper simplement toutes les fréquences du laser dans la zone hachurée.	91
3.15	Simulation de l'évolution temporelle des niveaux ro-vibrationnels en considérant un refroidissement vibrationnel via l'état B et un refroidissement rotationnel via l'état C. a) Évolution temporelle du refroidissement vibrationnel via l'état B. Les 9 premiers niveaux vibrationnels sont représentés dont chacun contient 21 niveaux rotationnels (la population initiale est proche de celle expérimentale). b) Refroidissement rotationnel ($v_X = 0, J_X = 0$) réalisé via l'état C, la distribution initiale correspond à celle obtenue après le refroidissement vibrationnel montré dans (a).	92
3.16	a) Pompage optique pour transférer la population dans $J_X = 0$. Les flèches indiquent les transitions qu'il faut rapidement moduler.	93
3.17	Évolution temporelle obtenue par simulation numérique des populations ro-vibrationnelles de l'état fondamental en utilisant deux lasers de même puissance : le premier est un laser large bande avec un façonnage optimisé pour refroidir la vibration, le deuxième est un laser fin pour refroidir la rotation.	94
3.18	Évolution temporelle de la population moléculaire dans le niveau vibrationnel fondamental (agrandissement de la figure 3.17 avec un code couleur différent).	95
4.1	a) Potentiels de détection des molécules froides de césium formées par photoassociation : les potentiels C et D sont utilisés pour détecter les molécules formées dans l'état X et l'état $(3)^3\Sigma_g^+$ est utilisé pour détecter celles formées dans l'état triplet a. b) Montage électronique de détection.	98

4.2	Mécanisme de formation des molécules ultrafroides de Césium dans l'état fondamental triplet $a^3\Sigma_u^+$. Le processus commence par une photoassociation (PA) sur les niveaux vibrationnels du puits externe de l'état 0_g^- puis une désexcitation spontanée vers l'état triplet a (flèches (2) et (3)). Le processus de dissociation en deux atomes est montrée (aussi flèche (1)).	100
4.3	Spectre de photoassociation réalisé sous l'asymptote $6s_{1/2} + 6p_{3/2}$. Les régions de spectre correspondantes aux raies géantes sont aussi montrées, la figure est extraite de [58].	101
4.4	Taux de formation théorique de molécules dans les niveaux vibrationnels v'' de l'état $a^3\Sigma_u^+$ selon Vatasescu [197] en photoassociant sur RG1 (a) et RG2 (b).	102
4.5	Recouvrement de la fonction d'onde vibrationnelle du niveau $v = 79$ du potentiel $0_g^-(P_{3/2})$ avec celles des niveaux vibrationnels de l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$: (a) En utilisant le potentiel théorique de l'état a [205] et (b) en utilisant le potentiel expérimental [207]. La figure est extraite de [205].	103
4.6	Rouge : spectre de photoionisation pris en photoassociant sur la raie RG1, un offset de 200 est ajouté. Bleu : Fit du spectre rouge en utilisant un modèle qui sera détaillé dans l'annexe B. Les raies correspondent aux transitions $v(a^3\Sigma_u^+) \rightarrow v((3)^3\Sigma_g^+)$. Certaines d'entre elles correspondent aux molécules formées dans l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ et elles sont détectées via l'état C ou D.	104
4.7	Spectre de photoionisation obtenu en photoassociant sur la raie RG3.	105
4.8	Distribution de la population vibrationnelle dans l'état triplet obtenue par photoassociation sur RG1 en fittant le spectre de photoionisation expérimental (spectre rouge de la figure 4.6).	106
4.9	Mécanismes de formations des molécules froides : deux atomes absorbent un photon laser légèrement décalé en fréquence par rapport à la limite ($6s_{1/2} + 6p_{1/2}$) pour s'associer et former ainsi une molécule excitée. La désexcitation se fait selon l'une des trois chemins suivants : En deux atomes plus chaud (1) ou en une molécule dans l'état triplet a (2) ou en une molécule dans l'état électronique fondamental X ((3) et (3')).	107
4.10	Différence de l'énergie entre deux niveaux consécutifs (points) et le deuxième voisin (cercles ouverts) en fonction du désaccord par rapport à la limite de dissociation atomique.	108
4.11	Désaccord Δ et constantes rotationnelles B_v des niveaux vibrationnels observées. La numérotation des niveaux est donnée par $v' = E[v_D - v]$ (E est la partie entière et v_D est le niveau de dissociation). Les niveaux indiqués par (\dagger) ($v' = 11 - 18$ et le niveau E_1) sont déduits par "trap loss" à partir d'anciennes données [202]. Le désaccord Δ est pris par rapport à la transition hyperfine atomique $6s(F = 4) - 6P_{1/2}(F' = 4)$ dont la valeur absolue de l'énergie est $11178.15105 \text{ cm}^{-1}$	109
4.12	Constantes rotationnelles mesurées expérimentalement : les niveaux désignés par les barres rouges sont les niveaux détectés par "trap loss", les niveaux E1 (rouge) et E2 (noir) sont indiqués. Les numéros des niveaux sont aussi donnés.	110

- 4.13 a) Spectres de photoassociation des trois niveaux vibrationnels de l'état $0_g^-(P_{1/2})$ détectés par REMPI. b) Spectre de photoassociation du niveau vibrationnel $v' = 27$ détecté simultanément par perte d'atome dans le piège (spectre du haut) et par REMPI (spectre du bas). Les raies du "trap loss" désignés par (l) appartiennent au potentiel $0_u^+(6s + p_{1/2})$ alors ceux qui sont désignés par (*) ne sont pas attribués. 111
- 4.14 A) Exemple de spectres de détection en photoassociant sur la raie rotationnelle $J = 2$ des niveaux vibrationnels $v' = 23$ (a) , 26 (b), et 31 (c). L'échelle n'est pas la même pour les trois spectres. B) Distributions des molécules formées dans l'état triplet calculées à partir des fits des spectres (a), (b), et (c) de la figure A. 112
- 4.15 a) Spectres d'ionisation obtenus en photoassociant sur $v' = 26$, $J = 2$, sans (spectre bleu) et avec (spectre noir) le pompage optique. b) Distribution dans X à partir d'un fit du spectre de la figure a. 113
- 4.16 Variation des niveaux vibrationnels en fonction de l'énergie (points bleus), la ligne rouge représente la courbe du fit avec l'équation 4.16. La courbe avec les cercles rouges ouverts représente le résidu du fit. 117
- 4.17 Exemple de graphe de Lu-Fano où apparaissent les couplages entre deux séries de Rydberg voisines de l'atome de baryum. Les cercles rouges entourent les perturbations. La figure est extraite de [226]. 118
- 4.18 Variation du défaut quantique expérimental (symboles bleus) et la ligne rouge continue est obtenue à partir d'un fit des données par l'équation 4.30. 119
- 4.19 Schéma de deux séries couplées via un terme non-diagonal V. La figure est extraite de [?]. 121
- 4.20 A gauche : Comparaison entre les constantes rotationnelles expérimentales et calculées. Points verts : B_v expérimentale. Courbe pointillée : valeurs non perturbées B_v^{LR} déduites à partir de l'équation 4.34. Courbe continue : valeurs perturbée obtenue de l'équation 4.37. A droite (point bleus) : le poids α^2 de la deuxième série dans la fonction d'onde perturbée. 123
- 4.21 (a) Courbes de potentiel utilisées dans le processus de formation de molécules. Le croisement entre les courbes correspondantes aux états $(1)^3\Sigma_g^+$ et $(2)^3\Sigma_g^+$ et la position de l'asymptote $6^2s_{1/2} + 6^2p_{1/2}$ sont indiqués respectivement par le cercle et la ligne pointillée située au dessous du zéro. (b) Couplages spin-orbite correspondant au $W^{SO}(R)$ (ligne continue) et au couplage radiale $W^{rad}(R)$ (ligne pointillée). (c) Les moments de transition dipolaire (MTD) entre l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$ et les trois états définis dans la partie (a) de la figure. 125
- 4.22 Constantes rotationnelles B_v des niveaux vibrationnels de l'état 0_g^- pour un modèle à deux états couplés qui sont $(1)^3\Pi_g$ et $(1)^3\Sigma_g^+$ (les carreaux bleus) et pour un modèle à trois états couplés qui sont $(1)^3\Pi_g$, $(1)^3\Sigma_g^+$ et $(2)^3\Sigma_g^+$ (cercles noirs). L'origine des énergies est prise à la limite $6s_{1/2} + 6p_{1/2}$. . . 127
- 4.23 Figure 4.22 prise dans la région des résultats expérimentaux (losanges rouges). 128
- 4.24 Mécanisme de formation de molécules dans l'état fondamental X. La photoassociation est réalisée sur le potentiels de l'état $1_g(6s + 6p_{3/2})$ (1), par couplage interne avec les potentiels (2) et (3), l'état $1_g(6s + 5d_{3/2})$ (4) est également peuplé. A partir de ce dernier, une désexcitation à deux photons, via l'état 0_u^+ permet de former des molécules dans l'état X. 129

4.25	a) Rouge : Spectre de détection expérimental à travers les états $C^1\Pi_u$ et $D^1\Pi_u$. Bleu : Fit du spectre expérimental. La position et les Franck-Condon théoriques correspondants aux transitions $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$ sont indiqués. b) Population obtenue dans chaque niveau vibrationnel de l'état fondamental X à partir du fit.	130
5.1	a) Spectres de photoionisation pris à deux hautes températures du four (gris : à $T = 368$ K, noir : $T = 378$ K. Les nombres respectifs indiquent la taille du produit affecté (monomère, dimère et trimère). b) Fit gaussien du spectre de photoionisation enregistré à une température du four égale à 378 K. La figure est extraite de [230].	134
5.2	Intensités des pics en fonctions de la pression dans le four enregistrées pour les fréquences marquées par des flèches sur la figure 5.1. Les lignes représentent des mesures aux fréquences correspondantes et les symboles représentent les données extraites du spectre d'absorption pour différentes températures du four. La figure est extraite de [230].	135
5.3	Variation du nombre d'ions $N(\text{Na}_3^+)$ en fonctions de la densité atomique n (points noirs). La ligne continue représente un fit en supposant $N(\text{Na}_3^+) = Cn^2$. La figure est extraite de [231].	136
5.4	a) Signal du courant d'ion pour une excitation des dimères et des atomes de sodium. b) Diagramme énergétique du processus de collision entre $\text{Na}_2(A^1\Sigma_u^+)$ et $\text{Na}(3p)$. La figure est extraite de [232].	137
5.5	Diagramme d'énergie de rubidium, les lignes pointillées correspondent aux énergies seuils pour (a), (b), (c), et (d) donnés dans le texte. La figure est extraite de [233].	138
5.6	Intensité I_{diff}/I_{6p} en fonction du nombre d'atomes de rubidium dans l'état fondamental N_{Rb} pour quatre valeurs de pression de l'argon. Les lignes sont obtenues à partir des fits faits par l'expression analytique $I_{diff}/I_{6p} = A + B.N_{Rb} + C.N_{Rb}^2$. La figure est prise de [233].	139
5.7	Potentiels utilisés pour la formation des ions Cs_3^+ , les lasers et les longueurs d'ondes correspondantes sont aussi affichés (flèches pleines).	140
5.8	Spectre obtenu en déplaçant le gate et en moyennant 500 fois sur l'oscilloscope. Les positions des quatre pics correspondent respectivement aux monomères, dimères, trimères et quatrimères.	141
5.9	Variation de t_i/t_1 ($i = 2, 3, 4$) en fonction du voltage appliqué entre les deux grilles. Les lignes vertes correspondent aux valeurs théoriques.	142
5.10	Dispositif expérimental pour mesurer le temps de vols : MCP (galettes micro-canaux), MOT (piège magnéto-optique).	143
5.11	Variation du temps de vol en fonction de la durée t_{acc} de l'impulsion. Les temps de vol du Cs et Cs_2 sont cohérents avec les formules 5.17 et 5.18 (lignes rouges). La limite du temps d'accélération est donnée par la courbe verte pour les Cs_n avec $1 \leq n \leq 11$	143
5.12	Spectres pris pour différentes conditions expérimentales : la courbe noire est prise sans le laser photoassociation (PA) et sans le champ magnétique B, la courbe rouge est prise avec la photoassociation et sans le champ magnétique B, la courbe bleue est prise sans la photoassociation, sans le champ magnétique B et sans le laser repompeur du piège magnéto-optique et enfin la courbe verte est prise quand tous les lasers sont allumés.	144

B.1	Diagramme schématique pour le processus RE2PI.	156
C.1	Coordonnées des électrons et des noyaux pour la cas d'une molécule diatomique.	160
C.2	Schéma représentant les moments cinétiques et leurs projections sur l'axe internucléaire dans le cadre du cas (a) de Hund (figure a) et le cas (c) de Hund (figure b).	163
C.3	Principe de Franck-Condon : La transition vibrationnelle est favorisée lorsque le recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles est maximal. Les puits de potentiel indiqués sont ceux favorisant les transitions entre $v = 0$ et $v = 2$	165
D.1	Paraboles de Condon correspondant aux différentes situations des potentiels excité et fondamental : a) les deux potentiels sont en face, b) le potentiel excité est déplacé de 0.1 Angström et c) le potentiel excité est déplacé de 0.2 Angström. Les lignes rouges pointillées correspondent à des excitations par une seule fréquence.	167
D.2	Représentation schématique des caractéristiques géométriques des potentiels moléculaires et comment ils affectent la forme de la parabole de Condon. Le point A correspond à l'intersection (ou le minimum) de la parabole avec l'axe des abscisses. Les lignes pointillées représentent des lignes d'équiténergie. Le laser est représenté par la zone hachurée.	168
D.3	a) Potentiels moléculaires utilisés pour le pompage optique dans le cas du césium. b) Paraboles de Condon correspondant aux transitions vibrationnelles $v_X \rightarrow v_B$ et $v_X \rightarrow v_C$	169

Liste des tableaux

1.1	Liste des molécules froides avec les techniques de production utilisées, la température atteinte et le nombre de molécules obtenu. Le tableau est divisé en deux groupes : en haut, nous représentons les molécules froides et ultrafroides formées à partir des atomes et en bas, nous représentons celles formées à partir des molécules.	19
1.2	Ordres de grandeur de la densité de l'espace des phases et de la température des molécules nécessaires pour atteindre les principaux objectifs scientifiques qui stimulent le développement de la recherche dans le domaine des molécules ultrafroides. Tableau inspiré de [19].	31
3.1	Distribution vibrationnelle dans l'état triplet a en fonction de la photoassociation et efficacité de la conversion vers l'état fondamental X.	81
3.2	Distribution rotationnelle des ions moléculaires HD ⁺ dans $v = 0$ de l'expérience de Schiller.	85
4.1	Valeurs de C_6^{Π} et C_6^{Σ} trouvées dans la littérature. Les valeurs de c_6 et E_6 correspondantes sont aussi données. La dernière ligne montre la valeur moyenne pour chaque élément.	116
4.2	Analogie entre atomes de Rydberg et molécules de grandes elongations : dans les deux cas les systèmes sont de grande elongation et leurs propriétés ne dépendent pratiquement que de leurs paramètres d'interaction asymptotique.	118
5.1	Rapports théoriques (TOF_{th}) et expérimentaux (TOF_{exp}) entre le temps de vol correspondant aux dimères, trimères et quatrimères et celui correspondant aux ions atomiques.	142
C.1	Dénomination des états électroniques suivant les valeurs de Λ	160

Bibliographie

- [1] S. Chu, L. Hollberg, J. E. Bjorkholm, A Cable, and A. Ashkin. Three-dimensional viscous confinement and cooling of atoms by resonance radiation pressure. *Phys. Rev. Lett.*, **55** :48–51, (1985).
- [2] M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman, and E. A. Cornell. Observation of Bose-Einstein Condensation in a Dilute Atomic Vapor. *Science*, **269** :198–201, (1995).
- [3] M. Viteau, A. Chotia, M. Allegrini, N. Bouloufa, O. Dulieu, D. Comparat, and P. Pillet. Optical pumping and vibrational cooling of molecules. *Science*, **321** :232–234, (2008).
- [4] D. Sofikitis, S. Weber, A. Fioretti, R. Horchani, M. Allegrini, B. Chatel, D. Comparat, and P. Pillet. Molecular vibrational cooling by optical pumping with shaped femtosecond pulses. *New Journal of Physics*, **11**(5) :055037–+, (2009).
- [5] A. Fioretti, D. Sofikitis, R. Horchani, X. Li, M. Pichler, S. Weber, M. Allegrini, B. Chatel, D. Comparat, and P. Pillet. Cold cesium molecules : from formation to cooling. *Journal of Modern Optics*, **56** :2089–2099, (2009).
- [6] D. Sofikitis, A. Fioretti, S. Weber, R. Horchani, M. Pichler, X. Li, M. Allegrini, B. Chatel, D. Comparat, and P. Pillet. Vibrational cooling of cold molecules with optimised shaped pulses. *Molecular Physics*, **108** :795–810, (2010).
- [7] D. Sofikitis, R. Horchani, X. Li, M. Pichler, M. Allegrini, A. Fioretti, D. Comparat, and P. Pillet. Vibrational cooling of cesium molecules using noncoherent broadband light. *Phys. Rev. A*, **80** :051401, (2009).
- [8] R. Horchani, H. Lignier, Fioretti, N. Bouloufa, M. Allegrini, P. Pillet, and D. Comparat. Triplet-singlet conversion by broadband pumping. *Phys. Rev. A*, page Soumis, (2011).
- [9] H. Lignier, A. Fioretti, R. Horchani, C. Drag, N. Bouloufa, M. Allegrini, O. Dulieu, L. Pruvost, P. Pillet, and D. Comparat. Deeply bound cold caesium molecules formed after 0-g resonant coupling. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011.
- [10] J. van Veldhoven, J. Kupper, H. L. Bethlem, B. Sartakov, A. J. A. van Roij, and G. Meijer. Decelerated molecular beams for high-resolution spectroscopy. *Eur. Phys. J. D*, **31** :337–349, (2004).
- [11] E. R. Hudson, H. J. Lewandowski, B. C. Sawyer, and Jun Ye. Cold molecule spectroscopy for constraining the evolution of the fine structure constant. *Phys. Rev. Lett.*, **96** :143004, Apr (2006).
- [12] J. J. Hudson, B. E. Sauer, M. R. Tarbutt, and E. A. Hinds. Measurement of the electron electric dipole moment using ybf molecules. *Phys. Rev. Lett.*, **89** :023003, (2002).

- [13] J. J. Hudson, D. M. Kara, I. J. Smallman, B. E. Sauer, M. R. Tarbutt, and E. A. Hinds.
- [14] A. Shelkovernikov, R. J. Butcher, C. Chardonnet, and A. Amy-Klein. Stability of the proton-to-electron mass ratio. *Phys. Rev. Lett.*, **100** :150801, (2008).
- [15] E. Reinhold, R. Buning, U. Hollenstein, A. Ivanchik, P. Petitjean, and W. Ubachs. Indication of a cosmological variation of the proton-electron mass ratio based on laboratory measurement and reanalysis of h_2 spectra. *Phys. Rev. Lett.*, **96** :151101, (2006).
- [16] R. Srikanand, H. Chand, P. Petitjean, and B. Aracil. Limits on the time variation of the electromagnetic fine-structure constant in the low energy limit from absorption lines in the spectra of distant quasars. *Phys. Rev. Lett.*, **92** :121302, Mar (2004).
- [17] S. Y. T. van de Meerakker, N. Vanhaecke, L. van der, P. J. Mark, G. C. Groenenboom, and G. Meijer. Direct measurement of the radiative lifetime of vibrationally excited oh radicals. *Phys. Rev. Lett.*, **95** :013003, (2005).
- [18] O. Dulieu and C. Gabbanini. The formation and interactions of cold and ultracold molecules : new challenges for interdisciplinary physics. *Reports on Progress in Physics*, **72**(8) :086401, (2009).
- [19] L. D. Carr, D. DeMille, R. V. Krems, and Y. Ye. Cold and ultracold molecules : science, technology and applications. *New J. Phys.*, **11** :055049, (2009).
- [20] M. T. Bell and TP. Softley. Ultracold molecules and ultracold chemistry. *Mol. Phys.*, **107**, (2009).
- [21] R. Krems. Cold Controlled Chemistry. *APS Division of Atomic, Molecular and Optical Physics Meeting Abstracts*, pages 1004–+, (2008).
- [22] E. S. Shuman, J. F. Barry, and D. DeMille. Laser cooling of a diatomic molecule. *Nat. Phys*, **467**, (2010).
- [23] B. K. Stuhl, B. C. Sawyer, D. Wang, and J. Ye. Magneto-optical trap for polar molecules. *Phys. Rev. Lett.*, **101** :243002, (2008).
- [24] A. André, D. DeMille, J. M. Doyle, M. D. Lukin, S. E. Maxwell, P. Rabl, R. J. Schoelkopf, and P. Zoller. A coherent all-electrical interface between polar molecules and mesoscopic superconducting resonators. *Nat. Phys*, **2**, (2006).
- [25] J. T. Bahns, W. C. Stwalley, and P. L. Gould. Laser cooling of molecules : A sequential scheme for rotation, translation, and vibration. *J. Chem. Phys.*, **104** :9689, (1996).
- [26] P. Domokos and H. Ritsch. Collective cooling and self-organization of atoms in a cavity. *Phys. Rev. Lett.*, **89** :253003, (2002).
- [27] L. L. Benjamin, A. Vukics, E. R. Hudson, B. C. Sawyer, P. Domokos, H. Ritsch, and J. Ye. Prospects for the cavity-assisted laser cooling of molecules. *Phys. Rev. A*, **77** :023402, (2008).
- [28] B. C. Sawyer, B. K. Stuhl, D. Wang, M. Yeo, and J. Ye. Molecular beam collisions with a magnetically trapped target. *Phys. Rev. Lett.*, **101** :203203, (2008).
- [29] S. Y. T. van de Meerakker, H. L. Bethlem, and G. Meijer. Taming molecular beams. *Nat. Phys*, **4**, (2008).
- [30] W. C. Campbell, E. Tsikata, H. I. Lu Hsin, L. D. van Buuren, and J. M. Doyle. Magnetic trapping and zeeman relaxation of $nh(x^3\sigma^-)$. *Phys. Rev. Lett.*, **98** :213001, (2007).

- [31] B. C. Sawyer, B. L. Lev, Hudson, R. Eric, B. K. Stuhl, M. Lara, J. L. Bohn, and J. Ye. Magneto-electrostatic trapping of ground state oh molecules. *Phys. Rev. Lett.*, **98** :253002, (2007).
- [32] S. E. Maxwell, N. Brahms, R. deCarvalho, D. R. Glenn, J. S. Helton, S. V. Nguyen, D. Patterson, J. Petricka, D. DeMille, and J. M. Doyle. High-flux beam source for cold, slow atoms or molecules. *Phys. Rev. Lett.*, **95** :173201, (2005).
- [33] K. Maussang, E. Dima, J. S. Helton, S. V. Nguyen, and J. M. Doyle. Zeeman relaxation of caf in low-temperature collisions with helium. *Phys. Rev. Lett.*, **94** :123002, (2005).
- [34] B. C. Sawyer, B. K. Stuhl, B. L. Lev, J. Ye, and E. R. Hudson. Mitigation of loss within a molecular stark decelerator. *Eur. Phys. J. D*, **48** :197–209, (2008).
- [35] J. G. Danzl, M. J. Mark, E. Haller, M. Gustavsson, R. Hart, A. Liem, H. Zellmer, and H. C. Nägerl. Deeply bound ultracold molecules in an optical lattice. *New J. Phys.*, **11**, (2009).
- [36] J. G. Danzl, E. Haller, M. Gustavsson, M. J. Mark, R. Hart, N. Bouloufa, O. Dulieu, Helmut Ritsch, and H.-C. Nägerl. Quantum gas of deeply bound ground state molecules. *Science*, **321** :1062–1066, (2008).
- [37] K. K. Ni, S. Ospelkaus, M. H. G. de Miranda, A. Pe'er, B. Neyenhuis, J. J. Zirbel, S. Kotochigova, P. S. Julienne, D. S. Jin, and J. Ye. A high phase-space-density gas of polar molecules. *Science*, **322** :231–235, (2008).
- [38] F. Lang, K. Winkler, C. Strauss, R. Grimm, and J. Hecker Denschlag. Ultracold triplet molecules in the rovibrational ground state. *Phys. Rev. Lett.*, **101** :133005, (2008).
- [39] S. Ospelkaus, K. K. Ni, M. H. G. de Miranda, B. Neyenhuis, D. Wang, S. Kotochigova, P. S. Julienne, D. S. Jin, and J. Ye. Ultracold polar molecules near quantum degeneracy. *Faraday Discuss.*, **142**, pages = 351-+,, (2009).
- [40] C. Chin, T. Kraemer, M. Mark, J. Herbig, P. Waldburger, H.-C. Nägerl, and R. Grimm. Observation of feshbach-like resonances in collisions between ultracold molecules. *Phys. Rev. Lett.*, **94** :123201, (2005).
- [41] Y. Takasu, K. Komori, K. Honda, M. Kumakura, T. Yabuzaki, and Y. Takahashi. Photoassociation spectroscopy of laser-cooled ytterbium atoms. *Phys. Rev. Lett.*, **93** :123202, (2004).
- [42] C. Cheng, G. Rudolf, J. Paul, and T. Eite. Feshbach resonances in ultracold gases. *Rev. Mod. Phys.*, **82** :1225–1286, (2010).
- [43] T. Köhler, K. Góral, and P. S. Julienne. Production of cold molecules via magnetically tunable feshbach resonances. *Rev. Mod. Phys.*, **78** :1311–1361, (2006).
- [44]
- [45] S. T. Thompson, E. Hodby, and C. E. Wieman. Ultracold molecule production via a resonant oscillating magnetic field. *Phys. Rev. Lett.*, **95** :190404, (2005).
- [46] S. B. Papp, , and C. E. Wieman. Observation of heteronuclear feshbach molecules from a rb85 rb87 gas. *Phys. Rev. Lett.*, **97** :180404–+, (2006).
- [47] J. Herbig, T. Kraemer, M. Mark, T. Weber, C. Chin, H. C. Nägerl, and R. Grimm. Preparation of a pure molecular quantum gas. *Science*, **301** :1510–1513, (2003).

- [48] M. Greiner, C. A. Regal, and D. S. Jin. Emergence of a molecular bose-einstein condensate from a fermi gas. *APS Meeting Abstracts*, pages 1–+, (2004).
- [49] S. Jochim, M. Bartenstein, A. Altmeyer, G. Hendl, S. Riedl, C. Chin, J. H. Denschlag, and R. Grimm. Bose-einstein condensation of molecules. *Science*, **302** :2101–2104, (2003).
- [50] J. Cubizolles, T. Bourdel, S. J. Kokkelmans, G. V. Shlyapnikov, and C. Salomon. Production of long-lived ultracold Li_2 molecules from a fermi gas. *Phys. Rev. Lett.*, **91** :240401–+, (2003).
- [51] K. E. Strecker, G. B. Partridge, and R. G. Hulet. Conversion of an atomic fermi gas to a long-lived molecular bose gas. *Phys. Rev. Lett.*, **91**, (2003).
- [52] K. Xu, T. Mukaiyama, J. R. Abo-Shaer, J. K. Chin, D. E. Miller, and W. Ketterle. Formation of quantum-degenerate sodium molecules. *Phys. Rev. Lett.*, **91** :210402, Nov (2003).
- [53] C. Ospelkaus, S. Ospelkaus, L. Humbert, P. Ernst, K. Sengstock, and K. Bongs. Ultracold heteronuclear molecules in a 3d optical lattice. *Phys. Rev. Lett.*, **97** :120402, (2006).
- [54] C. Weber, G. Barontini, J. Catani, G. Thalhammer, M. Inguscio, and F. Minardi. Association of ultracold double-species bosonic molecules. *Phys. Rev. A*, **78** :061601, (2008).
- [55] Q. Beaufils, A. Crubellier, T. Zanon, B. Laburthe-Tolra, E. Maréchal, L. Vernac, and O. Gorceix. Feshbach resonance in d -wave collisions. *Phys. Rev. A*, **79** :032706, (2009).
- [56] T. Lompe, T. B. Ottenstein, F. Serwane, A. N. Wenz, G. Zürn, and S. Jochim. Radio-frequency association of efimov trimers. *Science*, **330** :940–944, (2010).
- [57] K. M. Jones, E. Tiesinga, P. D. Lett, and P. S. Julienne. Ultracold photoassociation spectroscopy : Long-range molecules and atomic scattering. *Rev. Mod. Phys.*
- [58] A. Fioretti, D. Comparat, A. Crubellier, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, and P. Pillet. Formation of cold Cs_2 molecules through photoassociation. *Phys. Rev. Lett.*, **80** :4402–4405, (1998).
- [59] A. P. Mosk, M. W. Reynolds, T. W. Hijmans, and J. T. M. Walraven. Photoassociation of spin-polarized hydrogen. *Phys. Rev. Lett.*, **82** :307–310, (1999).
- [60] C. Gabbanini, A. Fioretti, A. Lucchesini, S. Gozzini, and M. Mazzoni. Cold rubidium molecules formed in a magneto-optical trap. *Phys. Rev. Lett.*, **84** :2814–2817, (2000).
- [61] J. M. Gerton, D. Strekalov, I. Prodan, and R. G. Hulet. Direct observation of growth and collapse of a bose-einstein condensate with attractive interactions. *nature*, **408** :692–695, (2000).
- [62] F. K. Fatemi, Kevin K. M. Jones, P. D. Lett, and E. Tiesinga. Ultracold ground-state molecule production in sodium. *Phys. Rev. A*, **66** :053401, (2002).
- [63] M. Greiner, C. A. Regal, and D. S. Jin. Emergence of a molecular Bose-Einstein condensate from a Fermi gas. *Nat. Phys.*, **426** :537–540, (2003).
- [64] A. N. Nikolov, J. R. Ensher, E. E. Eyler, H. Wang, W. C. Stwalley, and P. L. Gould. Efficient production of ground-state potassium molecules at sub-mk temperatures by two-step photoassociation. *Phys. Rev. Lett.*, **84** :246–249, (2000).

- [65] J. P. Gaebler, J. T. Stewart, J. L. Bohn, and D. S. Jin. p-wave feshbach molecules. *Phys. Rev. Lett.*, **98** :200403, (2007).
- [66] S. Moal, M. Portier, J. Kim, J. Dugué, U. D. Rapol, M. Leduc, and C. Cohen-Tannoudji. Accurate determination of the scattering length of metastable helium atoms using dark resonances between atoms and exotic molecules. *Phys. Rev. Lett.*, **96** :023203, (2006).
- [67] Götz Zinner, Tomas Binnewies, Fritz Riehle, and Eberhard Tiemann. Photoassociation of cold ca atoms. *Phys. Rev. Lett.*, **85** :2292–2295, (2000).
- [68] D. Wang, J. Qi, M. F. Stone, O. Nikolayeva, H. Wang, B. Hattaway, S. D. Gensemer, P. L. Gould, E. E. Eyler, and W. C. Stwalley. Photoassociative Production and Trapping of Ultracold KRb Molecules. *Physical Review Letters*, **93**(24) :243005–+, (2004).
- [69] A. J. Kerman, J. M. Sage, S. Sainis, T. Bergeman, and D. DeMille. Production and State-Selective Detection of Ultracold RbCs Molecules. *Phys. Rev. Lett.*, **92** :153001, (2004).
- [70] C. Haimberger, J. Kleinert, M. Bhattacharya, and N. P. Bigelow. Formation and detection of ultracold ground-state polar molecules. *Phys. Rev. A*, **70** :021402, (2004).
- [71] J. Deiglmayr, A. Grochola, M. Repp, K. Mörtlbauer, C. Glück, J. Lange, O. Dulieu, R. Wester, and M. Weidemüller. Formation of ultracold polar molecules in the rovibrational ground state. *Phys. Rev. Lett.*, **101** :133004, (2008).
- [72] M. W. Zwierlein, C. A. Stan, C. H. Schunck, S. M. Raupach, S. Gupta, Z. Hadzi-babic, and W. Ketterle. Observation of Bose-Einstein Condensation of Molecules. *Physical Review Letters*, **91**(25) :250401–+, (2003).
- [73] D. W. Jonathan, R. Carvalho, T. Guillet, B. Friedrich, and J. M. Doyle. Magnetic trapping of calcium monohydride molecules at millikelvin temperatures. *Nature*, **395** :243001, (1998).
- [74] J. D. Weinstein, R. Decarvalho, K. Amar, A. Boca, B. C. Odom, B. Friedrich, and J. M. Doyle. Spectroscopy of buffer-gas cooled vanadium monoxide in a magnetic trapping field. *J. Chem. Phys.*, **109** :2656–2661, (1998).
- [75] D. Egorov, J. D. Weinstein, D. Patterson, B. Friedrich, and J. M. Doyle. Spectroscopy of laser-ablated buffer-gas-cooled PbO at 4 K and the prospects for measuring the electric dipole moment of the electron. *Phys. Rev. A*, **63** :030501–+, (2001).
- [76] D. Patterson and J. M. Doyle. Bright, guided molecular beam with hydrodynamic enhancement. *J. Chem. Phys.*, **126** :154307–+, (2007).
- [77] D. Egorov, W. C. Campbell, B. Friedrich, S. E. Maxwell, E. Tsikata, L. D. van Buuren, and J. M. Doyle. Buffer-gas cooling of NH via the beam loaded buffer-gas method. *Eur. Phys. J. D*, **31** :307–311, (2004).
- [78] M. Stoll, J. M. Bakker, Timothy T. C. Steimle, G. Meijer, and A. Peters. Cryogenic buffer-gas loading and magnetic trapping of crh and mnh molecules. *Phys. Rev. A*, **78** :032707, (2008).
- [79] L. D. van Buuren, C. Sommer, M. Motsch, S. Pohle, M. Schenk, J. Bayerl, P. W. H. Pinkse, and G. Rempe. Electrostatic extraction of cold molecules from a cryogenic reservoir. *Phys. Rev. Lett.*, **102** :033001, (2009).

- [80] S. M. Skoff, R. J. Hendricks, C. D. J. Sinclair, M. R. Tarbutt, J. J. Hudson, D. M. Segal, B. E. Sauer, and E. A. Hinds. Doppler-free laser spectroscopy of buffer-gas-cooled molecular radicals. *New J. Phys.*, **11** :123026, (2009).
- [81] J. Doyle. Cold, trapped molecules via cryogenic buffer gas methods. *APS Meeting Abstracts*, pages 24001–+, (2010).
- [82] J. F. Barry E. S. Shuman and D. DeMille. Laser Cooling of a Diatomic Molecule. *Nature*, **467** :820–823, (2010).
- [83] S. Y. T. van de Meerakker, H. L. Bethlem, and G. Meijer. Taming molecular beams. *Nat. Phys.*, **4** :595–+, (2008).
- [84] H. L. Bethlem, G. Berden, and G. Meijer. Decelerating neutral dipolar molecules. *Phys. Rev. Lett.*, **83**(8) :1558–1561, (1999).
- [85] H. L. Bethlem, G. Berden, F. M. H. Crompvoets, R. T. Jongma, A. J. A. van Roij, and G. Meijer. Electrostatic trapping of ammonia molecules. *nature*, **406** :491–494, (2000).
- [86] M. F. Crompvoets, H. L. Bethlem, R. T. Jongma, and G. Meijer. A prototype storage ring for neutral molecules. *Nature*, **411**(6834) :174–176, (2001).
- [87] J. R. Bochinski, E. R. Hudson, H. J. Lewandowski, G. Meijer, and J. Ye. Phase space manipulation of cold free radical oh molecules. *Phys. Rev. Lett.*, **91** :243001, (2003).
- [88] J.R. Bochinski, E. R. Hudson, H. J. Lewandowski, and J. Ye. Cold free-radical molecules in the laboratory frame. *Phys. Rev. A*, **70**(4) :043410, (2004).
- [89] E. R. Hudson, C. Ticknor, B. C. Sawyer, C. A. Taatjes, H. J. Lewandowski, J. R. Bochinski, J. L Bohn, and J. Ye. Production of cold formaldehyde molecules for study and control of chemical reaction dynamics with hydroxyl radicals. *Phys. Rev. A*, **73**(6) :063404, (2006).
- [90] S. Y. T. van de Meerakker, I. Labazan, S. Hoekstra, J. Küpper, and G. Meijer. Production and deceleration of a pulsed beam of metastable NH ($a^1\Delta$) radicals. *J. Phys. B*, **39** :1077–+, (2006).
- [91] O. Bucicov, M. Nowak, S. Jung, G. Meijer, E. Tiemann, and C. Lisdat. Cold molecules by stark deceleration. *Eur. Phys. J. D*, **46** :463–469, (2008).
- [92] K. Wohlfart, Fabian F. Grätz, F. Filsinger, H. Haak, G. Meijer, and J. Küpper. Alternating-gradient focusing and deceleration of large molecules. *Phys. Rev. A*, **77** :031404, (2008).
- [93] M. R. Tarbutt, H. L. Bethlem, J. J. Hudson, V. L. Ryabov, V. A. Ryzhov, B. E. Sauer, G. Meijer, and E. A. Hinds. Slowing heavy, ground-state molecules using an alternating gradient decelerator. *Phys. Rev. Lett.*, **92** :173002, (2004).
- [94] S. K. Tokunaga, J. M. Dyne, E. A. Hinds, and M. R. Tarbutt. Stark deceleration of lithium hydride molecules. *New J. Phys.*, **11** :055038–+, (2009).
- [95] T. E. Wall, S. K. Tokunaga, E. A. Hinds, and M. R. Tarbutt. Nonadiabatic transitions in a stark decelerator. *Phys. Rev. A*, **81** :033414, (2010).
- [96] E. Vliegen, H. J. Wörner, T. P. Softley, and F. Merkt. Nonhydrogenic effects in the deceleration of rydberg atoms in inhomogeneous electric fields. *Phys. Rev. Lett.*, **92** :033005, (2004).

- [97] Y. Yamakita, R. Takahashi, K. Ohno, S. R. Procter, G. Maguire, and T. P. Softley. Cooling effects in the stark deceleration of rydberg atoms/molecules with time-dependent electric fields. *J. Phys.*, **80** :012045, (2007).
- [98] S. D. Hogan and F. Merkt. Demonstration of three-dimensional electrostatic trapping of state-selected rydberg atoms. *Phys. Rev. Lett.*, **100** :043001, (2008).
- [99] S. D. Hogan, Ch. Seiler, and F. Merkt. Rydberg-state-enabled deceleration and trapping of cold molecules. *Phys. Rev. Lett.*, **103** :123001, (2009).
- [100] R. Fulton, A. I. Bishop, and P. F. Barker. Optical stark decelerator for molecules. *Phys. Rev. Lett.*, **93** :243004, (2004).
- [101] R. Fulton, A. I. Bishop, M. N. Shneider, and P. F. Barker. Stopping supersonic beams with a series of pulsed electromagnetic coils : An atomic coilgun. *Nat. phys.*, **2**, (2006).
- [102] E. Narevicius, A. Libson, C. G. Parthey, I. Chavez, J. Narevicius, U. Even, and M. G. Raizen. Stopping supersonic beams with a series of pulsed electromagnetic coils : An atomic coilgun. *Phys. Rev. Lett.*, **100**(9) :093003, (2008).
- [103] M. S. Elioff, J. J. Valentini, and D. W. Chandler. Subkelvin cooling no molecules via billiard-like collisions with argon. *Science*, **302** :1940–1943, (2003).
- [104] L. Ning-Ning and L. Hansjürgen. Kinematic slowing of molecules formed by reactive collisions. *Phys. Rev. Lett.*, **98** :103002, (2007).
- [105] J. J. Kay, S. Y. T. van de Meerakker, K. E. Strecker, and D. W. Chandler. Production of cold ND₃ by kinematic cooling. *Faraday Discuss.*, **142** :143–153, (2009).
- [106] A. Trottier and D. Carty and E. Wrede. Photostop : production of zero-velocity molecules by photodissociation in a molecular beam. *Mol. Phys.*, **109** :725–733, (2011).
- [107] M. Gupta and D. Herschbach. A mechanical means to produce intense beams of slow molecules. *J. Phys. Chem. A*, **103** :10670–10673, (1999).
- [108] M. Gupta and D. Herschbach. Slowing and speeding molecular beams by means of a rapidly rotating source. *J. Phys. Chem. A*, **105** :1626–1637, (2001).
- [109] M. Strebelt, F. Stienkemeier, and M. Mudrich. Improved setup for producing slow beams of cold molecules using a rotating nozzle. *Phys. Rev. A*, **81** :033409, (2010).
- [110] S. Deachapunya and P. J. Fagan.
- [111] E. R. Hudson, C. Ticknor, B. C. Sawyer, C. A. Taatjes, H. J. Lewandowski, J. R. Bochinski, J. L. Bohn, and J. Ye. Production of cold formaldehyde molecules for study and control of chemical reaction dynamics with hydroxyl radicals. *Phys. Rev. A*, **73** :063404, (2006).
- [112] S. A. Rangwala, T. Junglen, T. Rieger, P. W. H. Pinkse, and G. Rempe. Continuous source of translationally cold dipolar molecules. *Phys. Rev. A*, **67** :043406, (2003).
- [113] T. Rieger, T. Junglen, S. A. Rangwala, G. Rempe, P. W. H. Pinkse, and J. Bulthuis. Water vapor at a translational temperature of 1 K. *Phys. Rev. A*, **73** :061402–+, (2006).
- [114] S. Willitsch, M. T. Bell, A. D. Gingell, S. R. Procter, and T. P. Softley. Cold reactive collisions between laser-cooled ions and velocity-selected neutral molecules. *Phys. Rev. Lett.*, **100** :043203–+, (2008).

- [115] Y. Liu, M. Yun, Y. Xia, L. Deng, and J. Yin. Experimental generation of a cw cold CH_3CN molecular beam by a low-pass energy filtering. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** :745–+, (2010).
- [116] M. Motsch, L. D. van Buuren, Sommer, M. Zeppenfeld, G. Rempe, and P. W. H. Pinkse. Cold guided beams of water isotopologs. *Phys. Rev. A*, **79** :013405, (2009).
- [117] T. Hidenobu, S. Takao, M. Tetsuya, M. Takamasa, and K. Hideto. Stark velocity filter for nonlinear polar molecules. *J. Phys. B*, **43** :095202, (2010).
- [118] D. J. Wineland, C. Monroe, W. M. Itano, D. Leibfried, B. E. King, and D. M. Meekhof. Experimental issues in coherent quantum-state manipulation of trapped atomic ions. (1997).
- [119] A. Ostendorf, C. B. Zhang, M. A. Wilson, D. Offenber, B. Roth, and S. Schiller. Erratum : Sympathetic cooling of complex molecular ions to millikelvin temperatures [phys. rev. lett. 97, 243005 (2006)]. *Phys. Rev. Lett.*, **100** :019904, (2008).
- [120] K. Mølhave and M. Drewsen. Formation of translationally cold MgH^+ and MgD^+ molecules in an ion trap. *Phys. Rev. A*, **62** :011401–+, (2000).
- [121] H. Liv. *Single- and Multi-Species Coulomb Ion Crystals : Structures, Dynamics and Sympathetic Cooling*. PhD thesis, University of Aarhus, Denmark, (2000).
- [122] P. Blythe, B. Roth, U. Fröhlich, H. Wenz, and S. Schiller. Production of ultracold trapped molecular hydrogen ions. *Phys. Rev. Lett.*, **95** :183002, (2005).
- [123] B. Roth, D. Offenber, C. B. Zhang, and S. Schiller. Chemical reactions between cold trapped Ba^+ ions and neutral molecules in the gas phase. *Phys. Rev. A*, **78** :042709, (2008).
- [124] D. Offenber, C. Wellers, C. B. Zhang, B. Roth, and S. Schiller. Measurement of small photodestruction rates of cold, charged biomolecules in an ion trap. *J. Phys. B : Atomic*, **42** :035101, (2009).
- [125] D. Offenber, C. B. Zhang, C. Wellers, B. Roth, and S. Schiller. Translational cooling and storage of protonated proteins in an ion trap at subkelvin temperatures. *Phys. Rev. A*, **78** :061401–+, (2008).
- [126] D. Offenber, C. Wellers, C. B. Zhang, B. Roth, and S. Schiller. Measurement of small photodestruction rates of cold, charged biomolecules in an ion trap. *J. Phys. B*, **42** :035101, (2009).
- [127] S. R. Procter, Y. Yamakita, F. Merkt, and T. P. Softley. Controlling the motion of hydrogen molecules. *Chem. Phys. Lett.*, **374** :667 – 675, (2003).
- [128] Y. Yamakita, S. R. Procter, A. L. Goodgame, T. P. Softley, and F. Merkt. Deflection and deceleration of hydrogen rydberg molecules in inhomogeneous electric fields. *J. Chem. Phys.*, **1419**, (2004).
- [129] H. Stapelfeldt and T. Seideman. Colloquium : Aligning molecules with strong laser pulses. *Rev. Mod. Phys.*, **75** :543–557, (2003).
- [130] R. Fulton, A. I. Bishop, M. N. Shneider, and P. F. Barker. Controlling the motion of cold molecules with deep periodic optical potentials. *Nat. Phys.*, **2** :465–468, (2006).
- [131] N. Vanhaecke, U. Meier, M. Andrist, B. H. Meier, and F. Merkt. Multistage zeeman deceleration of hydrogen atoms. *Phys. Rev. A*, **75** :031402, (2007).
- [132] R. Fulton, A. I. Bishop, M. N. Shneider, and P. F. Barker. Optical stark deceleration of nitric oxide and benzene molecules using lattices. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.*, **39** :1097–+, (2006).

- [133] C. Sommer, M. Motsch, S. Chervenkov, L. D. van Buuren, M. Zeppenfeld, P. W. H. Pinkse, and G. Rempe. Velocity-selected molecular pulses produced by an electric guide. *Phys. Rev. A*, **82** :013410, (2010).
- [134] B. Bertsche and A. Osterwalder. State-selective detection of velocity-filtered nd_3 molecules. *Phys. Rev. A*, **82** :033418, (2010).
- [135] H. R. Thorsheim and J. Weiner. Laser-induced photoassociation of ultracold sodium atoms. *Phys. Rev. Lett.*, **58** :2420–2423, (1987).
- [136] P. D. Lett, K. Helmerson, W. D. Phillips, L. P. Ratliff, S. L. Rolston, and M. E. Wagshul. Spectroscopy of na_2 by photoassociation of laser-cooled na. *Phys. Rev. Lett.*, **71** :2200–2203, (1993).
- [137] W. C. Stwalley and H. Wang. Photoassociation of Ultracold Atoms : A New Spectroscopic Technique. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **195** :194–228, (1999).
- [138] W. I. McAlexander, E. R. I. Abraham, N. W. M. Ritchie, C. J. Williams, H. T. C. Stoof, and R. G. Hulet. Precise atomic radiative lifetime via photoassociative spectroscopy of ultracold lithium. *Phys. Rev. A*, **51** :R871–R874, (1995).
- [139] H. Wang, P. L. Gould, and W. C. Stwalley. Photoassociative spectroscopy of ultracold ^{39}K atoms in a high-density vapor-cell magneto-optical trap. *Phys. Rev. A*, **53** :1216–1219, (1996).
- [140] P. Pillet, A. Crubellier, A. Bleton, O. Dulieu, P. Nosbaum, I. Mourachko, and F. Masnou-Seeuws. Photoassociation in a gas of cold alkali atoms : I. perturbative quantum approach. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, **30** :2801, (1997).
- [141] C. M. Dion, C. Drag, O. Dulieu, B. Laburthe Tolra, F. Masnou-Seeuws, and P. Pillet. Resonant coupling in the formation of ultracold ground state molecules via photoassociation. *Phys. Rev. Lett.*, **86** :2253–2256, (2001).
- [142] W. C. Stwalley, Y. H. Uang, and G. Pichler. Pure long-range molecules. *Phys. Rev. Lett.*, **41** :1164–1167, Oct (1978).
- [143] E. Tiesinga, B. J. Verhaar, and H. T. C. Stoof. Threshold and resonance phenomena in ultracold ground-state collisions. *Phys. Rev. A*, **47** :4114–4122, (1993).
- [144] S. Inouye, M. R. Andrews, J. Stenger, H.-J. Miesner, D. M. Stamper-Kurn, and W. Ketterle. Observation of feshbach resonances in a bose–einstein condensate. *Nat. phys.*, **392** :151–154, (1998).
- [145] L. Pitaevskii and S. Stringari. Bose-einstein condensation. *Oxford University Press*, (2003).
- [146] C. Pethick and H. Smith. Bose-einstein condensation in dilute gases. *Cambridge, U.K. : Cambridge*, page 397, (2002).
- [147] D. DeMille, S. B. Cahn, D. Murphree, D. A. Rahmlow, , and M. G. Kozlov. Using molecules to measure nuclear spin-dependent parity violation. *Phys. Rev. Lett.*, **100** :023003, (2008).
- [148] S. Schiller. Hydrogenlike highly charged ions for tests of the time independence of fundamental constants. *Phys. Rev. Lett.*, **98** :180801, (2007).
- [149] T. Zelevinsky, S. Kotochigova, and Jun Ye. Precision test of mass-ratio variations with lattice-confined ultracold molecules. *Phys. Rev. Lett.*, **100** :043201, (2008).
- [150] D. DeMille, S. Sainis, J. Sage, T. Bergeman, S. Kotochigova, and E. Tiesinga. Enhanced sensitivity to variation of m_e/m_p in molecular spectra. *Phys. Rev. Lett.*, **100** :043202, (2008).

- [151] D. Demille, P. Hamilton, S. Bickman, Y. Jiang, H. Smith, and A. Vutha. Current status and future directions for the pbo electron edm experiment. *APS Meeting Abstracts*, (2008).
- [152] E. R. Meyer and J. L. Bohn. Prospects for an electron electric-dipole moment search in metastable tho and thf^+ . *Phys. Rev. A*, **78** :010502, (2008).
- [153] J. J. Gilijamse, S. Hoekstra, S. Y. T. van de Meerakker, G. C. Groenenboom, and G. Meijer. Near-threshold inelastic collisions using molecular beams with a tunable velocity. *Science*, **313** :1617–1620, (2006).
- [154] N. Zahzam, T. Vogt, M. Mudrich, D. Comparat, and P. Pillet. Atom-molecule collisions in an optically trapped gas. *Phys. Rev. Lett.*, **96** :023202, (2006).
- [155] P. Staantum, S. D. Kraft, J. Lange, R. Wester, and M. Weidemüller. Experimental investigation of ultracold atom-molecule collisions. *Phys. Rev. Lett.*, **96** :023201, (2006).
- [156] E. R. Hudson, N. B. Gilfoy, S. Kotochigova, J. M. Sage, and D. DeMille. Inelastic collisions of ultracold heteronuclear molecules in an optical trap. *Phys. Rev. Lett.*, **100** :203201, (2008).
- [157] J. M. Hutson and P. Soldà. Molecular collisions in ultracold atomic gases. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **26** :1–28, (2007).
- [158] S. Ospelkaus, K. K. Ni, D. Wang, M. H. G. de Miranda, B. Neyenhuis, G. Quémener, P. S. Julienne, J. L. Bohn, D. S. Jin, and J. Ye. Quantum-state controlled chemical reactions of ultracold potassium-rubidium molecules. *Science*, **327** :853–, (2010).
- [159] J. L. Bohn, M. Cavagnero, and C. Ticknor. Quasi-universal dipolar scattering in cold and ultracold gases. *New J. of Phys.*, **11** :055039, (2009).
- [160] D. Deutsch. Quantum theory, the church-turing principle and the universal quantum computer. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **400** :97–117, (1985).
- [161] D. Deutsch and R. Jozsa. Rapid Solution of Problems by Quantum Computation. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **439** :553–558, (1992).
- [162] P.W. Shor. Algorithms for quantum computation : discrete logarithms and factoring. *Foundations of Computer Science, Annual IEEE Symposium on*, **0** :124–134, (1994).
- [163] D. DeMille. Quantum computation with trapped polar molecules. *Phys. Rev. Lett.*, **88** :067901, (2002).
- [164] P. Rabl, D. DeMille, J. M. Doyle, M. D. Lukin, R. J. Schoelkopf, and P. Zoller. Hybrid quantum processors : Molecular ensembles as quantum memory for solid state circuits. *Phys. Rev. Lett.*, **97** :033003, (2006).
- [165] A. S. Sorensen, C. H. van der Wal, L. I. Childress, and M. D. Lukin. Capacitive coupling of atomic systems to mesoscopic conductors. *Phys. Rev. Lett.*, **92** :063601, (2004).
- [166] J. M. Sage and S. Sainis and T. Bergeman and D. DeMille. Optical Production of Ultracold Polar Molecules. *Phys. Rev. Lett.*, **94** :203001, (2005).
- [167] M. J. Mark, J. G. Danzl, E. Haller, M. Gustavsson, N. Bouloufa, O. Dulieu, H. Salami, T. Bergeman, H. Ritsch, R. Hart, and H. C. Nägerl. Dark resonances for ground-state transfer of molecular quantum gases. *Appl. Phys. B*, **95** :219–225, (2009).

- [168] M. Raab, G. Höning, W. Demtröder, and C.R. Vidal. High resolution laser spectroscopy of cs_2 . ii. doppler-free polarization spectroscopy of the $c^1\pi_u - x^1\sigma_g^+$ system. , **76** :4370–4386, (1982).
- [169] T. Bergeman, A.J. Kerman, J. Sage, S. Sainis, and D. DeMille. Prospects for production of ultracold $X^1\Sigma_g^+$ RbCs molecules. *Eur. Phys. J. D*, **31** :179–188, (2004).
- [170] K. Aikawa, D. Akamatsu, M. Hayashi, K. Oasa, J. Kobayashi, P. Naidon, T. Kishimoto, M. Ueda, and S. Inouye. Coherent transfer of photoassociated molecules into the rovibrational ground state. *Phys. Rev. Lett.*, **105** :203001, (2010).
- [171] H. C. Nägerl, M. J. Mark, E. Haller, M. Gustavsson, R. Hart, and J. G. Danzl. Ultracold and dense samples of ground-state molecules in lattice potentials. *Journal of Physics Conference Series*, **264**.
- [172] K. Winkler, F. Lang, G. Thalhammer, P. V. D. Straten, R. Grimm, and J. H. Denschlag. Coherent optical transfer of feshbach molecules to a lower vibrational state. *Phys. Rev. Lett.*, **98** :043201, Jan (2007).
- [173] S. Ospelkaus, A. Pe'er, , K. Ni, J. J. Zirbel, B. Neyenhuis, S. Kotochigova, and P. S. Julienne.
- [174] U. Diemer, R. Duchowicz, M. Ertel, E. Mehdizadeh, and W. Demtröder. Doppler-free polarization spectroscopy of the B^1_u state of Cs_2 . *Chem. Phys. Lett.*, **164** :419–426, (1989).
- [175] C. Froehly, B. Colombeau, and M. Vampouille. Shaping and analysis of pico-second light pulses. *Progress in optics*, **20** :65–153, (1983).
- [176] A. Weiner. Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators. (2000).
- [177] A. M. Weiner, J. P. Heritage, and E. M. Kirschner. High-resolution femtosecond pulse shaping. *J. Opt. Soc. Am. B*, **5** :1563–1572, (1988).
- [178] T. Brixner and G. Gerber. Femtosecond polarization pulse shaping. *Opt. Lett.*, **26** :557–559, (2001).
- [179] T. Feurer, Joshua C. Vaughan, Richard M. Koehl, and Keith A. Nelson. Multidimensional control of femtosecond pulses by use of a programmable liquid-crystal matrix. *Opt. Lett.*, **27** :652–654, (2002).
- [180] D. Sofikitis, S. Weber, A. Fioretti, R. Horchani, X. Li, M. Allegrini, B. Chatel, D. Comparat, and P. Pillet. Vibrational cooling of cold molecules with optimised shaped pulses. *Molecular Physics*, **108** :795–810, (2010).
- [181] M. M. Wefers and K. A. Nelson. Programmable phase and amplitude femtosecond pulse shaping. *Opt. Lett.*, **18** :2032–2034, (1993).
- [182] C. W. Hillegas, J. X. Tull, D. Goswami, D. Strickland, and W. S. Warren. Femtosecond laser pulse shaping by use of microsecond radio-frequency pulses. *Opt. Lett.*, **19** :737–739, (1994).
- [183] M. Hacker, G. Stobrawa, R. Sauerbrey, T. Buckup, M. Motzkus, M. Wildenhain, and A. Gehner. Micromirror slm for femtosecond pulse shaping in the ultraviolet. *Appl. Phys. B*, **76** :711–714, (2003).
- [184] E. Zeek, K. Maginnis, S. Backus, U. Russek, M. Murnane, G. Mourou, H. Kapteyn, and G. Vdovin. Pulse compression by use of deformable mirrors. *Opt. Lett.*, **24** :493–495, (1999).

- [185] A. Monmayrant and B. Chatel. New phase and amplitude high resolution pulse shaper. *Rev. Sci. Instrum.*, **75** :2668–2671, (2004).
- [186] G. Stobrawa, M. Hacker, T. Feurer, D. Zeidler, M. Motzkus, and F. Reichel. A new high-resolution femtosecond pulse shaper. *App. Phys. B*, **72** :627–630, (2001).
- [187] A. Monmayrant. *Formation de molécules froides par photoassociation d'atomes froids de césium. Mise en évidence de forces à longue portée entre atomes froids excités de césium*. PhD thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse III, (2005).
- [188] Johann G. Danzl, Elmar Haller, Mattias Gustavsson, Manfred J. Mark, Russell Hart, Nadia Bouloufa, Olivier Dulieu, Helmut Ritsch, and Hanns-Christoph Nägerl. Quantum gas of deeply bound ground state molecules. *Science*, **321**(5892) :1062–1066, (2008).
- [189] J. G. Danzl, M. J. Mark, E. Haller, M. Gustavsson, R. Hart, J. Aldegunde, J. M. Hutson, and H. C. Nägerl. An ultracold high-density sample of rovibronic ground-state molecules in an optical lattice. *Nat. Phys.*, **6** :265–270, (2010).
- [190] M. Viteau, A. Chotia, M. Allegrini, N. Bouloufa, O. Dulieu, D. Comparat, and P. Pillet. Optical pumping and vibrational cooling of molecules. *Science*, **321** :232–234, (2008).
- [191] P. F. Sta anum, K. Hojbjerg, P. S. Skyt, A. K. Hansen, and M. Drewsen. Rotational laser cooling of vibrationally and translationally cold molecular ions. *Nat. Phys.*, **6**, (2010).
- [192] T. Schneider, B. Roth, H. Duncker, I. Ernsting, and S. Schiller. All-optical preparation of molecular ions in the rovibrational ground state. *Nature Physics*, **6** :275–278, (2010).
- [193] D. Wang, J. T. Kim, C. Ashbaugh, E. E. Eyler, P. L. Gould, and W. C. Stwalley. Rotationally resolved depletion spectroscopy of ultracold krb molecules. *Phys. Rev. A*, **75** :032511, (2007).
- [194] M. Viteau, A. Chotia, M. Allegrini, N. Bouloufa, O. Dulieu, D. Comparat, and P. Pillet. Efficient formation of deeply bound ultracold molecules probed by broad-band detection. *Phys. Rev. A*, **79** :021402, (2009).
- [195] W. Weickenmeier and U. Diemer and M. Wahl and M. Raab and W. Demtroder and W. Muller. Accurate ground state potential of Cs₂ up to the dissociation limit. , **82** :5354–5363, (1985).
- [196] C. Amiot, O. Dulieu, and J. Vergès. Resolution of the apparent disorder of the Rb₂ A1σu1(u+) and b3πu(u+) spectra : A case of fully coupled electronic states. *Phys. Rev. Lett.*, **83** :2316–2319, (1999).
- [197] Mihaela Vatasescu, Claude M Dion, and Olivier Dulieu. Efficient formation of strongly bound ultracold caesium molecules by photoassociation with tunnelling. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, **39** :S945, (2006).
- [198] A. Fioretti, O. Dulieu, and C. Gabbanini. Experimental evidence for an isotopic effect in the formation of ultracold ground-state rubidium dimers. *J. Phys. B*, **40** :3283, (2007).
- [199] H. K. Pechkis, D. Wang, Y. Huang, E. E. Eyler, P. L. Gould, W. C. Stwalley, and C. P. Koch. Enhancement of the formation of ultracold 85r_b₂ molecules due to resonant coupling. *Phys. Rev. A*, **76**(2) :022504, (2007).

- [200] B. E. Londono, J. E. Mahecha, E. Luc-Koenig, and A. Crubellier. Resonant coupling effects on the photoassociation of ultracold rb and cs atoms. *Phys. Rev. A*, **80**(3) :032511, (2009).
- [201] A. Fioretti, D. Comparat, C. Drag, C. Amiot, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, and P. Pillet. Photoassociative spectroscopy of the long-range state. *Eur. Phys. J. D*, **5** :389–403, (1999).
- [202] C. Drag. *Photoassociation d'atomes de césium froids. Formation et caractérisation d'un nuage froid de molécules diatomiques de césium*. PhD thesis, Université Paris sud-11, France, (2000).
- [203] Nadia Bouloufa, Anne Crubeler, and Olivier Dulieu. Reexamination of the 0_g^- pure long-range state of cs_2 : Prediction of missing levels in the photoassociation spectrum. *Phys. Rev. A*, **75** :052501, (2007).
- [204] M. Vatasescu, O. Dulieu, C. Amiot, D. Comparat, C. Drag, V. Kokoouline, F. Masnou-Seeuws, and P. Pillet. Multichannel tunneling in the Cs_2 0_g^- photoassociation spectrum. *Phys. Rev. A*, **61** :044701–+, (2000).
- [205] N. Bouloufa, E. Favilla, M. Viteau, A. Chotia, A. Fioretti, C. Gabbanini, M. Allegrini, M. Aymar, D. Comparat, O. Dulieu, and P. Pillet. Photoionization spectroscopy of excited states of cold caesium dimers. *Mol. Phys*, **108** :13, (2010).
- [206] N. Bouloufa, A. Crubellier, and O. Dulieu. Reexamination of the 0_g^- pure long-range state of cs_2 : Prediction of missing levels in the photoassociation spectrum. *Phys. Rev. A*, **75**(5) :052501, (2007).
- [207] F. Xie, V. B. Sovkov, A. M. Lyyra, D. Li, S. Ingram, J. Bai, V. S. Ivanov, S. Magnier, and L. Li. Experimental investigation of the Cs_2 $a^3\Sigma_u^+$ triplet ground state : Multiparameter Morse long range potential analysis and molecular constants. , **130**(5) :051102–+, (2009).
- [208] M. Pichler, H. Chen, and W. C. Stwalley. Photoassociation spectroscopy of ultracold cs below the $6p_{1/2}$ limit. , **121**, (2004).
- [209] Robert J. Le Roy and Richard B. Bernstein. Dissociation energies and long-range potentials of diatomic molecules from vibrational spacings : The halogens. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **37**(1) :109 – 130, (1971).
- [210] W. C. Stwalley. Long-range analysis of the internuclear potential of mg_2 . *Chemical Physics Letters*, **7**(6) :600 – 602, (1970).
- [211] D. Comparat. Improved LeRoy-Bernstein near-dissociation expansion formula, and prospect for photoassociation spectroscopy. , **120** :1318–1329, (2004).
- [212] H. Jelassi, B. Viaris, and L. Pruvost. Reexamination of the leroy-bernstein formula for weakly bound molecules. *Phys. Rev. A*, **77** :062515, (2008).
- [213] H. Jelassi, B. Viaris, and L. Pruvost. Photoassociation spectroscopy of $^{87}rb_2$ $0_g^-(5s_{1/2} + 5p_{1/2})$ long-range molecular states : Analysis by lu-fano graph and improved leroy-bernstein formula. *Phys. Rev. A*, **73**(3) :032501, (2006).
- [214] L. Pruvost and H. Jelassi. Weakly bound $(6s_{1/2} + 6p_{1/2}) 0_g^-$ Cs_2 levels analysed using the vibrational quantum defect : detection of two deeply bound $(6s_{1/2} + 6p_{3/2}) 0_g^-$ levels. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, **43**(12) :125301, 2010.

- [215] H. Jelassi, B. Viaris, L. Pruvost, M. Pichler, and W. C. Stwalley. Spin effects in $0_u^+(6s_{1/2} + 6p_{1/2})$ $^{133}\text{Cs}_2$ weakly bound molecules analyzed by using the Lu-Fano method coupled to the improved LeRoy-Bernstein formula. *Phys. Rev. A*, **78**(2) :022503, (2008).
- [216] H. Jelassi and B. Viaris and L. Pruvost and M. Pichler and W. C. Stwalley. Spin effects in $0_u^+(6s_{1/2} + 6p_{1/2})$ $^{133}\text{Cs}_2$ weakly bound molecules analyzed by using the Lu-Fano method coupled to the improved LeRoy-Bernstein formula. *Phys. Rev. A*, **78**(2) :022503, (2008).
- [217] F. Vigné-Maeder. Excited alkali atoms : Polarizabilities and van der waals coefficients for resonant interactions. *Chemical Physics*, **85**(1) :139 – 148, (1984).
- [218] B. Bussery and 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. , **82** :3224–3234, (1985).
- [219] M. Marinescu and A. Dalgarno. Dispersion forces and long-range electronic transition dipole moments of alkali-metal dimer excited states. *Phys. Rev. A*, **52**(1) :311–328, (1995).
- [220] C. Amiot, O. Dulieu, R. F. Gutterres, and F. Masnou-Seeuws. Determination of the cs_2 $g\text{-}(p_{3/2})$ potential curve and of cs $6p_{1/2,3/2}$ atomic radiative lifetimes from photoassociation spectroscopy. *Phys. Rev. A*, **66**(5) :052506, (2002).
- [221] N. Bouloufa, A. Crubellier, and O. Dulieu. Reexamination of the 0_g^- pure long-range state of cs_2 : Prediction of missing levels in the photoassociation spectrum. *Phys. Rev. A*, **75**(5) :052501, (2007).
- [222] M. J. Seaton. Quantum defect theory. *Reports on Progress in Physics*, **46**(2) :167, (1983).
- [223] Mireille Aymar, Chris H. Greene, and Eliane Luc-Koenig. Multichannel rydberg spectroscopy of complex atoms. *Rev. Mod. Phys.*, **68** :1015–1123, (1996).
- [224] K. T. Lu and U. Fano. Graphic analysis of perturbed rydberg series. *Phys. Rev. A*, **2** :81–86, (1970).
- [225] V. N. Ostrovsky, V. Kokoouline, E. Luc-Koenig, and F. Masnou-Seeuws. Lu-fano plots for potentials with non-coulomb tails : application to vibrational spectra of long-range diatomic molecules. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, **34**(2) :L27, (2001).
- [226] M. Aymar, P. Camus, M. Dieulin, and C. Morillon. Two-photon spectroscopy of neutral barium : Observations of the highly excited even levels and theoretical analysis of the $j = 0$ spectrum. *Phys. Rev. A*, **18** :2173–2183, (1978).
- [227] Yu. N. Demkov and V. N. Ostrovsky. Crossing of two bands of potential curves. *J. Phys. B*, **28**(3) :403, (1995).
- [228] M. Aymar and O. Dulieu. Calculation of accurate permanent dipole moments of the lowest $1,3\Sigma^+$ states of heteronuclear alkali dimers using extended basis sets.
- [229] V. Kokoouline, O. Dulieu, R. Kosloff, and F. F. Masnou-Seeuws. Mapped Fourier methods for long-range molecules : Application to perturbations in the $\text{Rb}_2(0_u^+)$ photoassociation spectrum. , **110** :9865–9876, (1999).
- [230] O. Bünermann, M. Mudrich, M. Weidemüller, and F. Stienkemeier. Spectroscopy of Cs attached to helium nanodroplets. , **121** :8880–8886, (2004).

- [231] C. Tapalian and W. W. Smith. Triatomic associative ionization : Na^+_3 formation. *Chemical Physics Letters*, **211** :425–429, (1993).
- [232] J. Klavins, M. Jansons, A. Ekers, Luo Caiyan, and S. Svanberg.
- [233] T. Ban, D. Aumiler, R. Beuc, and G. Pichler. Rb_2 diffuse band emission excited by diode lasers. *The European Physical Journal D*, **30** :57–64, (2004).
- [234] D. Comparat. *Formation de molécules froides par photoassociation d'atomes froids de césium. Mise en évidence de forces à longue portée entre atomes froids excités de césium*. PhD thesis, Université Paris XI, Laboratoire Aimé Cotton, (1999).
- [235] Chifuru Noda and Richard N. Zare. Relation between classical and quantum formulations of the franck-condon principle : The generalized r-centroid approximation. *J. Mol. Spectrosc.*, **95** :254 – 270, (1982).
- [236] R.W. Nicholls. The r-centroid approximation and generalized functions. *Chem. Phys. Lett.*, **17** :252 – 255, (1972).

Résumé

Pompage optique de molécules de césium : refroidissement vibrationnel et conversion électronique

Beaucoup d'expériences et d'applications utilisant des molécules froides nécessitent d'avoir un échantillon de molécules froides à la fois en translation, en vibration et en rotation. Cette thèse se situe dans la même thématique, elle a pour objectif la généralisation de la méthode du pompage optique qui a permis de refroidir la vibration des molécules de Césium par un laser large bande dont les fréquences correspondantes aux transitions partant du niveau vibrationnel fondamental ont été supprimées. Nous avons, par exemple, réalisé un transfert de la population moléculaire dans un niveau vibrationnel pré-sélectionné. Nous avons ensuite démontré que le refroidissement vibrationnel est aussi efficace avec une source de lumière non cohérente. Enfin, une technique de conversion électronique a été démontrée et qui a permis de transférer les molécules formées dans l'état électronique métastable ($a^3\Sigma_u^+$) vers l'état électronique fondamental ($X^1\Sigma_g^+$). Finalement, l'application de cette méthode sur la rotation a été étudié, les résultats préliminaires montrent que le processus marche efficacement ce qui ouvre des perspectives sur le refroidissement lasers des molécules.

Abstract

Optical pumping of cesium molecules : vibrational cooling and electronic conversion

Many experiments and applications using cold molecules need to have a sample of molecules cold in all degrees of freedom. My activity in the cold molecule experiment considered several extensions and generalizations of the vibrational cooling technique using a shaped broadband laser. The first extension realized was the transfer of the molecular population to any pre-selected vibrational level. Another extension was the realization of vibrational cooling and molecular population transfer with the use of a broadband, non-coherent, diode light source, instead of a femtosecond laser. Finally, we demonstrate an efficient technique which allows us to convert molecules initially formed in the triplet state ($a^3\Sigma_u^+$) into the ground electronic state ($X^1\Sigma_g^+$). The generalization of the vibrational cooling technique to include rotation has also been studied. Preliminary experiments considered for rotational cooling as well as more detail theoretical treatment has been performed. This open the way for more general laser technique apply to molecules.

Mots clefs

Molécules ultra-froides	Photoassociation
Refroidissement vibrationnel	Refroidissement rotationnel
Conversion électronique	