HAL
open science

Pompage rovibrationnel optique des molécules de césium

Isam Manai

To cite this version:

Isam Manai. Pompage rovibrationnel optique des molécules de césium. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2013. Français. NNT : 2013PA112321 . tel-00931681

HAL Id: tel-00931681

https://theses.hal.science/tel-00931681v1

Submitted on 15 Jan 2014

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.

UNIVERSITÉ PARIS SUD 11

École Doctorale Ondes et Matière
EDOM

T H È S E

pour obtenir le grade de

Docteur en Sciences

de l'Université Paris-Sud XI
Discipline : Physique

par

Isam Manai

Pompage Rovibrationnel Optique Des Molécules De Césium

Thèse préparée au Laboratoire Aimé Cotton

Soutenue le 12 décembre 2013 devant la commission d'examen :

Rapporteurs :	M. Matthias Weidemüller	Université de Heidelberg
	Mme. Anne Amy-Klein	LPL
Examinateurs :	M. Pascal Szriftgiser	PhLAM
	M. Pierre Pillet	LAC
Président du jury :	M. Osman Atabek	ISMO
Directeur de thèse :	M. Daniel Comparat	LAC

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée au Laboratoire Aimé Cotton. Je tiens à remercier les deux directeurs qui s'y sont succédé durant cette période, Pierre Pillet et Jean François Roch, de m'y avoir accueilli. Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Daniel Comparat, mon directeur de thèse, qui m'a fait confiance sur l'expérience, malgré les très faibles bagages d'expérimentateur dont je disposais en arrivant au laboratoire. Je tiens également à le remercier pour tout ce qu'il m'a appris, il est pour moi un modèle de dynamisme, d'enthousiasme et de disponibilité.

Je remercie chaleureusement Hans Lignier qui a beaucoup participé à la réussite de cette thèse. Son savoir-faire et sa pédagogie m'ont beaucoup aidé. Ce travail de thèse lui doit beaucoup.

J'adresse ici tous mes remerciements à Madame Anne Amy-Klein et Monsieur Matthias Weidemüller, qui ont eu la gentillesse d'accepter d'être les rapporteurs de ce manuscrit, ainsi qu'à Messieurs Osman Atabek, Pascal Szriftgiser et Pierre Pillet, pour avoir accepté de participer au jury de ma soutenance de thèse.

Je tiens à remercier les théoriciens de l'équipe, Olivier Dulieu et plus particulièrement Nadia Bouloufa (tes comme ma grande soeur).

Je voudrais également remercier chaleureusement mes collègues de bureau pour m'avoir supporté pendant la période de la rédaction : Mélanie, Alexandre, Guyve, Mehdi et Pauline.

Merci à tous les thésards du laboratoire, Guillaume, Michael, Citlali, Dimitri, Ricardo, David, Julian, Héloïse, Yoann et Robert-Christopher pour leur amitié.

Merci à Josiane, Aurore et Sylvie, c'était un grand plaisir de partager avec vous le café du matin.
Je voudrais remercier chaleureusement Andréa Fioretti et Maria Allegrini avec qui j'ai travaillé plusieurs mois durant mes trois années de thèse.
Un grand merci à Ridha Horchani, qui m'a initié sur l'expérience, pour son amitié, sa gentillesse et sa bonne humeur. Merci beaucoup Ridha !
Merci aux tunisiens du laboratoire : Tarek et Azer qui m'ont accompagné durant cette aventure en tant que thésard et frère. J'ai passé des moments inoubliables avec vous.
Je tiens à remercier l'ensemble du personnel des services techniques et administratifs du laboratoire pour l'aide indispensable qu'ils m'ont apportée.
Plus personnellement, je tiens à remercier mes amis et en particulier Firas Naceur, kamel Khlifi, Mahdi Hajlaoui, Rachid Sendi, Oussama Mhibik, Ahmed Hmida, Mohsen Ben Salem, Maher Bedhiaf, Thameur Ayari, Slah Ben Zid, Ahmed Chihaoui et Haikel Jelassi pour leur soutien inconditionnel.
Un grand merci pour mes parents, mes frères et ma soeur. Merci pour tout ce que vous êtes et ce que vous représentez pour moi.
Je tiens aussi à remercier ma petite chérie pour tout ce qu'elle a fait pour moi et pour tout ce qu'elle m'apporte au quotidien.
Enfin, à tous ceux que j'ai oublié, parce qu'il y en a toujours, un grand pardon et un immense merci !

Merci, merci, merci ...

Table des matières

Introduction générale **1**

1 Méthodes de formation des molécules froides et ultra-froides **5**
1.1 Méthodes de formation des molécules froides et ultra-froides . 5
1.2 Méthodes directes 6
1.2.1 Décélération d'un jet 8
1.2.2 Collision entre deux jets 10
1.2.3 Filtrage de vitesse 11
1.2.4 Refroidissement par un gaz tampon 11
1.2.5 Refroidissement laser de molécules 11
1.2.6 Refroidissement Sisyphe de molécules 15
1.2.7 Refroidissement évaporatif de molécules 17
1.3 Méthodes indirectes 18
1.3.1 Magnéto-association 18
1.3.2 Photo-association (PA) 19

2 Formation de molécules froides par photoassociation dans l'état électronique fondamental $\mathbf{X}^1\Sigma_g^+$ **23**
2.1 Spectroscopie moléculaire 26
2.1.1 Éléments de physique moléculaire : notations spectroscopiques et règles de sélection 26
2.1.2 Énergie des molécules 27
2.1.3 Propriétés de symétrie de la fonction d'onde électronique 29
2.1.4 Règles de sélection 29
2.1.5 Principe de Franck-Condon 30
2.1.6 Facteurs Hönl-London 31
2.1.7 Couplages de Hund 32
2.2 Formation des molécules dans l'état électronique fondamental et détection de la distribution vibrationnelle. 36
2.2.1 Photoassociation via l'état 1_g (6s + $6p_{3/2}$) 36
2.2.2 PA via 0_g^- (6s + $6p_{1/2}$) 41
2.2.3 Méthode de conversion "triplet-singulet" 43

3 Refroidissement vibrationnel des molécules de césium (Cs_2) 49
3.1 Expériences permettant de créer des molécules sans vibration et/ou sans rotation . . . 49
3.1.1 Production de molécules dans le niveau vibrationnel fondamental par photoassociation . . . 50
3.1.2 Production ciblée dans un état rovibrationnel donné . . 54
3.2 Refroidissement des molécules de Cs_2 par la méthode de pompage optique . . . 60
3.2.1 Principe et expériences . . . 61
3.2.2 Façonnage du laser . . . 68
3.2.3 Étude temporelle du processus de pompage optique . . 75
3.2.4 Calcul théorique . . . 78
3.2.5 Simulation . . . 82
3.2.6 Réalisation expérimentale . . . 86

4 Refroidissement rotationnel des molécules 91
4.1 Détection de la rotation . . . 92
4.1.1 Méthode de déplétion . . . 93
4.1.2 Détection à deux couleurs . . . 95
4.1.3 Méthode SpIDR . . . 96
4.1.4 Analyse de spectres et discussion de la parité . . . 100
4.2 Refroidissement rotationnel . . . 102
4.2.1 Refroidissement rotationnel des ions . . . 103
4.3 Refroidissement rovibrationnel des molécules de césium . . . 107
4.3.1 Principe . . . 108
4.3.2 Façonnage du laser . . . 109
4.3.3 Refroidissement rotationnel de Cs_2 . . . 110
4.3.4 Étude théorique . . . 119

5 Manipulation de molécules de BaF dans un jet 127
5.1 Jet supersonique . . . 128
5.2 Dispositif expérimental . . . 128
5.3 Production d'un jet supersonique de Fluorure de Baryum . . . 129
5.4 Refroidissement rotationnel de BaF . . . 131
5.4.1 Principe . . . 131
5.4.2 Réalisation . . . 133
5.4.3 Simulation . . . 134
5.5 Futur de l'expérience . . . 136

Conclusion générale 139

Bibliographie 161

Introduction générale

Depuis la découverte de la technique de refroidissement et de piégeage des atomes par lasers [1], la physique atomique a connu des nombreuses avancées dans la manipulation et le contrôle des atomes.
En effet, à très basse température les particules sont lentes et disposent donc d'un temps d'interaction long. On citera, par exemple, le domaine de la métrologie où les horloges atomiques les plus précises peuvent être réalisées.
L'interaction entre particules froides peut être facilement étudiée car leur énergie potentielle d'interaction devient plus importante que leur énergie cinétique thermique. De plus, les effets quantiques commencent à être importants lorsque la longueur d'onde de de Broglie ($\lambda_{dB} = \dfrac{h}{mv}$, ou h est la constante de Planck, m la masse de l'atome et v sa vitesse) devient comparable aux longueurs caractéristiques du système, comme la distance entre particules. La combinaison de la technique de refroidissement et piégeage avec un refroidissement évaporatif a ainsi permis de réaliser des condensats atomiques de Bose-Einstein [2, 3, 4].
Il est naturel de vouloir étendre la méthode de refroidissement laser des atomes aux molécules. En effet, des nombreuses études et applications sont envisageables à partir d'un échantillon dense et froid de molécules : spectroscopie de haute résolution, étude des interactions dipolaires, exploitation d'une chimie ultra-froide où les réactions sont contrôlables au niveau quantique, réalisation de mesures précises de constantes universelles telles que le moment dipolaire de l'électron [5, 6] ou la constante de structure fine [7]. Les domaines d'application des molécules froides sont représentés schématiquement sur la figure 1 (b).

En revanche, la méthode de refroidissement laser de molécules ne peut pas être considérée comme une simple extension de la méthode utilisée pour refroidir les atomes. En effet, les molécules disposent d'une structure interne beaucoup plus riche que celle des atomes. Cette structure complexe rend difficile l'application des méthodes de refroidissement laser qui reposent sur la répétition de très nombreux cycles d'absorption/émission spontanée. Dans le cas de refroidissement de molécules par laser, les photons absorbés par une molécule en vue de la refroidir sont ensuite réémis de telle sorte que la molécule se trouve dans un niveau différent de celui du départ. Dans ce cas, elle se trouve dans un niveau non résonant avec le laser et finit par quitter le processus de refroidissement. Ainsi, jusqu'à nos jours seulement trois molécules dont la structure est exceptionnelle (très proche de celle des atomes) ont été refroidies par lasers (SrF, YO et CaF) [9, 10, 11].

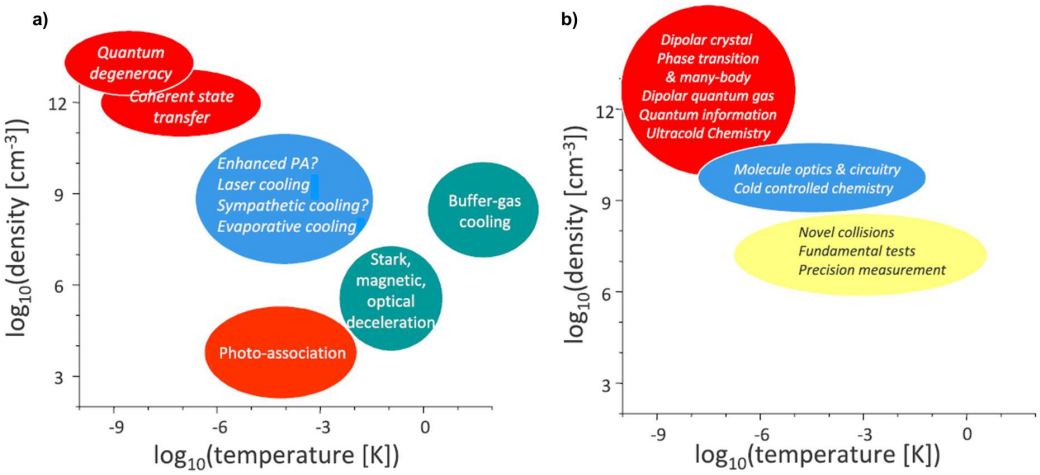

FIGURE 1 – Représentation schématique des méthodes de formation des molécules froides et leurs applications. a) Les différentes méthodes permettant de créer des molécules froides ainsi que les températures et les densités atteintes par ces méthodes. b) Les domaines d'applications de molécules froides selon la température et la densité de l'échantillon. La figure est extraite de [8].

La complexité du refroidissement des molécules par laser a obligé les chercheurs à développer des techniques expérimentales pour contourner ce problème. Ces approches peuvent être divisées en deux catégories : les expériences partant des molécules pour ensuite les refroidir et d'autres qui permettent de former des molécules froides par l'association d'atomes froids. Je reviendrai, plus en détail, dans le premier chapitre de ma thèse sur ces différentes méthodes rappelées dans la figure 1 (a).

Plan de thèse

En 2006, une étude sur les collisions et le piégeage de molécules froides de Cs_2 obtenues par photoassociation d'atomes froids de Césium a été réalisée dans notre groupe [12] ainsi que dans le groupe de Matthias Weidemüller [13]. Le résultat principal fut que les collisions atome-molécule et molécule-molécule limitent la durée de vie des molécules dans le piège. Pour contourner ce problème, il est nécessaire de préparer un échantillon moléculaire dans l'état électronique fondamental sans vibration ni rotation ($X^1\Sigma_g^+$, $v = J = 0$). En 2008, notre groupe a réussi à former des molécules froides sans vibration par la méthode de pompage optique [14]. Ma thèse

se situe dans cette thématique et se déroule dans la continuité des travaux de recherche de l'équipe "matière froide corrélée". Le but est l'obtention d'un échantillon de molécules froides pour tous leurs degrés de liberté internes.

Durant cette thèse, nous avons réussi à étendre la méthode du pompage optique vibrationnel à la rotation. Le niveau ro-vibrationnel fondamental est rendu noir par façonnage du spectre laser, c'est-à-dire que les molécules qui l'occupent ne peuvent pas absorber de photons. En effet, le laser ne fournit pas les fréquences résonnantes nécessaires. Le pompage optique permet donc d'accumuler la population dans cet état noir.

Ce mémoire de thèse comporte cinq chapitres :

- Dans le premier chapitre, je cite quelques méthodes de refroidissement permettant l'obtention d'un échantillon de molécules froides.
- Le second chapitre décrit brièvement le montage expérimental et le système de détection. Il s'agit de l'expérience historique du groupe et de nombreuses thèses la décrivent déjà. Il contient aussi quelques points de physique moléculaire qui seront utiles tout au long de ce manuscrit. La troisième partie de ce chapitre décrit les trois méthodes développées dans l'équipe permettant l'obtention des molécules froides stables dans l'état électronique fondamental.
- Le troisième chapitre est consacré au refroidissement vibrationnel des molécules. Je cite tout d'abord quelques expériences réalisées dans les autres groupes permettant l'obtention d'un échantillon de molécules froides sans vibration. Le reste de chapitre présente notre méthode de refroidissement vibrationnel basée sur l'utilisation d'un laser large bande spectralement façonné.
- Le quatrième chapitre est consacré à l'expérience de refroidissement de la rotation : les méthodes utilisées pour la détection de la distribution rotationnelle et le principe de refroidissement rovibrationnel des molécules sont expliqués.
- Dans le cinquième chapitre, il s'agit de la description de la nouvelle expérience de l'équipe et les résultats des simulations numériques du refroidissement rotationnel de molécules de BaF dans un jet.

Chapitre 1

Méthodes de formation des molécules froides et ultra-froides

Sommaire

1.1 Méthodes de formation des molécules froides et ultra-froides **5**
1.2 Méthodes directes **6**
1.2.1 Décélération d'un jet 8
1.2.2 Collision entre deux jets 10
1.2.3 Filtrage de vitesse 11
1.2.4 Refroidissement par un gaz tampon 11
1.2.5 Refroidissement laser de molécules 11
1.2.6 Refroidissement Sisyphe de molécules 15
1.2.7 Refroidissement évaporatif de molécules 17
1.3 Méthodes indirectes **18**
1.3.1 Magnéto-association 18
1.3.2 Photo-association (PA) 19

1.1 Méthodes de formation des molécules froides et ultra-froides

Introduction

Pour réaliser un refroidissement laser, il faut isoler une transition entre deux niveaux c'est-à-dire que la particule absorbe et émet des photons sans quitter les états impliqués dans la transition. Cela permet de perdre de l'énergie cinétique et aux particules de devenir de plus en plus froides. C'est souvent impossible dans le cas des molécules car on ne peut pas isoler une transition rovibronique dans la configuration moléculaire. La structure moléculaire est plus complexe (Cf. figure 1.1) que celle des atomes. Cela est

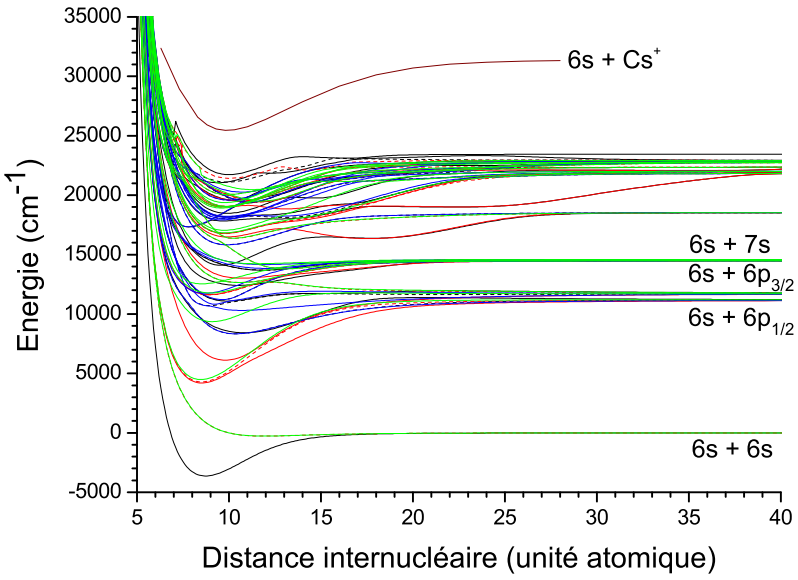

FIGURE 1.1 – Représentation schématique des états électroniques de la molécule de césium (Cs_2). Les niveaux vibrationnels et rotationnels associés à chaque état électronique ne sont pas présentés.

dû entre autre aux deux degrés de libertés internes (vibration et rotation) qui s'ajoutent à l'état électronique. Cela rend le refroidissement des molécules par laser très compliqué. Cependant, il existe quelques molécules qui possèdent une transition quasi-fermée (Cf. tableau 1.1).

Comme le refroidissement laser de molécules n'est pas une méthode universelle, il a fallu trouver d'autres approches. Pour obtenir des molécules froides (T < 1 K) ou ultra-froides (T < 1 mK), deux approches sont possibles :

- Approches indirectes : le tableau 1.2 représente une liste des molécules froides obtenues expérimentalement à partir des atomes froids,
- Approches directes : Des molécules formées à température elevée sont refroidies. Le tableau 1.3 présente une liste des molécules refroidies par des méthodes directes.

1.2 Méthodes directes

Les méthodes de formation directes permettent d'obtenir des molécules froides avec des températures de l'ordre de 100 mK. Je présente ici les méthodes les plus utilisées.

Molécule	État fondamental	État excité	λ (nm)	FC	durée de vie
NH	X $^3\Sigma^-$	X $^3\Sigma^-$	3050	1	37 ms
	X $^3\Sigma^-$	A $^3\Pi$	336	1	400 ns
BH	X $^1\Sigma^+$	A $^1\Pi$	433	1	160 ns
YO	X $^2\Sigma^+$	A $^2\Pi$	614	0.99	
CH	X$^2\Pi$	A$^2\Delta$	431	0.99	530 ns
TlF	X$^1\Sigma^+$	B $^3\Pi_1$	272	0.99	99(9) ns [15]
SrF	X $^2\Sigma^+$	A $^2\Pi$	651	0.98	23 ns
CaH	X $^2\Sigma^+$	A $^2\Pi$	693	0.98	
CaF	X $^2\Sigma^+$	A $^2\Pi$	606	0.98	20 ns
Yb	X $^2\Sigma^+$	A $^2\Pi$	552	0.95	
BaF	X $^2\Sigma^+$	A $^2\Pi$	860	0.95	50 ns
MgH	X $^2\Sigma$	A $^2\Pi$	519	0.94	
YbF	X $^2\Sigma^+$	A $^2\Pi$	552	0.93	
OH	X $^2\Pi$	A $^2\Sigma^+$	308	0.91	700 ns
ThO	X $^1\Sigma^+$	A $^1\Sigma^+$	943	0.86	
VO	X $^4\Sigma^-$	B $^4\Pi$	787	0.80	
MnH	X $^7\Sigma$	A $^7\Pi$	556	0.78	
CS	X $^1\Sigma^+$	A $^1\Pi$	258	0.78	200 ns
TiO	X $^3\Delta$	A $^3\Phi$	709	0.72	
CrH	X $^6\Sigma^+$	A $^6\Sigma^+$	866	0.68	
CaS	X $^1\Sigma^+$	A $^1\Sigma^+$	658	0.59	
CN	X $^2\Sigma^+$	A $^2\Pi$	1097	0.50	10 μs
CaO	X $^1\Sigma^+$	A $^1\Sigma^+$	866	0.43	
CO	X $^1\Sigma^+$	a $^3\Pi$	206	0.31	10 ms
	X $^1\Sigma^+$	A $^1\Pi$	154	0.12	10 ns
	a $^3\Pi$	a' $^3\Sigma^+$	1453	0.04	3 μs
	a $^3\Pi$	d $^3\Delta$	823	0.02	
SrO	X $^1\Sigma^+$	A $^1\Pi$	920	0.29	
SO	X $^3\Sigma^-$	A $^3\Pi$	262	0.22	12 ns
NO	X $^2\Pi$	A $^2\Sigma^+$	227	0.17	200 ns
SiO	X $^1\Sigma^+$	A $^1\Pi$	235	0.15	9 ns
PbO	X $^1\Sigma^+$	a $^3\Sigma^+$	629	0.02	
H_2	X $^1\Sigma_g$	B $^1\Sigma_g^+$	111	0.01	1 ns
LiH	X $^1\Sigma^+$	B $^1\Pi$	291	0.08	

TABLE 1.1 – Propriétés de quelques molécules diatomiques. Les molécules non refroidies jusqu'à nos jours sont en italique. Les molécules sont triées selon leurs facteurs de Franck-Condon entre $(v' = 0, v'' = 0)$. Les longueurs d'ondes, la durée de vie de l'état excité donne une idée sur la faisabilité de refroidissement par laser ou Sisyphe. Les différents paramètres sont tirés du site internet webbook.nist.gov.

Méthode	Molécule	T(μK)	N
Feshbach, RF [16, 17]	$^{85,87}Rb_2$ [18, 19, 20], Cs_2 [21], $^{40}K_2$ [22], Li_2 [23, 24, 25] Na_2 [26], ^{40}KRb [27] $^{41}K^{87}Rb$ [28], Li_3 [29] Cr_2 [30], NaK [31]	0.1	100 000
Photoassociation [32]	Cs_2 [33], H_2 [34], Rb_2 [35], Li_2 [36], Na_2 [37], K_2 [38, 39, 40], He_2^* [41], Ca_2 [42], KRb [43], RbCs [44], NaCs [45], LiCs [46]	100	200 000
Collision à trois corps	Rb_2 [35] Li_2[23, 47]	0.2	2 000 000

Table 1.2 – Liste des molécules froides obtenues à partir des atomes froids ainsi que le nombre de molécules et les températures atteintes.

1.2.1 Décélération d'un jet

1.2.1.1 Décélération Stark

La décélération d'un jet par la méthode Stark est basée sur l'application d'un champ électrique non homogène le long de l'axe de ralentissement. Cette méthode peut être appliquée sur toutes les molécules polaires. La technique de ralentissement Stark a été utilisée pour la première fois en 1999 dans le groupe du professeur Gerard Meijer [108]. Elle a permis de réduire la vitesse d'un jet moléculaire de CO de 225 m/s à 98 m/s à l'aide de 63 électrodes. Cette méthode de décélération autorise le piégeage des molécules par la suite. Le principe de cette méthode est présenté sur la figure 1.2.

Le champ électrique est créé à l'aide d'une série d'électrodes alimentées de façon à créer des collines d'énergie potentielle. En montant les collines de potentiel, les molécules perdent une partie de leur énergie cinétique. En commutant le champ électrique au moment où les molécules sont au sommet, elles se trouvent encore une fois face à une colline de potentiel. La répétition du processus permet de ralentir les molécules d'une manière très efficace. La quantité d'énergie cinétique finalement ôtée est directement proportionnelle au nombre d'électrodes. Pour plus d'information, on peut se référer à l'article de revue [109].

Méthode	Molécule	T(μK)	N
Refroidissement laser	SrF [9], YO [10], CaF [11]	5000	
Refroidissement Sisyphe	CH_3F [48]	29000	10^6
Refroidissement Évaporatif	OH [49]	5000	
Cryogénie [50]	CaH [51], VO [52] CaF [53], PbO [54, 55], O_2 [56] NH [57], ND, CrH, MnH [58], ND_3, H_2CO [59], YbF [60], NH, NH_3, O_2, Naphthalene [61], ThO, BaF, SrO, YbF, YO [50]	400 000	10^{12}
Décélération Stark [62] Rydberg Optique Zeemann	CO [63], NH_3, ND_3 [64, 65], LiH [66] OH [67, 68], OD [69], C_7H_5N [70] NH [71], SO_2 [72], H_2CO [73] C_6H_7NO [70], YbF [74], CaF [75] H_2 [76, 77, 78, 79] C_6H_6 [80] , NO [81] O_2 [82]	10 000	1 000 000
Collision entre jets Dissociation de jet	NO [83], KBr [84], ND_3 [85] NO [86]	400 000 1 600 000	
Buse tournante Filtrage de vitesse	O_2, CH_3F, SF_6 [87, 88], CHF_3 [89], C_{60} [90] H_2CO [73], ND_3 [91], D_2O [92], CH_3F [93], CF_3H [94], CH_3CN [95], H_2O, D_2O, HDO [96], NH_3, CH_3I, C_6H_5CN, C_6H_5Cl [97]	1 000 000 1 000 000	10^9
Refroidissement Sympathique [98, 99, 100]	BeH^+, YbH^+ [101], $AF350^+$=$C_{16}H_{14}N_2O_9S^+$ [102], MgH^+ [103], O_2^+, MgO^+, H_2^+, H_3^+ [104], BaO^+ [105], NeH^+, N_2^+, OH^+, H_2O^+, HO_2^+, ArH^+, CO_2^+, KrH^+, $C_4F_8^+$, $R6G^+$ [100], Cyt^{12+}, Cyt^{17+} [106] GAH^+=$C_{30}H_{46}O_4$ [107]	20 000	1000

TABLE 1.3 – Liste des molécules froides obtenues par des méthodes directes.

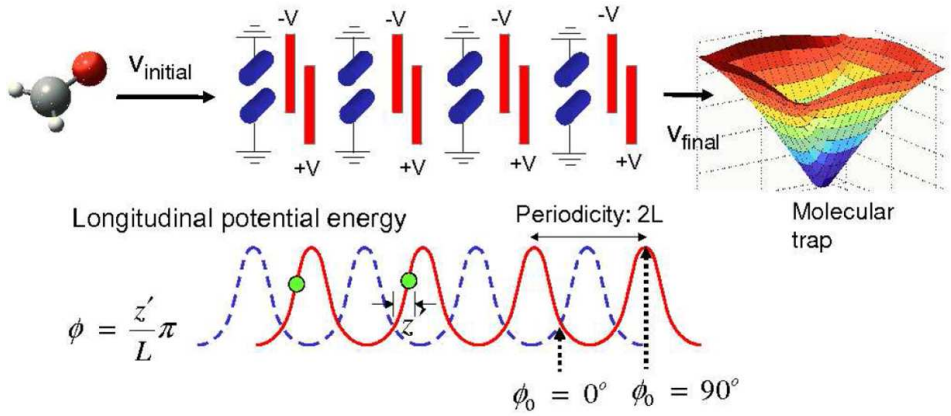

FIGURE 1.2 – Principe de fonctionnement d'un ralentisseur Stark. Les électrodes sont alimentées de manière alternée (la première est liée à la masse alors que la deuxième est liée à la haute tension). Les molécules dans le jet se trouvent devant une colline de potentiel (créée par un gradient de champ) et elles sont ralenties. Une fois arrivées en haut du potentiel, une permutation a lieu (rouge-bleu) et elle se trouvent alors encore une fois devant une deuxième colline de potentiel. Le processus est répété autant de fois que nécessaire pour ralentir les molécules. La figure est extraite de [8].

1.2.1.2 Décélération Zeeman

Cette méthode, permettant de refroidir les molécules paramagnétiques, repose sur le même principe de fonctionnement que le ralentisseur Stark mais en remplaçant le champ électrique par un champ magnétique. Ce type de décélération a été démontré, pour la première fois, dans le cas d'un jet atomique d'Hydrogène et a permis le ralentissement du jet d'une vitesse de 313 m/s à 225 m/s [110]. Dans le cas de molécules, un montage constitué de 64 bobines a permis de décélérer les molécules de dioxygène (O_2) de 380 m/s à 80 m/s [82].

1.2.2 Collision entre deux jets

En 2003, le groupe de David W. Chandler a réussi à refroidir les molécules de NO dans un jet par collision avec un jet d'atomes d'Argon [83]. Il s'agit d'une collision entre deux jets perpendiculaires. Cette technique a permis l'obtention d'un échantillon moléculaire de NO avec une vitesse de 15±1 m/s (406±23 mK) et de densité de l'ordre de 10^8 à 10^9 molécules/cm^3.

1.2.3 Filtrage de vitesse

La distribution de Maxwell-Boltzmann d'un échantillon gazeux, à température ambiante, contient peu de molécules avec une faible vitesse. Le groupe de G. Rempe a réussi à récupérer cette petite fraction de molécules de H_2CO et ND_3 à l'aide d'un quadrupole électrique courbé en angle droit [91, 111]. Le quadrupole est alimenté en haute tension appliquée sur une paire d'électrodes, ce qui permet la création d'un champ électrique inhomogène. Les molécules lentes suivent le guide et peuvent être récupérées. Cette méthode a permis de filtrer les molécules de ND_3 à une vitesse inférieure à 60 m/s. Elle est applicable pour toutes les molécules qui possèdent un dipôle électrique permanent.

1.2.4 Refroidissement par un gaz tampon

La théorie de cette méthode appelée aussi "buffer gaz cooling" a été étudiée par Doyle *et al.* [112]. Elle a été démontrée expérimentalement pour la première fois dans son groupe en 1998 pour des molécules de CaH [113]. L'idée de ce type de refroidissement consiste à mettre en contact les molécules à refroidir avec des particules à des températures très basses. Dans ce cas, les molécules sont produites par ablation laser d'une cible solide et ensuite refroidies par collisions avec des atomes d'hélium (2×10^{16} cm^{-3}). Par la suite, les molécules de CaH sont piégées à l'aide d'un champ magnétique. La densité de l'échantillon moléculaire obtenu, par cette méthode, est de l'ordre de 8×10^{7} cm^{-3} et d'une température de 400 mK. Pour plus de détails, on peut se référer à l'article de revue [50].

1.2.5 Refroidissement laser de molécules

Jusqu'à maintenant seulement trois groupes dans le monde ont réussi à refroidir des molécules par laser. L'une des premières études à propos du refroidissement laser des molécules a été publiée en 1996 par Bahns *et al.* [114]. En 2010, le groupe de David DeMille a réussi à refroidir la molécule de Fluorure de Strontium (SrF) [9] ; le principe a été proposé une année auparavant par Shuman *et al.* [115]. En 2012, toujours le même groupe a réalisé une étude théorique sur la possibilité de refroidir la molécule de Fluorure de Thallium TlF [15]. En 2013, le groupe de Jun Ye a réussi à piéger en 1 D et 2 D les molécules d'Oxyde d'Yttrium (YO) [10]. Le groupe de Ed Hinds au collège de Londres a réussi à appliquer la méthode de refroidissement laser pour la molécule de Fluorure de Calcium (CaF) [11]. Ces molécules restent des cas exceptionnels car elles possèdent des facteurs de branchements (FC) très importants entre deux niveaux rovibroniques pour une longueur d'onde de

transition accessible aux lasers à semi-conducteur. Dans cette partie, je vais présenter ces travaux en respectant l'ordre chronologique. Je ne présente que les schémas de niveaux et un résultat expérimental typique.

1.2.5.1 Molécules de Fluorure de Strontium, SrF

Les molécules de Fluorure de Strontium ont été refroidies par laser dans un jet. Les molécules sont créées par ablation laser à partir d'une cible solide de SrF_2.

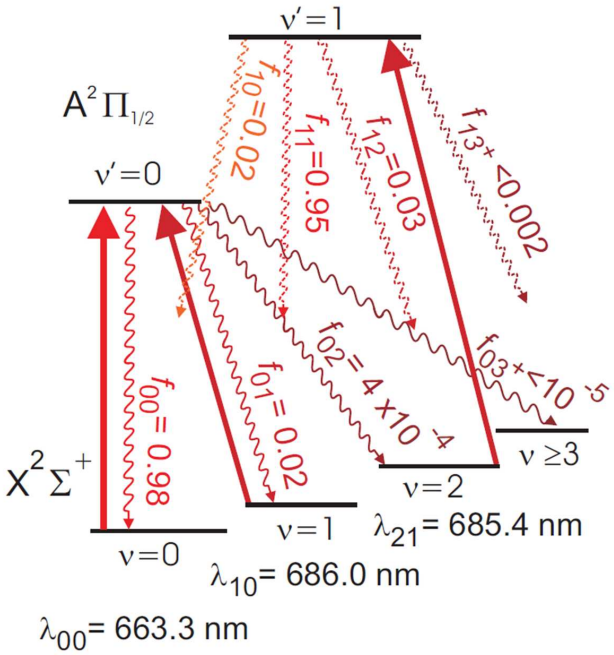

FIGURE 1.3 – Niveaux énergétiques de la molécule de SrF. Les flèches ondulées représentent l'émission spontanée à partir des niveaux vibrationnels excités ($v' = 0$ et 1). Les flèches continues sont les lasers utilisés pour refroidir la molécule. $f_{v'v}$ et $\lambda_{vv'}$ représentent respectivement les facteurs de Franck-Condon et les longueurs d'ondes des lasers utilisés dans l'expérience. La figure est extraite de [9].

Les molécules de SrF possèdent une transition vibrationnelle quasi-fermée entre le niveau vibrationnel fondamental ($v'' = 0$, $X^2\Sigma^+$) et le niveau vibrationnel excité ($v' = 0$ de l'état $A^2\Pi_{1/2}$). Le facteur de branchement entre les deux états ($v'' = 0$ et $v' = 0$) est de 98 %. Une représentation schématique des transitions et des lasers utilisés pour refroidir les molécules de SrF est présentée sur la figure 1.3. L'émission spontanée à partir du niveau vibrationnel $v' = 0$ de l'état excité $A^2\Pi_{1/2}$ peuple à 98 % $v'' = 0$, à 2 % $v'' = 1$ et à

4 ‰ $v'' = 2$. Pour récupérer les molécules qui se désexcitent vers $v'' = 1$ et $v'' = 2$ deux lasers repompeurs sont utilisés afin d'avoir un temps d'interaction suffisant pour refroidir les molécules. Le croisement entre le jet moléculaire et le laser s'effectue sur une distance égale à 15 cm. La température finale est d'environ 5 mK.

1.2.5.2 Molécules d'Oxyde d'Yttrium, YO

Cette molécule possède une transition quasi-fermée entre le niveau vibrationnel fondamental ($v'' = 0$, $X^2\Sigma^+$) et le niveau vibrationnel $v' = 0$ de l'état excité $A^2\Pi_{1/2}$ ($FC = 0.995$). La figure 1.4 représente les transitions utilisées pour refroidir et piéger les molécules de YO ainsi que les facteurs de branchement entre les différents états. Pour réussir l'expérience, trois lasers sont

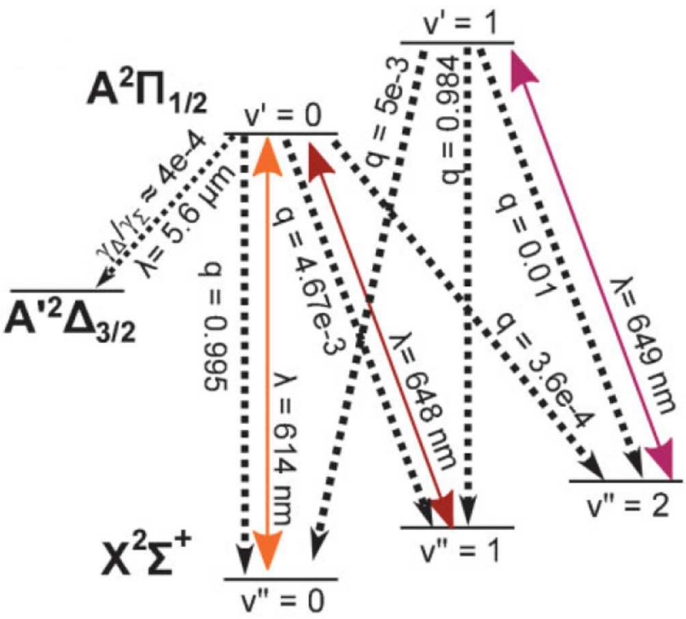

FIGURE 1.4 – Structure vibrationnelle des molécules de YO. Les flèches pointillées représentent l'émission spontanée à partir des niveaux vibrationnels excités avec le facteur de Franck-Condon correspondant (q). Les flèches en doubles sens sont les lasers de refroidissement et de pompage. La figure est extraite de [10].

utilisés (614, 648 et 649 nm). Les molécules excitées à partir de $v = 0$ de l'état électronique fondamental vers $v = 0$ de l'état $A^2\Pi_{1/2}$ se désexcitent vers $v'' = 0$, 1 et 2 selon les facteurs de Franck-Condon. Deux lasers appelés repompeurs sont aussi utilisés pour ramener les molécules qui se désexcitent par émission spontanée dans $v'' = 1$ et 2 vers le niveau vibrationnel fondamental.

En présence de champ magnétique les molécules sont piégées dans un Piège Magnéto Optique (1 et 2 D). La température finale atteinte est d'environ 2 mK.

1.2.5.3 Molécules de Fluorure de Calcium, CaF

Le principe est le même que celui décrit dans les deux expériences précédentes sauf que les deux lasers de refroidissement sont envoyés dans la direction de l'axe du jet moléculaire. Dans ce cas, le refroidissement laser est utilisé pour décélérer le jet moléculaire. La molécule de CaF possède une transition quasi-fermée avec un facteur de branchement de 97 %. Le reste de la population se désexcite vers $v'' = 1$ et 2. Deux lasers dont un repompeur sont utilisés pour refroidir les molécules (figure 1.5). Les lasers sont modulés afin de fournir les fréquences nécessaires pour exciter les molécules à partir de tous les niveaux hyperfins. Le facteur de Franck-Condon entre le niveau vibrationnel

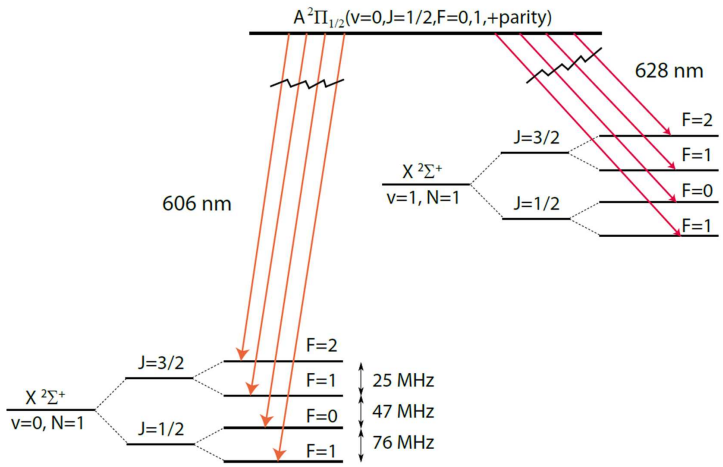

FIGURE 1.5 – Transitions lasers utilisées pour refroidir les molécules de CaF. Le laser de refroidissement excite les molécules selon la transition suivante : $A^2\Pi_{1/2}$, $v = 0 \leftarrow X^2\Sigma^+$, $v = 0$. Le laser repompeur ramène les molécules qui se désexcitent par émission spontanée dans le niveau $v = 1$ vers le niveau vibrationnel fondamental. La figure est extraite de [11].

excité ($v = 0$ de l'état $A^2\Pi_{1/2}$) et le niveau vibrationnel $v = 2$ de l'état électronique fondamental est très faible (0.08 %). Les molécules absorbent à peu près 2000 photons avant de se désexciter vers ce dernier (qui n'est pas couplé par le laser). L'application des lasers pendant 1.8 ms a permis de réduire la vitesse initiale de 20 m/s (85 mK) pour des fréquences fixes et de 40 m/s pour des fréquences modulées. Le résultat de l'expérience est présenté sur la figure 1.6.

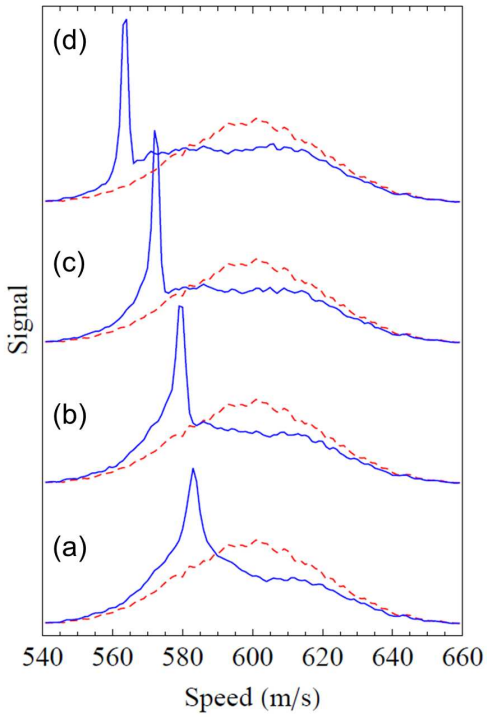

FIGURE 1.6 – Effet du refroidissement laser sur la distribution de vitesse de molécules de CaF. Le laser de refroidissement est appliqué pour une durée de 1.8 ms. Les spectres rouges pointillés représentent la distribution avant l'application du laser de refroidissement. Les courbe bleues représentent la vitesse finale des molécules. a) La fréquence laser est fixe. La fréquence laser est modulée de 10, 20 et 30 MHz/ms pour les courbes b), c) et d). La figure est extraite de [11].

Chaque photon absorbé permet de diminuer la vitesse d'une quantité égale à $\frac{h}{M\lambda}$, avec M la masse de la molécule et λ est la longueur d'onde. Dans le cas de CaF, chaque photon absorbé permet de réduire la vitesse initiale de 0.011 m/s.

1.2.6 Refroidissement Sisyphe de molécules

Récemment dans le groupe de Gerhard Rempe, les molécules polaires de CH_3F ont été refroidies par la méthode dite Sisyphe [48] qui consiste à répéter des montées de collines de potentiel jusqu'à "épuisement" de l'énergie cinétique. Les molécules sont au début pré-refroidies et piégées dans un piège électro-optique [96, 116]. L'échantillon de molécules froides est obtenu par la méthode dite de sélection de vitesse. Ensuite, elles sont guidées vers le piège

via un guide quadrupolaire. La réduction de la température de ces molécules d'un facteur important nécessite plusieurs cycles d'absorption/émission spontanée. Par conséquence, le contrôle des états internes de la molécule doit être maintenu. Une représentation schématique du principe de refroidissement Sisyphe des molécules de CH_3F est présentée sur la figure 1.7.

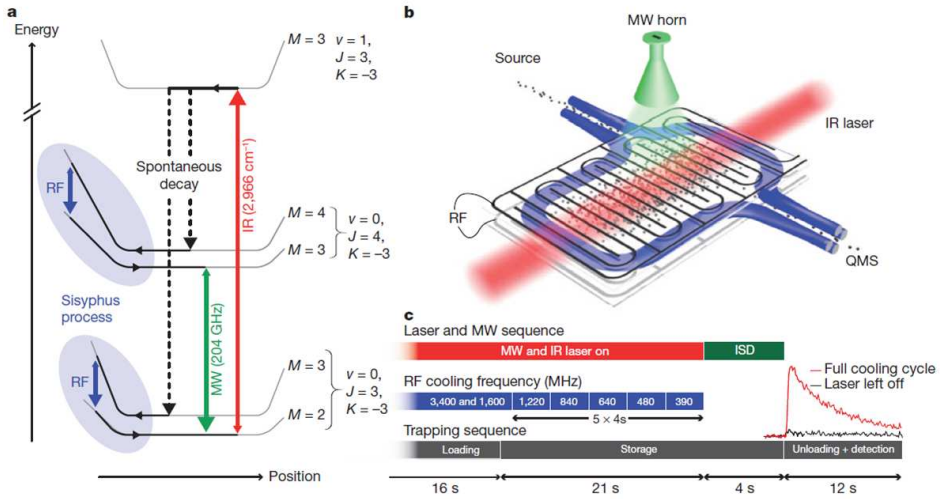

FIGURE 1.7 – Refroidissement Sisyphe de molécules de CH_3F. a) Les transitions utilisées pour faire cycler les molécules entre deux états. b) Durant le processus de refroidissement les molécules sont confinées dans le piège avec le laser (IR), microonde (MW) et les radiofréquences (RF). c) Séquence temporelle utilisée pour réussir l'expérience. La figure est extraite de [48].

Le champ électrique est homogène au centre du piège et plus important sur les bords. Les molécules qui se trouvent au centre sont excitées par un laser infrarouge. Comme le montre la figure 1.7, les molécules sont excitées à partir du niveau M = 2 du niveau vibrationnel fondamental vers M = 3 du premier niveau vibrationnel. Par émission spontanée, les molécules se désexcitent sur deux niveaux différents (M = 3 et M = 4 associés aux deux niveaux rotationnels $J = 3$ et $J = 4$ du niveau vibrationnel fondamental $v = 0$). En montant la colline de potentiel créé par le champ électrique, les molécules perdent de l'énergie cinétique puis elles sont transférées par RF vers un état ayant moins d'énergie potentielle (M = 3 pour les molécules qui se trouvent dans M = 4 et M = 2, état du départ, pour celles qui étaient dans M = 3). Pour ramener la population à partir de l'état M = 3 du niveau rotationnel $J = 4$ une micro-onde est utilisée. L'ensemble du laser, la micro-onde et les deux radiofréquences assurent les conditions nécessaires pour le refroidissement en créant une transition fermée et maintiennent les molécules dans le piège. Cette technique a permis de réduire la température des molécules d'un

facteur 13.5, la température finale des molécules est de 29 mK (correspondant à une vitesse moyenne de 2.7 m/s).

1.2.7 Refroidissement évaporatif de molécules

Le refroidissement évaporatif des atomes a permis l'observation de la condensation de Bose-Einstein atomique. En décembre 2012, le groupe de Jun Ye a réussi à réaliser pour la première fois un refroidissement évaporatif de molécules [49]. Il s'agit de la molécule de OH. Une représentation schématique de l'expérience est présentée sur la figure 1.8.

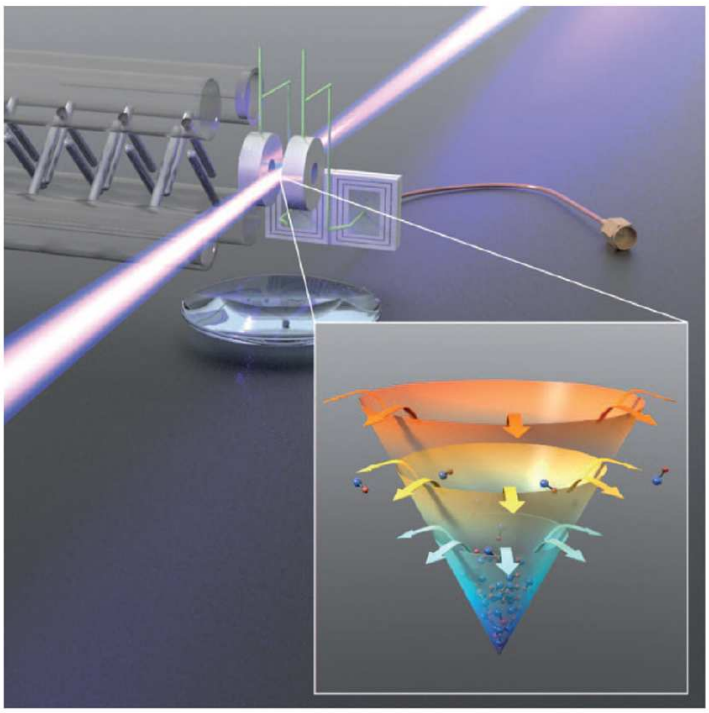

FIGURE 1.8 – Expérience de refroidissement évaporatif de molécules de OH. A gauche c'est le décélérateur Stark, à la sortie du décélérateur deux aimants alimentés à une haute tension sont utilisés pour le piégeage. Le laser et la lentille (en dessous) permettent la détection par fluorescence. Comme le montre la figure, l'application des impulsions micro-onde permettent de réduire la profondeur du piège et de faire dégager les molécules les plus énergétiques et de garder les plus "froides". La figure est extraite de [49].

Les molécules sont produites par décharge électrique dans de la vapeur d'eau ensemencée dans un gaz de Krypton. Le jet moléculaire de OH est focalisé avec un hexapôle électrostatique et décéléré par un décélérateur Stark à une vitesse égale à 34 m/s. Les molécules sont ensuite confinées dans un piège

quadrupolaire magnétique pour une durée typique de 5 ms. La température des molécules au moment du chargement du piège est de 51 mK. Des impulsions micro-ondes permettent de sortir les molécules les plus énergétiques du piège et mènent finalement à l'obtention d'un échantillon moléculaire avec une température de 5.1 mK.

1.3 Méthodes indirectes

Les méthodes indirectes consistent à former un échantillon d'atomes froids et ensuite à associer ces atomes pour former des molécules. Ces méthodes permettent aux molécules de garder la température de translation initiale des paires d'atomes.

1.3.1 Magnéto-association

L'association d'atomes froids peut être produite par des rampes de champ magnétique [117, 118]. L'utilisation d'un champ magnétique permet aussi de contrôler la longueur de diffusion d'une paire d'atomes à très basse température.

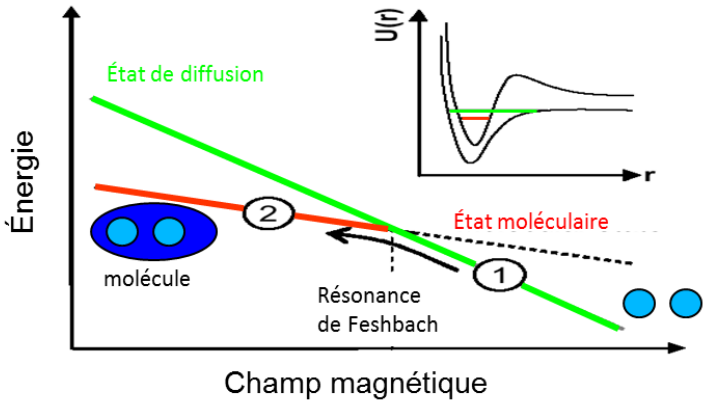

FIGURE 1.9 – Diagramme énergétique de l'état de diffusion atomique et de l'état moléculaire lié. La résonance de Feshbach est produite par la variation de la valeur de champ magnétique. Elle apparaît lorsque l'énergie de diffusion d'une paire d'atomes est égale à l'énergie de l'état moléculaire lié.

Le champ magnétique permet d'ajuster l'énergie d'un état de diffusion d'une paire d'atomes à celle d'un état lié de la molécule diatomique correspondante et de créer une résonance dite de Feshbach. La rampe permet, lors d'un passage adiabatique, de passer d'un état libre à un état moléculaire lié

d'où l'obtention de molécules (figure 1.9). Cette méthode a été démontrée pour la première fois expérimentalement dans le groupe de W. Ketterle pour des molécules de Rb_2 formées à partir d'un condensat de Bose-Einstein de Rubidium [119].

Les molécules formées par cette méthode conservent la température initiale des atomes. Malheureusement, les molécules sont formées dans des niveaux vibrationnels très élevés. Il sera donc nécessaire de transférer ces molécules vers le niveau vibrationnel fondamental par un processus cohérent (Cf. chapitre 3). Cependant, cette méthode est très puissante et utilisée dans la formation des molécules froides. Le taux de formation des molécules par la méthode de magnétoassociation dépend de la vitesse de la rampe magnétique et de la densité des atomes. Les expériences utilisant cette technique partent des condensats de Bose-Einstein. Plus de détails sont disponibles dans l'article de revue [16].

1.3.2 Photo-association (PA)

La photoassociation (PA) a été proposée pour la première fois pour les molécules de Na_2 [120] et démontrée six ans plus tard avec des atomes froids de Sodium [121] puis de Rubidium [122]. Le principe de la photoassociation est présenté sur la figure 1.10.

Durant la photoassociation, deux atomes (A et B) en collision absorbent un photon $h\nu$ résonant avec un état moléculaire excité pour former une molécule excitée (AB^*) dans un niveau rovibrationnel bien défini selon l'équation suivante :

$$A + B + h\nu \rightarrow AB^*(photoassociation) \tag{1.1}$$

Le laser permet l'excitation d'une paire d'atomes à partir du continuum du potentiel fondamental moléculaire vers un état excité. L'excitation aura lieu à une grande distance car c'est l'endroit où le recouvrement des fonctions d'ondes est le plus important (principe de Franck-Condon). Ces molécules excitées sont instables à cause de la durée de vie très courte de l'état excité. Deux désexcitations sont possibles lors de l'émission spontanée :

- A grande distance en produisant deux atomes chauds, avec plus d'énergie cinétique, et qui quittent le piège (Cf. flèche verte sur la figure 1.10),
- A courte distance en donnant une molécule stable (Cf. flèche bleue pointillée sur la figure 1.10).

Lorsque la photoassociation se fait à longue distance, la désexcitation se fait généralement vers le continuum et donne une paires d'atomes. Pour former des molécules froides stables, il faut donc que la désexcitation ait lieu à courte

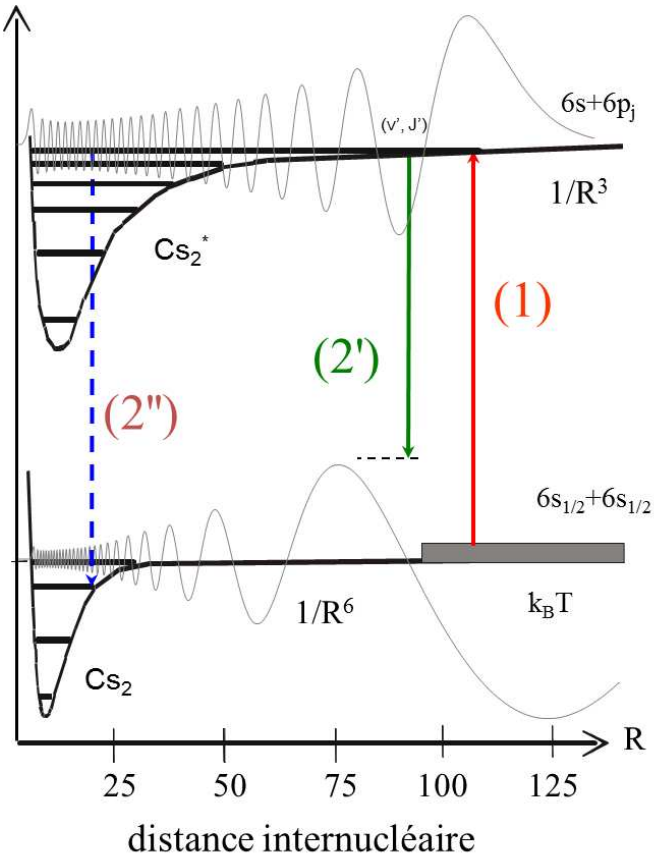

FIGURE 1.10 – Représentation schématique de la photoassociation d'une paire d'atomes froids avec les deux puits de potentiels et les fonctions d'ondes des états participant au processus. Deux atomes en collision absorbent un photon résonant avec un niveau rovibrationnel (v', J') de l'état excité (1). Par émission spontanée, la molécule formée se désexcite généralement à longue distance où le recouvrement des fonctions d'onde est maximal $(2')$ en donnant lieu à deux atomes (chauds). La deuxième désexcitation possible $(2'')$ est rare à cause du recouvrement des fonctions d'ondes mais peut être favorisée dans certains cas particuliers (Cf. figure 1.11).

distance contrairement à l'excitation. Une désexcitation, par émission spontanée, dans l'état électronique fondamental ou dans un état métastable est possible après une durée de quelques dizaines de nanosecondes. Ce chemin permet l'obtention des molécules froides et stables selon l'équation suivante :

$$AB^* \rightarrow AB + h\nu^{'}(stabilisation) \tag{1.2}$$

Ce processus est également appelé stabilisation radiative. La stabilisation des molécules dans l'état fondamental peut aussi être réalisée par émission stimu-

lée à la suite du processus de photoassociation dans un niveau rovibrationnel défini [123].

Cette situation nécessite des potentiels moléculaires particuliers [124].

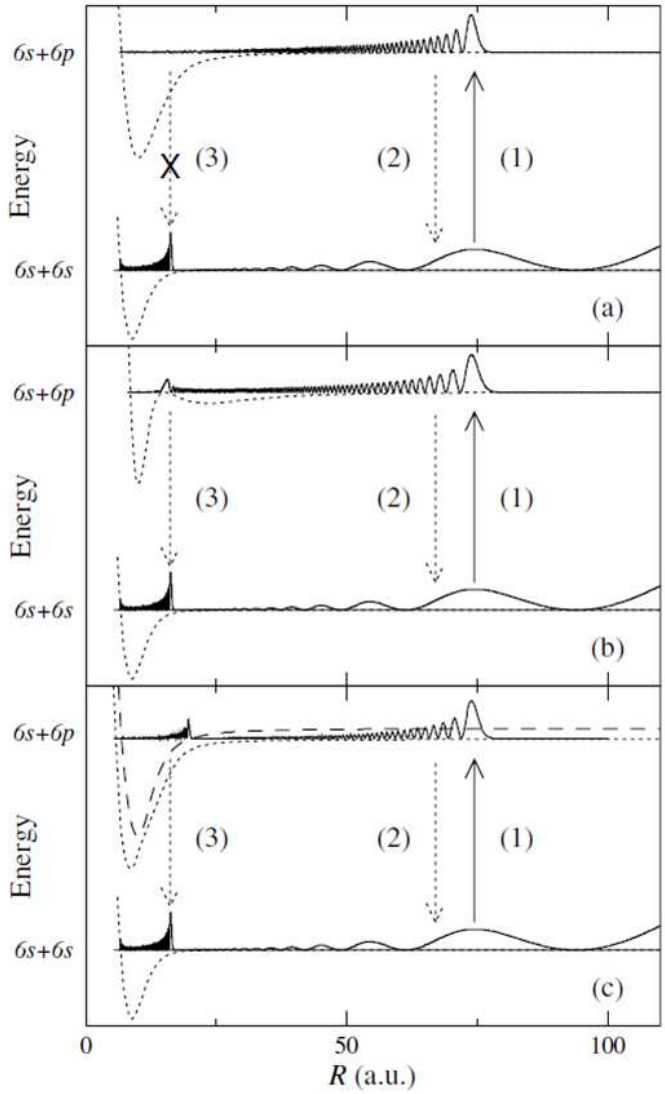

FIGURE 1.11 – Schéma de photoassociation sur trois types de potentiels excités. Figure extraite de [124].

La figure 1.11 montre trois types d'états excités et explicite la possibilité ou non de former des molécules froides et stables :

- a) représente un mécanisme de photoassociation à travers un état moléculaire quelconque, d'où la désexcitation se fait principalement en deux atomes et ne forme donc pas de molécules stables,
- b) le puits de potentiel excité est un puits particulier, en double puits, ce

qui permet aux molécules de se désexciter à courte distance et d'obtenir des molécules stables,

- c) le potentiel excité est couplé à d'autres potentiels moléculaires, comme le couplage spin-orbite entre les états 0_u^+ dans le cas des molécules de césium [124]. Le couplage perturbe la fonction d'onde et permet une stabilisation de molécules à courte distance et le peuplement des niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental.

Pour plus de détails, on peut se référer aux revues suivantes [32, 125].

Conclusion

On a vu dans ce chapitre quelques méthodes permettant l'obtention des molécules froides et ultra-froides. Elles sont divisées en deux catégories :

- Méthodes directes,
- Méthodes indirectes.

Aucune méthode directe ne permet, à ce jour, l'obtention des molécules froides à des températures très basses tel que c'est le cas en partant d'un échantillon d'atomes froids. Le refroidissement de molécules par lasers se limite à quelques molécules. Pour appliquer la méthode de refroidissement laser aux molécules, il faut remplir plusieurs conditions : une transition ro-vibrationnelle fermée, une durée de vie importante de l'état excité ainsi qu'une longueur d'onde accessible.

L'avantage de partir d'un échantillon moléculaire et ensuite le refroidir est l'obtention des molécules dans le niveau vibrationnel fondamental et avec peu de rotation. En revanche, la température obtenue dans ce cas est de l'ordre du milliKelvin.

La formation de molécules à partir d'un échantillon d'atomes froids permet l'obtention des molécules plus froides mais avec beaucoup de vibration (plusieurs niveaux vibrationnels peuplés). L'avantage de ces méthodes indirectes est la conservation par les molécules de la température des atomes froids. Un processus de transfert (STIRAP ou Raman), une technique de pompage optique comme celle développée dans notre groupe ou une photoassciation à travers un puits de potentiel bien particulier permettent le transfert ou la formation des molécules dans le niveau vibrationnel fondamental (Cf. Chapitre 3).

Chapitre 2

Formation de molécules froides par photoassociation dans l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$

Sommaire

2.1 Spectroscopie moléculaire **26**
2.1.1 Éléments de physique moléculaire : notations spectroscopiques et règles de sélection 26
2.1.2 Énergie des molécules 27
2.1.3 Propriétés de symétrie de la fonction d'onde électronique 29
2.1.4 Règles de sélection 29
2.1.5 Principe de Franck-Condon 30
2.1.6 Facteurs Hönl-London 31
2.1.7 Couplages de Hund 32
2.2 Formation des molécules dans l'état électronique fondamental et détection de la distribution vibrationnelle. **36**
2.2.1 Photoassociation via l'état 1_g (6s + $6p_{3/2}$) 36
2.2.2 PA via 0_g^- (6s + $6p_{1/2}$) 41
2.2.3 Méthode de conversion "triplet-singulet" 43

Introduction.

Il y a environ 15 ans, les premières molécules froides et stables ont été observées au laboratoire Aimé Cotton. L'expérience était basée sur la photoassociation (PA) d'atomes froids de césium formant des molécules dans l'état fondamental triplet (a)$^3\Sigma_u^+$ [33]. Depuis ce résultat pionnier, nous utilisons cette technique pour former des échantillons de molécules froides (Cs_2). Cependant, ces dernières années nous avons aussi réussi à les former dans l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$. Je vais, dans cette partie, décrire les trois nouvelles méthodes utilisées pour créer des molécules froides stables

dans l'état $X^1\Sigma_g^+$ ainsi que la méthode que l'on utilise pour détecter les molécules formées et déterminer leur distribution de population.

Dispositif expérimental.

Pour former des molécules froides, nous partons d'un piège magnéto-optique (PMO ou MOT en anglais) de Césium constitué de trois paires de faisceaux laser et de deux bobines qui créent un gradient de champ magnétique : le champ est nul au centre du piège. Le schéma de l'expérience est donné sur la figure 2.1.

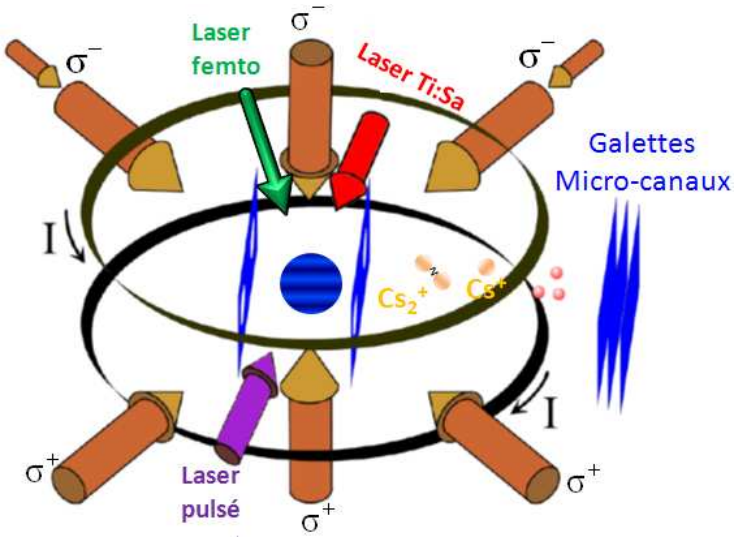

FIGURE 2.1 – Dispositif expérimental spécifiant les lasers utilisés dans l'expérience : laser pulsé pour la détection, laser titane saphir (Ti-Sa) pour la photoassociation (PA) et laser femtoseconde pour le refroidissement vibrationnel. Le champ magnétique créé à l'aide de deux bobines parcourues par des courants I opposés ainsi que six faisceaux contre-propageant sont utilisés pour faire le Piège Magnéto-Optique (PMO). La détection des ions est assurée par des galettes micro-canaux (Micro-Channel Plates en anglais, MCPs).

Les six faisceaux sont issus d'une diode, dite esclave, injectée par une diode dite maître. La diode esclave est asservie par la raie d'absorption saturée sur la transition hyperfine ($6p_{3/2}(F=5) \leftarrow 6s_{1/2}(F=4)$) de la raie D_2 [126], ensuite décalée de $\sim 3\Gamma$ où $\Gamma = \frac{1}{durée\ de\ vie\ de\ l'état\ excité} = \frac{1}{30ns}$. Un laser de repompage ramène vers $F=4$ les molécules qui se désexcitent par émission spontanée vers le niveau fondamental $F=3$. Les transitions utilisées pour refroidir les atomes de césium sont présentées sur la figure 2.2.

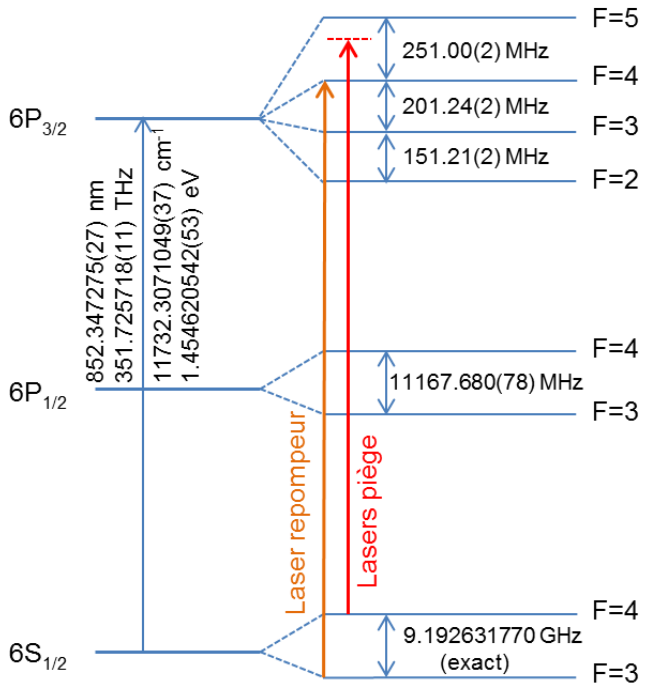

FIGURE 2.2 – Premiers niveaux d'énergie du césium. Les deux flèches rouge et orange représentent respectivement les transitions de piégeage et de repompage.

Le nombre d'atomes dans le piège est $N \sim 10^7$ avec une densité de 10^{11} cm^{-3} et une température de l'ordre de 100 μK. Le MOT est chargé de façon continue à partir d'une vapeur de césium provenant d'une cellule à température ambiante (le césium s'évapore à température ambiante dans le vide). Dans cette expérience, la PA des atomes de césium est réalisée à l'aide d'un laser Titane-Saphir continu (899-21 Coherent), pompé par un laser à Argon de 10 W. Le laser Ti :Sa a une puissance de sortie supérieure à 1 Watt, une intensité $\sim$ 300 W.cm^{-2} et une largeur spectrale de l'ordre du MHz. Il peut être balayé par plage de 30 GHz, de 700 à 1100 nm.

D'autres lasers, que je décrirai par la suite, sont aussi utilisés pour réaliser les expériences tels que :

- un laser pulsé pour la détection de la distribution vibrationnelle des molécules formées par photoassociation,
- un laser large bande pour refroidir la vibration,
- deux diodes lasers fines spectralement pour manipuler la rotation (la détection et le refroidissement).

2.1 Spectroscopie moléculaire

Avant d'étudier les résultats expérimentaux, je présente dans cette partie les principaux points de physique moléculaire utiles pour la suite du manuscrit et pour comprendre les spectres obtenus. Pour plus de détails, on peut se référer aux thèses précédentes soutenues dans le groupe et aux livres de spectroscopie moléculaire tels que [127, 128].

2.1.1 Éléments de physique moléculaire : notations spectroscopiques et règles de sélection

La molécule étudiée est une molécule diatomique (Cs_2). En oubliant la structure hyperfine, les différents moments angulaires intervenant dans la molécule diatomique sont :

- Le moment angulaire orbital des électrons $\overrightarrow{L}$,
- Le moment angulaire de spin des électrons $\overrightarrow{S}$,
- Le moment de rotation des noyaux $\overrightarrow{N}$ qui est toujours perpendiculaire à l'axe internucléaire.

L'une des caractéristiques des molécules est l'importance de la masse des noyaux (de 10^3 à 10^5 plus lourds) par rapport aux électrons. Les électrons sont alors beaucoup plus rapides que les noyaux. Le mouvement des électrons peut ainsi être étudié en considérant les noyaux fixes. Avec cette approximation, dite de Born-Oppenheimer, les mouvements des noyaux peuvent être séparés du mouvement des électrons.

Moment angulaire orbital $\overrightarrow{L}$: Dans une vision semi-classique, le vecteur $\overrightarrow{L}$ précesse autour de l'axe internucléaire mais sa projection sur cet axe est constante (figure 2.3) et il vaut $M_L \frac{h}{2\pi}$ où M_L peut prendre 2L+1 valeurs : M_L = -L, -L+1, -L+2 ... L.

La projection du moment orbital sur l'axe internucléaire définit le nombre quantique $\Lambda = |M_L|$. Pour chaque valeur de L, la molécule possède L+1 états d'énergies différentes. Les états moléculaires sont désignés par des lettres grecques suivant la valeur de Λ : Σ pour $\Lambda = 0$, Π pour $\Lambda = 1$, Δ pour $\Lambda = 2$, Φ pour $\Lambda = 3$, ... Les états Σ ne sont pas dégénérés contrairement aux états Π, Δ, Φ ... qui sont doublement dégénérés car M_L peut prendre les deux valeurs -Λ et +Λ.

Moment angulaire orbital $\overrightarrow{S}$: C'est la résultante des spins des électrons individuels dans la molécule. Le nombre quantique correspondant (S) peut être entier ou demi entier si le nombre total d'électrons dans l'atome est respectivement pair ou impair. Si $\Lambda \neq 0$, la rotation des charges électroniques

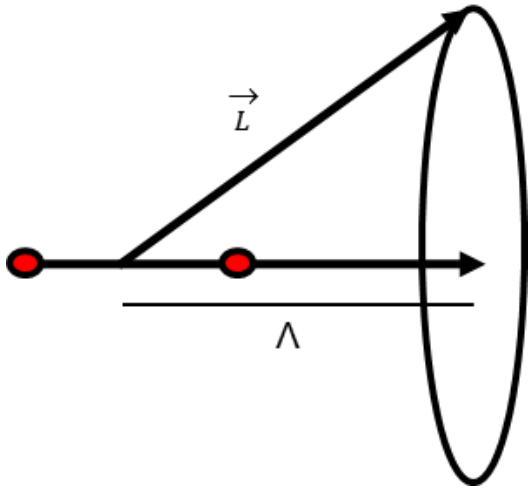

FIGURE 2.3 – Représentation schématique de la précession du vecteur L et de sa projection Λ sur l'axe internucléaire.

autour de l'axe internucléaire génère un champ magnétique axial. Cela produit une précession du vecteur $\vec{S}$ associé au spin électronique total autour de l'axe internucléaire avec une constante égale à $M_S \frac{h}{2\pi}$. M_S possède 2S+1 valeurs possibles. M_S est désigné par la lettre grecque Σ et les (2S+1) valeurs possibles sont : -S, -S+1, -S+2 ... S. 2S+1 traduit la multiplicité de l'état moléculaire.
Le moment angulaire total est donné par $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} + \vec{N}$. Le moment électronique total $\vec{\Omega}$ le long de l'axe internucléaire est obtenu par l'addition vectorielle de $\vec{\Lambda}$ et de $\vec{\Sigma}$ ($\Omega = \Lambda + \Sigma$). Il correspond à la projection du moment angulaire total des électrons sur l'axe internucléaire.

2.1.2 Énergie des molécules

L'énergie totale d'une molécule (E) peut être écrite sous la forme d'une somme de trois termes :

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \tag{2.1}$$

où E_{el} est l'énergie électronique associée au mouvement des électrons, E_{vib} est l'énergie vibrationnelle qui correspond à la vibration des noyaux autour de leurs positions d'équilibre et E_{rot} représente l'énergie rotationnelle, liée à la rotation de l'ensemble de la molécule. Une représentation schématique des niveaux d'énergies correspondant à chaque terme de l'équation 2.1 est présentée sur la figure 2.4. D'une manière générale, l'écart énergétique entre les états électroniques est le plus important. Chaque état électronique contient plusieurs niveaux vibrationnels dont l'écart énergétique est moins important. À

chaque niveau vibrationnel sont associés plusieurs niveaux rotationnels encore plus serrés en énergie ($\Delta E_{el} \gg \Delta E_{vib} \gg \Delta E_{rot}$).

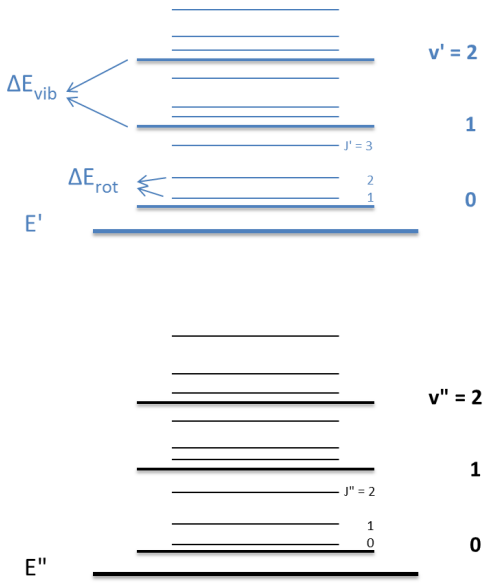

FIGURE 2.4 – Diagramme des niveaux d'énergies : niveaux d'énergies électroniques (E', E''), vibrationnels (définis par les nombres quantiques v' et v'' qui représentent respectivement le niveaux vibrationnels de l'état excité et l'état fondamental) et rotationnels (J', J''). ΔE_{vib} et ΔE_{rot} représentent respectivement l'écart énergétique entre deux niveaux vibrationnels et deux niveaux rotationnels. Les différents niveaux d'énergies présentés, en particulier les écarts rotationnels, sur le graphique ne respectent pas l'échelle en énergie.

Dans une approche simplifiée (adiabatique) valable pour un état électronique isolé, la fonction d'onde totale de la molécule (Ψ_{tot}) est le produit des trois fonctions d'ondes correspondant aux parties électronique (Ψ_{el}), vibrationnelle (Ψ_{vib}) et rotationnelle (Ψ_{rot}). Elle s'écrit de la manière suivante :

$$\Psi_{tot} = \Psi_{el} * \Psi_{vib} * \Psi_{rot} \tag{2.2}$$

L'énergie associée à une transition entre deux niveaux ro-vibrationnels s'écrit de la manière suivante :

$$\begin{aligned} h\nu &= \Delta E \\ &= E' - E'' \\ &= \Delta E_{el} + \Delta E_{vib} + \Delta E_{rot} \\ &= (E'_{el} - E''_{el}) + (E'_{vib} - E''_{vib}) + (E'_{rot} - E''_{rot}). \end{aligned} \tag{2.3}$$

Les termes en ($'$) et ($''$) représentent respectivement l'état du haut (état excité) et l'état du bas.

2.1.3 Propriétés de symétrie de la fonction d'onde électronique

Tout plan contenant l'axe internucléaire est un plan de symétrie. Considérons une symétrie par rapport à un plan de symétrie pour un état électronique non dégénéré c'est à dire un état Σ. Si la fonction de cet état se transforme suivant :

- $\Psi_{el} \rightarrow \Psi_{el}$: l'état est noté Σ^+,
- $\Psi_{el} \rightarrow -\Psi_{el}$: l'état est noté Σ^-.

Si les deux noyaux de la molécule ont la même charge alors le champ dans lequel se déplacent les électrons admet un centre de symétrie (centre de masse des noyaux). On considère la transformation suivante :

$$(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z) \tag{2.4}$$

Si la fonction d'onde se transforme suivant :

- $\Psi_{el} \rightarrow \Psi_{el}$, la fonction est dite paire et on note l'état avec la lettre g (gerade) en indice,
- $\Psi_{el} \rightarrow -\Psi_{el}$, la fonction d'onde est dite impaire et on note l'état avec l'indice u (ungerade) en indice.

Prenons l'exemple de l'état électronique $^3\Sigma_g^+$ utilisé comme état intermédiaire pour ioniser les molécules de césium formées dans l'état triplet. Il s'agit d'un état triplet ($2S+1 = 3$), $\Lambda = 0$, et la fonction d'onde de cet état électronique est dite paire. Elle reste invariante lors de la transformation (2.4).

2.1.4 Règles de sélection

Les transitions entre deux niveaux moléculaires, par absorption ou émission de photon, respectent des règles de sélection. Dans tout le reste de ce manuscrit, le niveau le plus bas sera toujours noté A'' et le niveau excité A' avec A état quelconque. Dans le cas de l'absorption ou l'émission de photon, l'écart entre deux niveaux s'écrit $\Delta A = A'$ - A''. Les transitions rovibrationnelles entre deux états électroniques s'écrivent par convention dans le sens de l'absorption. Prenons l'exemple d'une transition entre l'état électronique fondamental $\mathrm{X}^1\Sigma_g^+$ et l'état $\mathrm{B}^1\Pi_u$:

- En absorption : $\mathrm{B}^1\Pi_u$ (v', J') $\leftarrow$ $\mathrm{X}^1\Sigma_g^+$ (v'', J''), où v et J désignent respectivement les notations des niveaux vibrationnels et rotationnels.

- En émission : $B^1\Pi_u$ (v', J') $\rightarrow$ $X^1\Sigma_g^+$ (v'', J'').

La règle de sélection à respecter pour le nombre quantique J (moment angulaire total) est la suivante :

$$\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1,$$

Avec $J = 0 \leftrightarrow J = 0$ interdite. Pour les transitions rotationnelles, il existe trois branches notées P, Q et R définies par la valeur de ΔJ.

- Branche $P \Rightarrow \Delta J$ = -1,
- Branche $Q \Rightarrow \Delta J = 0$,
- Branche $R \Rightarrow \Delta J = 1$.

Soit M_J la projection du nombre quantique J sur un axe fixe. La règle de sélection à respecter pour M_J est la suivante :

$$\Delta M_J = M_{J'} - M_{J''} = 0, \pm 1$$

Selon la symétrie, les transitions permises sont +↔+ et -↔-. La transition entre deux états de symétries différentes est interdite (+↮-). Si le couplage (a) de Hund est satisfait, les règles de sélection pour la radiation dipolaire électrique sont :

- $\Delta\Lambda = 0, \pm 1 \Rightarrow$ Les transitions permises sont : $\Sigma - \Sigma$, $\Sigma - \Pi$ et $\Pi - \Pi$. Les transitions $\Sigma^+ - \Sigma^+$ et $\Sigma^- - \Sigma^-$ sont permises,
- $\Delta S = 0$: seuls les états de même multiplicité peuvent se combiner.

2.1.5 Principe de Franck-Condon

Le passage d'une molécule à partir d'un niveau vibrationnel d'un état électronique vers un niveau vibrationnel d'un autre état lors de l'absorption ou l'émission d'un photon est gouverné par le principe de Franck-Condon entre les niveaux vibrationnels des deux états électroniques. La transition radiative aura lieu dans un temps très court par rapport à la vibration des molécules. Elle s'effectue à une distance internucléaire (R) fixe avec conservation de l'énergie cinétique des noyaux. Les facteurs de Franck-Condon représentent les probabilités de transition entre niveaux vibrationnels. Ils dépendent du recouvrement des fonctions d'ondes liées aux deux niveaux vibrationnels et sont donnés par :

$$FC(v_{in}, v_{fin}) = \mid \int_0^\infty \Psi_{fin}^{v_{fin}^*}(R)\Psi_{in}^{v_{in}}(R)dR \mid^2 \tag{2.5}$$

Une représentation schématique de deux états électroniques avec les fonctions d'ondes associées à chaque niveau vibrationnel est présentée sur la figure 2.5.

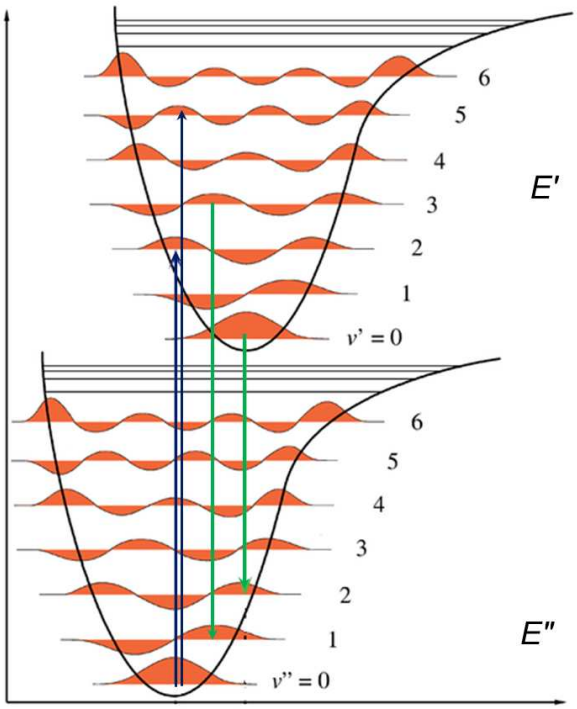

FIGURE 2.5 – Représentation schématique de deux états électroniques (E', E''), avec les fonctions d'ondes des six premiers niveaux vibrationnels. Les flèches sont les transitions les plus favorables dans le cas d'excitation à partir du niveau vibrationnel $v'' = 0$ (flèches bleues) et en émission à partir des niveaux vibrationnels $v' = 3$ et 0 (flèches vertes). La figure est adaptée de la page Wikipédia.

2.1.6 Facteurs Hönl-London

Lorsque la polarisation lumineuse n'est pas prise en compte (mais elle sera traitée dans le chapitre de refroidissement rotationnel) ce sont les facteurs Hönl-London qui interviennent. Ils sont associés à la force de la raie rotationnelle et représentent la probabilité de transition entre deux niveaux rotationnels. Ils sont donnés par :

$$S_{\Lambda',J',\Lambda'',J''} = (2J'+1)(2J''+1)\begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -\Lambda' & \Delta\Lambda & \Lambda'' \end{pmatrix}^2 \tag{2.6}$$

Ils dépendent des deux états électroniques (état de départ et l'état excité) entre lesquels la transition aura lieu en respectant les règles de sélection, $(\Delta\Lambda = \Lambda' - \Lambda'' = 0, \pm 1)$, ainsi que du type de la transition (P, R ou Q). Les facteurs de Hönl-London $(S_{J''}^{\Delta J})$ sont donnés dans le tableau 2.1.

$\Delta\Lambda = 0$	$S_J^R = \frac{(J''+1+\Lambda'')(J''+1-\Lambda'')}{J''+1} = \frac{(J'+\Lambda')(J'-\Lambda')}{J'}$ $S_J^Q = \frac{(2J''+1)\Lambda''^2}{J''(J''+1)} = \frac{(2J'+1)\Lambda'^2}{J'(J'+1)}$ $S_J^P = \frac{(J''+\Lambda'')(J''-\Lambda'')}{J''} = \frac{(J'+1+\Lambda')(J'+1-\Lambda')}{J'+1}$
$\Delta\Lambda = +1$	$S_J^R = \frac{(J''+2+\Lambda'')(J''+1+\Lambda'')}{4(J''+1)} = \frac{(J'+\Lambda')(J'-1+\Lambda')}{4J'}$ $S_J^Q = \frac{(J''+1+\Lambda'')(J''-\Lambda'')(2J''+1)}{4J''(J''+1)} = \frac{(J'+\Lambda')(J'+1-\Lambda')(2J'+1)}{4J'(J'+1)}$ $S_J^P = \frac{(J''-1-\Lambda'')(J''-\Lambda'')}{4J''} = \frac{(J'+1-\Lambda')(J'+2-\Lambda')}{4(J'+1)}$
$\Delta\Lambda =$ -1	$S_J^R = \frac{(J''+2-\Lambda'')(J''+1-\Lambda'')}{4(J''+1)} = \frac{(J'-\Lambda')(J'-1-\Lambda')}{4J'}$ $S_J^Q = \frac{(J''+1-\Lambda'')(J''+\Lambda'')(2J''+1)}{4J''(J''+1)} = \frac{(J'-\Lambda')(J'+1+\Lambda')(2J'+1)}{4J'(J'+1)}$ $S_J^P = \frac{(J''-1+\Lambda'')(J''+\Lambda'')}{4J''} = \frac{(J'+1+\Lambda')(J'+2+\Lambda')}{4(J'+1)}$

TABLE 2.1 – Facteurs de Hönl-London. Le tableau est extrait de [127, 128].

Pour les différents valeurs de $\Delta\Lambda =$ -1, 0 ou 1 les facteurs de Hönl-London (S) satisfont la règle de sommation suivante :

$$\sum_{\Delta J} S_{J''}^{\Delta J} = S_{J''}^P + S_{J''}^Q + S_{J''}^R = 2J''+1 \tag{2.7}$$

2.1.7 Couplages de Hund

L'étude d'un système complet en tenant compte non seulement du hamiltonien électronique, mais aussi des termes de couplage spin-orbite et de couplage rotationnel est complexe. Nous nous intéresserons aux cas de Hund les plus fréquents dans le cas de molécules diatomiques homonucléaires comme Cs_2. Ils traduisent une approche perturbative du problème.

2.1.7.1 Cas (a) de Hund

Dans ce cas, l'écart énergétique entre deux états électroniques est bien supérieur au couplage spin-orbite et à l'écart énergétique entre deux niveaux

rotationnels ($\Delta E_{el} >> \Delta E_{SO} >> \Delta E_{rot}$). C'est le cas le plus courant (figure 2.6). L'hamiltonien électronique est le terme dominant, il s'écrit sous la forme suivante :

$$H^{el} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_e} + V^{NN} + V^{eN} + V^{ee} \tag{2.8}$$

($\frac{p_i^2}{2m_e}$) représente la partie cinétique dans l'hamiltonien, ($V^{NN,eN,ee}$) sont les potentiels d'interaction. N et e représentent respectivement les noyaux et les électrons. $\overrightarrow{L}$ est fortement lié à l'axe internucléaire. L'interaction spin-orbite relie $\overrightarrow{S}$ à l'axe internucléaire mais pas suffisamment pour découpler $\overrightarrow{L}$ de l'axe. Dans ce cas, l'hamiltonien spin-orbite est pris comme une perturbation.

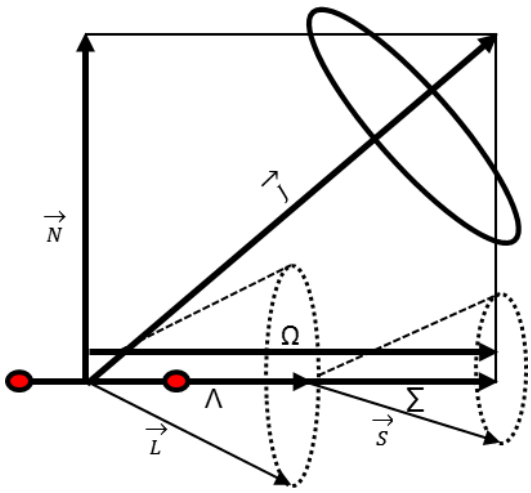

FIGURE 2.6 – Représentation du couplage (a) de Hund. J précesse suivant l'ellipse en trait plein. L et S précessent rapidement autour de l'axe internucléaire suivant les ellipses en pointillés.

L'état électronique dans ce cas s'écrit de la manière suivante :
(Lettre ou chiffre)$^{2S+1}\,|\Lambda|_{g/u}^{(+/-)}$. Pour les molécules homonucléaires g/u est la symétrie par rapport au centre de masse : $''g''$ (gerade : mot allemand signifiant pair) pour les états pairs et $''u''$ (ungerade) pour les états impairs. +/- est la symétrie de réflexion par rapport à un plan contenant l'axe internucléaire, dans le cas où $\Lambda = 0$. La lettre ou le chiffre placé en début de notation donnent un indice sur l'ordre en énergie entre les états. Dans la majorité des cas, l'état électronique fondamental est donné par la lettre X. Les états A, B, ... représentent les états d'énergie supérieure mais de même multiplicité $(2S+1)$ que l'état fondamental. L'état "a" représente le premier état électronique de multiplicité différente (état métastable). b, c, ... sont les états électroniques de même multiplicité que l'état a mais d'énergies supérieures. L'état électronique

de la molécule que l'on étudie (Cs_2) est : $X^1\Sigma_g^+$ ou $(1)^1\Sigma_g^+$ et le premier état métastable est : $a^3\Sigma_u^+$ ou $(1)^3\Sigma_u^+$.

2.1.7.2 Cas (b) de Hund

Pour $\Lambda = 0$ avec $S \neq 0$ (état Σ), le couplage (b) s'applique lorsque l'interaction de spin-orbite est faible. Dans ce cas, l'écart énergétique entre deux niveaux rotationnels est bien supérieur au couplage spin-orbite ($\Delta E_{el} >> \Delta E_{rot} >> \Delta E_{SO}$). Le vecteur $\overrightarrow{S}$ ne peut être couplé à l'axe internucléaire pour $\Lambda = 0$. En effet, dans ce cas il n'y a pas de champ magnétique associé aux électrons en mouvement. Si $\Lambda \neq 0$, $\overrightarrow{S}$ peut être couplé légèrement à l'axe internucléaire. $\overrightarrow{\Lambda}$ et $\overrightarrow{N}$ qui sont respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe internucléaire, forment une résultante $\overrightarrow{K} = \overrightarrow{\Lambda} + \overrightarrow{N}$ (figure 2.7) autour de laquelle $\overrightarrow{\Lambda}$ et $\overrightarrow{J}$ précessent.

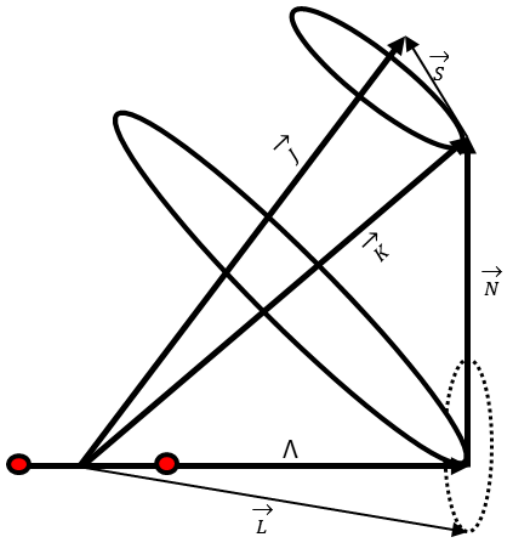

FIGURE 2.7 – Représentation vectorielle du couplage de type (b) de Hund. J et Λ précessent autour des ellipses en traits pleins.

Le nombre quantique correspondant K peut prendre les valeurs : Λ, $\Lambda + 1$, $\Lambda + 2$,...
$\overrightarrow{K}$ et la résultante de spin $\overrightarrow{S}$ forment le moment angulaire total $\overrightarrow{J}$ ($\overrightarrow{J} = \overrightarrow{K} + \overrightarrow{S}$). Pour une valeur donnée de K, J peut prendre les valeurs : J = K-S, K-S+1,..., K+S et peut être soit entier soit demi-entier.

2.1.7.3 Cas (c) de Hund

Le cas (c) de Hund est généralement appliqué pour les molécules caractérisées par des noyaux lourds tels que Cs_2, la molécule que l'on étudie. L'in-

teraction spin-orbite est plus forte que l'interaction avec l'axe internucléaire. Elle ne peut donc plus être traitée comme une simple perturbation. L'énergie due au couplage spin-orbite est du même ordre de grandeur que l'énergie de la partie électronique ($\Delta E_{SO} \geq \Delta E_{el} >> \Delta E_{rot}$). L'Hamiltonien spin-orbite (H^{SO}) est le terme dominant. $\overrightarrow{L}$ et $\overrightarrow{S}$ sont fortement couplés entre eux, ils forment une résultante $\overrightarrow{j_e} = \overrightarrow{L} + \overrightarrow{S}$ dont la projection sur l'axe nucléaire est notée Ω (figure 2.8).

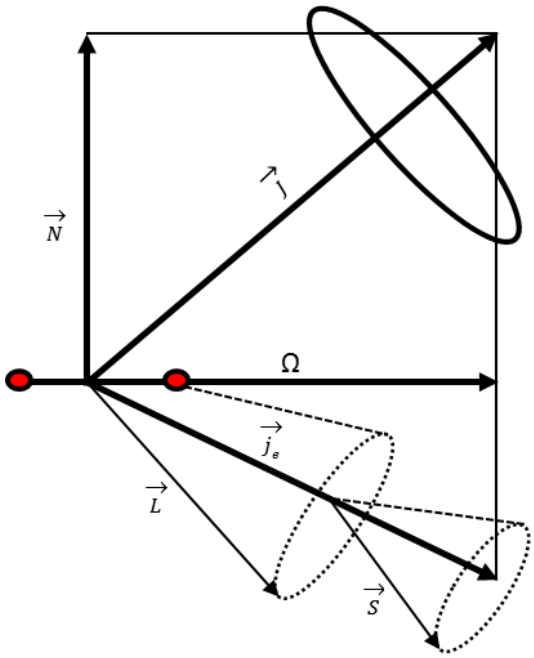

FIGURE 2.8 – Représentation du couplage (c) de Hund. J précesse suivant l'ellipse en trait plein, L et S précessent dans la direction du moment angulaire électronique j_e autour des ellipses en pointillés.

La notation des états électroniques est : $|\Omega|^{+/-}_{g/u}$. Dans le cas où $\Omega = 0$ et les symétries sont + et u, l'état électronique s'écrit : 0^+_u.

2.1.7.4 Λ-doubling

Dans certaines situations, on peut observer un découplage entre le moment orbital $\overrightarrow{L}$ et l'axe internucléaire. Ce découplage est associé à l'interaction entre les mouvements rotationnel et électronique [128]. Il produit un splitting des niveaux caractérisés par $\Lambda \neq 0$ et porte le nom de Λ-doubling.

2.2 Formation des molécules dans l'état électronique fondamental et détection de la distribution vibrationnelle.

La formation des molécules dans l'état électronique singulet nécessite un couplage entre la photoassociation à grande distance et une désexcitation à courte distance. Dans cette partie, je décris brièvement les trois méthodes qui permettent de produire des molécules froides dans l'état électronique fondamental.

2.2.1 Photoassociation via l'état 1_g (6s + $6p_{3/2}$)

La photoassociation via l'état électronique 1_g (6s + $6p_{3/2}$) est un schéma qui implique 4 potentiels électroniques moléculaires autour de la même énergie et qui permet de créer des molécules froides dans l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$. Cette méthode a été étudiée dans la thèse de Matthieu Viteau et je ne la décris que brièvement ici. Expérimentalement, le laser de photoassociation (PA) excite une paire d'atomes vers le niveau ro-vibrationnel (v', $J' = 8$) à une fréquence de 11730.1245 cm^{-1} [129], très proche de la limite de dissociation (décalage de -2 cm^{-1}) de l'état électronique 1_g (6s + $6p_{3/2}$). La réaction de photoassociation via l'état 1_g est représentée sur la figure 2.9. En considérant les 3 autres états 1_g autour de cette énergie, une photoassociation sur l'état 1_g (6s + $6p_{3/2}$) à grande distance peut, à l'aide de couplages spin-orbite, peupler le niveau vibrationnel fondamental (v=0) de l'état 1_g (6s + $5d_{3/2}$) car le fond du puits de ce dernier est très proche de la limite (6s + $6p_{3/2}$). Deux chemins de désexcitation, accessibles par émission spontanée, sont envisageables : à un photon ou bien à deux photons et conduisent respectivement à peupler l'état électronique triplet $a^3\Sigma_u^+$ et l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$. Par cascade à deux photons, en respectant les règles de sélection sur la symétrie (g/u), via l'état électronique 0_u^+ (6s + $6p_{1/2}$) qui représente un mélange entre les deux états $A^1\Sigma_u^+$ et $b^3\Pi_u$, on obtient des molécules froides et stables dans l'état électronique fondamental X. En revanche, une désexcitation à un photon produit essentiellement une dissociation en deux atomes chauds, (c'est-à-dire vers le continuum de l'état $a^3\Sigma_u^+$), qui finissent par quitter le piège. Le taux de formation de molécules dans l'état $X^1\Sigma_g^+$ à travers l'état électronique 1_g est de 10^6 molécules par seconde.

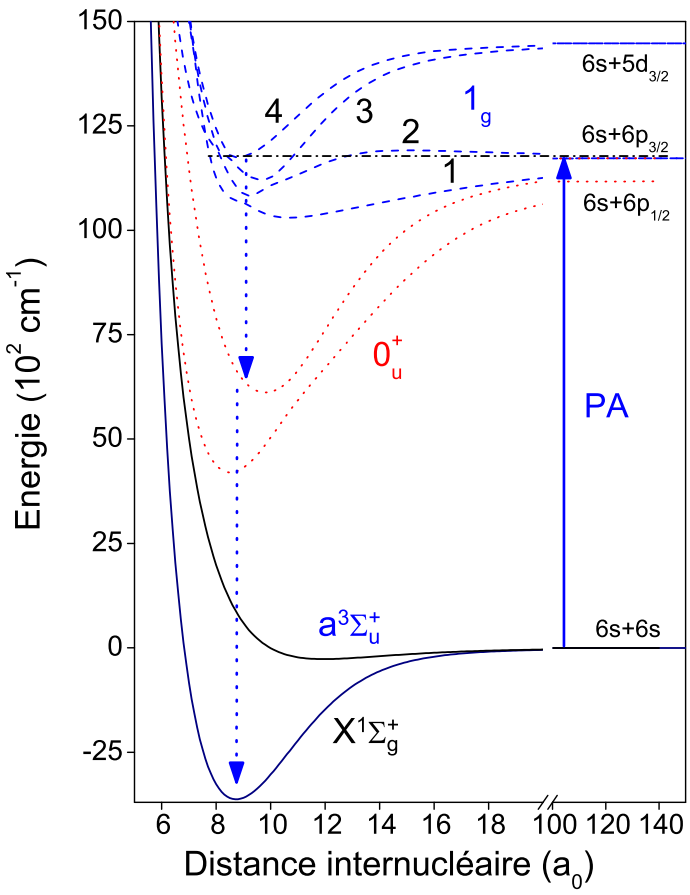

FIGURE 2.9 – Schéma des potentiels moléculaires intervenant dans la formation de molécules de Cs_2 dans l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$. La photoassociation est réalisée sur le potentiel 1_g (6s + $6p_{3/2}$) (1), par couplage interne avec les potentiels (2) et (3), l'état (4), 1_g (6s + $5d_{3/2}$), est peuplé. A partir de ce dernier, une désexcitation à courte distance par cascade à deux photons, via l'état 0_u^+ (6s + $6p_{1/2}$) favorise la formation des molécules dans l'état fondamental X.

2.2.1.1 Détection des molécules par la méthode REMPI.

Pour la détection des molécules, plus précisément leurs distributions vibrationnelles, on utilise une méthode appelée Resonance Enhanced Multi-Photon Ionisation (REMPI ou RE2PI dans le cas particulier où l'ionisation se fait avec deux photons). Les différents chemins de photo-ionisation sont décrits sur la figure 2.10. Cette méthode est très utilisée en spectroscopie moléculaire. Elle consiste, dans notre cas, à ioniser les molécules formées dans l'état électronique fondamental, $X^1\Sigma_g^+$, par un laser pulsé en passant par les

états $C^1\Pi_u$ (6s + 5d) ou $D^1\Sigma_u^+$ (6s + 5d). Les étapes de la détection à deux photons pour sonder les molécules dans l'état électronique singulet peuvent être décrites de la manière suivante :

$$Cs_2(v_X, J_X) + h\nu_1 \rightarrow Cs_2(v_{C\ ou\ D}, J_{\mathrm{C\ ou\ D}}) \tag{2.9}$$

$$Cs_2(v_{\mathrm{C\ ou\ D}}, J_{\mathrm{C\ ou\ D}}) + \mathrm{h}\nu_2 \rightarrow \mathrm{Cs}_2^+; (\nu_1 = \nu_2). \tag{2.10}$$

v_X et J_X représentent respectivement un niveau vibrationnel et un niveau rotationnel de l'état électronique fondamental. $v_{C\ ou\ D}$ et $\mathrm{J}_{C\ ou\ D}$ représentent des niveaux rovibrationnels de l'état intermédiaire utilisé dans le processus de détection. Les molécules formées dans l'état triplet, $a^3\Sigma_u^+$, sont ionisées de la même manière mais à travers un autre état électronique : l'état $(3)^3\Sigma_g^+$. Une transition à deux étages comme la nôtre requiert une impulsion rapide pour ioniser les molécules par l'intermédiaire du deuxième photon avant qu'elles ne se désexcitent par émission spontanée (la durée de vie étant de 15 ns pour les états C ou D). Il doit aussi être puissant pour ioniser toutes les molécules de chaque niveau vibrationnel.

Le choix des états intermédiaires est primordial pour l'efficacité ainsi que pour la résolution de la détection. Le laser à colorant pulsé fournit des impulsions d'environ 7 ns avec un taux de répétition de 10 Hz et une puissance de l'ordre de 3 mJ par impulsion. Il est focalisé sur une taille de 1 mm^2 dans le piège magnéto-optique et sa résolution spectrale est d'environ 10 GHz. La longueur d'onde est accordable sur la plage permise par le choix du colorant (on utilise le DCM pour réaliser nos expériences qui nous permet d'avoir des fréquences allant de 15800 cm^{-1} à 16200 cm^{-1}). Le laser à colorant est pompé par la seconde harmonique d'un laser Nd :YAG doublé en fréquence (1064 nm $\rightarrow$ 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 d'ions est composé de deux grilles en cuivre autour du MOT séparées de 1.5 cm ainsi et des galettes micro-canaux. En appliquant un champ électrique pulsé sur l'une des deux grilles, on peut accélérer les ions atomiques et moléculaires. Les ions passent la deuxième grille puis évoluent librement dans une région sans champ électrique de 6 cm. L'accélération des ions due au champ électrique est inversement proportionnelle à leurs masses. Ainsi, le temps de vol associé à ce parcours permet de séparer les ions atomiques Cs^+ des ions moléculaires Cs_2^+. Les ions moléculaires sont deux fois plus lourds que les ions atomiques, ce qui fait un temps de vol de $\sqrt{2}$ fois plus long pour les ions moléculaires que pour les ions atomiques. Les ions qui atteignent les galettes micro-canaux (MCP) sont collectés par effet d'avalanche électronique (effet multiplicateur) produisant un signal en courant. Les MCP sont

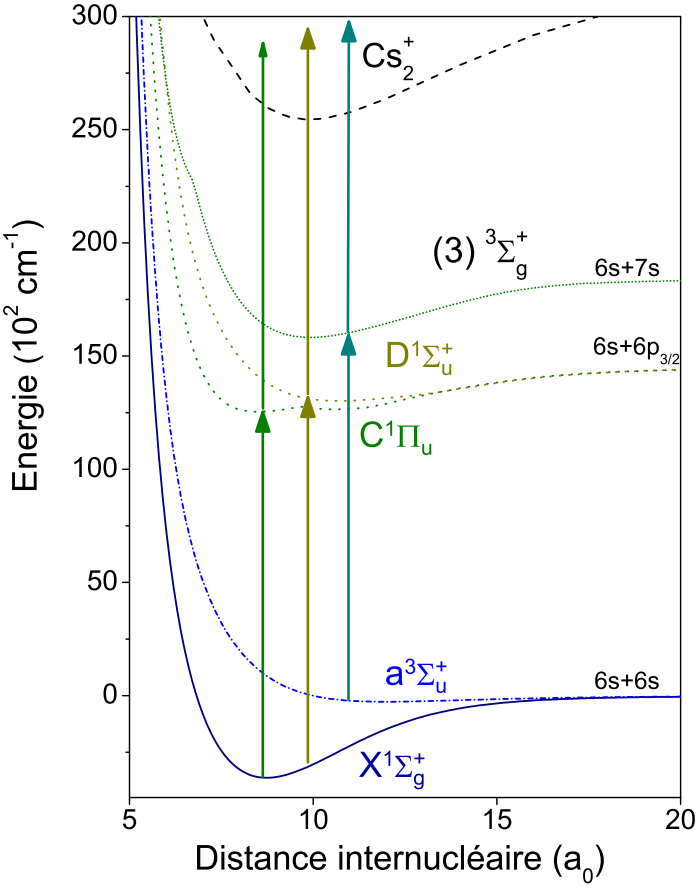

FIGURE 2.10 – Schéma de détection. La détection des molécules se fait par la méthode REMPI (Resonance Enhanced Multiphoton Ionization) en passant par l'état $(3)^3\Sigma_g^+$ pour ioniser les molécules formées dans l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$ ou en passant par l'un des deux états $D^1\Sigma_u^+$ et $C^1\Pi_u$ pour ioniser les molécules formées dans l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$.

alimentées par une haute tension de ~ 2 kV. Le circuit d'alimentation est placé dans une boîte métallique pour minimiser au maximum les bruits extérieurs. Le câble qui permet de récupérer le signal est blindé et sa longueur est réduite afin de ne pas dégrader le rapport signal/bruit. Le signal est ensuite amplifié par un amplificateur Miteq AU 1534, avec un gain de 30 dB, et transféré vers un oscilloscope (Lecroy Waverunner 104xi, avec 1 GHz de bande passante) qui enregistre jusqu'à 10^{10} points par seconde. Le circuit électronique et le signal observé sur l'oscilloscope sont présentés sur la figure 2.11. L'oscilloscope est équipé d'un programme Labview qui permet d'enregistrer la longueur d'onde du laser ainsi que le signal ionique. La longueur d'onde du laser est mesurée par un lambdamètre connecté à l'oscilloscope.

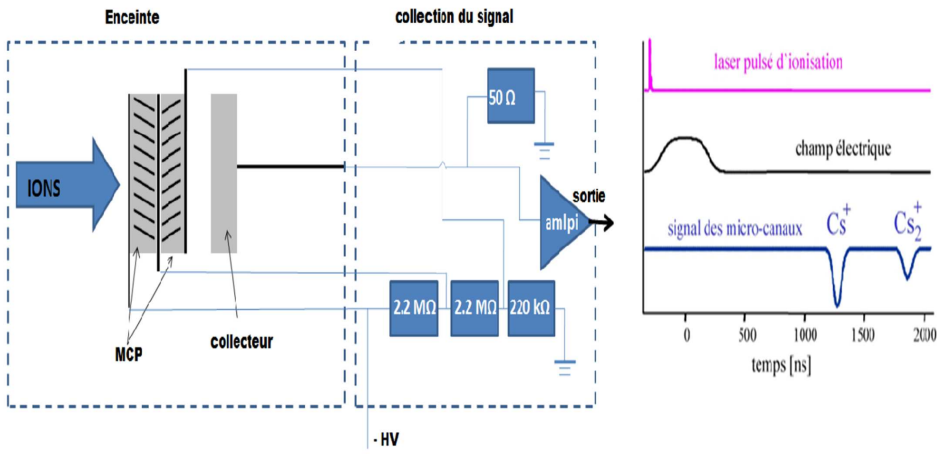

FIGURE 2.11 – Montage électronique de détection ainsi que la séquence temporelle de déclenchement du laser pulsé, du champ électrique utilisé pour détecter les ions et le signal obtenu sur l'oscilloscope qui permet de distinguer les ions atomiques des ions moléculaires.

Le signal observé doit être calibré car le signal d'un ion unique varie selon la haute tension appliquée sur les galettes (MCP). A partir du signal moléculaire, on peut calculer l'aire de la courbe associée et remonter au nombre réel d'ions créés.

Notre détection est sélective et chaque longueur d'onde correspond à une transition vibrationnelle bien déterminée car l'écart entre niveaux vibrationnels est de l'ordre de ~ 40 cm^{-1} bien supérieur à la résolution spectrale du laser. La détection est à deux photons, le premier photon permet l'excitation des molécules à partir d'un niveau vibrationnel vers l'état intermédiaire (C ou bien D) et le deuxième photon les ionisent, le principe est présenté sur la figure 2.12a).

En balayant les fréquences du laser d'ionisation, nous obtenons un spectre d'excitation dont les raies peuvent révéler les populations dans chaque niveau vibrationnel de l'état fondamental X. On obtient le spectre présenté sur la figure 2.12b), sur laquelle chaque pic correspond à une transition, entre niveau vibrationnel de l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$ et l'état excité $C^1\Pi_u$ (6s+5d). La procédure d'attribution des raies s'appuie sur des études spectroscopiques antérieures [130, 131, 132, 133]. Elle a été dernièrement automatisée par une procédure d'ajustement informatique.

Un spectre de photoionisation est présenté sur la figure 2.13. Il montre la distribution vibrationnelle des molécules formées après photoassociation sur l'état 1_g dans l'état électronique fondamental X. L'information la plus

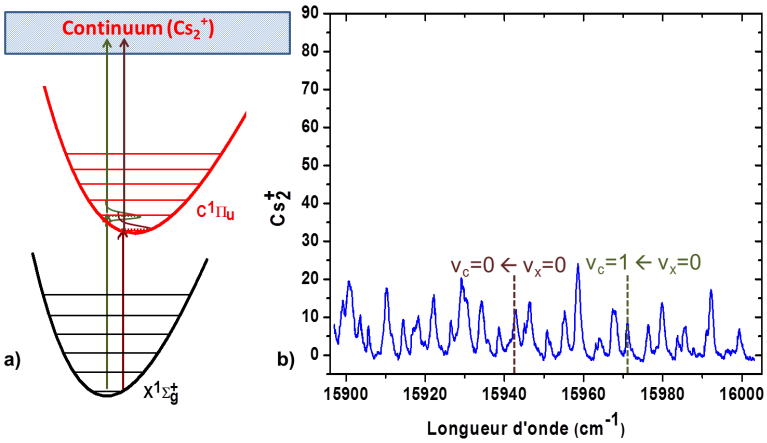

FIGURE 2.12 – Principe de détection par la méthode REMPI. a) Les molécules sont ionisées par une excitation à deux photons en passant par un état électronique intermédiaire (état $C^1\Pi_u$ ici). b) Spectre de détection, les deux traits discontinus correspondent à deux transitions vibrationnelles à partir du niveau vibrationnel fondamental $v_X = 0$.

importante, que nous pouvons tirer du spectre de photoionisation, outre le fait que les molécules soient formées dans l'état électronique fondamental, est que seules les dix premiers niveaux vibrationnels, v_X = 0-9, de l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$ sont peuplés. La résolution est insuffisante pour observer la distribution rotationnelle. Mais, la désexcitation à deux photons partant du niveau rotationnel J = 8 d'un niveau vibrationnel de l'état 1_g peut modifier la distribution rotationnelle de plus ou moins deux nombres quantiques. On trouve donc, après le processus de photoassociation, une population distribuée sur les niveaux rotationnels $6 \leq J_X \leq 10$. C'est la distribution que l'on peut s'attendre à trouver au moment de la détection de la rotation et qui sera discuter ultérieurement.

2.2.2 PA via 0_g^- (6s + $6p_{1/2}$)

La photoassociation via l'état 0_g^- (6s + $6p_{1/2}$) est pratiquement la même que précédemment. Mais la photoassociation se fait vers une limite différente de la première, plus précisément sur la région de fréquences entre (11125-11175 cm^{-1}) [134]. Cette méthode a été étudiée dans la thèse de Ridha Horchani et pour cette raison, je n'en parle que brièvement. Dans cette expérience, le laser excite à longue distance les niveaux vibrationnels de l'état 0_g^- (6s + $6p_{1/2}$) (nommé par la suite 0_g^-). A 20 cm^{-1} au-dessous

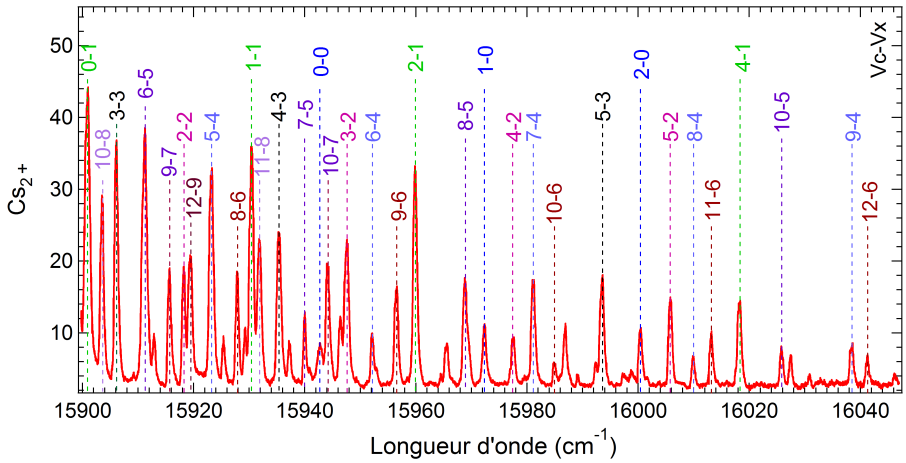

FIGURE 2.13 – Spectre de détection à deux photons à travers l'état $C^1\Pi_u$ des molécules formées dans l'état électronique fondamental ($X^1\Sigma_g^+$). La photoassociation se fait sur la raie (v, J = 8) de l'état 1_g (6s + $6p_{3/2}$) dont la fréquence est 11730.1245 cm^{-1}. Chaque pic correspond à une transition vibrationnelle bien définie entre les deux états électroniques $C^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$.

de l'asymptote atomique, les niveaux vibrationels de l'état (0_g^-) sont couplés avec d'autres potentiels moléculaire 0_g^- (6s + $6p_{3/2}$) et 0_g^- (6s + $5d_{3/2}$). La réaction de photoassociation via l'état 0_g^- est représentée sur la figure 2.14. Les molécules excitées peuvent se désexciter selon trois chemins différents :

- A longue distance en donnant deux atomes chauds,
- Une désexcitation à un seul photon dans l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$,
- Par cascade à deux photons vers l'état électronique fondamental via l'état 0_u^+ ($6s_{1/2}$ + $6p_{1/2}$) qui est un mélange de deux états de symétries différentes triplet et singulet ($b^3\Pi_u$ et $A^1\Sigma_u^+$) : Un premier photon permet le passage vers l'état 0_u^+ du fait de la composante triplet, et un deuxième conduit à l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$ à travers la composante singulet.

La photoassociation via l'état 0_g^- permet d'avoir une population importante dans l'état électronique fondamental (X) mais distribuée sur plusieurs dizaines de niveaux vibrationnels (v = 0-60). Ce type de photoassociation, à travers un potentiel en double puits, favorise la désexcitation de molécules dans l'état électronique fondamental mais peuple des niveaux vibrationnels élevés [120, 135].

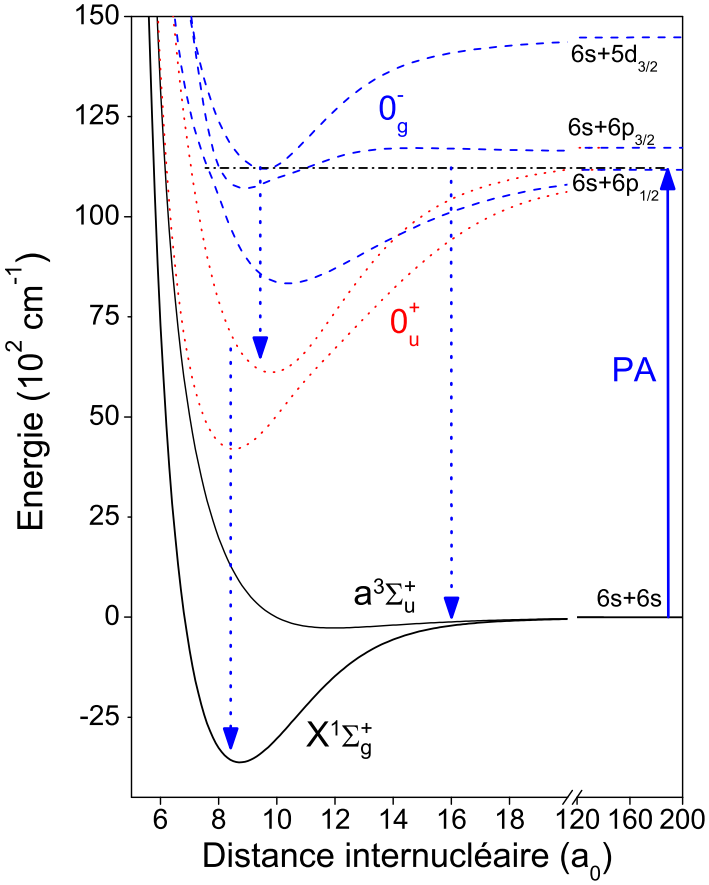

FIGURE 2.14 – Schéma de potentiels moléculaires intervenant dans la formation de molécules de Cs_2 dans l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$. La photoassociation est réalisée sur le potentiel 0_g^- (6s + 6p$_{1/2}$), couplé aux états 0_g^- (6s + 6p$_{3/2}$) et 0_g^- (6s + 5d$_{3/2}$). A partir de ce dernier, une désexcitation à courte distance par cascade à deux photons, via l'état 0_u^+ (6s + 6p$_{1/2}$) favorise la formation des molécules dans l'état fondamental X. Un autre chemin de désexcitation permet de créer des molécules dans l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$.

2.2.3 Méthode de conversion "triplet-singulet"

Une autre méthode, réalisée dans notre groupe au tout début de ma thèse, permet de convertir les molécules initialement formées dans l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$ vers l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$. Elle requiert un laser large spectralement [136]. Le principe de l'expérience est présenté sur la figure 2.15.

Dans cette expérience, la photoassociation est faite sur l'une des raies appelées géantes (car elles permettent de former un grand nombre de molécules) RG1 ou RG3 (la RG1 est à -2.1 cm^{-1} de la limite de 6s + 6p$_{3/2}$ et la RG3

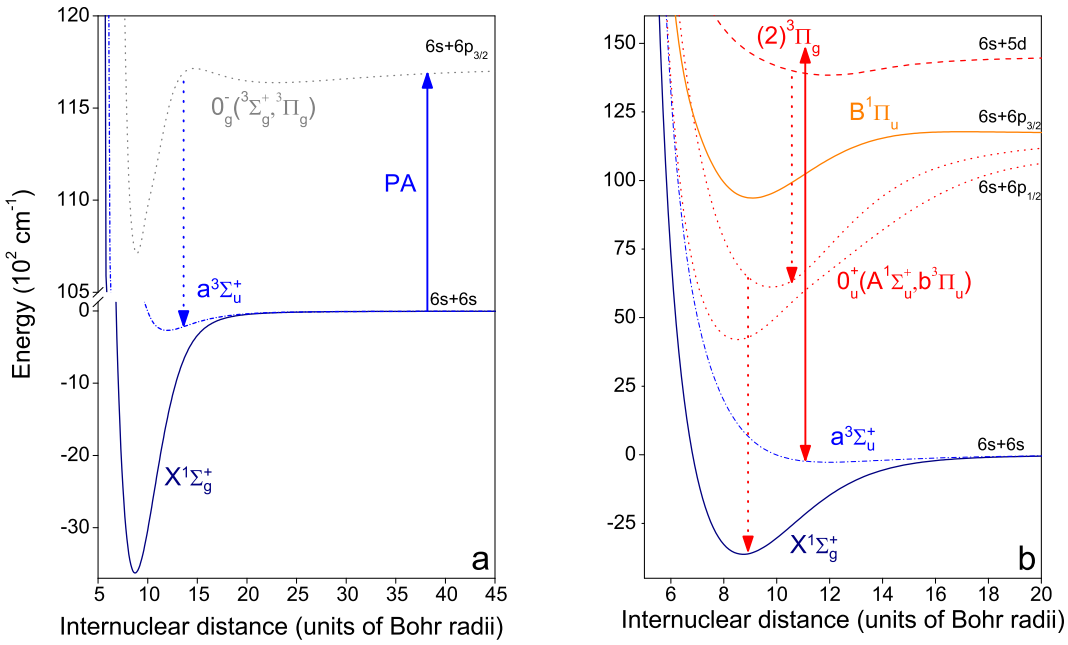

FIGURE 2.15 – Potentiels moléculaires utilisés pour réaliser l'expérience de conversion. a) Schéma des potentiels électroniques utilisés pour former des molécules dans l'état électronique triplet ($a^3\Sigma_u^+$) par la méthode de photoassociation. La photoassociation est faite sur le potentiel 0_g^- (6s + 6p$_{3/2}$) (flèche bleue), les molécules excitées se désexcitent par émission spontanée vers l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$ (flèche bleue pointillée) b) Schéma des potentiels moléculaires utilisés pour convertir les molécules initialement dans l'état $a^3\Sigma_u^+$. Le laser de conversion (flèche rouge double sens continue) excite les molécules de l'état triplet vers l'état $(2)^3\Pi_g$ (6s + 5d). La désexcitation vers l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$, flèches en pointillées, se fait par cascade à deux photons en passant par l'état mixte 0_u^+ ($A^1\Sigma_u^+$, $b^3\Pi_u$). La figure est extraite de [136].

est à -6.4cm^{-1}) [1]. Elles permettent la production quasi exclusive et très efficace de molécules froides et stables dans l'état triplet a$^3\Sigma_u^+$ (spectre (a) de la figure 2.16).

Le but de cette expérience est de transférer ces molécules vers l'état électronique fondamental X. Dans le cas de molécules homonucléaires, la parité ungerade/gerade doit être changée (u $\leftrightarrow$ g) et la multiplicité (2S + 1) doit être conservée (S est le spin total). Pour passer de l'état triplet a$^3\Sigma_u^+$ à l'état fondamental X$^1\Sigma_g^+$, il est donc nécessaire de passer par un état intermédiaire pour respecter la règle de parité u/g ainsi que la multiplicité. Il faut que l'état intermédiaire soit un mélange de deux états de spin différents couplées (par exemple par couplage spin-orbite).

Le mécanisme permettant de convertir les molécules est décrit sur la figure 2.15 b). Les molécules initialement formées par photoassociation dans l'état triplet a$^3\Sigma_u^+$, sont excitées vers l'état (2)$^3\Pi_g$ [137]. L'excitation est faite par un laser femtoseconde large bande afin d'exciter le maximum possible de molécules distribuées sur plusieurs niveaux vibrationnels. La désexcitation se fait soit en deux étapes vers l'état électronique fondamental X$^1\Sigma_g^+$ en passant par l'état intermédiaire 0_u^+, soit vers l'état de départ a$^3\Sigma_u^+$. Dans ce dernier cas, elles seront excitées à nouveau par le laser large bande.

Le résultat de l'expérience est représenté sur la figure 2.16. Les spectres expérimentaux sont analysés pour prouver que l'application du laser de conversion produit un transfert de la population à partir de l'état a$^3\Sigma_u^+$ vers l'état électronique fondamental. Nous avons modélisé nos résultats avec un modèle à trois étages ($v_{initial} \rightarrow v_{intermédiaire} \rightarrow$ continuum). Toutes les énergies de transitions expérimentales ($C^1\Pi_u, D^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ et $(3)^3\Sigma_g^+ \leftarrow a^3\Sigma_u^+$) et les facteurs de Franck-Condon entre les niveaux vibrationnels sont pris en considération. En effet, les résultats obtenus par ce modèle nous donnent une estimation sur la population présente dans chaque état électronique.

Au départ, les spectres (a) et (c) montrent que c'est l'état triplet qui est essentiellement peuplé alors que l'état électronique fondamental ne contient presque pas de population. Une fois le laser de conversion appliqué, la détection montre que l'état singulet X$^1\Sigma_g^+$ est désormais peuplé à hauteur de 20 % de la population initiale de l'état a$^3\Sigma_u^+$ (spectre (d) de la figure 2.16). L'identification des raies de l'état métastable a$^3\Sigma_u^+$ est déterminée comme décrit dans l'article [138].

Comme la photoassociation dans l'état électronique triplet (a$^3\Sigma_u^+$) est bien

1. Pour la RG1 la photoassociation est faite sur $v = 103$ du puits de potentiel 0_g^- dont la fréquence est 11730.048 cm^{-1} et dans le cas de la raie géante 3 la PA est faite sur $v = 79$

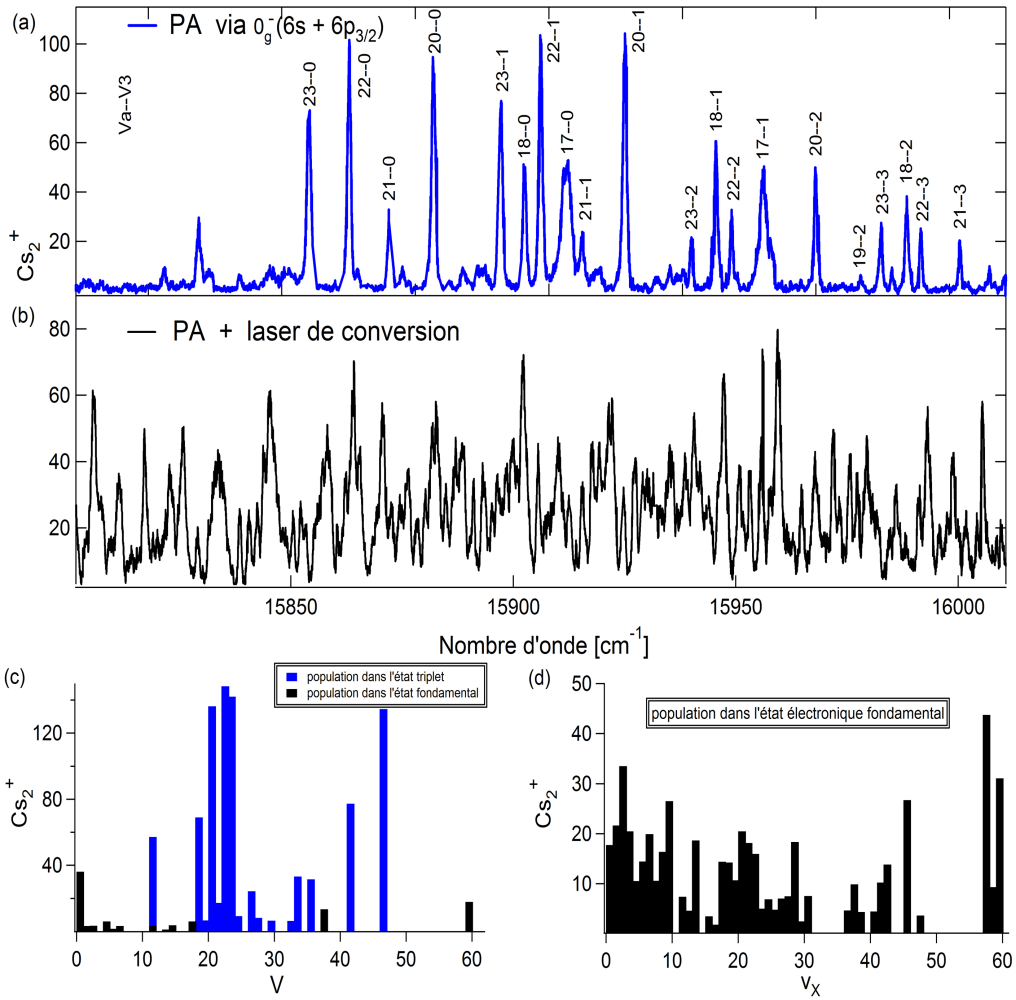

FIGURE 2.16 – Spectres d'ionisation démontrant l'effet de l'application du laser de conversion. Le spectre (a) représente la distribution vibrationnelle des molécules dans l'état électronique métastable $a^3\Sigma_u^+$ obtenu lors d'une photoassociation via l'état 0_g^- (6s + $6p_{3/2}$). Le spectre (b) montre la distribution vibrationnelle obtenue une fois le laser de conversion appliqué. (c) Représente la population présente dans les deux états électroniques (dans l'état triplet en bleu et en noir la population dans l'état fondamental) après une photoassociation via l'état 0_g^- (6s + $6p_{3/2}$). d) Population dans l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$ après l'application du laser de conversion.

plus efficace que dans l'état électronique fondamental (X), c'est ce mécanisme qui permet de créer le plus grand nombre de molécules dans l'état fondamental X de notre expérience.

sur le même puits de potentiel avec une fréquence de 11725.6 cm^{-1}.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que nous sommes capables de former des molécules de Cs_2 dans l'état électronique fondamental par plusieurs procédés de photoassociation. Il s'agit de trois méthodes utilisées dans notre groupe permettant la formation des molécules froides stables à partir des atomes froids dans l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$. La PA permet de former environ 10^6 molécules/seconde. On a aussi étudié la distribution vibrationnelle, accessible avec une bonne résolution, par la méthode REMPI dans l'état électronique fondamental ainsi que l'état triplet. Elle révèle des distributions vibrationnelles diverses : $v < 10$ dans le cas où la photoassociation est faite sur l'état 1_g et $v < 60$ lorsque la PA est réalisée à travers l'état 0_g^-. La manipulation de ces molécules, distribuées sur plusieurs niveaux vibrationnels, sera traitée dans le chapitre suivant.

Chapitre 3

Refroidissement vibrationnel des molécules de césium (Cs_2)

Sommaire

3.1 Expériences permettant de créer des molécules sans vibration et/ou sans rotation **49**

3.1.1 Production de molécules dans le niveau vibrationnel fondamental par photoassociation 50

3.1.2 Production ciblée dans un état rovibrationnel donné 54

3.2 Refroidissement des molécules de Cs_2 par la méthode de pompage optique **60**

3.2.1 Principe et expériences 61

3.2.2 Façonnage du laser 68

3.2.3 Étude temporelle du processus de pompage optique . 75

3.2.4 Calcul théorique 78

3.2.5 Simulation 82

3.2.6 Réalisation expérimentale 86

3.1 Expériences permettant de créer des molécules sans vibration et/ou sans rotation

Dans le chapitre précédent, on a vu que notre méthode de formation de molécules, la photoassociation, permet d'obtenir des molécules dans l'état électronique fondamental. Les molécules formées par photoassociation sont distribuées sur plusieurs niveaux vibrationnels car on ne contrôle pas la désexcitation des molécules, qui a lieu par émission spontanée. Dans cette partie, je vais citer quelques expériences conduisant à un échantillon de molécules froides dans le niveau vibrationnel fondamental. Je détaillerai ensuite notre méthode de refroidissement vibrationnel.

3.1.1 Production de molécules dans le niveau vibrationnel fondamental par photoassociation

Quelques groupes ont réussi à former des molécules sans vibration dans l'état électronique fondamental par la technique de photoassociation (PA). La PA permet de former directement des molécules dans l'état électronique fondamental lorsqu'une partie substantielle se désexcite directement vers le niveau rovibrationnel fondamental. De cette manière, plusieurs expériences ont produit des molécules sans vibration. Je vais décrire seulement trois de ces expériences. La première est une photoassociation à deux photons [38], la deuxième est basée sur une photoassociation à courte distance [46] et la troisième consiste à photoassocier les atomes à travers un état excité couplé avec d'autres états électroniques [139]. Une étude théorique a aussi été réalisée par W. C. Stwalley *et al.* [140] sur les chemins de photoassociation possibles permettant de créer des molécules hétéronucléaires créées à partir des atomes alcalins dans le niveau ro-vibrationnel ($v = 0$, $J = 0$) de l'état électronique fondamental.

3.1.1.1 Photoassociation à deux photons (K_2)

Le groupe de William C. Stwalley et de Phillip Gould est le premier à avoir réussi à former des molécules froides de potassium K_2 stables et sans vibration [38]. L'idée est similaire à celle qui a été proposée en 1995 par Y. B. Band et P. S. Julienne pour des molécules de sodium Na_2 [141]. Le principe de l'expérience est décrit sur la figure 3.1.a). Cette expérience consiste à utiliser deux lasers différents pour la photoassociation. Le premier laser à 769 nm sert à photoassocier les atomes de potassium pour former des molécules de potassium K_2 sur le niveau $v = 89$ du potentiel $1^1\Pi_g$. Le choix de ce niveau est un compromis entre un bon taux de photoassociation et un bon facteur de Franck-Condon pour l'excitation avec le deuxième photon. Les molécules formées dans cet état sont détectées avec un laser continu (non représenté sur la figure 3.1). Cette détection permet d'asservir le laser de photoassociation et d'optimiser les paramètres du MOT afin de maximiser le processus de PA. Par la suite, un deuxième laser Titane Saphir à 853 nm, excite les molécules déjà formées dans l'état $1^1\Pi_g$ vers le niveau $v = 15$ de l'état $6^1\Pi_u$ (l'état $5^1\Pi_u$ peut aussi être utilisé). Les molécules se désexcitent finalement par émission spontanée vers l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$. Pour détecter ces molécules, une détection REMPI à deux couleurs à travers l'état $B^1\Pi_u$ est utilisée. En balayant les fréquences du laser pulsé (630-640 nm), les transitions entre les niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental et l'état excité peuvent être partiellement résolus. La résolution est limitée par

la largeur spectrale du laser pulsé qui est de 0.5 cm^{-1}. La figure 3.1.b) montre le spectre obtenu en balayant les fréquences du laser pulsé. Seule la transition $v_B = 25 \leftarrow v_X = 42$ est identifiée sans ambiguïté, alors que les autres raies correspondent au recouvrement de plusieurs transitions. Pour confirmer la formation des molécules dans les niveaux vibrationnels profonds, un laser de photodissociation, qui permet la dissociation de molécules formées dans des niveaux v_X >17, est ajouté. Le résultat correspondant à l'ajout de ce laser est présenté sur le spectre du bas de la figure 3.1 b). Ce dernier montre que les niveaux vibrationnels élevés sont dépeuplés. Le pic dans le nombre d'onde à 15589 cm^{-1} prouve la présence de molécules dans le niveau vibrationnel $v = 0$ de l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$ puisque l'ambiguïté sur l'identification de la raie est levée.

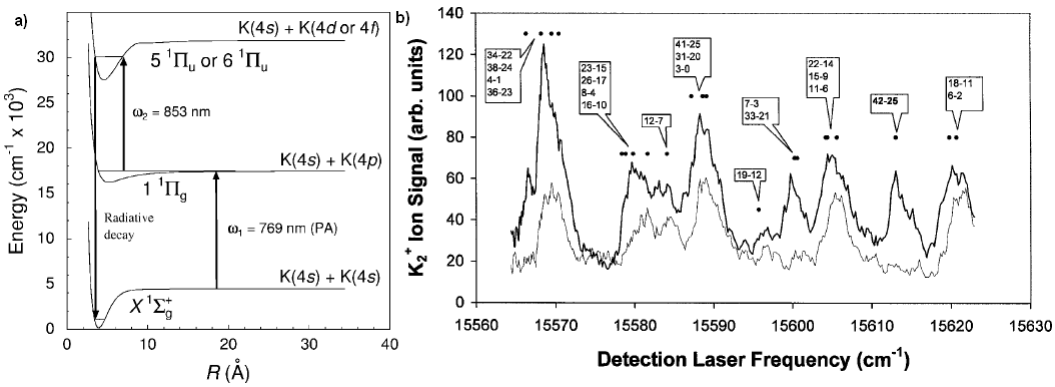

FIGURE 3.1 – a) Présentation schématique des puits de potentiel ainsi que les lasers permettant la formation des molécules de potassium dans le niveau vibrationnel fondamental $v = 0$. Un premier laser de photoassociation ($\lambda_1 = 769$ nm) excite la paire d'atomes froids vers $v = 89$ de l'état $1^1\Pi_g$. Le deuxième laser ($\lambda_2 = 853$ nm) excite les molécules formées par le premier laser vers $v = 15$ de l'état $6^1\Pi_u$. b) Spectre de détection par la méthode RE2PI. La mauvaise résolution du laser pulsé utilisé pour la détection ne permet pas d'identifier les raies de manière certaine comme le montrent les carrés représentant toutes les transitions vibrationnelles possibles entre l'état électronique fondamental (X) et l'état excité (B). Le spectre du haut représente la distribution de la population dans l'état électronique fondamental après la PA à deux photons. Le spectre du bas est pris en présence d'un laser de photodissociation éliminant les molécules présentes dans des niveaux vibrationnels élevés ($v_X > 17$). Les figures sont extraites de [38].

3.1.1.2 Photoassociation à courte distance permettant de créer des molécules de LiCs dans le niveau ro-vibrationnel fondamental.

En 2008, le groupe de Matthias Weidmüller a réussi à produire directement des molécules (LiCs) dans le niveau ro-vibrationnel fondamental [46] par une photoassociation à courte distance (R $\sim$ 5 Angström) suivie d'une émission spontanée vers les niveaux vibrationnels fondamentaux profonds. Cette méthode a été récemment démontrée pour une autre molécule dans le groupe de David DeMille, il s'agit des molécules de RbCs [142].
L'expérience est constituée de 2 pièges magnéto-optique de lithium et de césium. Un piège en dark SPOT pour le césium, où le laser repompeur est "troué" en son centre, laisse au centre du piège les atomes dans l'état hyperfin $F = 3$ et permet d'obtenir une plus grande densité d'atomes par diminution de la diffusion multiple de photons. La photoassociation des atomes de lithium et de césium est effectuée via le niveau $v_B = 4$ ($J_B = 1$ et 2) de l'état $B^1\Pi$ à la limite Li($2^2S_{1/2}$) + Cs($6^2P_{3/2}$). La figure 3.2 décrit tous les étapes utilisées pour réaliser cette expérience. Les molécules excitées se désexcitent par émission spontanée dans les niveaux vibrationnels profonds de l'état électronique fondamental principalement dans $v = 0$ avec une probabilité de 23 %. La distribution relative de chaque niveau vibrationnel de l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$ est décrite dans le tableau 3.1.

$X^1\Sigma^+$,v =	**0**	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Σ(11-20)	Σ(>20)
Population [%]	**23**	1	12	2	3	8	2	1	5	6	2	35	0

Table 3.1 – Distribution des molécules dans l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$ (v=0-20). Le tableau est extrait de [46]

La détection des molécules est faite par photoionisation à travers l'état $B^1\Pi$ (v_B = 13-17), qui est le même état que celui utilisé pour le processus de PA, avec un laser pulsé à colorant (4 mJ par impulsion d'une durée de 7 ns, avec une longueur d'onde entre 575 et 600 nm). Pour la détection de la rotation, un laser continu fin spectralement (5 MHz), crée des pertes dans le signal REMPI en excitant sélectivement des molécules occupant certains niveaux rotationnels d'un niveau vibrationnel ($v_B = 14$, $J_B = J_X$ ou $J_X \pm 1 \leftarrow v_X = 0$, J_X). Par la suite, les molécules se désexcitent spontanément vers un niveau beaucoup plus élevé, réalisant ainsi une perte des molécules dans $v_X = 0$.

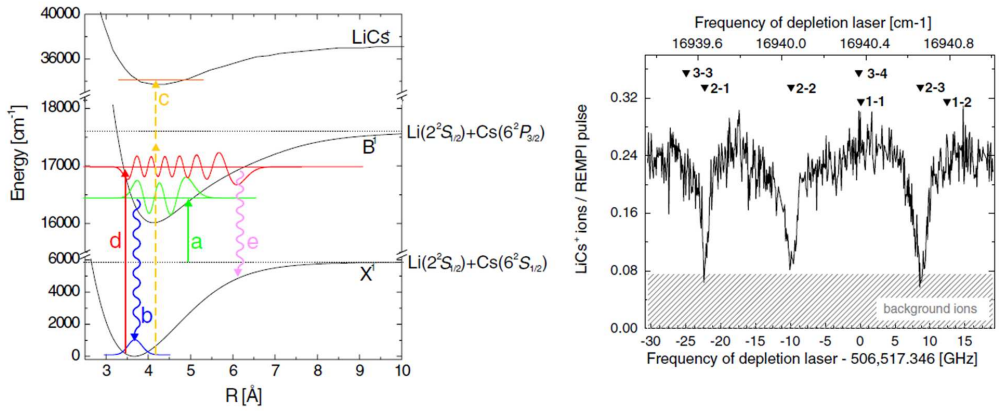

FIGURE 3.2 – Photoassociation dans l'état rovibrationnel fondamental de LiCs. A gauche : présentation schématique de toutes les transitions permettant de créer des molécules de LiCs dans le niveau rovibrationnel fondamental. (a) PA, (b) émission spontanée vers les niveaux vibrationnels profonds y compris vers le niveau vibrationnel fondamental $v_X = 0$. (c) photo-ionisation des molécules formées, (d) excitation des molécules à partir de $v_X = 0$ avec un laser continu, (e) redistribution des molécules excitées par (d) dans l'état électronique fondamental. A droite : spectre de déplétion du signal ionique obtenu en balayant la fréquence du laser continu. Le laser de PA est résonant avec le niveau ro-vibrationnel ($v_B = 4$, $J_B = 2$) de l'état $B^1\Pi$. Les valeurs correspondent aux transitions J_B ($v_B = 12$)-J_X ($v_X = 0$). La figure est extraite de [46].

3.1.1.3 Photoassociation via un état couplé (NaCs)

En 2011, le groupe de Nickolas Bigelow a réussi à former des molécules dans ($v = 0$, $J = 1$) de l'état électronique fondamental par la méthode de photoassociation [139]. Le même principe a été démontré récemment dans le groupe de Phillip L. Gould et William C. Stwalley avec des molécules de KRb en utilisant un photoassociation à travers deux états couplés [143]. L'expérience basée sur deux Pièges Magnéto-Optiques (PMO) de sodium et césium a permis de former $\sim$5x10^3 molécules/s dans le niveau vibrationnel fondamental [144]. Les molécules de NaCs sont formées dans l'état $B^1\Pi$ ($v' = 13$, $J' = 1$) par photoassociation. Les facteurs de Franck-condon entre les états B et X sont très peu favorables, mais le couplage entre l'état B et les deux états (2,3)0^+ rend la désexcitation favorable vers l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$. Les molécules formées dans l'état excité (B) se désexcitent par émission spontanée dans le niveau rovibrationnel ($v'' = 0$, $J'' = 1$) de l'état électronique fondamental avec un taux de $\sim 10^4$ et 10^5 molécules/s. Les po-

pulations vibrationnelles des molécules formées dans l'état $X^1\Sigma^+$ sont ensuite détectées par la méthode REMPI à travers les états $(2,3)\Omega = 0^+$, alors que le spectre rotationnel est obtenu par déplétion en balayant les fréquences d'un laser continu et permettant ainsi d'exciter les molécules à partir de $v = 0$ de l'état $X^1\Sigma^+$ vers $v = 22$ du niveau $(2)0^+$. La figure 3.3 présente un schéma du mécanisme permettant de créer les molécules de NaCs dans le niveau vibrationnel fondamental, un spectre de photoionisation ainsi qu'un spectre de déplétion illustrant la distribution rotationnelle dans le niveau vibrationnel fondamental.

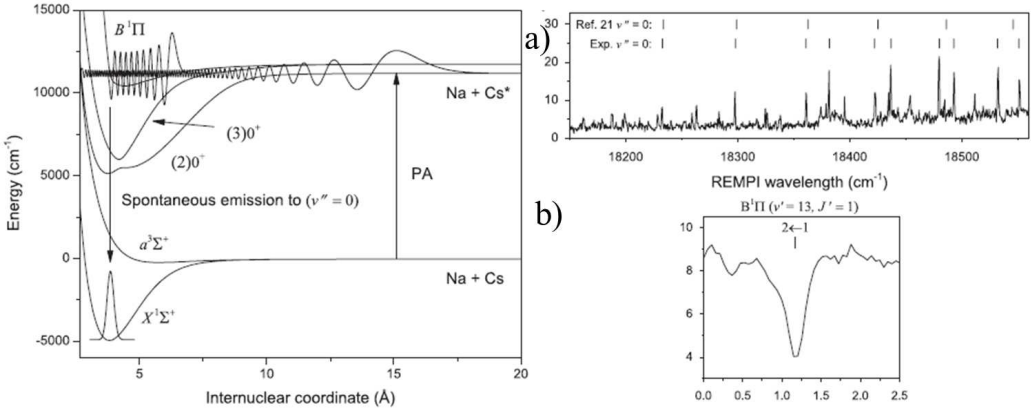

FIGURE 3.3 – Schéma de photoassociation dans le niveau vibrationnel fondamental de NaCs. A gauche, représentation schématique des puits de potentiels et recouvrement des fonctions d'ondes permettant de produire des molécules de NaCs dans l'état électronique fondamental. A droite, a) spectre de photoionisation assuré par la méthode RE2PI en balayant les fréquences du laser pulsé entre l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$ et $D^1\Pi$. Les traits représentent les transitions théoriques et expérimentales qui correspondent aux molécules dans le niveau vibrationnel profond ($v = 0$). b) spectre de déplétion du niveau vibrationnel fondamental qui montre qu'un seul niveau rotationnel est peuplé J_X=1. La figure est extraite de [139].

3.1.2 Production ciblée dans un état rovibrationnel donné

Les techniques exposées précédemment aboutissent à la formation de molécules dans le niveau vibrationnel $v = 0$ de l'état électronique fondamental X. D'autres approches permettent de cibler directement cet état. Elles sont basées sur la formation des molécules dans un état bien défini (électronique,

vibrationnel et rotationnel) qui sont ensuite transférées vers le niveau cible en passant par un état électronique intermédiaire bien choisi. Dans cette partie, je présente les résultats de quelques groupes qui ont réussi à produire des molécules froides sans vibration.

3.1.2.1 Photoassociation suivie d'une transition Raman (RbCs)

En 2005, le groupe de DeMille a réussi à produire des molécules de RbCs dans le niveau vibrationnel fondamental ($v = 0$) avec très peu de rotation ($J = 1$ et 3) [145]. L'expérience consiste à former les molécules de RbCs par photoassociation. Les molécules se désexcitent par émission spontanée avec une probabilité de ~ 7 % dans $v = 37$ de l'état triplet $a^3\Sigma^+$. Ensuite, les molécules sont excitées par un laser pulsé vers un état électronique excité (i) où elles peuvent être détectées par ionisation. Un second laser pulsé force le transfert des molécules de l'état excité vers $v = 0$ ou $v = 1$ de l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$. Les différentes étapes de l'expérience sont présentées sur la figure 3.4.

L'état intermédiaire noté "i" sur la figure 3.4 est un mélange d'états $c^3\Sigma^+$, $B^1\Pi$ et $b^3\Pi$. Le mélange d'états c/B est crucial dans l'expérience. Pour des raisons de conservation de la multiplicité, l'état de départ $a^3\Sigma^+$ est un état triplet et l'état final $X^1\Sigma^+$ est un état singulet. L'état $c^3\Sigma^+$ a un bon facteur de Franck-Condon avec l'état $a^3\Sigma^+$. La composante $B^1\Pi$ de l'état i permet une désexcitation vers l'état électronique fondamental en respectant les règles de sélection. De plus, les minimas des deux états électroniques (X et B) coïncident, donnant ainsi des facteurs de Franck-Condon importants entre les deux états en question. Les molécules sont détectées par le laser qui permet la désexcitation vers l'état X et qui excite à nouveau les molécules vers l'état "i". Un laser intense pulsé ionise les molécules à partir de cet état. Les résultats sont présentés à droite de la figure 3.4. L'efficacité du processus est de 6%. Cela est dû au fait que cette méthode forme des molécules dans plusieurs niveaux vibrationnels et seules les molécules qui sont dans le niveau $v = 37$ de l'état $a^3\Sigma^+$ sont transférées vers les niveaux vibrationnels profonds ($v = 0$ et 1).

3.1.2.2 Cas des molécules de KRb

En 2008, le groupe de Jun Ye a réussi à produire des molécules hétéronucléaires (KRb) dans le niveau ro-vibrationnel fondamental de l'état triplet ainsi que dans l'état électronique fondamental [146]. La méthode utilisée consiste à transférer des molécules déjà créées par résonance de Feshbach dans un niveau $|i\rangle$ de l'état fondamental triplet ($a^3\Sigma$). Le processus STIRAP (Stimulated Raman Adiabatic Passage) permet le transfert vers le niveau

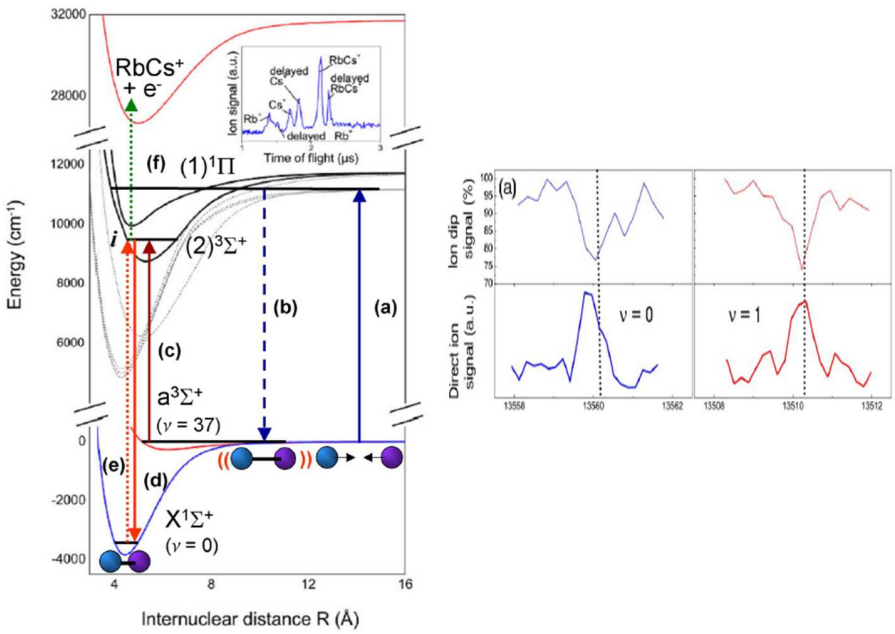

FIGURE 3.4 – Schéma des étapes nécessaires permettant de créer des molécules de RbCs dans le niveau vibrationnel fondamental. A gauche, (a) et (b) représentent les étapes de PA (excitation et émission spontanée). (c) et (d) : illustre le transfert Raman vers $v = 0$ de l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$. (e) et (f) indiquent le mécanisme de détection. A droite, spectres de détection des molécules dans $v = 0$ et 1 par deux méthodes différentes soit en perte dans l'état i (spectres du haut en trait fin) soit en signal d'ions (spectres du bas en trait épais). Les figures sont extraites de [145].

ro-vibrationnel fondamental de l'état électronique souhaité en passant par un état intermédiaire bien choisi. L'état intermédiaire a un bon recouvrement de fonction d'onde avec les deux états fondamentaux (triplet et singulet). Le niveau choisi ($v = 23$) de l'état excité est couplé avec l'état $^1\Pi$ ce qui permet une désexcitation vers l'état électronique fondamental de caractère singulet (S = 0).
Les étapes nécessaires pour transférer les molécules vers le niveau ro-vibrationnel fondamental de l'état triplet, schématisées sur la figure 3.5 a) sont :

- 1- La formation de molécules par résonance de Feshbach dans un niveau $|i\rangle$ de l'état fondamental triplet ($a^3\Sigma$),
- 2- Un premier photon Ω_1 à 1023 nm excite les molécules du niveau $|i\rangle$

de l'état $a^3\Sigma$ vers un niveau $|e\rangle$ $v = 10$ de l'état excité $2^3\Sigma$.

- 3- Le deuxième photon Ω_2 à 998 nm ramène les molécules excitées vers l'état $a^3\Sigma(v = 0, N = 0)$.

Le schéma de transfert des molécules vers l'état électronique fondamental est presque le même que celui utilisé pour transférer les molécules vers l'état triplet sauf que le niveau vibrationnel excité n'est plus le même, il est plus élevé $|e\rangle = (v = 23)$, juste en-dessous du potentiel $1^1\Pi$, ce qui rend l'état mixte (triplet-singulet) et permet une stabilisation vers l'état électronique fondamental $X^1\Sigma$. Les étapes, schématisées sur la figure 3.5 b), sont :

- 1- La formation de molécules par une résonance de Feshbach dans un niveau $|i\rangle$ de l'état fondamental triplet ($a^3\Sigma$),
- 2- Un premier photon Ω_1 à 970 nm excite les molécules du niveau $|i\rangle$ de l'état $a^3\Sigma$ vers un niveau $|e\rangle$ $v = 23$ de l'état excité $2^3\Sigma$,
- 3- Le deuxième photon Ω_2 à 690 nm stabilise les molécules excitées dans le niveau ro-vibrationnel ($v = 0$, $N = 0$) de l'état électronique fondamental $X^1\Sigma$.

3.1.2.3 Magnétoassociation suivie par processus STIRAP

La formation de molécules froides par magnétoassociation se fait dans un premier temps sur des niveaux vibrationnels très élevés, en limite de dissociation. Ces molécules de grande élongation peuvent être ramenées vers l'état ro-vibrationnel fondamental avec une bonne efficacité grâce à une manipulation cohérente. Plusieurs groupes ont réussi à produire des molécules dans le niveau ro-vibrationnel fondamental par la méthode de magnétoassociation (résonance de Feshbach) suivie d'un processus STIRAP.

En 2009, le groupe de Nägerl a démontré la validité de cette méthode pour les molécules de césium (Cs_2) [147]. Les différentes étapes de l'expérience sont présentées sur la figure 3.6. Les molécules sont créées par résonance de Feshbach à partir d'un condensat de Bose-Einstein d'atomes de césium en effectuant des rampes de champ magnétique entre 2 mT et 4.9 mT. La vitesse de la rampe est de l'ordre de 0.025 mT/ms. Les molécules sont formées dans un des derniers niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental $|1\rangle = |v \sim 155\rangle$. Les molécules initialement formées dans $|1\rangle$ sont ensuite transférées vers le niveau ro-vibrationnel fondamental $|5\rangle$ en passant par trois états intermédiaires $|2\rangle$, $|3\rangle$ et $|4\rangle$. Deux lasers L_1 à 1126 nm et L_2 à 1006 nm couplent l'état $|1\rangle$ avec $|3\rangle = |v = 73, J = 2\rangle$ en passant par $|2\rangle = |v = 225\rangle$ de l'état électronique couplé 0_u^+ ($A^1\Sigma_u^+$-$b^3\Pi_u$). L'efficacité de transfert des molécules vers $|3\rangle$ est de 65%. Elle est mesurée par un processus STIRAP

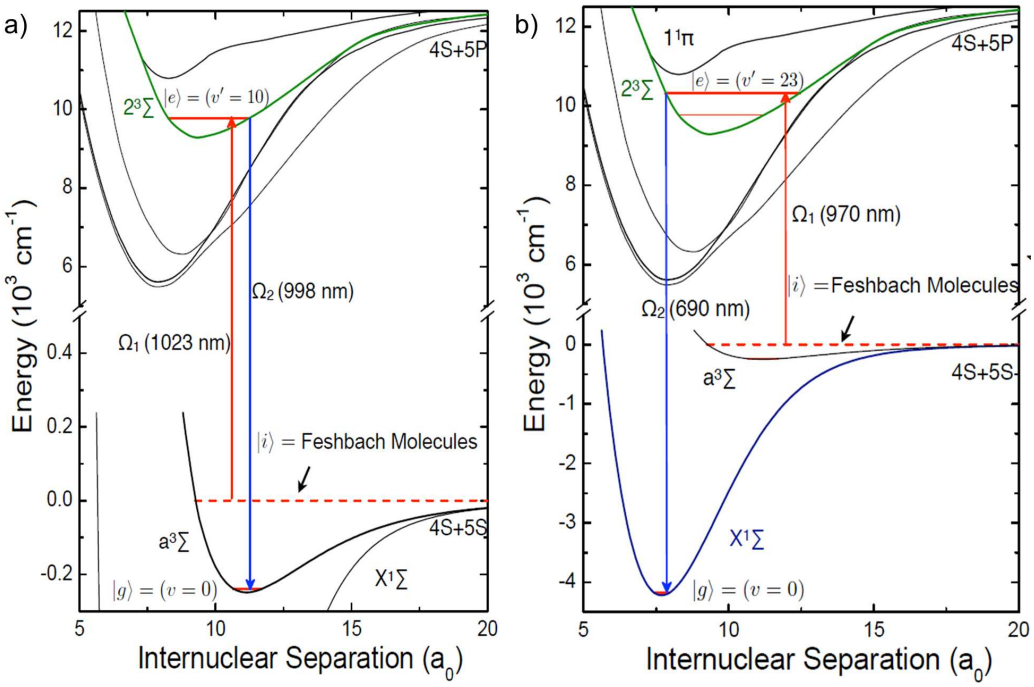

FIGURE 3.5 – Représentation schématique du processus STIRAP de molécules KRb. a) le transfert à deux photons vers le niveau ro-vibrationnel fondamental de l'état triplet $a^3\Sigma$. b) les étapes nécessaires pour transférer les molécules vers le niveau ro-vibrationnel absolu ($v = 0$, $N = 0$ de $X^1\Sigma$). La figure est extraite de [146].

inverse à deux photons qui ramène les molécules à partir de $|3\rangle$ vers leur état de départ $|1\rangle$, en comparant le nombre de molécules avec et sans les lasers (L_1 et L_2) [148]. Pour transférer les molécules obtenues lors du premier transfert vers $|5\rangle$ deux autres lasers sont utilisés, L_3 à 1329-1365 nm excite les molécules de $|3\rangle$ vers $|4\rangle = |v = 57 - 68\rangle$ et L_4 à 991-1011 nm les ramène vers $|5\rangle = |v = 0, J = 0\rangle$ et $|v = 0, J = 2\rangle$. Les niveaux vibrationnels de l'état $|4\rangle$ qui possèdent les meilleurs recouvrements avec le niveau ro-vibrationnel fondamental sont $v = 61$ et 63. L'efficacité finale de transfert vers le niveau fondamental est de l'ordre de 80 %.

3.1.2.4 Photoassociation suivie d'un processus STIRAP

Le transfert de la population avec un processus STIRAP est utilisé pour les molécules formées par magnétoassociation (dans un seul niveau vibrationnel). En 2010, le groupe de S. Inouye au Japon a réussi à transférer des molécules de KRb formées par photoassociation vers le niveau ro-vibrationnel fondamental

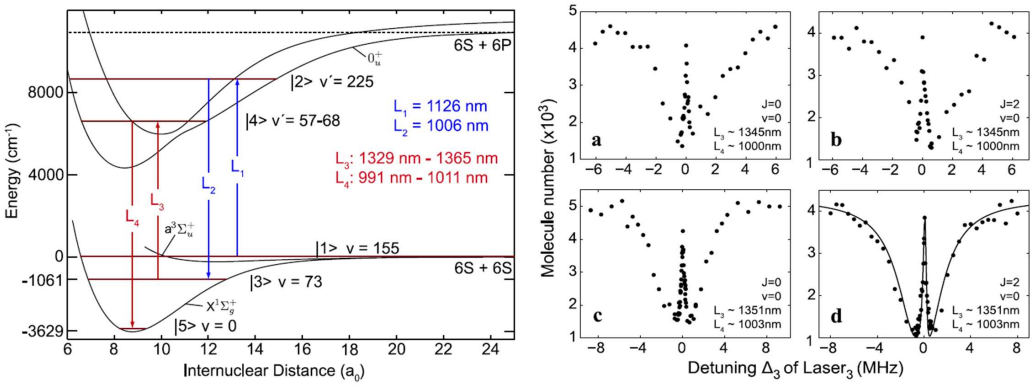

FIGURE 3.6 – Représentation schématique des états électroniques, des lasers et des transitions ro-vibrationnelles intervenant dans le processus de transfert des molécules vers le niveau ro-vibrationnel fondamental. A gauche, mécanisme de formation des molécules de césium dans le niveau ro-vibrationnel fondamental $|5\rangle$. Les molécules sont formées par résonance de Feshbach à partir d'un condensat de Bose-Einstein d'atomes de césium. Ensuite, elles sont transférées vers $|5\rangle$ par deux processus STIRAP à deux photons. A droite, a et b montrent respectivement l'accumulation des molécules dans les niveaux ro-vibrationnels $|v = 0, J = 0\rangle$ et $|v = 0, J = 2\rangle$ en utilisant comme état intermédiaire $|4\rangle = |v = 63, J = 1\rangle$. c et d représentent l'évolution de population dans les mêmes niveaux que précédemment (a et b) sauf que le niveau intermédiaire n'est plus le même ($|4\rangle = |v = 61, J = 1\rangle$). Le trait continu, dans la figure d, représente le résultat d'une simulation numérique. Les figures sont extraites de [147].

$(v = 0,\ J = 0)$ par un processus STIRAP [149]. L'expérience est constituée de 2 pièges magnéto-optique de ^{41}K et ^{87}Rb. Les molécules de KRb sont formées par photoassociation. Le laser de PA est résonant avec $J' = 1$ de l'état électronique $\Omega = 0^+$ à 12570 cm^{-1} et avec une intensité de $\sim 1 \times 10^3$ W.cm^{-2}. Les molécules se désexcitent dans le niveau $(v'' = 91,\ J'' = 0)$ de l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$ et sont ensuite transférées vers le niveau ro-vibrationnel $(v' = 41,\ J' = 1)$ de l'état $(3)^1\Sigma^+$ par un laser (L1). Un second laser L2 les ramène vers le niveau ro-vibrational $(v'' = 0,\ J'' = 0)$ de l'état électronique fondamental. Une représentation schématique de l'expérience est présentée sur la figure 3.7. Les molécules sont détectées par la méthode REMPI via l'état électronique $(4)^1\Sigma^+$ pour les molécules initialement formées dans $(v'' = 91,\ J'' = 0)$ et en passant par $v' = 6$ de l'état électronique $(1)^1\Pi$ pour les molécules dans le niveau ro-vibrationnel absolu. L'efficacité de ce processus est d'environ 70 % pour les molécules transférées à partir du niveau $v = 91$, il ne

s'agit pas de l'efficacité totale du processus. L'efficacité peut être améliorée en formant les molécules dans un seul niveau vibrationnel par magnétoassociation et non par photoassociation qui produit des molécules distribuées sur plusieurs niveaux vibrationnels.

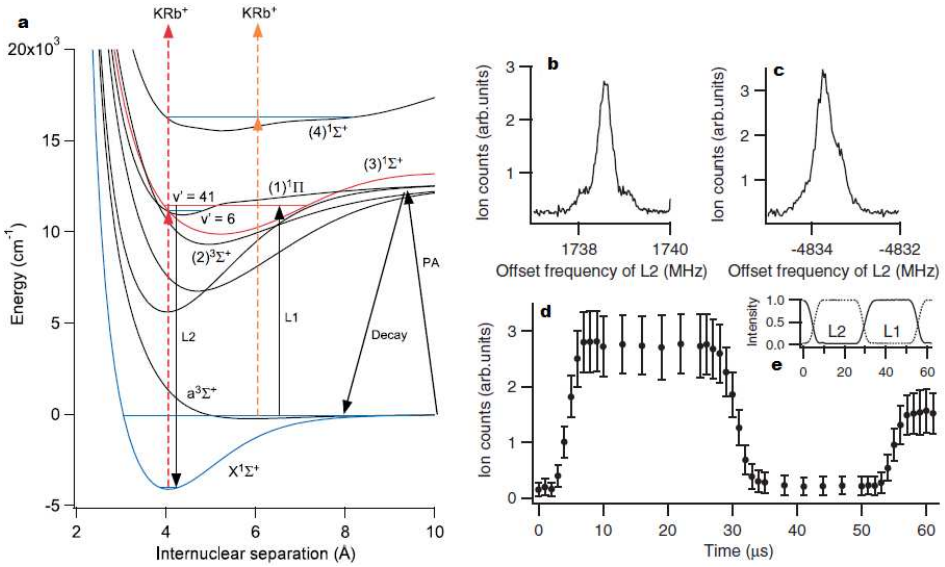

FIGURE 3.7 – a) Mécanisme de formation et de détection des molécules formées par le processus STIRAP dans le niveau ro-vibrationnel fondamental. b) évolution de la population dans le niveau ro-vibrationnel fondamental en fonction de la fréquence du laser L2. c) évolution de population dans $v'' = 0$, $J'' = 0$. d) évolution de la population dans $v'' = 0$, $J'' = 0$ durant le processus STIRAP. e) variation de l'intensité des deux lasers (L1 et L2) pendant le processus STIRAP. Les figures sont extraites de [149].

3.2 Refroidissement des molécules de Cs_2 par la méthode de pompage optique

Dans nos expériences, on utilise la PA pour former les molécules froides à partir d'atomes froids, technique bien maîtrisée pour les atomes alcalins. Cette approche permet en général d'obtenir des échantillons denses et ultra-froids ($\approx 100\mu$K). La photoassociation permet d'avoir un bon taux de formation des molécules, mais celles-ci sont distribuées dans plusieurs niveaux vibrationnels généralement élevés. Le but des expériences initiées en 2008 est de ramener toute la population dans un seul niveau vibrationnel par des techniques optiques [14]. Précédemment, nous avons vu plusieurs méthodes permettant de

former directement des molécules dans le niveau vibrationnel et/ou rotationnel fondamental et d'autres basées sur la formation et le transfert de molécules dans des niveaux ro-vibrationnels bien déterminés. Ces méthodes sont limitées au transfert de population à partir d'un seul niveau. L'avantage du pompage optique pour refroidir la vibration est le transfert très efficace de la population initialement distribuée sur plusieurs niveaux vibrationnels vers le niveau fondamental. Le refroidissement optique de la vibration, brique essentielle du refroidissement rotationnel, est décrit dans cette partie.

3.2.1 Principe et expériences

Le pompage optique, nommé Lumino-frigorique, imaginé pour la première fois par Kastler en 1950 [150] consiste à effectuer une redistribution de population dans un ensemble d'états. Le concept de base que nous avons appliqué en 2008 [14] consiste à induire la distribution des populations vibrationnelles par une succession d'excitations et d'émissions optiques. L'excitation, produite par un laser large bande, n'affecte pas le niveau vibrationnel choisi. Dans notre expérience, un laser large bande excite les différents niveaux de vibration peuplés vers un état électronique excité, ce qui permet de redistribuer cette population de niveaux dans l'état particulier (qui n'est pas affecté par le laser). Le choix de l'état excité pour réaliser le pompage optique est très important car il doit former une transition fermée avec l'état fondamental pour éviter toute perte vers d'autres états électroniques. Le principe du pompage vibrationnel est présenté sur la figure 3.8. Pour réaliser le pompage vibrationnel optique, on utilise l'état excité $B^1\Pi_u$, qui est accessible avec un laser femtoseconde avec une longueur d'onde centrale d'environ 770 nm (un laser Tsunami de Spectra Physics pompé par un laser Millenia à 532 nm). Sa largeur spectrale est d'environ 200 cm^{-1} et fournit des impulsions d'environ 100 fs avec un taux de répétition de 80 MHz, et une puissance moyenne ∼2 W. L'état B présente des bons facteurs Franck-Condon avec l'état fondamental X [151]. Par façonnage spectral, toutes les fréquences correspondantes à un état vibrationnel choisi ($v = 0$) sont retirées du spectre laser [14]. La même méthode peut s'appliquer à d'autres niveaux vibrationnels [152]. Le laser ne peut pas exciter les molécules déjà existantes ou bien accumulées par émission spontanée dans le niveau vibrationnel fondamental ($v = 0$), qui devient "noir" et n'interagit pas avec le laser. L'étape (1) consiste à exciter toute la population initialement existante dans l'état électronique fondamental X vers un état excité B. Durant l'étape (2), il y a redistribution par émission spontanée des molécules dans l'état de départ, en fonction du principe de Franck-Condon. A l'étape (3), les molécules ayant rejoint l'état noir y sont piégées, les autres sont réexcitées par le laser. A l'étape (i) les molécules peuplent progressive-

ment l'état noir par répétition des étapes (1), (2) et (3).

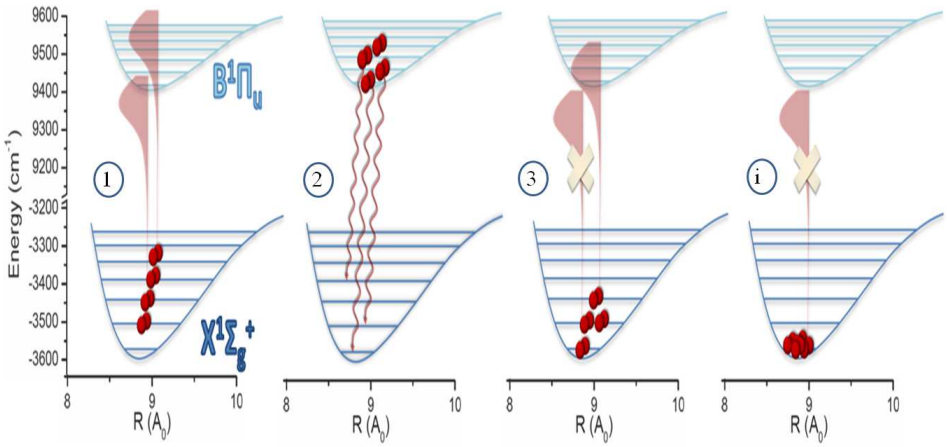

FIGURE 3.8 – Schéma de principe du pompage optique et refroidissement vibrationnel. (1) excitation des niveaux vibrationnels par le laser large bande, (2) redistribution de la population dans l'état électronique fondamental par émission spontanée, A l'étape (3), les molécules peuplent progressivement le niveau vibrationnel fondamental $v_X = 0$ car le spectre laser ne contient pas les fréquences permettant d'exciter les molécules à partir de ce niveau qui est un état noir et n'interagit donc pas avec le laser. (i) l'excitation et l'émission présentées à l'étape (1), (2) et (3) sont répétées plusieurs fois jusqu'à que toute la population soit transférée vers $v = 0$ de l'état électronique fondamental X.

Lorsqu'on applique le laser du pompage optique qui est un laser femtoseconde ou bien une diode large spectralement [153] (seul le caractère large bande nous intéresse), la distribution de population change dans l'état électronique fondamental. Le processus du pompage optique est donné par les équations suivantes :

$$\mathrm{Cs_2}(v_\mathrm{X}) + h\nu_\mathrm{laser} \rightarrow \mathrm{Cs_2^*}(v_\mathrm{B}) \text{ (excitation)}$$
$$\mathrm{Cs_2^*}(v_\mathrm{B}) \rightarrow \mathrm{Cs_2}(v'_\mathrm{X}) + h\nu_\mathrm{em} \text{ (Émission spontanée)}$$

$\mathrm{h}\nu_\mathrm{laser}$ et $\mathrm{h}\nu_\mathrm{em}$ représentent respectivement la fréquence laser et la fréquence du photon émis dans le processus d'émission spontanée. Le caractère large bande de notre laser permet d'exciter les molécules qui atteignent, après émission spontanée, un niveau vibrationnel autre que le niveau cible ($v = 0$). Les spectres montrant la distribution vibrationelle des molécules avec et sans

l'application du laser du refroidissement sont présentés sur la figure 3.9. Progressivement, en répétant les processus d'absorption/émission spontanée on obtient le spectre noir qui montre la disparition des pics qui correspondent à des niveaux vibrationnels initialement peuplés (spectre bleu) et l'apparition de pics qui montre l'accumulation des molécules dans le niveau vibrationnel fondamental $v_X = 0$. Les deux spectres sont décalés d'une valeur égale à cinquante suivant l'axe vertical qui correspond au nombre d'ions.

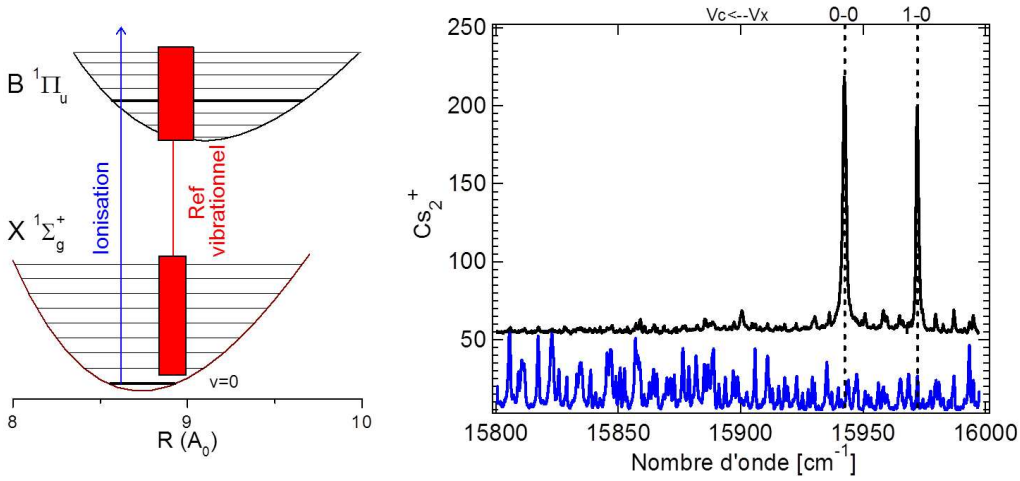

FIGURE 3.9 – A gauche, schéma des puits de potentiels X et B ainsi que les transitions couvertes expérimentalement pour le pompage. Le rectangle rouge couvre les niveaux vibrationnels excités par le laser de refroidissement. La flèche bleue représente le laser pulsé utilisé pour ioniser les molécules via l'état C qui n'est pas mentionné sur la figure. A droite, spectre d'ionisation décrivant l'effet de l'application du laser du refroidissement vibrationnel sur la distribution initiale des molécules (après photoassociation). Le spectre bleu (en bas) montre la distribution de la population après la photoassociation. Les raies traduisent une distribution initiale étalée sur de nombreux niveaux vibrationnels. Le spectre noir est obtenu après l'ajout du laser de refroidissement spectralement façonné (qui ne contient pas les fréquences permettant d'exciter les molécules à partir du niveau vibrationnel fondamental). Un offset de 50 ions a été ajouté au spectre noir pour une raison de lisibilité. On observe la disparition de nombreux pics et l'apparition de deux pics qui correspondent aux molécules dans le niveau vibrationnel fondamental $v_X = 0$. Les lignes verticales pointillées correspondent aux positions théoriques des transitions $v_C = 0, 1 \leftarrow v_X = 0$.

La distribution initiale des molécules dépend fortement de l'état électronique choisi pour faire la photoassociation (PA). Par exemple, la PA à travers

l'état 1_g permet d'avoir un grand nombre de molécules dans des niveaux vibrationnels profonds (v = 0-9) [129] alors que la PA à travers le puits de potentiel 0_g^- (6s + $6p_{1/2}$) nous permet d'avoir des molécules distribuées sur des niveaux vibrationnels très élevés (v = 0-60) [134]. L'efficacité du processus de pompage optique est calculée comme le pourcentage de transfert des molécules, initialement distribuées sur plusieurs niveaux vibrationnels, vers le niveau vibrationnel fondamental. Elle est d'environ 65 % pour les molécules formées par photoassociation via l'état 1_g et elle ne dépasse pas 25 % pour les molécules formées via l'état 0_g^- (6s + $6p_{1/2}$). Comme nous allons le voir, cela n'est pas une limite intrinsèque de la méthode mais est plutôt lié à la faible largeur spectrale de notre laser d'excitation.

La méthode de pompage optique est générale. En effet, celle-ci est applicable à d'autres molécules, notamment en milieu dilué pour éviter les phénomènes de chauffage par collision.

3.2.1.1 NaCs dans $v = 0$ par la méthode de pompage optique

En 2012, le groupe de N.P. Bigelow a réussi à produire des molécules dans le niveau vibrationnel (v = 0) avec peu de rotation (J = 0-4) dans l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$ par la méthode de pompage optique [154]. L'expérience est constituée de 2 pièges magnéto-optiques en dark SPOT de sodium et césium. Après une étape standard de refroidissement des atomes, l'expérience se déroule de la manière suivante :

- 1) La formation des molécules est faite par photoassociation à travers l'état (4)$\Omega = 1$. Le taux de formation est estimé à $\sim 10^7$ molécules/s.
- 2) Les molécules se désexcitent par émission spontanée sur plusieurs niveaux vibrationnels dans l'état électronique fondamental.
- 3) Un premier laser continu, dont la puissance est de 300 mW et de caractère large bande, couvre les fréquences 979-991 nm et permet à la fois d'exciter les molécules à partir de l'état électronique fondamental et de l'état triplet. L'utilisation d'un tel laser est très importante car l'état électronique excité utilisé pour réaliser le pompage optique est un mélange d'états triplet/singulet ($b^3\Pi$ et $A^1\Sigma^+$) ce qui provoque une désexcitation vers l'état fondamental triplet. Pour améliorer le rendement du pompage optique, un deuxième laser de largeur spectrale de 6 nm (1203-1209 nm), avec une puissance de 1.5 W, excite les molécules des niveaux vibrationnels profonds de l'état électronique fondamental. Les deux lasers sont focalisés sur un diamètre de 1 mm. Les molécules qui se trouvent dans les niveaux vibrationnels autres que v=0 (état noir) sont excitées vers l'état $A^1\Sigma^+$ et $b^3\Pi$ (les deux états sont mélangés).
- 4) Par émission spontanée, les molécules qui se désexcitent vers le ni-

veau cible, v=0 (état noir), n'interagissent pas avec les lasers et elles sont accumulées dans celui-ci. Les molécules qui se désexcitent vers des niveaux vibrationnels autres que le fondamental sont au contraire réexcitées encore une fois par les lasers de refroidissement vibrationnel.

- 5) La détection est réalisée par photoionisation (REMPI) à deux ou 3 photons.

Les spectres des lasers utilisés pour réussir l'expérience ainsi que les puits de potentiels impliqués pour obtenir un tel résultat de pompage optique sont mentionnés sur la figure 3.10. L'aspect intéressant dans cette expérience est le non façonnage : seule l'extrémité du spectre laser doit être retirée (Cf. la ligne verticale de la figure 3.10 a).

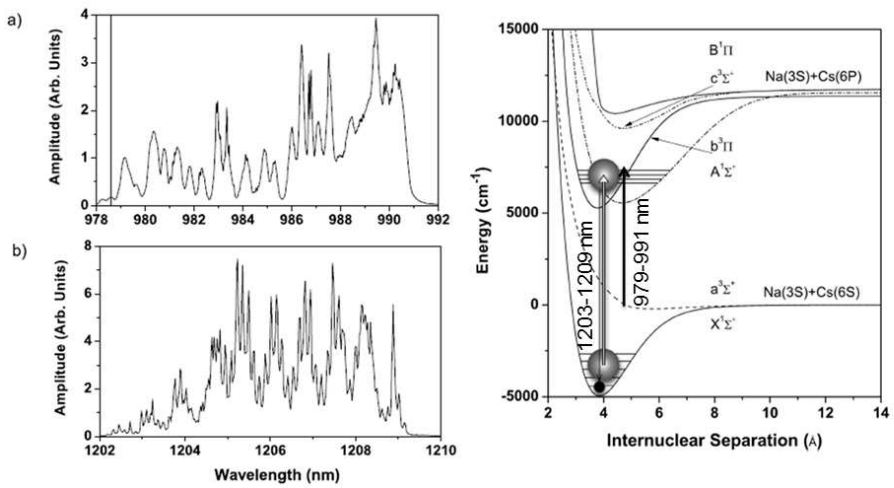

FIGURE 3.10 – Pompage vibrationnel des molécules de NaCs. A gauche, a) Profil spectral du laser large permettant d'adresser les molécules à partir des niveaux vibrationnels autres que $v = 0$ de l'état électronique fondamental ainsi que de l'état triplet. La ligne verticale présente la région en dessous de laquelle les fréquences permettent l'excitation des molécules à partir de $v = 0$. b) Profil spectral de la diode laser de fréquence centrale 1206 nm. A droite, schéma des états électroniques ainsi que des lasers utilisés pour faire le pompage optique des molécules de NaCs. Deux lasers excitent les molécules à partir des niveaux vibrationnels autres que le $v = 0$ de l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$ vers l'état excité $A^1\Sigma^+$-$b^3\Pi$. La figure s'inspire de [154].

Après la PA, plusieurs niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$ sont peuplés (v = 4-6, 19). Une fois le laser de pompage optique appliqué, la distribution de la population est changée. Les spectres illustrant la distribution des molécules dans l'état électronique fondamental, avant et

après l'application des lasers de refroidissement, sont présentés dans la figure 3.11. On observe l'apparition ou bien l'augmentation de nombre des molécules dans $v = 0$ et la disparition ou bien la diminution de l'intensité d'autres pics, qui correspondent à des niveaux vibrationnels autre que le fondamental. Après l'application du laser de refroidissement vibrationnel, il reste encore des molécules dans $v = 1$ et 2.

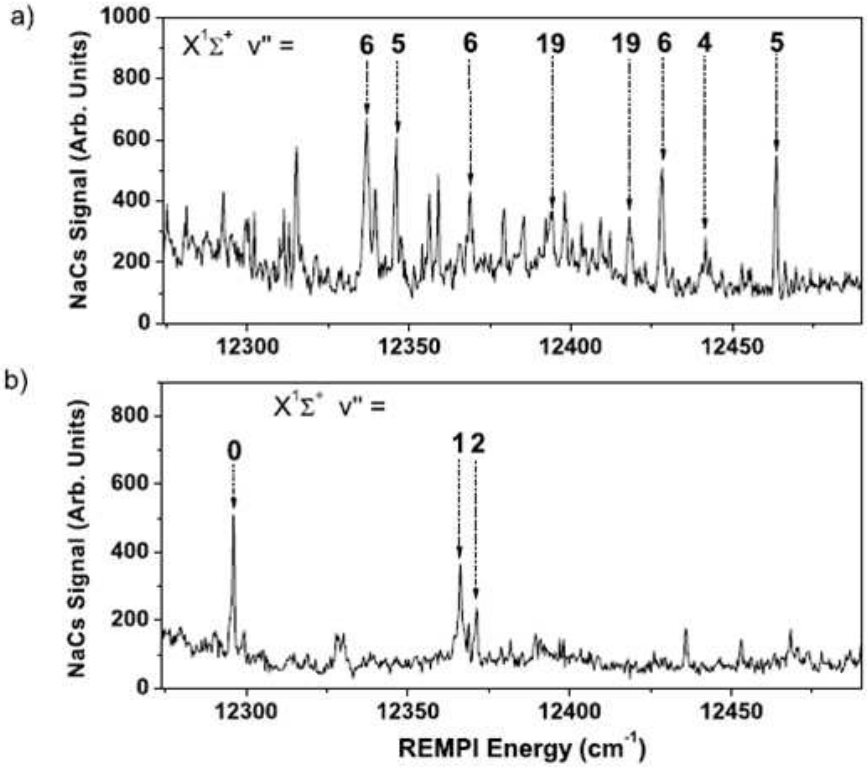

FIGURE 3.11 – Spectres de photoionisation, a) Spectre réalisé avant l'application des lasers de refroidissement vibrationnel. La détection des niveaux vibrationnels peuplés dans l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$ donne une distribution (v = 4-6, 19). b) Après l'application des lasers de pompage optique, on observe la disparition de pics et l'augmentation d'autres pics qui correspondent aux molécules dans $v = 0$, 1 et 2. La majorité des molécules est pompée vers $v = 0$. La figure est extraite de [154].

L'utilisation d'un seul laser, celui dont la fréquence centrale est 1206 nm, a été testée mais elle n'a pas réussi à réaliser le pompage optique d'une manière efficace. Cela est dû à la désexcitation des molécules vers l'état triplet qui finissent par quitter le processus de pompage optique. L'ajout du second laser (celui dont la fréquence centrale est de 985 nm) a doublé l'efficacité du

pompage optique.

La rotation est détectée par la méthode de déplétion à l'aide d'un laser continu. Ce dernier est balayé et lorsqu'il est résonant avec une transition rovibrationnelle de l'état excité, il crée une déplétion dans le signal d'ion permettant ainsi de détecter la distribution rotationnelle. Le spectre qui décrit les niveaux rotationnels peuplés est présenté dans la figure 3.12.

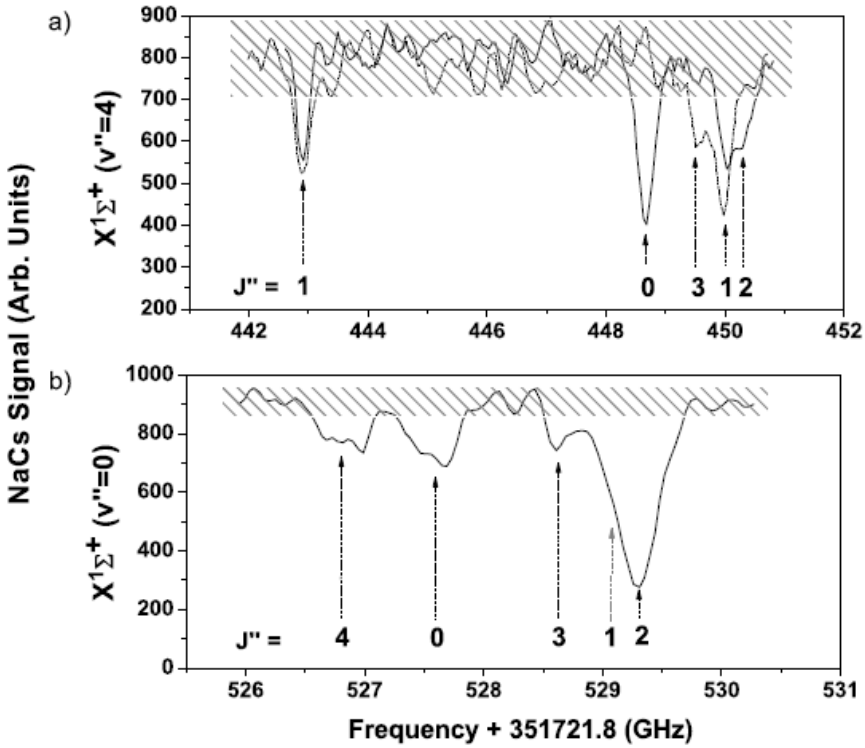

FIGURE 3.12 – Signal de déplétion dans deux niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental. a) Signal de déplétion dans $v'' = 4$ de l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$. Il révèle la distribution rotationnelle juste après la photoassociation. b) Distribution rotationnelle, obtenue après l'application des lasers de refroidissement vibrationnel, dans le niveau vibrationnel fondamental $v = 0$. La partie hachurée correspond au bruit. Les flèches représentent les niveaux rotationnels peuplés. La figure est extraite de [154].

3.2.1.2 Refroidissement vibrationnel de molécules de Cs_2 initialement formées dans l'état triplet

Précédemment, j'ai décrit le refroidissement vibrationnel des molécules de Cs_2 formées dans l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$. Dans cette partie, je vais décrire un schéma un peu différent basé sur le même principe mais où les molécules sont initialement formées dans l'état triplet. En effet, la photoassociation permet de former des molécules froides dans l'état électronique fondamental singulet ou dans l'état triplet en fonction du choix de l'état excité. Les molécules formées à travers l'état 0_g^- (6s + $6p_{3/2}$) se désexcitent principalement vers l'état triplet. L'application d'un laser large spectralement permet d'exciter ces molécules vers un état intermédiaire ($^3\Pi_g$). Par émission spontanée, celles-ci se désexcitent par cascade à deux photons à travers l'état 0_u^+ et peuplent l'état électronique fondamental ou bien reviennent dans l'état triplet. Dans ce dernier cas, elles sont excitées encore une fois par le laser large bande. Les spectres a) et b) présentés sur la figure 3.13 représentent respectivement la distribution de la population après la photoassociation et l'effet du laser large bande sur la distribution initiale. Afin de prouver le transfert des molécules vers l'état singulet, on applique le laser de refroidissement vibrationnel qui est capable de ramener les molécules initialement distribuées sur plusieurs niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental vers le niveau vibrationnel fondamental ($v = 0$ de l'état X). Le pompage vibrationnel n'affecte pas les molécules dans un état autre que le fondamental $X^1\Sigma_g^+$. Le spectre de photoionisation obtenu en présence des deux lasers larges bandes (laser de refroidissement vibrationnel et le laser de conversion) est représenté sur la figure 3.13c).

Les résultats obtenus prouvent qu'il est possible de convertir $\sim 30\%$ des molécules initialement formées dans l'état triplet vers l'état singulet. 10% des molécules sont transférées vers le niveau vibrationnel fondamental $v = 0$.

3.2.2 Façonnage du laser

Pour accumuler les molécules dans le niveau vibrationnel fondamental, ($X^1\Sigma_g^+$, $v = 0$), on utilise une méthode simple : toutes les fréquences supérieures ou égales à la transition $v_B \leftarrow v_X = 0$ sont retirées du spectre du laser (Cf. 3.8). Il peut arriver que la coupure ne soit pas nécessaire si le spectre du laser ne contient pas les fréquences permettant d'exciter les molécules à partir du niveau cible. C'est le cas par exemple lors du pompage vibrationnel de molécules NaCs. Le spectre du laser utilisé dans cette expérience est représenté sur la figure 3.10 a). Il y a plusieurs méthodes pour modifier le spectre d'une source laser. Ces sources peuvent être incohérentes ou non : diode laser

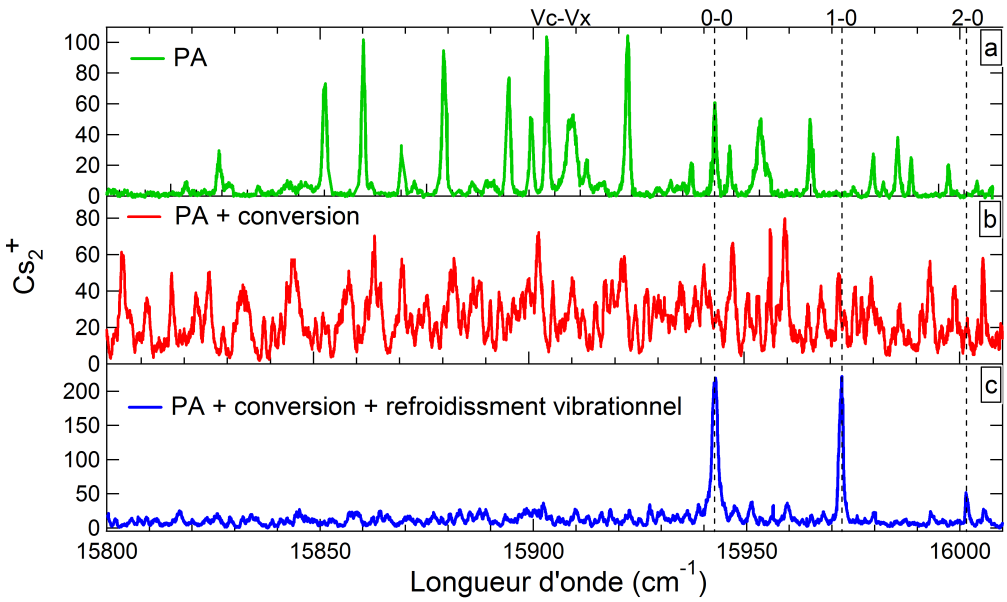

FIGURE 3.13 – Spectres de photoionisation par la méthode RE2PI des différentes étapes de l'expérience de refroidissement vibrationnel des molécules formées dans l'état triplet. Les numéros associés aux traits pointillés indiquent les positions théoriques des transitions à partir du niveau vibrationnel fondamental. a) Spectre d'ionisation en présence du laser de PA à résonance sur l'état 0_g^- (6s + 6p$_{3/2}$). b) Distribution vibrationnelle obtenue lors de l'ajout du laser large bande de conversion à celui de PA, ce qui change complètement la distribution moléculaire. c) Ce spectre est obtenu lorsque les deux lasers (de conversion et de refroidissement vibrationnel) sont allumés en plus de celui de PA. La figure est extraite de [136].

à spectre large ou laser femtoseconde. Dans le cas des molécules de césium (Cs_2), nous avons retenu un schéma par un réseau de diffraction en ligne 4f (ligne à dispersion nulle) pour la construction de notre façonneur et la modification du spectre laser. La méthode a été inventée par Froehly *et al.* en 1983 [155]. Le principe est présenté sur la figure 3.14.

L'idée de base est d'utiliser un système optique composé d'une paire de réseaux (G1 et G2) et d'une paire de lentilles de même distance focale f (L1 et L2), le tout disposé pour que le faisceau parcourt une distance 4f. Le laser large spectralement est dispersé angulairement en arrivant sur le premier réseau (G1) placé au plan focal objet de la première lentille cylindrique (L1). L1 permet de collimater les différentes composantes spectrales, et les focalisent dans le plan focal image (le plan de Fourier). Le premier sous-système (G1, L1) effectue la transformée de Fourier du champ lumineux

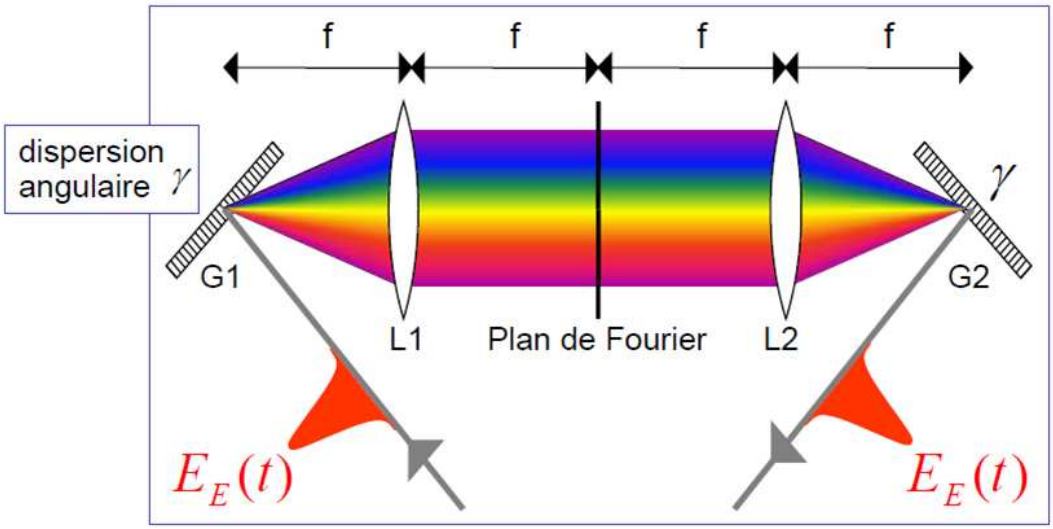

FIGURE 3.14 – Présentation de la ligne 4f (ligne à dispersion nulle). La figure est extraite de [155].

associé à la source lumineuse. Le second sous-système (G2, L2) symétrique du premier par rapport au plan de Fourier reconstruit le faisceau qui sort bien collimaté. Dans le plan de Fourier, les composantes spectrales de l'impulsion sont focalisées et séparées spatialement. Toute modification du spectre se fait au niveau du plan de Fourier. C'est à cet endroit qu'a lieu l'opération de façonnage à l'aide de plusieurs dispositifs : masques programmables (SLM) [156], modulateurs acousto-optiques transverses [157], miroirs à membrane déformable [158], écran à micro-miroirs électromécaniques [159] etc.

La ligne que nous utilisons dans nos expériences est légèrement modifiée par rapport à celle décrite précédemment. Le schéma qui correspond à notre ligne 4f est donnée par la figure 3.15. On n'utilise que la première partie (demi ligne) que l'on replie pour que le faisceau fasse un parcours de 4f.

Notre réseau de diffraction comporte 1800 traits/mm pour disperser les fréquences de laser et une lentille cylindrique de 100 mm qui permet de collimater notre faisceau laser. Au plan de Fourier, on place une matrice de micro-miroirs permettant à la fois de jouer le rôle du façonneur (couper les fréquences permettant d'exciter les molécules à partir du niveau cible) et de renvoyer le faisceau sur lui-même décalé un peu en hauteur en faisant un léger angle vertical entre le faisceau incident et celui réfléchi par les micro-miroirs. Les fréquences permettant d'exciter les molécules à partir de $v_X = 0$ sont supprimées. Le faisceau laser est récupéré à l'aide d'un miroir placé en dessous

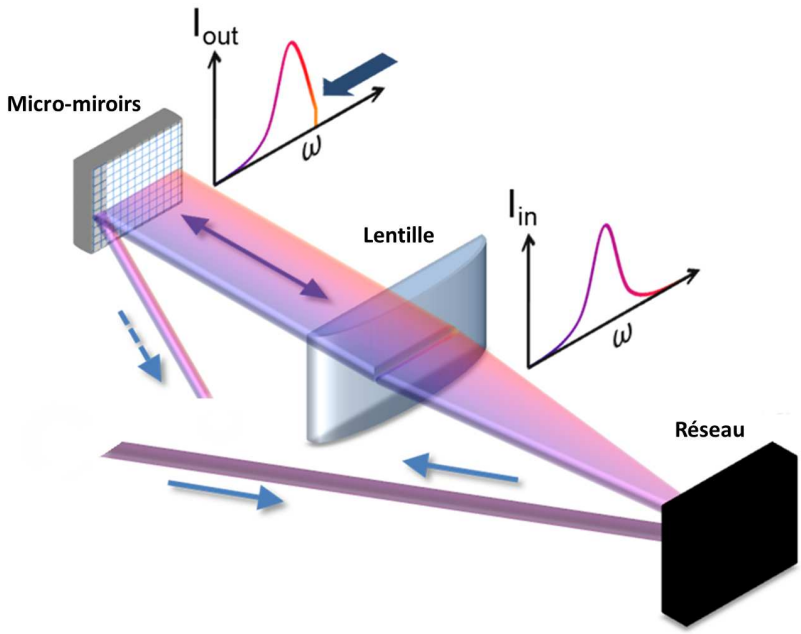

FIGURE 3.15 – Schéma de la ligne 4-f utilisée pour le façonnage du laser femtoseconde (de droite à gauche : réseau de diffraction permettant de disperser les fréquences du laser, lentille cylindrique d'une focale = 100 mm pour collimater le faisceau, matrice de micro-miroirs permettant de couper les fréquences à partir de $v_X = 0$. I_{in} est le spectre laser femtoseconde à l'entrée de la ligne 4f. I_{out} représente le spectre après le façonnage. Le spectre façonné est renvoyé par les micro-miroirs avec un petit angle (non visible sur la figure) en dessous du faisceau incident.

du faisceau incident et par la suite envoyé vers le piège. Cette ligne est plus facile à construire comparée à celle mettant en jeu deux réseaux et deux lentilles.

DLP : Digital Light Processing

L'accumulation de la population dans un niveau vibrationnel choisi nécessite un bon façonneur permettant de supprimer d'une manière précise les fréquences indésirables. Pour faire les expériences et façonner notre spectre laser, on possède une cellule (DMD : Digital Micromirror Device) composée de 1024×768 micro-miroirs, qui peuvent s'incliner de plus ou moins 12°, contrôlables individuellement par l'intermédiaire d'une carte informatique. Une photographie du DMD est présentée sur la figure 3.16.

Pour pomper les molécules dans un niveau vibrationnel choisi, nous ren-

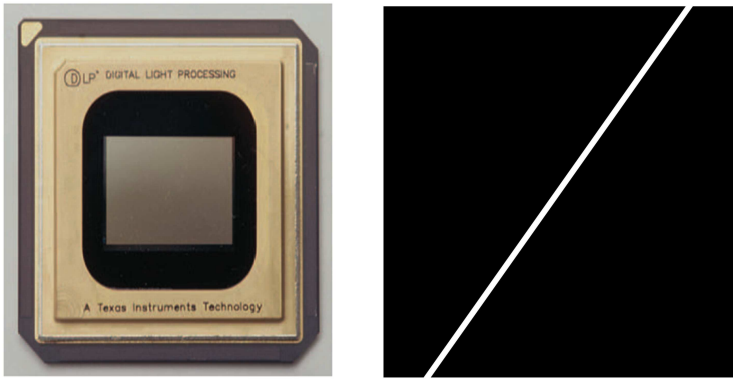

FIGURE 3.16 – Photographie de la matrice de micromiroirs et un masque projeté par cette matrice permettant de garder une seule fréquence du spectre laser.

dons ce niveau "noir" afin que le laser ne puisse plus exciter cet état. Pour faire l'expérience nous avons utilisé une ligne 4-f repliée. Afin d'optimiser une telle ligne, il faut maximiser la résolution spectrale en étalant au maximum le spectre des impulsions pour le mettre en forme sur le masque. Celui-ci permet alors de supprimer les fréquences indésirables [160].

Calcul de la dispersion par réseau

On considère en entrée du système une impulsion gaussienne dans l'espace et dans le temps, avec une pulsation centrale ω_0 (correspondant à une longueur d'onde centrale λ_0). L'impulsion d'entrée arrive sur le réseau de diffraction avec un angle d'incidence θ_i comme le montre la figure 3.17. Elle est ensuite diffractée par le réseau avec un angle θ_d pour la longueur d'onde dans le vide λ_L. On notera a le pas du réseau, f la focale de la lentille et L la largeur du masque.

Le réseau est placé dans le plan focal objet de la lentille, cette dernière permet de collimater la dispersion angulaire. L'étalement au niveau du masque placé dans le plan de Fourier est noté ΔL . Pour éviter de tronquer le spectre, il faut que ΔL soit de l'ordre d'un tiers de L [161]. Cela revient à dire que le masque doit avoir une "longueur 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 bord de moins de 0.2%.

La formule des réseaux en réflexion est donnée par :

$$\sin(\theta_0) + \sin(\theta_i) = \frac{\lambda_0}{a} \Rightarrow \theta_0 = \arcsin\left[\frac{\lambda_0}{a} - \sin(\theta_i)\right]. \tag{3.1}$$

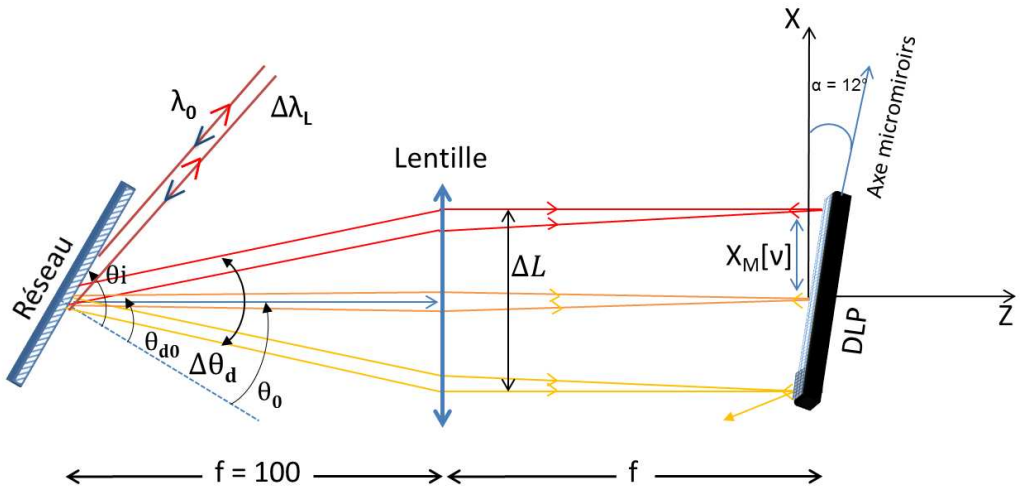

FIGURE 3.17 – Schéma de notre ligne 4f repliée. f représente la distance focale de la lentille. Les micromiroirs sont inclinés d'un angle de 12° par rapport à l'axe du laboratoire. Cette angle permet de renvoyer le faisceau façonné dans la même direction, que le faisceau incident. La matrice de micro-miroirs est placée dans le plan de Fourier. $X_M[\nu]$ représente la position d'une fréquence λ par rapport à l'axe (X, Z) du laboratoire. L'origine de cet axe est le centre de la matrice de micro-miroirs.

Avec θ_0 l'angle de diffraction correspondant à la fréquence centrale de notre faisceau laser passant par le centre de la lentille et perpendiculaire à l'axe X.

Par ailleurs, les relations trigonométriques dans un triangle rectangle (cf. la figure 3.17) donne :

$$\tan(\theta_d - \theta_0) = \frac{X_M}{f} \Rightarrow \theta_d = \arctan\left(\frac{X_M}{f}\right) + \theta_0. \tag{3.2}$$

En remplaçant θ_0 par sa valeur dans l'équation 3.2 on obtient :

$$\theta_d = \arctan\left(\frac{X_M}{f}\right) + \arcsin\left(\frac{\lambda_0}{a} - \sin(\theta_i)\right). \tag{3.3}$$

La formule 3.2 permet, pour une largeur spectrale du masque donnée, de choisir la focale de la lentille f et le pas du réseau en réécrivant cette formule :

$$\Delta\lambda_M \simeq \arctan\left(\frac{L}{3f}\right)\ a\ \cos(\theta_d). \tag{3.4}$$

Le meilleur rapport largeur spectrale/résolution sera obtenu si une fréquence arrive sur un unique micro-miroir de taille $w = 10.8\ \mu$m. En

utilisant la formule du waist, on peut déterminer la taille w_0 que doit avoir le faisceau incident :

$$w_0 = \frac{\lambda f}{(\pi w)}. \tag{3.5}$$

λ est la longueur d'onde, f la focale de la lentille, $w = 10.8$ μm taille d'un micro-miroir et w_0 représente le waist du faisceau incident.

Application au micro-miroirs

Pour fabriquer les masques, il faut tout d'abord déterminer la position de chaque fréquence sur les micro-miroirs. En utilisant les deux équations 3.2 et 3.3, on détermine "X[ν]" qui correspond à la position de n'importe quelle fréquence sous la forme suivante :

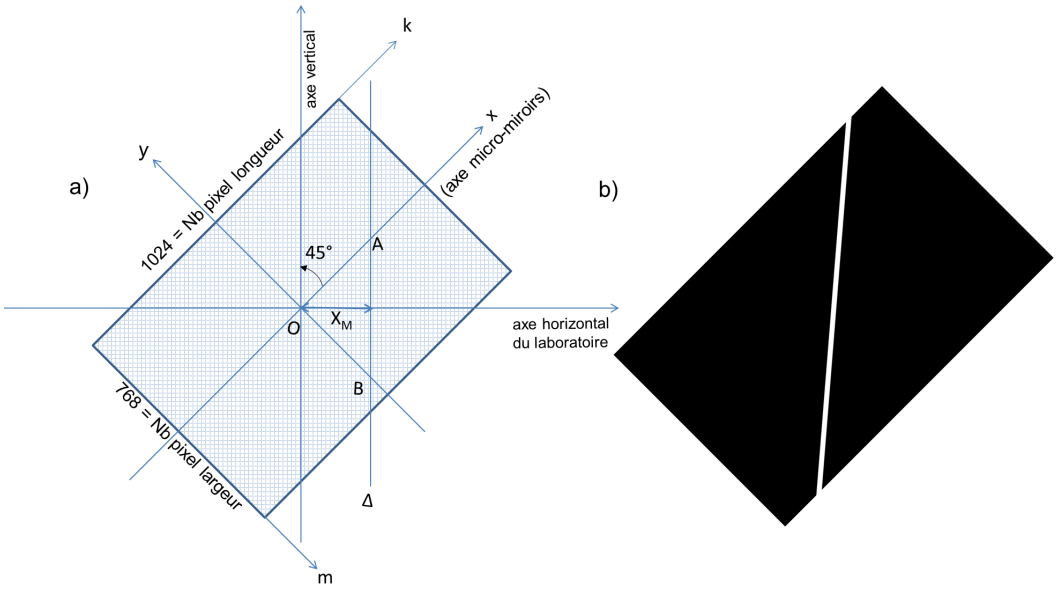

FIGURE 3.18 – Représentation schématique de la matrice des micro-miroirs. a) Représente la matrice des micro-miroirs dans l'axe du laboratoire ainsi qu'une droite Δ qui correspond à une fréquence bien définie ν située à une distance X_M de centre des miroirs. b) Image faite sur un programme Mathématica permettant de récupérer une seule fréquence du spectre du laser.

$$X_M[\nu] = f \ \tan\left[-\arcsin\left(\frac{c}{\nu a} - \sin(\theta_i)\right) + \theta_0\right]. \tag{3.6}$$

Les micro-miroirs sont orientés selon la diagonale ce qui nous a obligé à les placer avec un angle de 45° par rapport à l'axe du laboratoire. La figure 3.18

montre les différents axes ainsi que la fréquence centrale de notre faisceau laser. L'ensemble des pixels des micro-miroirs correspondant à une fréquence ν est géométriquement une droite $X_M[\nu]$.

Chaque fréquence est donnée par la distance X_M par rapport à l'axe horizontal du laboratoire. L'axe des micro-miroirs fait un angle de 12° par rapport à celui du laboratoire (cf. 3.17). La position $X[\nu]$ d'une fréquence qui arrive sur l'axe des micro-miroirs est donnée par la formule suivante :

$$X[\nu] = \frac{X_M[\nu]}{\cos\alpha} \tag{3.7}$$

L'équation de la droite Δ qui correspond à une fréquence ν située à une distance X_M du centre et passant par deux points A($\sqrt{2}$ X_M, 0) et B (0, -$\sqrt{2}$ X_M) est la suivante :

$$y - x + \sqrt{2}X_M = 0. \tag{3.8}$$

Par la suite, chaque point sur les micro-miroirs sera donné par sa position par rapport à cette droite (Δ).

Dans notre expérience le waist du laser est 1 mm, la focale de la lentille f vaut 100 mm et la largeur de matrice de micro-miroirs est de 1 cm.

Les masques sont fabriqués à l'aide d'un programme Mathématica que j'ai écrit au début de ma thèse. L'image fabriquée apparaît sur la cellule et permet de supprimer les fréquences indésirables grâce aux pixels "noirs" et "blancs" (caractère binaire des miroirs du DMD : Cf. figure 3.18). Ces derniers sont en fait des miroirs qui ne pivotent pas dans le même sens, ils renvoient les faisceaux sous deux angles. La matrice des micro-miroirs est utilisée comme un filtre modulable pour réaliser le pompage vibrationnel optique.

3.2.3 Étude temporelle du processus de pompage optique

Une étude sur le temps nécessaire pour réaliser le pompage optique avec deux puissances laser différentes a été faite durant la thèse de Matthieu Viteau. Cette étude est présentée sur la figure 3.19. Elle présente deux séries de mesures avec deux puissances différentes du laser femtoseconde (100 mW et 6.5 mW). L'expérience est faite en fixant le laser de PA sur la raie $J = 8$ du potentiel 1_g et le laser pulsé sur la transition $v_C = 0 \leftarrow v_X = 0$ pour sonder l'évolution des molécules dans ce niveau. Le laser femtoseconde est façonné pour ne pas exciter les molécules à partir du niveau vibrationnel fondamental

(les fréquences laser permettant cette excitation sont retirées du spectre laser). La durée d'application et le nombre d'impulsions du laser façonné sont contrôlés par un modulateur acousto-optique (AOM) [1].

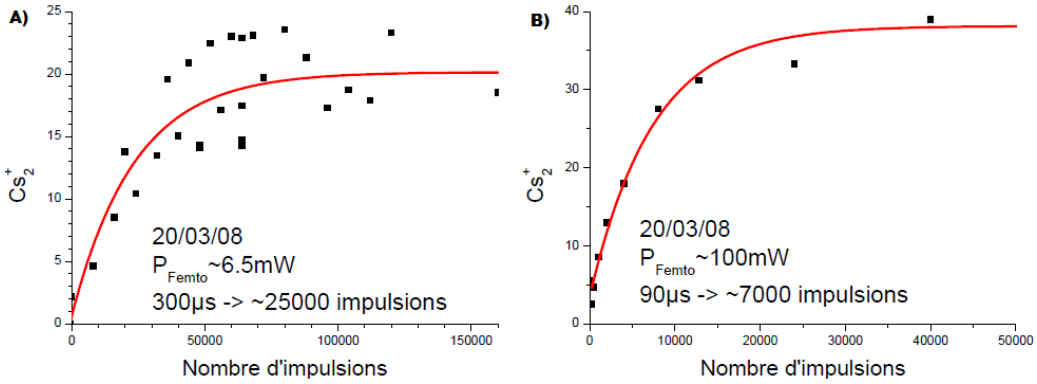

FIGURE 3.19 – Étude temporelle de l'évolution de la population dans le niveau vibrationnel fondamental (v=0) dans le cas où la photoassociation est faite via l'état électronique 1_g. A) La puissance laser utilisée pour réaliser le pompage est de 6.5 mW. B) La puissance laser est de 100 mW. Les lignes rouges sont des ajustements exponentiels.

En analysant les deux spectres, on observe une évolution du nombre de molécules dans le niveau vibrationnel fondamental en fonction du temps. Les temps obtenus sont dépendants de la puissance laser : ~100 μs pour une puissance de 100 mW et ~ 300 μs pour 6.5 mW.

Une autre analyse a été réalisée durant ma thèse mais pour un schéma de photoassociation différent. Il s'agit cette fois d'une photoassociation à travers le puits de potentiel $0_g^-(6s + 6p_{1/2})$ ($v = 26$, $J = 2$). Le laser pulsé est fixé sur la transition $v_C = 0 \leftarrow v_X = 0$ pour détecter seulement les molécules du niveau vibrationnel fondamental. Le laser de refroidissement vibrationnel, de caractère large bande, se déclenche juste après une durée de 20 ms d'application du laser Titane Saphir utilisé pour former les molécules. Les durées d'application des lasers sont contrôlées par des AOM. Durant cette étude, le but est de regarder le nombre des molécules accumulées dans le niveau vibrationnel fondamental en variant la durée d'application du laser femtoseconde. Cette étude est présentée sur la figure 3.20.

On peut comparer les résultats obtenus pour les deux schémas de PA : photoassociation à travers le puits de potentiel 0_g^- (figure 3.20) ou à travers

1. Le temps de coupure assuré par un AOM est de l'ordre de 20 ns.

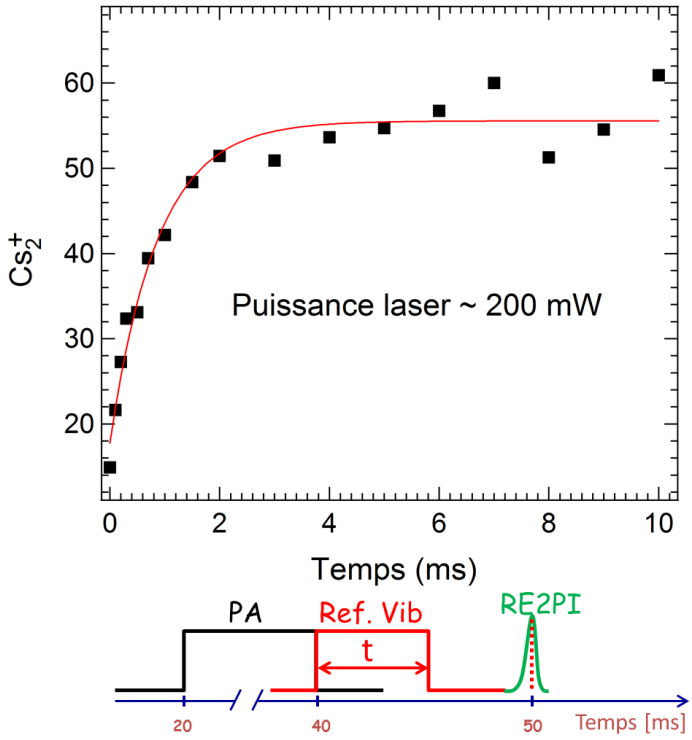

FIGURE 3.20 – Séquence temporelle et évolution de la population dans le niveau vibrationnel fondamental ($v = 0$) lors d'une photoassociation via l'état 0_g^- en fonction du temps d'application du laser de refroidissement (dont la puissance est de 200 mW). La photoassociation est faite via l'état électronique 0_g^-. Le laser de photoassociation est appliqué pendant une durée de 20 ms. La ligne est un ajustement exponentiel.

1_g (3.19). La durée du pompage optique dépend de l'état utilisé pour la photoassociation. Elle est de l'ordre de 100μs pour les molécules formées à travers le puits de potentiel 1_g alors qu'elle est de l'ordre de 1 ms dans le cas où la PA est faite sur $0_g^-(6s + 6p_{1/2})$. Cette différence peut être expliquée par la distribution initiale des molécules dans l'état électronique fondamental. Si la population de départ est distribuée sur plusieurs niveaux vibrationnels, il faut plus de temps pour la pomper vers le niveau cible.

On a réalisé une autre expérience en faisant varier le temps entre l'extinction du laser de PA et le déclenchement du laser de refroidissement vibrationnel dont la durée d'application est toujours une milliseconde (temps nécessaire pour réaliser le pompage vibrationnel optique). Cette étude est présentée sur la figure 3.21.

L'information que l'on peut tirer de cette expérience est la suivante : plus

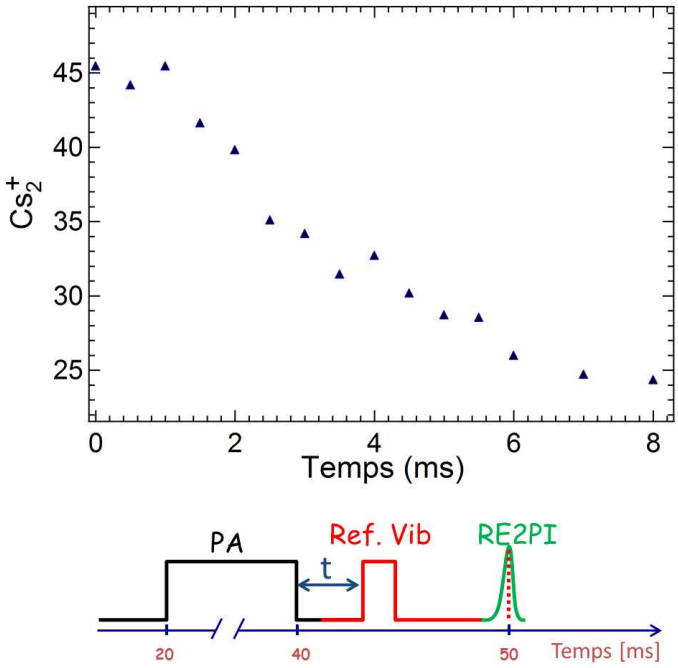

FIGURE 3.21 – Séquence temporelle et évolution de la population dans le niveau vibrationnel fondamental ($v = 0$) en fonction du temps de déclenchement du laser de refroidissement dont la puissance est de 200 mW et la durée d'application est de 1 ms. Le laser de photoassociation est appliqué pendant une durée de 20 ms.

on augmente le temps entre l'extinction du laser de photoassociation et l'application du laser de refroidissement vibrationnel, plus l'efficacité du pompage diminue. La température de l'échantillon de molécules et leur non piégeage explique cette constatation. En effet, les molécules évoluent et s'éloignent de la zone d'interaction avec le laser de refroidissement et elles ne sont alors pas pompées vers le niveau vibrationnel fondamental.

3.2.4 Calcul théorique

Pour comprendre le principe du pompage optique et avoir une idée de la dynamique du processus, nous avons développé un modèle théorique basé sur les équations de taux pour les deux étapes du processus (absorption/émission spontanée). Un schéma descriptif est présenté sur la figure 3.22. L'accumulation ou bien le transfert de la population vers un niveau vibrationnel cible par la méthode de pompage optique n'aura lieu que si ce dernier est un état noir et n'interagit pas avec le laser. Les molécules initialement formées par pho-

toassociation dans l'état électronique fondamental sont excitées par un laser large bande vers l'état excité B et par émission spontanée elles se désexcitent à partir de ce dernier vers l'état de départ (X). Dans une approche perturbative (faible intensité laser c'est-à-dire que l'émission stimulée est éliminée), la distribution des molécules au cours du temps dans les différents niveaux vibrationnels des deux états électroniques est donnée par :

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{dP}_{v_X}}{\mathrm{dt}} = -\sum_{v_\mathrm{B}} A_{v_\mathrm{B} v_\mathrm{X}} \mathrm{P}_{v_\mathrm{X}} + \sum_{v_\mathrm{B}} E_{v_\mathrm{X} v_\mathrm{B}} \mathrm{P}_{v_\mathrm{B}} \\ \dfrac{\mathrm{dP}_{v_B}}{\mathrm{dt}} = \sum_{v_\mathrm{X}} A_{v_\mathrm{B} v_\mathrm{X}} \mathrm{P}_{v_\mathrm{X}} - \sum_{v_\mathrm{X}} E_{v_\mathrm{X} v_\mathrm{B}} \mathrm{P}_{v_\mathrm{B}} \end{cases} \tag{3.9}$$

$\mathrm{P}_{v_\mathrm{X}}$ et $\mathrm{P}_{v_\mathrm{B}}$ représentent respectivement la population dans les niveaux vibrationnels v_X et v_B, incluant le continuum, de l'état électronique fondamental X et l'état excité B. $\mathrm{A}_{v_\mathrm{X} v_\mathrm{B}}$ désigne le taux d'excitation des molécules transférées à partir d'un niveau vibrationnel v_X de l'état électronique fondamental vers un niveau vibrationnel v_B de l'état excité. $\mathrm{E}_{v_\mathrm{B} v_\mathrm{X}}$ représente le taux de désexcitation par émission spontanée à partir d'un niveau vibrationnel v_B vers un niveau vibrationnel v_X.

$$\begin{aligned} \mathrm{A}_{v_\mathrm{B} v_\mathrm{X}} &\propto \mathrm{FC}_{v_\mathrm{X} v_\mathrm{B}} (\mathrm{D}_{v_\mathrm{X} v_\mathrm{B}})^2 \mathrm{I}_{\mathrm{laser}, v_\mathrm{X} v_\mathrm{B}}, \\ \mathrm{E}_{v_\mathrm{X} v_\mathrm{B}} &\propto \mathrm{FC}_{v_\mathrm{X} v_\mathrm{B}} (\mathrm{D}_{v_\mathrm{X} v_\mathrm{B}})^2 \omega^3_{v_\mathrm{X} v_\mathrm{B}}. \end{aligned} \tag{3.10}$$

$\mathrm{I}_{\mathrm{laser}, v_\mathrm{X} v_\mathrm{B}}$ est l'intensité laser pour une transition donnée. $\mathrm{FC}_{v_X v_B}$, $\mathrm{D}_{v_X v_B}$ et $\omega_{v_X v_B}$ représentent respectivement le facteur de Franck-Condon, le moment dipolaire entre les niveaux vibrationnels et l'énergie de transition entre les niveaux vibrationnels v_X et v_B.

Pour étudier ces équations, l'idée est d'écrire les deux équations 3.9 sous forme matricielle, avec :

$$P_X = \begin{pmatrix} P_{v_0} \\ P_{v_1} \\ P_{v_2} \\ . \\ P_{v_X} \\ . \\ . \end{pmatrix} \quad , \quad P_B = \begin{pmatrix} P_{v_0} \\ P_{v_1} \\ P_{v_2} \\ . \\ P_{v_B} \\ . \\ . \end{pmatrix} \quad ,$$

$$A = \begin{pmatrix} . & . & . \\ . & A_{v_B v_X} & . \\ . & . & . \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \mathrm{E} = \begin{pmatrix} . & . & . \\ . & E_{v_X v_B} & . \\ . & . & . \end{pmatrix}$$

On peut associer des matrices à l'absorption (M^A) et à l'émission (M^E) s'écrivant :

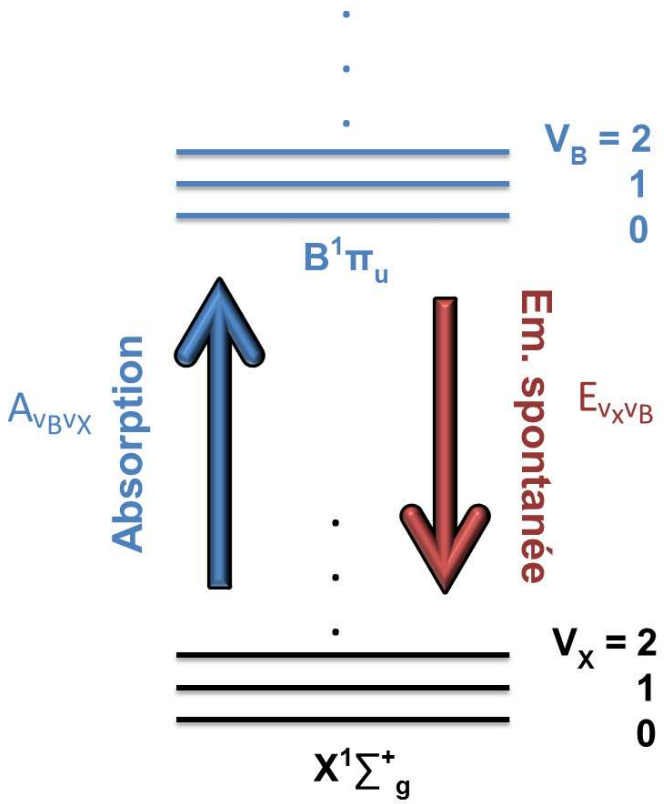

FIGURE 3.22 – Schéma illustrant les taux d'absorption et d'émission pendant le processus du pompage optique. Pendant l'absorption, les molécules sont excitées à partir d'un niveau vibrationnel v_X de l'état électronique fondamental vers plusieurs niveaux v_B de l'état excité avec des probabilités différentes selon les facteurs de Franck Condon et dépendant de l'intensité laser à la fréquence de la transition.

$$\begin{cases} M^A_{v_x v_{x'}} = (UA)_{1v_x}\ \delta_{v_x v_{x'}} \\ M^E_{v_B v_{B'}} = (UE)_{1v_B}\ \delta_{v_B v_{B'}} \end{cases} \tag{3.11}$$

Avec U est une matrice qui est égale toujours à l'unité (c'est-à-dire chaque élément U_{ij} de la matrice est égal à 1).
Sous forme matricielle, l'équation 3.9 s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{d}{dt}\begin{pmatrix} P_X \\ P_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -M^A & E \\ A & -M^E \end{pmatrix}\begin{pmatrix} P_X \\ P_B \end{pmatrix} \tag{3.12}$$

Qui s'écrit sous la forme d'équation différentielle :

$$\frac{dP}{dt} = MP \tag{3.13}$$

L'équation 3.13 admet une solution exponentielle :

$$P(t) = e^{Mt}P(0) \tag{3.14}$$

Cette solution permet d'étudier le façonnage du spectre laser. Par exemple, lors du pompage vibrationnel dans un niveau vibrationnel bien défini, noté v_{cible}, on veut que la population soit maximale dans ce dernier et nulle dans les autres niveaux.

On définit donc :

$$P_{cible} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ . \\ P_{v_{cible}} = 1 \\ . \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Pour que toute la population soit présente dans un niveau "cible" et nulle dans les autres niveaux, il faut que : $\|P_X(t) - P_{cible}\|$ soit minimale. La résolution de l'équation 3.14 est très difficile, donc en passant au premier ordre on peut écrire :

$$\|P_X(t) - P_{cible}\| = \|(1 - M^A t)P_X(0) - P_{cible}\|$$

Qui se décompose sous la forme suivante :

$$\|P_X(t) - P_{cible}\| = |(1 - \sum_{v_\mathrm{B}} A_{v_\mathrm{B} v_\mathrm{X}} t)P_{v_X}(0) - P_{cible}| \tag{3.15}$$

Pour que la valeur de l'équation 3.15 soit minimale, on a deux cas possibles :

- $v_X \neq v_{cible}$: il faut alors que (1 - $\sum_{v_\mathrm{B}} A_{v_\mathrm{B} v_\mathrm{X}} t)P_{v_X}(0)$ soit minimale. Pour satisfaire cette condition, il faut que $A_{v_\mathrm{B} v_\mathrm{X}}$ soit maximale et donc que l'intensité laser $\mathrm{I}_{\mathrm{laser},v_\mathrm{X} v_\mathrm{B}}$ soit maximale (Cf. l'équation 3.10). En effet, le laser doit fournir les fréquences permettant d'exciter les molécules à partir de tous les niveaux à l'exception du niveau cible.

- $v_X = v_{cible}$ il faut que la valeur 1 - (1- $\sum_{v_B} A_{v_B v_X} t) P_{v_{cible}}(0)$ soit minimale. Il faut donc que $\sum_{v_B} A_{v_B v_X} t$ soit minimale et $I_{laser, v_X v_B}$ nulle pour garantir une absorption de photon nulle à partir du niveau cible. Par conséquent, ce niveau doit être un niveau noir et ne pas interagir avec le laser.

Avec ce modèle, on a démontré le résultat intuitif utilisé dans l'expérience : pour accumuler les molécules dans un niveau vibrationnel donné, il faut que ce soit un état noir, c'est-à-dire qu'il faut retirer les fréquences lasers permettant l'excitation des molécules à partir de ce dernier. Pour des calculs plus approfondis, il faut passer à des ordres plus élevés ce qui rend plus complexe la résolution et nécessite une simulation numérique.

3.2.5 Simulation

Pour avoir une meilleure compréhension du phénomène lié au temps nécessaire pour réaliser le processus de pompage optique, j'ai réalisé une simulation numérique à l'aide d'un programme C_{++} développé par Daniel Comparat que j'ai adapté. La simulation permet de calculer l'effet des cycles d'absorption et d'émission spontanée entre les états électroniques fondamental et excité (X et B) en tenant compte du taux d'excitation $\Gamma_{v_B \leftarrow v_X} = A_{v_B v_X}$ et du taux de désexcitation $\Gamma_{v_B \rightarrow v_X} = E_{v_X v_B}$. Les principaux paramètres pris en considération sont :

- La largeur spectrale, le waist et la puissance du laser de refroidissement vibrationnel,
- La taille du nuage ainsi que la température des molécules.

Les deux schémas de photoassociation utilisés pour former des molécules dans l'état électronique fondamental permettent d'avoir une distribution vibrationnelle allant jusqu'à 60 niveaux vibrationnels (10 niveaux vibrationnels peuplés dans le cas où la PA est faite à travers le puits de potentiels 1_g et 60 niveaux dans le cas où la PA est faite sur 0_g^-). Les résultats de la simulation sont présentés sur la figure 3.23. Il s'agit du temps et du nombre de photons nécessaires pour transférer la population à partir d'un seul niveau vibrationnel. Le nombre de photons est le nombre de photons absorbés et émis par émission spontanée. Tous les paramètres insérés dans la simulation sont égaux à ceux de l'expérience.

En conclusion de la simulation, plus le niveau vibrationnel v_X du départ est élevé, plus le nombre de photons et le temps nécessaires au pompage optique vers le niveau $v_X = 0$ sont grands.

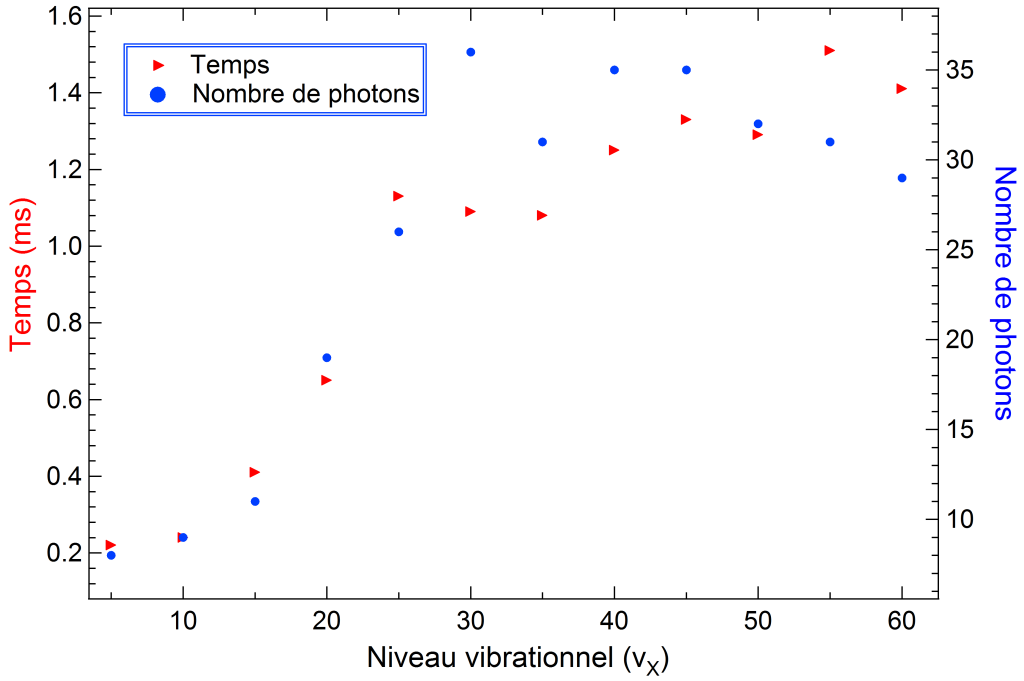

FIGURE 3.23 – Temps et nombre de photons nécessaires par molécule pour réaliser le pompage optique vers le niveau vibrationnel fondamental $v_X = 0$ à partir d'un seul niveau v_X initialement peuplé.

3.2.5.1 Efficacité de pompage optique en fonction de la distribution vibrationnelle

L'efficacité du pompage optique des molécules vers le niveau vibrationnel fondamental dépend de la distribution vibrationnelle des molécules. Elle peut passer de 65% dans le cas où les molécules sont distribuées sur les 10 premiers niveaux vibrationnels [14] à 25% dans le cas où les molécules occupent les 60 niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental [134]. Nous avons réalisé une simulation consistant à étudier l'efficacité du pompage optique des molécules vers $v_X = 0$ avec un laser de largeur spectrale de 200 cm^{-1}. On fait l'hypothèse qu'un seul niveau vibrationnel est peuplé. La figure 3.24 présente l'efficacité du pompage optique en fonction du niveau vibrationnel initialement peuplé. Le résultat montre que jusqu'au niveau vibrationnel $v_X = 10$ le taux de transfert est $\simeq 100\%$. En revanche, des molécules dans des niveaux vibrationnels supérieurs à 60 ne sont pas affectés par le laser.

La largeur spectrale du laser Γ_L limite le processus de refroidissement vibrationnel car la population qui se trouve dans des niveaux vibrationnels très élevés n'est pas touchée par le laser et n'est donc pas transférée vers le

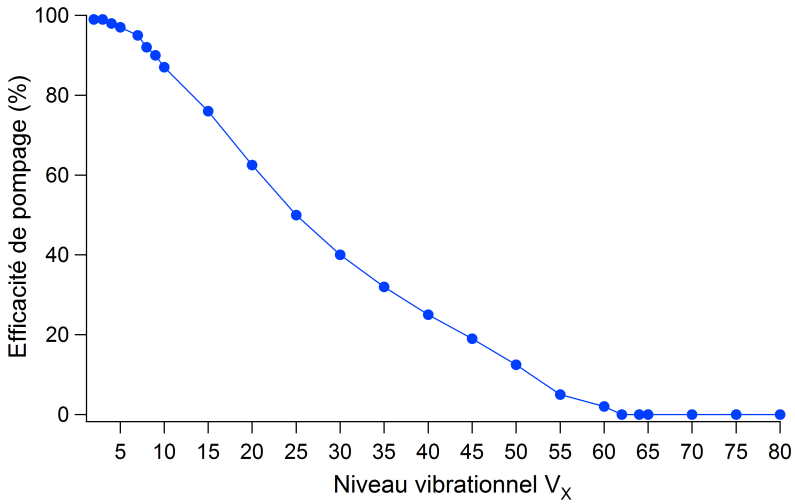

FIGURE 3.24 – Efficacité du pompage optique des molécules vers le niveau vibrationnel fondamental pour un seul niveau v_X initialement peuplé.

niveau vibrationnel cible. Ce problème pourrait être résolu par le choix d'un laser supercontinuum dont la largeur spectrale s'étend de 0.4 à 2.3 μm et d'une densité spectrale de puissance de 50 mW/nm [162]. Une autre solution consiste à utiliser une ou plusieurs diodes laser large bande selon la distribution vibrationnelle [153].

3.2.5.2 Choix du niveau cible

En principe, n'importe quel niveau vibrationnel peut être choisi pour y accumuler les molécules. Il suffit de retirer toutes les fréquences correspondantes à l'état vibrationnel du spectre laser [152]. Toutefois, des limitations telles que la largeur spectrale du laser ainsi que la distribution initiale de la population dans l'état fondamental restreignent les possibilités pratiques. Un autre critère très important à prendre en considération est la dynamique de la population qui suit les facteurs de Franck-Condon au cours de processus du pompage optique.

Afin d'étudier ce point, un schéma de deux puits de potentiel et un diagramme des facteurs de Franck-Condon sont présentés sur la figure 3.25. Le diagramme des facteurs de Franck-condon entre les niveaux vibrationnels des deux états électroniques est présenté en code couleurs selon l'importance de la transition. Dans cette partie je vais traiter deux cas de pompage optique différents.

Niveau vibrationnel fondamental :

Pour transférer la population initialement distribuée sur plusieurs niveaux vers le niveau vibrationnel $v_X = 0$ de l'état électronique fondamental, il existe deux possibilités :

- 1)- Les molécules sont excitées à partir des niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental vers des niveaux vibrationnels excités sans préférence. La désexcitation par émission spontanée selon les facteurs de branchement permet de transférer progressivement la population vers le niveau vibrationnel fondamental (état noir).

- 2)- Seules sont gardées les fréquences permettant d'exciter les molécules vers les niveaux vibrationnels qui se désexcitent le mieux vers le niveau vibrationnel fondamental.

La figure 3.25 illustre cette idée en prenant l'exemple d'un niveau vibrationnel v' représenté par une ligne noire horizontale hachurée. Malheureusement, toute excitation vers ce niveau a deux schémas de désexcitation possibles :

- Vers le niveau vibrationnel fondamental $v_X = 0$ (niveau cible) : cette désexcitation aura lieu en passant par le point B qui possède un bon facteur de Franck Condon avec le niveau vibrationnel fondamental.

- Une deuxième désexcitation est possible en passant par le point C. Elle mène la population vers d'autres niveaux vibrationnels élevés. Il faut ensuite repomper ces molécules. Le cas idéal est de réexciter ces molécules vers le même niveau vibrationnel v' (ligne hachurée horizontale) ce qui favorise la désexcitation vers le niveau vibrationnel fondamental.

Niveau optimal "attractif" :

Prenons l'exemple du point A de la figure 3.25. Il correspond à un niveau vibrationnel v_A de l'état électronique fondamental (X) tel que, lorsqu'on excite (vers $v' = 0$) par laser les molécules à partir de ce niveau, la désexcitation se fait principalement vers lui-même. La désexcitation à partir du niveau excité $v' = 0$ dépend aussi des facteurs de Franck-Condon, ce qui donne une probabilité maximale de retomber par émission spontanée vers le niveau de départ (v_A). Le niveau (v_A) est considéré comme un niveau attractif. L'excitation vers $v' = 0$ des molécules favorise toujours une désexcitation

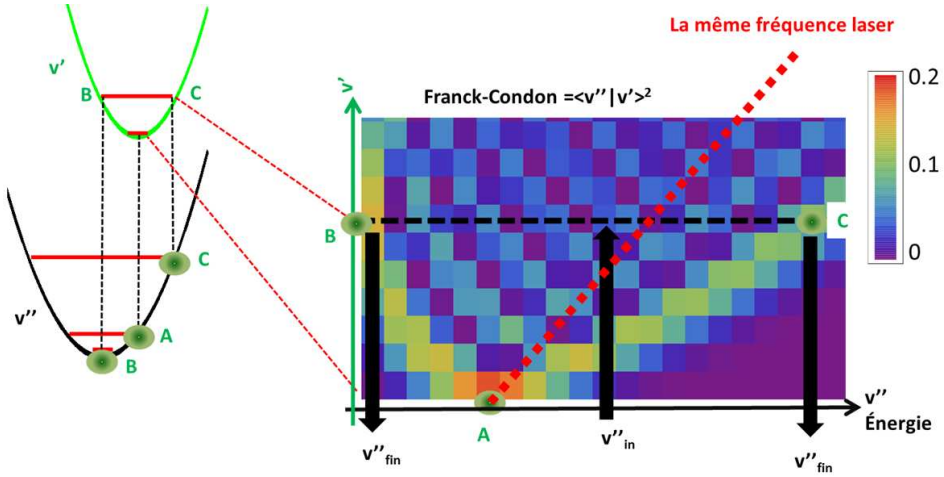

FIGURE 3.25 – Représentation schématique des caractéristiques géométriques des potentiels moléculaires ainsi que les facteurs de Franck-Condon de chaque transition vibrationnelle entre les deux états électroniques. A, B et C sont des points particuliers qui permettent de comprendre l'évolution de la population lors du processus de pompage optique.

vers le niveau vibrationnel v_A. Dans le cas où le niveau vibrationnel v_A est choisi comme niveau cible pour le transfert de la population, l'excitation des molécules à partir de tous les niveaux vibrationnels vers $v' = 0$ est le meilleur choix pour réussir l'expérience.

Pour augmenter l'efficacité du pompage optique, il faut que chaque absorption ($v' \leftarrow v''$) soit contrôlée. Un "peigne" de fréquences permet de ne garder que les transitions qui favorisent la désexcitation vers le niveau cible et de supprimer celles qui favorisent une désexcitation vers d'autres niveaux vibrationnels.

3.2.6 Réalisation expérimentale

Dans le cas de molécules de césium, le niveau attractif est $v'' = 1$ (figure 3.26 a). Comme nous venons de le voir, le pompage optique vibrationnel est gouverné par les facteurs de Franck-Condon qui ne sont pas toujours favorables.

Pour accumuler les molécules dans $v'' = 1$, il faut exciter les molécules à partir de tous les niveaux vibrationnels initialement peuplés vers $v' = 0$. Ce

dernier favorise une désexcitation par émission spontanée vers le niveau de départ ($v'' = 1$). En revanche, plusieurs niveaux vibrationnels possèdent des facteurs de Franck-Condon nul avec le niveau vibrationnel excité $v' = 0$ (par exemple $v'' = 6$, 7, ...). Donc, pour réussir l'expérience il faut un façonnage plus complexe en allant chercher les excitations qui favorisent le peuplement du $v'' = 1$ par émission spontanée.

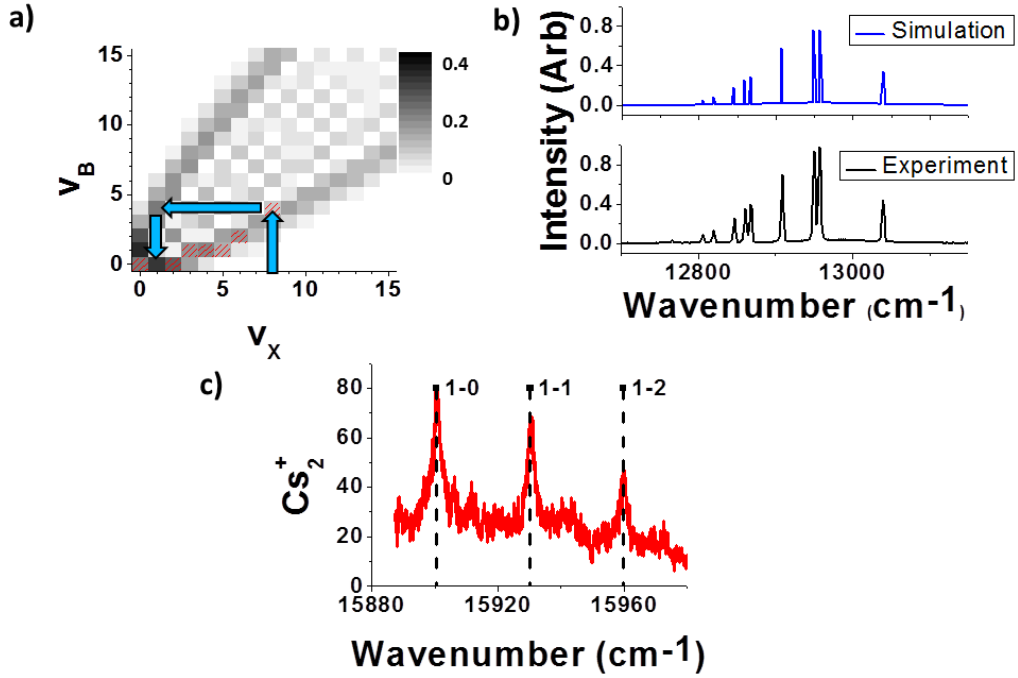

FIGURE 3.26 – Représentation schématique de la parabole de Franck-Condon et du spectre laser utilisé pour transférer la population vers $v_X = 1$. a) Les valeurs des facteurs de branchement entre les 15 premiers niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental (X) et l'état excité (B). b) Spectre laser simulé contenant les fréquences qui favorisent une désexitation vers $v_X = 1$ et spectre réalisé expérimentalement à l'aide des SLM. c) Spectre de détection obtenu par la méthode REMPI : les lignes verticales pointillées correspondent aux positions théoriques des transitions à partir de $v_X = 1$. La figure est extraite de [163].

3.2.6.1 Masque optimisé

Le pompage optique avec des masques optimisés a été démontré dans notre groupe [163]. Il s'agit de garder les fréquences permettant d'exciter les molécules vers un niveau qui se désexcite majoritairement vers le niveau choisi.

Pour obtenir ce genre de façonnage, des masques à cristaux liquides (SLM) ont été utilisés [164, 163]. Une représentation schématique du spectre laser façonné et de la parabole de Franck-Condon est donnée en figure 3.26. Pour mieux comprendre la dynamique de la population à partir d'un niveau vibrationnel choisi en fonction des facteurs de Franck-Condon, j'ai pris l'exemple des molécules initialement présentes dans $v_X = 8$ (Cf. figure 3.26 a). Ces molécules sont excitées vers $v_B = 4$, selon les facteur de Franck-Condon la désexcitation la plus probable a lieu vers $v_X = 1$. L'excitation avec un tel masque nous a permis d'obtenir une efficacité de transfert d'environ 60 %. Les facteurs limitant le taux de transfert sont : la largeur spectrale du laser et le taux d'extinction des SLM qui est de 97 %.

3.2.6.2 Masque à trous : états noirs simples

Nous avons vu qu'en rendant le niveau vibrationnel fondamental noir pour l'absorption de photons, le processus de pompage optique favorise le peuplement de cet état. Ce type d'expériences peut être réalisés à l'aide d'un filtre interférentiel [153] ou avec une coupure brutale par un simple bloqueur dans la ligne 4f [14]. L'accumulation de molécules dans un niveau vibrationnel autre que le fondamental peut aussi être réalisée en supprimant les fréquences résonantes avec ce niveau. Prenons le cas de $v'' = 1$, une simple coupure de fréquences permet de créer deux états noirs (Cf. figure 3.27). En effet, l'excitation à partir d'autres niveaux vibrationnels favorise le peuplement des deux états ($v'' = 0$ et 1).

Des masques à cristaux liquides (SLM) peuvent aussi servir pour retirer les fréquences permettant l'excitation à partir des niveaux vibrationnels $v_X = 0$, 1, 2, et 7 [164, 163].

Le résultat de l'expérience est présenté sur la figure 3.28. L'efficacité de transfert vers les niveaux vibrationnels pré-sélectionnés est de l'ordre de 50 %.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu quelques expériences ayant permis l'obtention des molécules sans vibration, précédemment obtenues par association d'atomes froids. Ces expériences ne permettent cependant pas d'avoir un grand nombre de molécules. On a aussi montré les résultats de refroidissement vibrationnel de molécules diatomiques de césium (Cs_2) formées par photoassociation dans l'état électronique fondamental par un laser large bande. La possibilité de refroidir la vibration des molécules initialement formées dans l'état triplet puis converties vers l'état singulet a aussi été démontrée. Le pompage optique vibrationnel est réalisé à l'aide

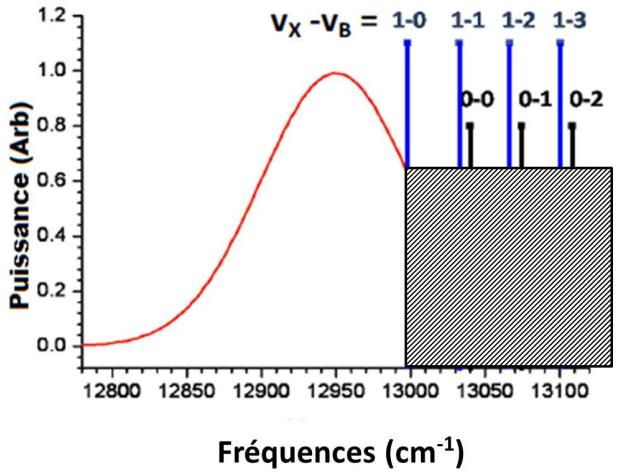

FIGURE 3.27 – Représentation du profil du laser utilisé pour refroidir la vibration. Les traits verticaux représentent les fréquences résonantes avec le niveau vibrationnel fondamental ainsi que le premier niveau ($v = 1$). Une simple coupure du spectre laser (carré hachuré) donne lieu à deux états noirs et les molécules peuvent s'accumuler dans $v = 0$ et 1.

d'un laser femtoseconde large bande. L'accumulation des molécules dans un niveau vibrationnel choisi est aussi montrée ($v = 1$, 2 et 7), en rendant le niveau en question "noir" pour l'absorption de photons. Le refroidissement vibrationnel est basé sur la répétition des cycles d'absorption/émission de photons entre l'état électronique fondamental et un état excité. On a aussi réalisé une simulation qui permet d'étudier l'aspect temporel et le nombre de cycles (absorption/émission de photons) pour réaliser le pompage optique. La simplicité de la méthode la rend générale et adaptable à n'importe quel système dilué. Elle est démontrée dans le cas des molécules de NaCs dans le groupe de Nicolas Bigelow. L'efficacité de la méthode, qui reste pour le moment limitée, peut être améliorée à l'aide :

- d'un laser très large (super-continuum),
- un système qui permet d'avoir une extinction meilleure que celle des SLM comme par exemple des micro-miroirs,
- d'un façonnage optimisé qui permet de ne garder que les fréquences qui favorisent le mieux une désexcitation vers le niveau cible.

A chaque niveau vibrationnel est associé une série de niveaux rotationnels peuplés. Le but est d'avoir un échantillon sans vibration ni rotation ($v = J = 0$). La manipulation de la rotation, refroidissement et détection, fait l'objet du

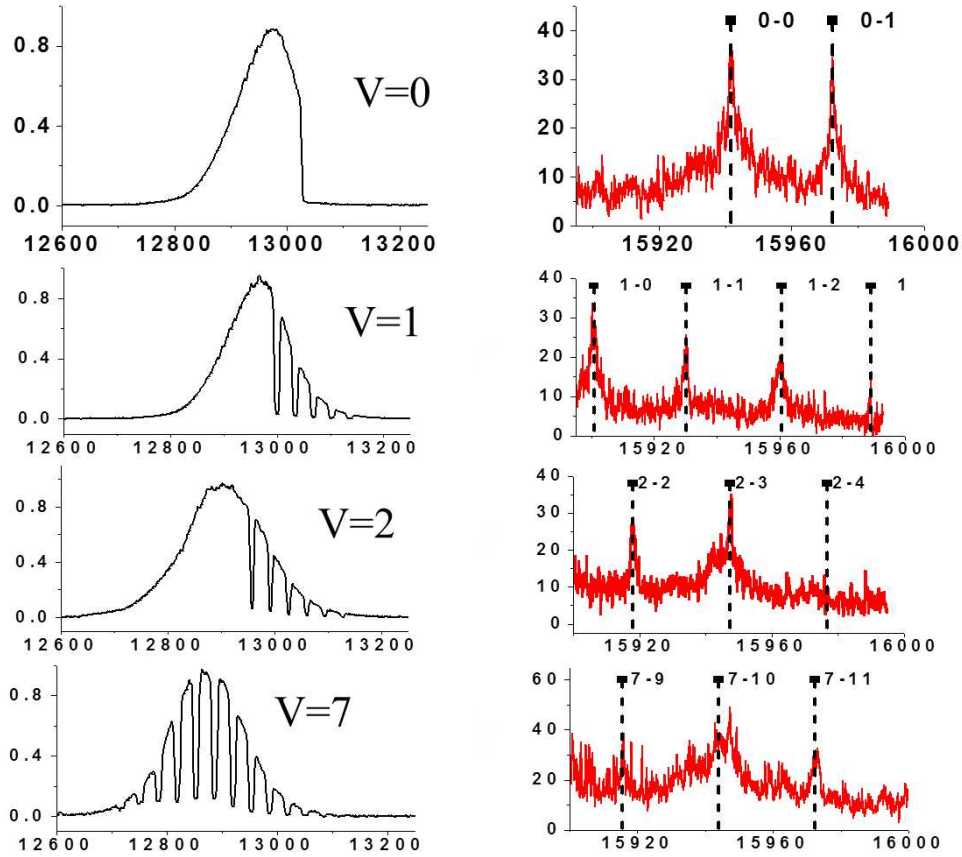

FIGURE 3.28 – A gauche, les profils du laser pour réaliser le pompage optique vers un niveau vibrationnel choisi. A droite, les spectres d'ionisation qui correspondent à chaque profil du laser. Les lignes verticales représentent les fréquences théoriques des transitions entre v_X et v_C. La figure est extraite de [163].

chapitre suivant.

Chapitre 4

Refroidissement rotationnel des molécules

Sommaire

4.1 Détection de la rotation **92**
4.1.1 Méthode de déplétion 93
4.1.2 Détection à deux couleurs 95
4.1.3 Méthode SpIDR 96
4.1.4 Analyse de spectres et discussion de la parité 100
4.2 Refroidissement rotationnel **102**
4.2.1 Refroidissement rotationnel des ions 103
4.3 Refroidissement rovibrationnel des molécules de césium . . . **107**
4.3.1 Principe 108
4.3.2 Façonnage du laser 109
4.3.3 Refroidissement rotationnel de Cs_2 110
4.3.4 Étude théorique 119

Introduction

La méthode de refroidissement vibrationnel par pompage optique, à l'aide d'une source large bande, est efficace et simple à mettre en place. Ces deux raisons nous motivent pour étendre cette technique à la manipulation de la rotation. Cependant, l'analyse des états rotationnels nécessite un système de détection capable de résoudre les spectres associés ce qui rend l'expérience un peu plus complexe. Dans ce chapitre, je commence par présenter les expériences et les idées permettant la détection et le refroidissement rotationnel des molécules. Le reste du chapitre est consacré à notre expérience, plus précisément au pompage rovibrationnel optique de molécules de Cs_2. Je présente les méthodes que nous avons utilisées pour détecter et refroidir la rotation, puis les simulations modélisant notre système.

4.1 Détection de la rotation

L'espace entre les raies rotationnelles est de l'ordre de la constante rotationnelle (B_v) de la molécule associée, donnée pour une dimension en nombre d'onde [1] par :

$$B_v = \frac{h}{8\pi^2 cI} \tag{4.1}$$

h et c représentent respectivement la constante de Planck et la célérité de la lumière dans le vide. I est le moment d'inertie avec : $I = \mu r^2$, μ et r représentent respectivement la masse réduite et la distance entre les deux atomes constituant la molécule à refroidir. Le cas de la molécule de césium (Cs_2) est particulier par rapport aux autres molécules diatomiques : elle est constituée de deux atomes lourds (masse atomique = 133) et possède une distance interatomique importante. Cela donne une constante rotationnelle très petite. La séparation entre deux niveaux rotationnels est très faible en énergie pour les molécules lourdes. Dans le cas de molécules de césium, la constante rotationnelle $B_v \sim 0.01$ cm^{-1} alors que l'écart en énergie entre niveaux vibrationnels est d'environ 40 cm^{-1}. A chaque niveau vibrationnel est associé une série d'états rotationnels. La résolution du laser précédemment utilisé (laser pulsé) pour détecter la distribution vibrationnelle est de l'ordre de 0.1 cm^{-1}. Une telle résolution ne nous permet pas de détecter la rotation. Pour manipuler la population rovibrationnelle, la détection de la rotation pose un problème majeur à résoudre.

Les méthodes avec lesquelles nous avons réussi à détecter et à manipuler la rotation dans nos expériences sont basées sur l'utilisation d'un laser continu et fin spectralement ($\sim$ 2 MHz). Comme nous avons vu dans le chapitre précédent, la photoassociation permet de former un nombre très important de molécules dans l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$, celles-ci étant distribuées sur plusieurs niveaux vibrationnels. En principe les spectres rovibrationnels peuvent être résolus juste après la formation des molécules par photoassociation. Or le petit nombre de molécules (quelques dizaines) dans chaque niveau vibrationnel rend les spectres rotationnels très bruités : aucune méthode que nous avons envisagée et testée n'a la sensitivité suffisante pour détecter la distribution rotationnelle à ce stade. Seule la détection après le pompage optique est possible car le seuil de détectabilité est dépassé. Le pompage vibrationnel permet d'augmenter la population dans le niveau vibrationnel choisi et facilite la détection de la distribution rotationnelle.

1. Il est à noter que pour une dimension en fréquence $B_v = \dfrac{h}{8\pi^2 I}$.

4.1.1 Méthode de déplétion

La méthode la plus simple à mettre en place est la spectroscopie de déplétion [165]. Cette méthode combine le laser utilisé précédemment pour détecter la vibration (le laser pulsé) avec une diode laser DFB (Distributed feedback laser), fine spectralement (2 MHz). Le principe est de mesurer avec la méthode REMPI la perte de population d'un niveau vibrationnel donné de l'état électronique fondamental. La séquence temporelle utilisée pour réaliser l'expérience est présentée sur la figure 4.1.

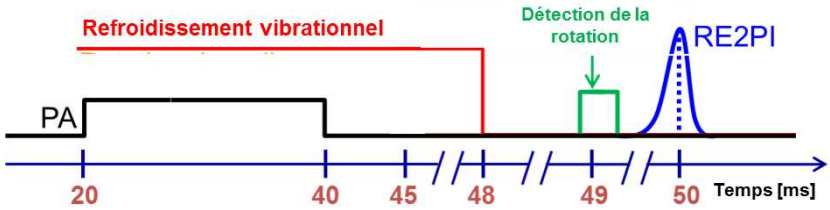

FIGURE 4.1 – Séquence temporelle, non à l'échelle, utilisée pour refroidir la vibration des molécules de césium et détecter la rotation du niveau vibrationnel fondamental.

Les lasers de photoassociation et de refroidissement vibrationnel sont allumés en même temps pendant 20 ms pour la PA et 28 ms pour le laser de refroidissement. 1 ms (à t = 49 ms) après, une impulsion laser de 50 μs, assurée par la diode fine, excite les molécules à partir des niveaux rotationnels du niveau vibrationnel fondamental selon la réaction suivante :

$$B^1\Pi_u(v_\mathrm{B} = 3; J_\mathrm{B}) \leftarrow \mathrm{X}^1\Sigma_g^+(v_\mathrm{X} = 0; J_\mathrm{X}). \tag{4.2}$$

A t = 50 ms, le laser pulsé à colorant sonde les molécules dans le niveau vibrationnel fondamental $v_X = 0$ à travers $v_C = 0$. Les états électroniques et les transitions utilisées sont présentés sur la figure 4.2. En balayant les fréquences de la diode fine, les molécules sont excitées à partir d'un niveau rovibrationnel de l'état fondamental vers un niveau rovibrationnel de l'état excité (B).

Le choix des niveaux vibrationnels ($v_X = 0$ et $v_B = 3$) a été imposé par les longueurs d'ondes accessibles avec la diode laser. Après émission spontanée les molécules changent, selon les facteurs de Franck-Condon, de niveau vibrationnel. La fuite est de 86%, les 14% restants retombent par émission spontanée dans $v = 0$ (après l'excitation par le laser de déplétion vers $v_B = 3$). Ces valeurs sont données par les facteurs Franck-Condon (tableau 4.1) entre le niveau vibrationnel excité $v_B = 3$ et le niveau vibrationnel fondamental ($X^1\Sigma_g^+$, $v = 0$). La rotation se détecte donc comme une perte d'ions dans le

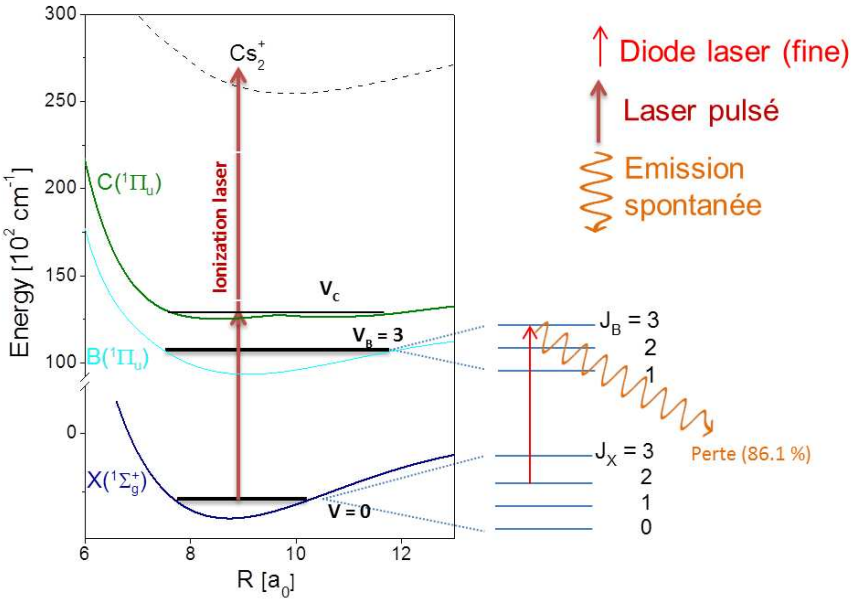

FIGURE 4.2 – Représentation schématique des états électroniques et des différents lasers qui assurent la détection de la rotation. La flèche rouge est le laser fin spectralement qui permet de détecter la distribution rotationnelle dans le niveau vibrationnel fondamental. La fuite par émission spontanée vers des niveaux vibrationnels autres que le fondamental est présentée par une flèche ondulée. Le laser pulsé permettant ensuite de détecter les molécules dans $v = 0$, par deux photons en passant par l'état $C^1\Pi_u$, est représenté par deux flèches marron.

niveau vibrationnel fondamental sondé par le laser pulsé. Les équations qui correspondent aux étapes de la détection sont décrites par :

$$\begin{aligned} &\mathrm{Cs}_2(v_\mathrm{X} = 0; J_\mathrm{X}) + h\nu_\mathrm{DFB} \rightarrow \mathrm{Cs}_2^*(v_\mathrm{B} = 3; J_\mathrm{B} = J_\mathrm{X}, J_\mathrm{X} \pm 1) \\ &\mathrm{Cs}_2(v_\mathrm{X} = 0) + h\nu_{\text{laser pulsé}} \rightarrow \mathrm{Cs}_2^*(v_C) + h\nu_{\text{laser pulsé}} \rightarrow \mathrm{Cs}_2^+ \text{ (REMPI)} \end{aligned} \tag{4.3}$$

Les positions des résonances de déplétion qui correspondent à une transition rotationnelle sont données par :

$$\hbar\omega_{v_X v_B} + B_v^{'} J'(J'+1) - B_v^{''} J''(J''+1)$$

$\hbar\omega_{v_X v_B}$ correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental et l'état excité. $B_v^{''}$ et $B_v^{'}$ représentent les constantes rotationnelles des deux états.

Le spectre qui montre la distribution rotationnelle des molécules de Cs_2, dans le niveau vibrationnel fondamental, obtenu par la méthode de déplétion

est présenté sur la figure 4.3. Le spectre expérimental montre que la distribution rotationnelle, après le processus de pompage optique, est étalée sur quatre niveaux rotationnels (J = 1, 3, 5 et 7).

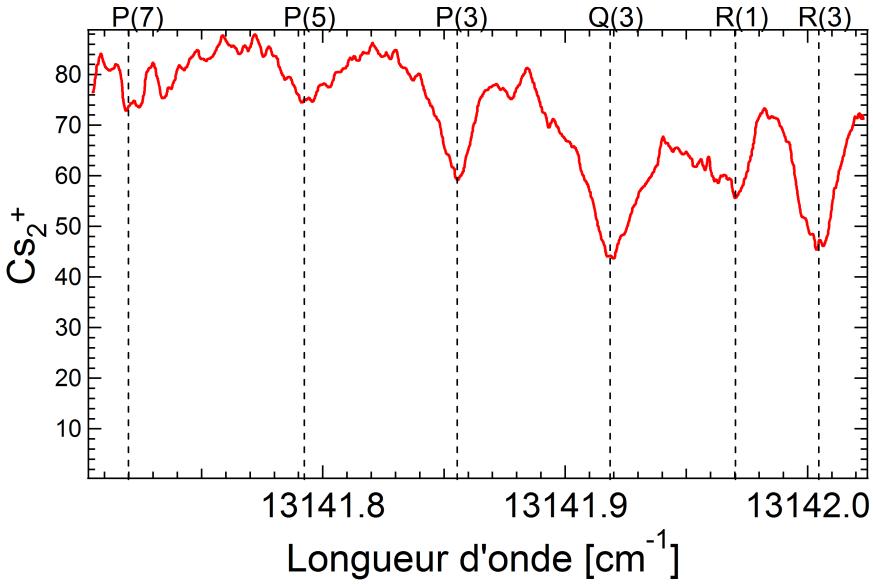

FIGURE 4.3 – Distribution rotationnelle du niveau vibrationnel fondamental (v_X=0) obtenue par la méthode de déplétion. Les lignes verticales pointillées représentent les fréquences théoriques des transitions rotationnelles. P, Q et R correspondent respectivement à ΔJ = -1, 0 et 1. Les chiffres entre parenthèses, pour les différentes branches, représentent le niveau rotationnel associé au niveau vibrationnel fondamental (J_X du $v_X = 0$).

Le diagramme de Fortrat (figure 4.4) présente un intérêt particulier pour vérifier l'exactitude de l'attribution des raies lors de l'étude d'un spectre moléculaire, il constitue un outil d'analyse intéressant. Le diagramme montre les différentes branches (P, Q et R), le nombre d'onde correspondant à chaque excitation à partir d'un niveau rotationnel et la parité de chaque niveau rotationnel du niveau vibrationnel fondamental ($v = 0$). Prenons l'exemple de la transition $P(5)$ représentée sur la figure 4.3. Elle représente une excitation des molécules à partir de $J_X = 5$ vers $J_B = 4$ ($J_B = 4 \leftarrow J_X = 5$). Le niveau rotationnel $J_X = 5$ est de parité moins (-). Je reviendrai par la suite plus en détail sur la parité.

4.1.2 Détection à deux couleurs

Une deuxième méthode peut aussi être utilisée, en combinant deux lasers (laser pulsé et diode fine). Une première impulsion laser assurée par la diode

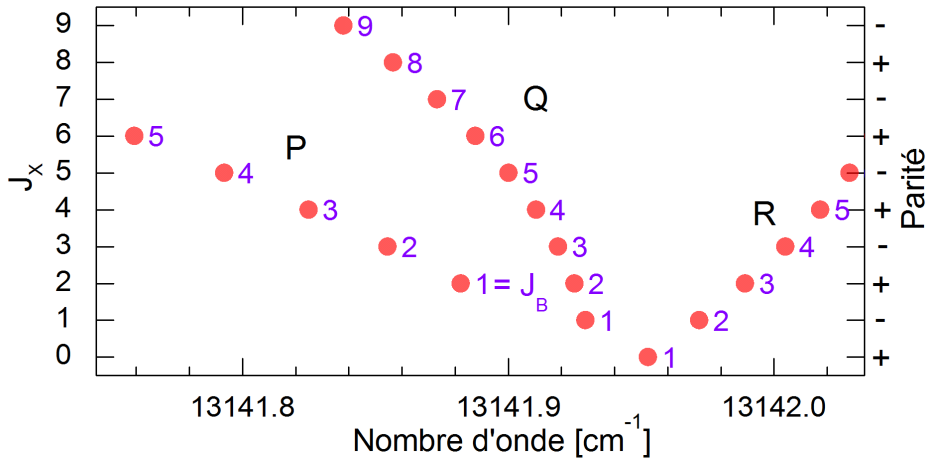

FIGURE 4.4 – Diagramme de Fortrat. Présentant les énergies théoriques des transitions rotationnelles, des différentes branches (P, Q et R), associées à la transition vibrationnelle $v_B = 3 \leftarrow v_X = 0$. La parité de chaque niveau rotationnel de l'état X est aussi présentée sur ce graphique.

fine excite un seul niveau rotationnel du niveau vibrationnel à étudier vers un niveau rovibrationnel excité ($v', J' \leftarrow v'', J''$). Le laser fin doit être puissant pour saturer rapidement la transition et transférer la population vers le niveau intermédiaire. La deuxième impulsion est fournie par le laser pulsé, il prend le relais une fois les molécules excitées afin de les ioniser. Il faut que les deux pulses soient bien synchronisés temporellement. Une fois les molécules excitées vers le niveau intermédiaire, le laser pulsé les excite vers le continuum avant qu'elles ne se désexcitent par émission spontanée vers d'autres niveaux. Pour ioniser avec une probabilité proche de 1 les molécules à partir du niveau intermédiaire, il faut que la durée entre les deux impulsions soit inférieure ou égale à la durée de vie de l'état intermédiaire. Nous avons essayé cette méthode, qui nécessite une atténuation parfaite des lasers, à l'aide de deux modulateurs acousto-optiques et d'un shutter mécanique pour réaliser des tels pulses. Malheureusement ce fût sans succès, probablement pour les raisons combinées d'un manque de puissance et d'un allumage de l'impulsion trop long.

4.1.3 Méthode SpIDR

La troisième méthode, qui a finalement été retenue, est la méthode dite SpIDR (Spontaneous-decay-Induced Double Resonance). Elle a été développée par le groupe japonais du Prof. Shin Inouye [149] pour détecter la structure

hyperfine de KRb. La méthode SpIDR ne nécessite pas une grande intensité laser (comme dans le cas de la déplétion) ce qui permet d'éviter l'élargissement des raies et donne une meilleure résolution. La figure 4.5 montre deux spectres de détection obtenus, par le groupe japonais, par la méthode de déplétion et par la méthode SpIDR.

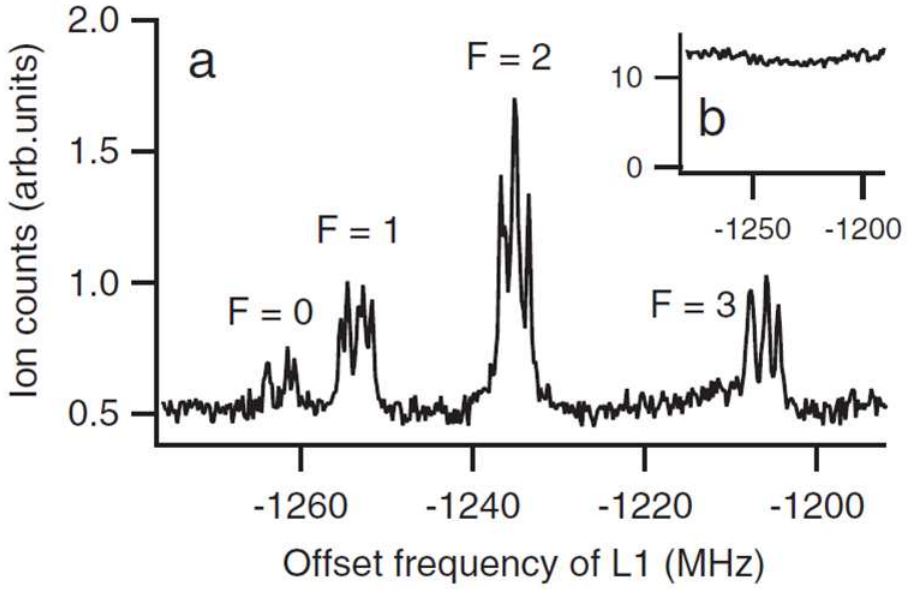

FIGURE 4.5 – a) Spectre de détection de la structure hyperfine de KRb obtenu par la méthode SpIDR b) Spectre de déplétion avec une puissance laser 20 fois plus grande que la puissance utilisée pour la méthode SpIDR. La figure est extraite de [149].

Dans le cas de la déplétion la puissance du laser est supérieure à 100 μW et la durée de pulse est de 10 ms, alors que pour la méthode SpIDR la puissance laser est de 5 μW et la durée du pulse est très courte (400 μs). Ils ont réussi à résoudre la structure hyperfine de KRb, par la méthode SpIDR, ce qui donne une idée de l'efficacité de la méthode. Avec la méthode de déplétion ils n'ont pas réussi à détecter de signal à cause d'un rapport signal/bruit insuffisant. La méthode de déplétion consiste à sonder un niveau qui contient déjà un nombre important de molécules ce qui rend, par la suite, la détection de la perte très bruitée. En revanche, dans le cas de SpIDR un autre niveau initialement vide est sondé, donc la détection est plus facile même si le nombre de molécules qui s'y désexcitent par émission spontanée est faible. La seule différence expérimentale entre les deux méthodes (déplétion et SpIDR) est la longueur d'onde du laser à colorant.
Dans le cas SpIDR, le laser continu excite les molécules à partir du niveau vibrationnel à étudier vers un niveau vibrationnel de l'état excité. Par émission

spontanée les molécules se désexcitent vers plusieurs niveaux vibrationnels selon les facteurs de Franck-Condon. Le laser à colorant assure la détection par la méthode REMPI, il sonde les molécules qui se désexcitent par émission spontanée dans un niveau vibrationnel $v_X^{''}$ autre que le niveau à étudier. Le choix du niveau vibrationnel à travers lequel la détection aura lieu est très important pour réussir les expériences. Il y a deux conditions à remplir :

- Il faut que ce niveau soit initialement vide pour que le bruit de fond soit le plus faible possible,
- Un bon facteur de branchement (FC) entre le niveau vibrationnel excité et le niveau vers lequel les molécules seront détectées.

Les différentes valeurs de Franck-Condon entre le niveau vibrationnel excité $v_B = 3$ et les dix premiers niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental (v_X = 0-10) sont présentés sur le tableau 4.1.

$X^1\Sigma_g^+, v''$	$v'' = 0$	1	2	3	4	5	6	**7**	8	9	10
$FC_{v',v''}$	13.9	17.7	2.8	7.7	10.8	0.4	5.4	**14.4**	14	8.2	3.4

TABLE 4.1 – Facteurs de Franck-Condon ($\times$ 100) entre $B^1\Pi_u$ ($v' = 3$) et $X^1\Sigma_g^+$ (v'' = 0-10) [151].

Dans le cas de notre expérience sur les molécules de césium (Cs_2), on fixe la fréquence du laser pulsé pour qu'il sonde les molécules qui se désexcitent par émission spontanée dans $v_X = 7$ par la méthode REMPI à travers $v_C = 9$. Le niveau vibrationnel $v_X = 7$ est choisi car il a un bon facteur de branchement avec le niveau vibrationnel excité $v_B = 3$ ($\sim$ 15 %). De plus, $v_X = 7$ est bien vidé par le laser de refroidissement vibrationnel préalablement appliqué. La séquence temporelle, permettant de détecter les molécules avec la méthode SpIDR, est la même que celle utilisée dans le cas de la détection par la méthode de déplétion (cf. figure 4.1). Pour réaliser l'expérience, on excite les molécules à partir de $v_X = 0$ vers $v_B = 3$ ($v_B = 3 \leftarrow v_X = 0$) par la même diode que celle utilisée précédemment pour la détection avec la méthode de déplétion. Les différents états électroniques et les transitions utilisés pour réaliser l'expérience sont présentés sur la figure 4.6. Les molécules détectées par la méthode SpIDR suivent les chemins :

$$\begin{aligned}
&\mathrm{Cs_2}(v_\mathrm{X} = 0; J_\mathrm{X}) + h\nu_\mathrm{DFB} \rightarrow \mathrm{Cs_2^*}(v_\mathrm{B} = 3; J_\mathrm{B}),\\
&\mathrm{Cs_2^*}(v_\mathrm{B} = 3; J_\mathrm{B}) \rightarrow \mathrm{Cs_2}(v_\mathrm{X} = 7; J_\mathrm{X}) + h\nu_{em},\\
&\mathrm{Cs_2}(v_\mathrm{X} = 7) + 2h\nu_{\text{laser pulsé}} \rightarrow \mathrm{Cs_2^*}(v_\mathrm{C}) + h\nu_{\text{laser pulsé}} \rightarrow \mathrm{Cs_2^+}.
\end{aligned}$$

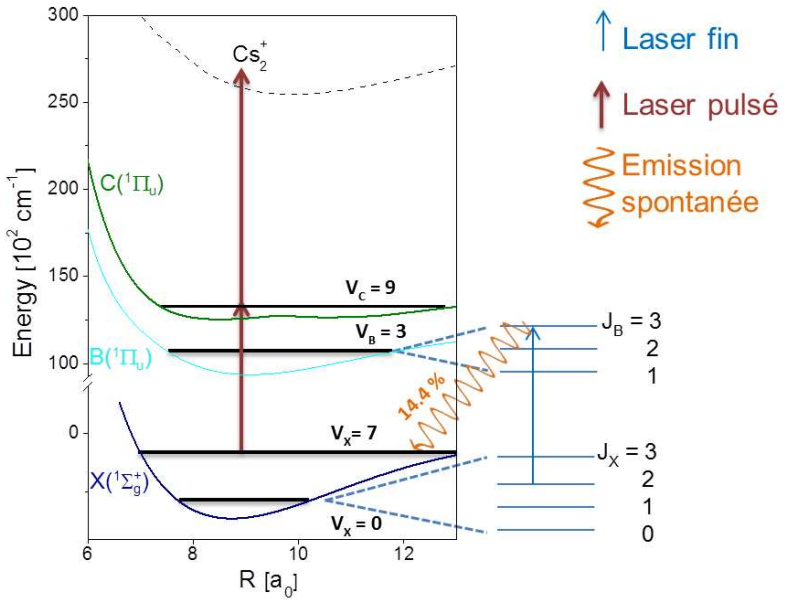

FIGURE 4.6 – Les transitions ainsi que les états électroniques utilisés pour détecter la rotation par la méthode SpIDR. Un laser continu fin (flèche bleue) excite la distribution rotationnelle du niveau vibrationnel fondamental ($v_X = 0$). La fréquence du laser à colorant est fixée pour sonder les molécules à partir de $v_X = 7$ via $v_C = 9$ par la méthode REMPI (flèches marrons). La flèche ondulée représente la désexcitation des molécules par émission spontanée vers $v_X = 7$.

La figure 4.7 montre le spectre ro-vibrationnel obtenu par la méthode SpIDR pour une photoassociation via l'état électronique 1_g. Dans ce cas, la distribution rotationnelle est étalée sur plusieurs niveaux ($4 \leqslant J_X \leqslant 10$) au contraire de celle obtenue dans le cas où la PA est réalisée via l'état 0_g^-.

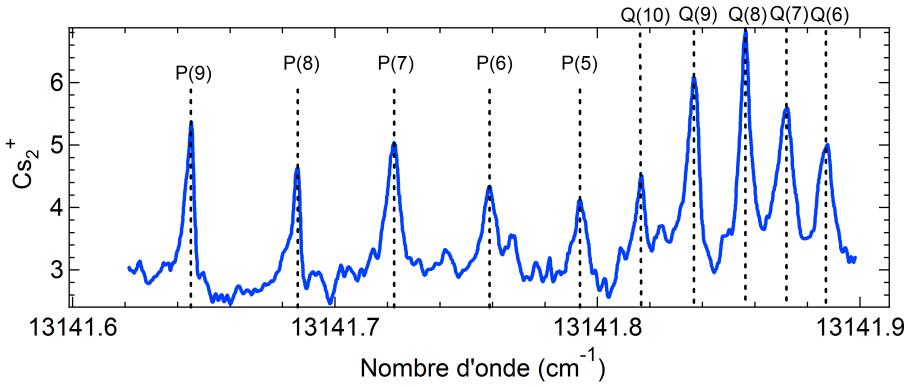

FIGURE 4.7 – Spectre rotationnel associé au niveau vibrationnel fondamental.

4.1.4 Analyse de spectres et discussion de la parité

Les deux schémas de photoassociation, à travers 0_g^- et 1_g, permettent de former des molécules dans l'état électronique fondamental ($X^1\Sigma_g^+$). La figure 4.8 montre des spectres ro-vibrationnels associés à trois chemins de photoassociation différents.

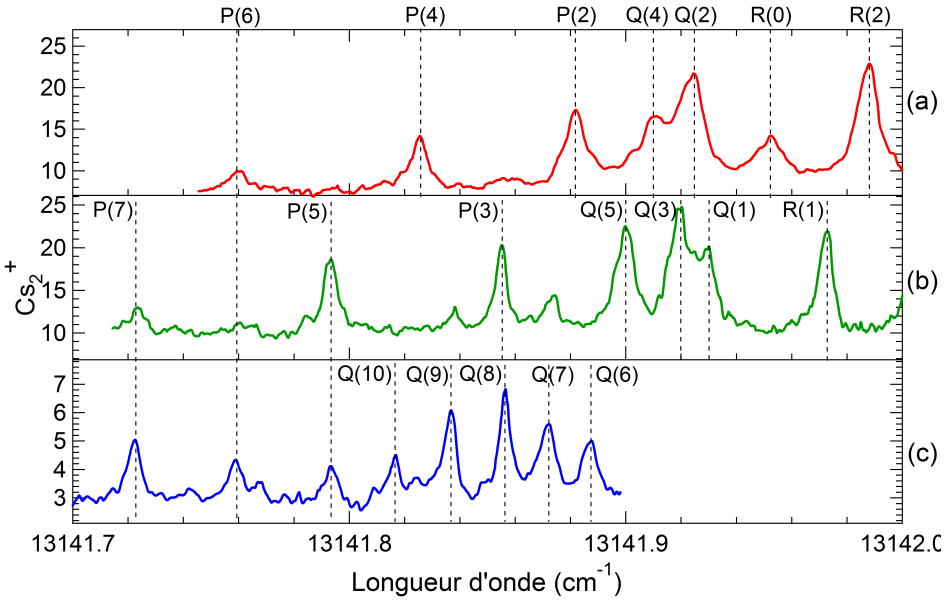

FIGURE 4.8 – Spectres ro-vibrationnels pour 3 schémas de photoassociation différents. a) La PA est faite via l'état 0_g^- ($v' = 26$, $J' = 1$). b) La PA est réalisée à travers l'état 0_g^- ($v' = 26$, $J' = 2$). c) La photoassociation est faite via le niveau (v', $J' = 8$) de l'état électronique 1_g. a) et b) contiennent des raies rotationnelles d'une parité bien définie.

Les molécules se désexcitent par émission spontanée dans l'état électronique fondamental via l'état 0_u^+ ($A^1\Sigma_u^+$ et $b^3\Pi_u$) par cascade à deux photons. On observe sur la figure 4.8 (a et b) uniquement des raies de nombre quantique rotationnel J pair ou bien impair dans le cas où la photoassociation est effectuée à travers l'état électronique 0_g^-.

En revanche, on obtient les deux parités dans le cas où la photoassociation est faite via l'état électronique 1_g (spectre (c) de la figure 4.8). La distribution rotationnelle de molécules est donnée par le niveau rotationnel J' à travers lequel la photoassociation est réalisée. Dans le cas où la photoassociation est faite sur une raie J' impaire, via l'état électronique 0_g^-, on obtient des raies qui correspondent à des niveaux rotationnels pairs. Dans le cas où la photoassociation est réalisée via un niveau rotationnel impair de l'état électronique

0_g^-, on obtient des niveaux rotationnels pairs. La figure 4.9 montre la parité de chaque niveau rotationnel des états électroniques participant au processus de photoassociation via l'état 0_g^-. Ces observations s'expliquent par le fait que les transitions dipolaires électriques entre deux niveaux de même parité sont interdites (+↮+, -↮-). Les niveaux rotationnels ont une parité bien définie. Elle est donnée par $(-1)^{J+1}$ pour l'état 0_g^- et par $(-1)^J$ pour l'état 0_u^+ et l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ [166]. L'un des intérêts de cette étude est qu'elle confirme que la formation de molécules dans l'état électronique fondamental a lieu par une cascade à deux photons qui change la parité par rapport à celle du niveau de départ.

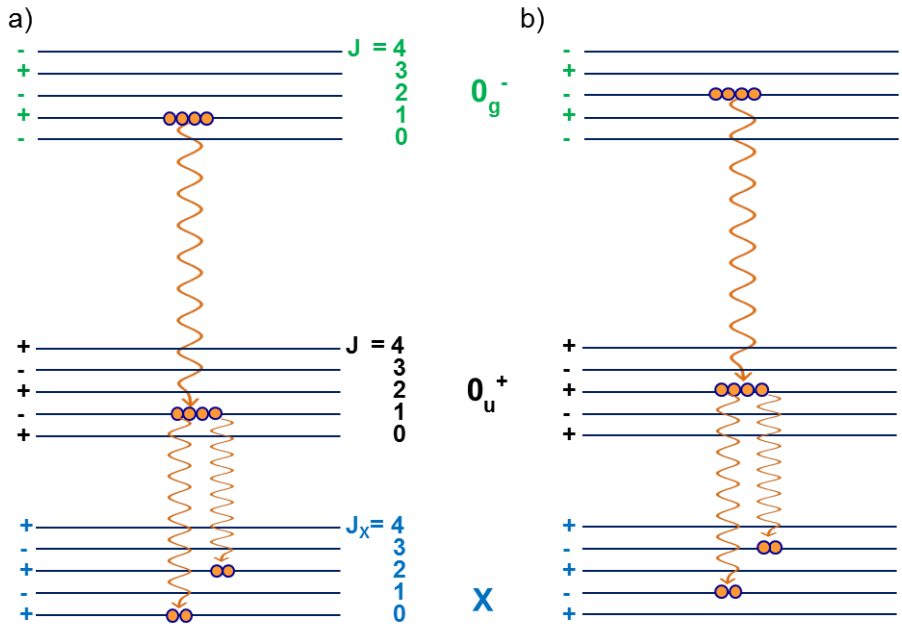

FIGURE 4.9 – Parité des niveaux rotationnels des différents états électroniques (0_g^-, 0_u^+ et l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$) intervenant dans le processus de photoassociation. a) la PA est faite via l'état 0_g^- ($v' = 26$, $J' = 1$). b) la PA est réalisée à travers le même état électronique mais sur un niveau rotationnel de parité différente (0_g^-, $v' = 26$, $J' = 2$).

Un spectre rotationnel contenant les deux parités (raies paires et impaires) peut aussi être obtenu. Un exemple est montré sur la figure 4.8 c). Ce spectre est obtenu en réalisant la photoassociation à travers l'état électronique $1_g(6s + 6p_{3/2})$. Cela peut être expliqué par le fait que l'état 1_g est un état doublement dégénéré, ce qui signifie que chaque niveau rotationnel est séparé en deux niveaux de parité opposée. La désexcitation aura lieu à travers l'état 0_u^+ qui n'est pas sélectif en parité, d'où l'obtention de raies rotationnelles

avec des J pairs ou impairs.

Il faut noter que l'on détecte la distribution rotationnelle du niveau vibrationnel fondamental après l'application du laser de pompage optique. Bien que les molécules changent de niveau vibrationnel, la parité reste inchangée après l'application du laser de refroidissement vibrationnel. Pour réaliser le pompage vibrationnel, on utilise l'état électronique $B^1\Pi_u$, pour lequel $\Lambda \neq 0$. Il est doublement dégénéré (Λ doubling) et chaque niveau rotationnel est séparé en deux niveaux de parité opposée mais quasiment de même énergie [127]. Les règles de sélection permettent de garder la parité de l'état initial (paire ou impaire) durant un cycle d'absorption/émission de photons. En effet, les molécules passent d'un niveau rotationnel de parité quelconque vers un autre niveau de parité différente. Ensuite, par émission spontanée elles se désexcitent vers un niveau de parité identique à celui de départ (+→-→+ ou -→+→-).

Quelques remarques :

- Dans le cas où la détection de la rotation a lieu à travers l'état électronique B, les transitions $P(1)$ et $Q(0)$ n'apparaissent pas car le premier niveau rotationnel J_B ne peut pas être inférieur au moment angulaire électronique Ω. Dans notre cas, l'état excité est $B^1\Pi_u$ ($|\Omega = \Lambda + \Sigma = 1 + 0 = 1|$) donc le premier niveau rotationnel est $J_B = 1$.

- Dans le cas où les deux états utilisés sont de type Λ_{type} doublet, on peut avoir deux fois les branches P, Q et R de parité opposée. Cela n'a pas été observé car l'état électronique fondamental est un état non dégénéré (chaque niveau rotationnel a une parité unique).

4.2 Refroidissement rotationnel

Le refroidissement vibrationnel de molécules par la méthode de pompage optique est très efficace, facile à mettre en place et applicable à de nombreux systèmes. L'extension de cette méthode à la rotation est encore plus intéressante. car elle pourrait permettre la réalisation du refroidissement laser des molécules dans leur état fondamental absolu (électronique, vibrationnel et rotationnel). Un tel résultat peut donc présenter une avancée majeure dans le domaine des molécules froides. Afin de décrire l'état de l'art je vais, dans cette partie, décrire deux expériences permettant de refroidir la rotation d'ions mo-

léculaires [167, 168]. Je détaillerai ensuite la méthode que nous utilisons pour refroidir la vibration et la rotation des molécules de césium (Cs_2).

4.2.1 Refroidissement rotationnel des ions

Deux groupes dans le monde ont réussi à refroidir par laser la rotation d'ions moléculaires [167, 168]. Ces molécules sont initialement formées dans leur niveau vibrationnel fondamental et dans plusieurs niveaux rotationnels. Elles sont ensuite transférées vers le niveau rotationnel fondamental $J = 0$ à l'aide d'une excitation optique combinée à l'effet du corps noir. Le corps noir joue le rôle d'un repompeur, ramenant la population vers le niveau couplé avec le laser.

4.2.1.1 Refroidissement rotationnel des ions moléculaires MgH^+

En 2010 le groupe de Michael Drewsen a réussi à refroidir la rotation des ions moléculaires (MgH^+) avec une seule transition ro-vibrationelle [167]. L'idée de réaliser le refroidissement des ions MgH^+ a été introduite précédemment par le même groupe et a été publiée dans les revues [169, 170]. Les ions moléculaires MgH^+ sont refroidis par la méthode de refroidissement sympathique avec des ions atomiques Mg^+. Au départ, les ions MgH^+ sont dans le niveau vibrationnel fondamental mais distribués sur plusieurs niveaux rotationnels ($X^1\Sigma^+$, $v_X = 0$, J_X). Pour refroidir la rotation, les ions sont excités par un laser à partir du niveau $|v = 0, J = 2\rangle_X$ vers le niveau $|v = 1, J = 1\rangle_X$ du même état électronique. Par émission spontanée, les molécules se désexcitent vers le niveau rovibrationnel fondamental $|v = 0, J = 0\rangle_X$ ou bien vers le niveau de départ. Dans ce cas, ils sont de nouveau excités par le laser pour rejoindre finalement le niveau ro-vibrationnel fondamental. La transition ro-vibrationnelle ainsi que les états électroniques utilisés pour faire l'expérience sont présentés sur la figure 4.10.

La combinaison des deux processus (le refroidissement assuré par le laser et le rayonnement du corps noir qui redistribue les populations rotationnelles) conduit à un transfert efficace vers le niveau ro-vibrationnel fondamental à partir des niveaux rotationnels $J_X > 2$. La distribution rotationnelle du niveau vibrationnel fondamental, $|v = 0, J\rangle_X$, est détectée par la méthode REMPD (Resonance Enhanced Multiphoton Dissociation) par deux pulses de couleurs différentes. Le premier pulse ($\sim$ 281 nm, 1 mJ) excite les ions à partir des états rotationnels du niveau vibrationnel fondamental $|v = 0, J\rangle_X$ vers $|v = 0, J \pm 1\rangle$ de l'état électronique $A^1\Sigma^+$. Le deuxième pulse ($\sim$ 266 nm, 5 μJ) les excitent à partir de ce dernier vers l'état $C^1\Sigma^+$. Les résultats de l'expérience sont présentés sur la figure 4.11. L'application du laser de re-

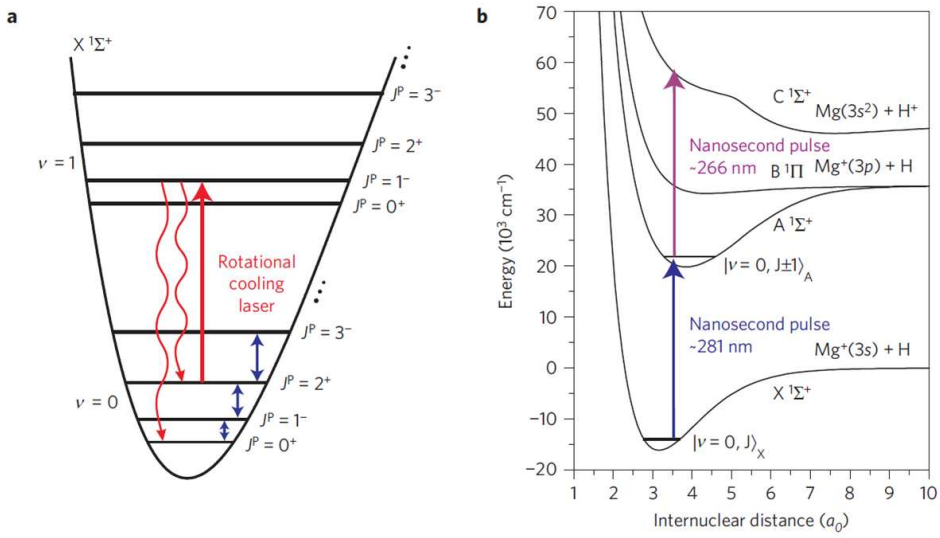

FIGURE 4.10 – a) Schéma du principe de refroidissement rotationnel des ions MgH^+. La flèche rouge indique la transition rovibrationnelle utilisée pour réaliser le refroidissement. Les flèches ondulées représentent l'émission spontanée à partir du niveau rovibrationnel excité. Les flèches bleues, en double sens, indiquent l'effet du rayonnement du corps noir sur les distributions rotationnelles. b) Les transitions ainsi que les états électroniques qui permettent de détecter la distribution rotationnelle du niveau vibrationnel fondamental. La figure est extraite de [167].

froidissement rotationnel permet de transférer 36.7 $\pm$1.2% de la population initiale dans le niveau rovibrationnel fondamental $|v = 0, J = 0\rangle_X$, 15.2 $\pm$1.2% dans $|v = 0, J = 1\rangle_X$ et le reste de la population dans les niveaux rotationnels $|v = 0, J > 2\rangle_X$ avec un pourcentage de moins de 6 % dans chaque niveau. La figure 4.11 b) montre l'évolution de la population dans le niveau $|v = 0, J = 0\rangle_X$ en fonction du temps d'application du laser de refroidissement rotationnel.

4.2.1.2 Refroidissement rotationnel de HD^+

Une autre expérience a été réalisée dans le groupe de Stephan Schiller en même temps que la précédente. Ce groupe a réussi à refroidir la rotation des ions moléculaires HD^+ par la méthode de pompage optique combinée avec l'effet du rayonnement du corps noir [168]. Pour faire les expériences, le groupe part des ions de HD^+ piégés. Les ions sont translationnelement froids et ils sont préparés dans le niveau vibrationnel fondamental $v = 0$. Les molécules sont distribuées sur 6 niveaux rotationnels du niveau vibrationnel

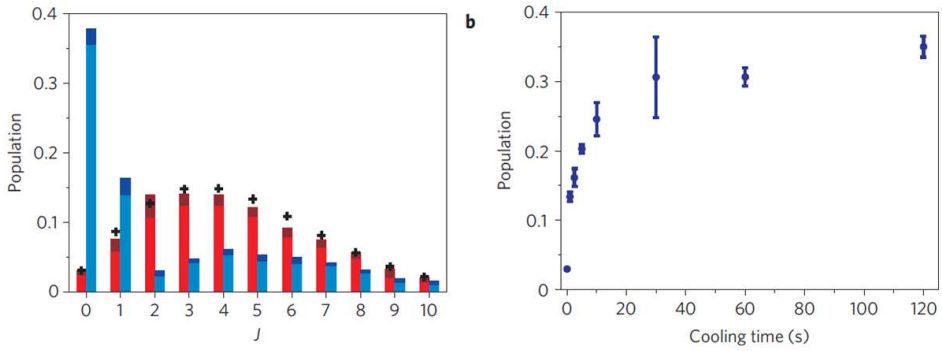

FIGURE 4.11 – a) Distribution de la population dans les niveaux rotationnels du niveau vibrationnel fondamental de MgH^+ avant (rouge) et après (bleu) le refroidissement rotationnel. La couleur plus foncée sur les barres correspond à l'erreur sur la mesure. b) Évolution de la population dans le niveau rovibrationnel fondamental $|v = 0, J = 0\rangle_X$ en fonction du temps d'application du laser de refroidissement rotationnel. Une saturation est obtenue pour un temps d'application entre 40 et 60 secondes. La figure est extraite de [167].

fondamental. La distribution de population dans chaque niveau rotationnel, du niveau vibrationnel fondamental, est présentée sur la figure 4.12.

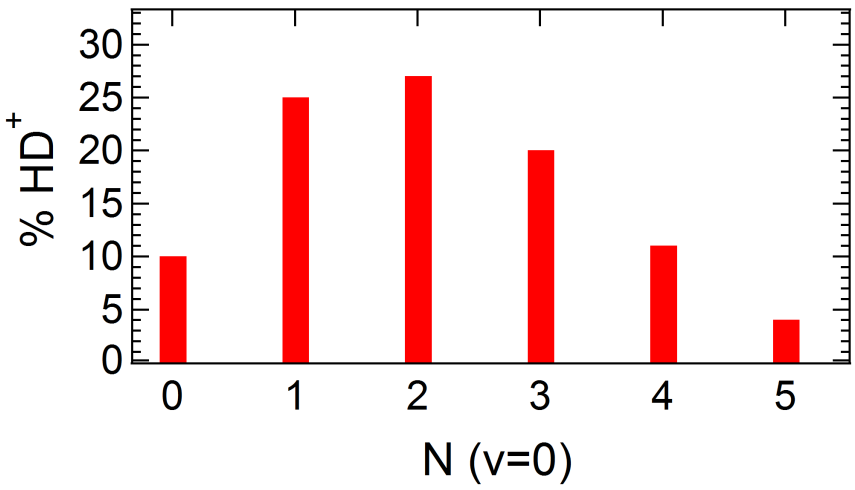

FIGURE 4.12 – Distribution rotationnelle de la population dans les niveaux rotationnels initialement peuplés de HD^+. La figure est inspirée de [168].

Initialement, le niveau rovibrationnel absolu contient seulement 10% de la population existante dans $v = 0$. Le reste de la population est distribué sur les autres niveaux rovibrationnels allant de $N = 1$ à 5. Le niveau rotationnel N = 2 est le niveau rotationnel le plus peuplé, il présente 27% de la population

totale. Les transitions entre les niveaux $(v, N) = (0, 0), (0, 1), (0, 2), (1, 1), (2, 0)$ représentent un système fermé (Cf. figure 4.13). Deux lasers sont utilisés pour refroidir la rotation, ils excitent les ions à partir de (0, 1) et (0, 2) respectivement vers (2, 0) et (1, 1). Le niveau rovibrationnel fondamental est un niveau noir pour l'absorption de photons. A partir du niveau (2, 0), les ions se désexcitent par émission spontanée vers l'état de départ (0, 1) et dans ce cas, ils sont réexcités par le laser. Ils peuvent aussi se désexciter vers le niveau rovibrationnel (1, 1). Les molécules qui se trouvent dans (1, 1) se désexcitent vers le niveau ro-vibrationnel fondamental soit vers (0, 2). Dans le cas où les molécules sont dans (0, 2), le laser les ramènent vers le niveau (1, 1). Le rayonnement du corps noir redistribue les populations rotationnelles du niveau vibrationnel fondamental. Les ions dans des niveaux rotationnels $N > 2$ sont transférés vers $N = 2$ par rayonnement du corps noir et sont transférés par laser vers le niveau rovibrationnel fondamental (0, 0). Le taux de pompage optique est beaucoup plus important que la redistribution de population assurée par le rayonnement du corps noir d'où la réussite de l'expérience.

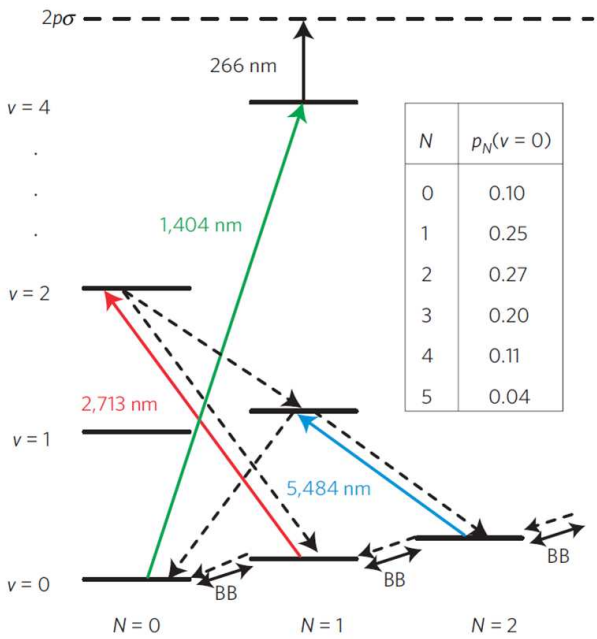

FIGURE 4.13 – Représentation schématique des niveaux rovibrationnels utilisés pour refroidir la rotation des ions moléculaires HD^+. p_N représente la population dans les six premiers niveaux rotationnels du niveau vibrationnel fondamental ($v = 0$). La figure est extraite de [168].

La détection de la distribution rotationnelle est assurée par deux pulses de deux couleurs différentes par la méthode REMPD. La figure 4.13 représente

les différents transitions utilisées pour le refroidissement rotationnel ainsi que pour la détection de la distribution rotationnelle du niveau vibrationnel fondamental. Les résultats expérimentaux ainsi que les simulations sont présentés sur la figure 4.14. L'efficacité de transfert vers le niveau rovibrationnel fondamental (0, 0) est de 78(4) %.

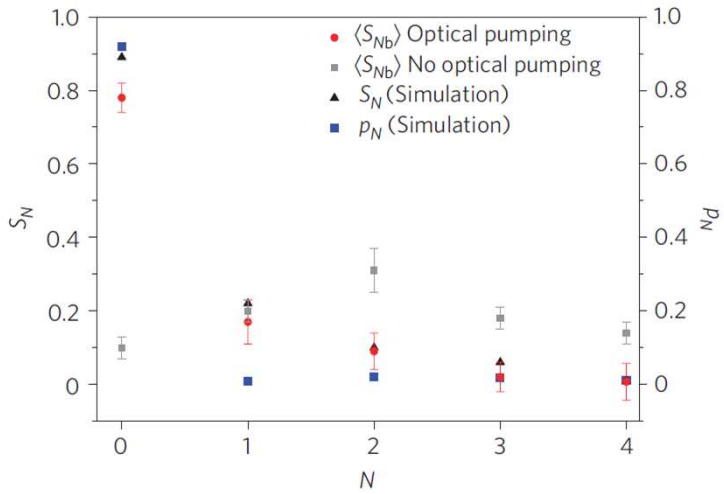

FIGURE 4.14 – Représentation schématique des résultats expérimentaux et théoriques du refroidissement rotationnel des ions moléculaires HD^+. Distribution des ions moléculaires dans les cinq premiers niveaux rotationnels sans (carrés gris) et avec (cercles rouges) le refroidissement rotationnel. Les triangles noirs et les carrés bleus sont deux simulations différentes de l'expérience. La figure est extraite de [168].

4.3 Refroidissement rovibrationnel des molécules de césium

Dans les deux expériences précédemment exposées, le corps noir joue le rôle d'un laser large bande. Il permet de redistribuer la population initiale de molécules et de la ramener vers le niveau couplé avec un laser. Une fois les molécules dans ce niveau, elles sont excitées vers un état qui favorise une désexcitation vers le niveau fondamental. Dans le cas de la molécule de césium homonucléaire, il n' y a pas de moment dipolaire électrique permanent. Donc, on ne peut pas bénéficier de l'effet du corps noir. De plus, dans le cas des ions moléculaires, le temps de transfert est de l'ordre de la minute car ceux-ci sont piégés. En revanche, dans notre cas la durée d'interaction des molécules avec les faisceaux lasers est limitée à environ 10 ms à cause de l'expansion

balistique liée à la température de l'échantillon et à la gravité. Il faut alors trouver une solution pour exciter les molécules à partir de tous les niveaux rotationnels autres que le niveau cible. Au contraire de la vibration qui dépend juste du facteur de branchement avec le niveau excité, la rotation est gouvernée par les règles de sélections ΔJ = -1, 0 et 1 correspondant respectivement aux branches P, Q et R. On ne peut changer que de $\Delta J = 0$, ± 1 la population d'un niveau rotationnel avec chaque photon absorbé ou émis.

Pour refroidir la rotation, il faut évidemment favoriser les excitations avec un ΔJ = -1 (branche P). Le choix de l'état électronique est aussi très important pour réussir l'expérience. À partir de ce dernier, il faut que les molécules se désexcitent vers l'état de départ (état électronique fondamental). Les états électroniques $B^1\Pi_u$ ou $C^1\Pi_u$ remplissent ces conditions et peuvent être utilisés. L'état B a été utilisé pour réaliser les expériences car nous n'avions pas de laser qui permette d'exciter les molécules vers l'état C (les transitions C $\leftarrow$ X se trouvent autour de 627 nm).
Une transition vibrationnelle fermée est aussi nécessaire pour réussir l'expérience car il faut que les molécules se désexcitent vers le niveau vibrationnel de départ. Dans le cas contraire, les molécules vont quitter le processus de refroidissement rotationnel.

4.3.1 Principe

Le refroidissement rotationnel des molécules de césium est basé sur le même principe que le refroidissement vibrationnel. Un laser large excite les molécules à partir de tous les niveaux rotationnels peuplés autres que le niveau rotationnel cible. Par émission spontanée, les molécules s'accumulent dans le niveau rotationnel souhaité. Le principe de refroidissement rovibrationnel de molécules de césium est présenté sur la figure 4.15.

Pour refroidir la rotation, il ne faut exciter que la branche P ce qui nécessite la coupure des autres branches par façonnage spectral du laser. Cependant, la branche Q est inévitable dans le cas où un laser large bande est utilisé. En effet, comme le montre la figure 4.4, il y a un chevauchement entre les branches P et Q. Cela ne pose toutefois pas de problème pour le refroidissement rotationnel car le nombre quantique de rotation reste inchangé si l'excitation a lieu à partir de la branche Q. Cela est dû aux règles de parité (Cf. figure 4.9), si on excite des molécules à partir de la branche Q, les molécules se désexcitent par émission spontanée vers le niveau de départ. Prenons l'exemple de molécules dans un niveau rotationnel bien défini J_X de parité (+), elles seront excitées vers un niveau $J_B = J_X$ mais de parité (-). À partir de ce dernier, les molécules se désexcitent par émission spontanée vers un niveau rovibrationnel de l'état

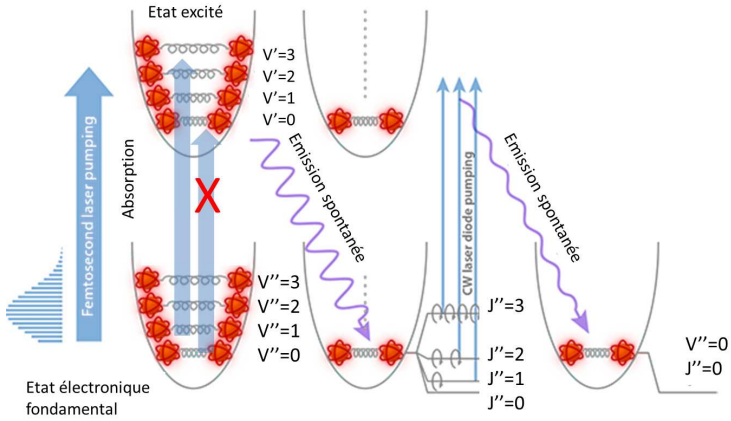

FIGURE 4.15 – Principe de refroidissement rovibrationnel optique. Un laser large bande spectralement façonné (ne contient pas les fréquences permettant d'exciter les molécules à partir du niveau vibrationnel fondamental) assure le refroidissement de la vibration. Un deuxième laser fin spectralement excite la branche P de la distribution rotationnelle. Par émission spontanée, les molécules s'accumulent dans le niveau rovibrationnel fondamental ($v = J = 0$). La figure est adaptée de [171].

électronique fondamental selon les facteurs de Franck-Condon pour le niveau vibrationnel et selon les règles de sélection pour le niveau rotationnel ($\Delta J = 0$, $\pm$ 1 et + $\rightarrow$ -). Les molécules dans le niveau rotationnel de parité (-) se désexcitent vers un niveau rotationnel de parité (+) et se retrouvent donc dans le niveau de départ. Pour chaque photon absorbé par les molécules de la branche P on perd au contraire un quanta de rotation. Par émission spontanée, les molécules se désexcitent vers le niveau de départ ou bien vers un niveau $J = J_{initial}$ - 2. L'excitation à partir de la branche R mène les molécules vers un niveau rotationnel plus élevé que celui de départ et par la suite, après l'émission spontanée, les molécules se désexcitent dans le niveau de départ ou bien vers un niveau rotationnel $J = J_{initial} + 2$.

4.3.2 Façonnage du laser

L'écart énergétique entre les niveaux rotationnels pour la molécule de césium, donnée par la constante rotationnelle B_v, est très petit. Cela rend le façonnage du laser impossible avec la ligne 4f. Cette technique, basée sur l'utilisation d'un réseau de diffraction, était utilisée pour le refroidissement vibrationnel. Il faut donc trouver une autre méthode pour façonner le spectre laser.

Pour manipuler la rotation, nous avons utilisé une diode laser (DFB) fine spectralement ~ 2 MHz, de puissance ~ 6 mW et de waist de 3.5 mm. Le caractère large bande du laser pour exciter la branche P est produit de manière artificielle à l'aide d'un générateur de fréquence. En faisant des rampes rapides de courant, nous pouvons changer la longueur d'onde de la diode et obtenir un spectre laser large couvrant la branche à exciter (Cf. figure 4.17). L'excitation des niveaux rotationnels associés au niveau vibrationnel fondamental vers le niveau $v_B = 3$ de l'état excité $\mathrm{B}^1\Pi_u$ aura lieu selon l'équation suivante :

$$B^1\Pi_u(v_B = 3; J_B = J_X, J_X \pm 1) \leftarrow X^1\Sigma_g^+(v_x = 0; J_X). \tag{4.4}$$

4.3.3 Refroidissement rotationnel de Cs_2

Après l'application du laser de refroidissement vibrationnel, on obtient des molécules sans vibration ($v = 0$), distribuées sur ~ 4 niveaux rotationnels (Cf. figures 4.3 et 4.8). L'analyse des spectres rovibrationnels obtenus nous permet d'extraire les informations suivantes :

- La photoassociation à travers l'état électronique 0_g^- permet la formation des molécules dans des niveaux rotationnels profonds (J = 0-6),
- La PA via l'état électronique 1_g donne des molécules dans des niveaux rotationnels plus élevés (J = 5-10).

Seuls 4 niveaux rotationnels sont peuplés ce qui nous permet de conclure que le refroidissement vibrationnel n'élargit pas trop la distribution rotationnelle [154]. Le but est de transférer la population distribuée sur ces quatre niveaux vers le niveau rotationnel fondamental ($J = 0$). Pour refroidir la rotation, il est nécessaire de garder le laser de refroidissement vibrationnel allumé simultanément. En effet, l'excitation par le laser de refroidissement rotationnel produit un changement sur la distribution vibrationnelle. La séquence temporelle pour réaliser l'expérience est présentée sur la figure 4.16. Le laser de photoassociation est allumé pendant 20 ms. Les lasers de refroidissement vibrationnel et de refroidissement rotationnel sont déclenchés en même temps que le laser de PA pour une durée de 25 ms et de 28 ms pour le laser de refroidissement vibrationnel. Le temps supplémentaire du laser de refroidissement vibrationnel permet de ramener la population, excitée par le laser de refroidissement rotationnel, vers le niveau vibrationnel fondamental $v_X = 0$.

Les molécules excitées par le laser de refroidissement rotationnel se désexcitent selon les facteurs Franck-Condon sur les dix premiers niveaux vibrationnels (Cf. table 4.1) ce qui permet d'avoir des transitions quasi fermées. En effet, le pompage vibrationnel est très efficace pour une distribution étalée sur les 10 premiers niveaux vibrationnels.

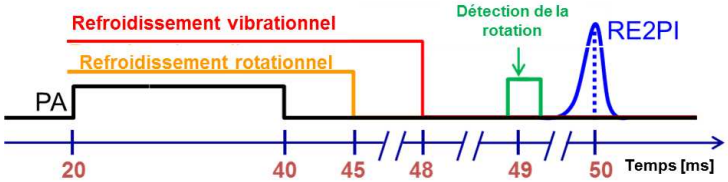

FIGURE 4.16 – Séquence temporelle utilisée pour transférer les molécules de césium vers le niveau rovibrationnel fondamental ($v = J = 0$).

Pour refroidir les deux degrés de liberté internes (la vibration et la rotation), on dispose de deux sources lasers. Un laser large bande est façonné spectralement par la technique de la ligne 4f (Cf. Chapitre de refroidissement vibrationnel) de façon à soustraire du spectre laser les fréquences résonantes avec le niveau vibrationnel fondamental. Le deuxième laser est une diode laser fine spectralement (DFB). L'élargissement spectral de l'action du laser de la diode est obtenu par modulation du courant de la diode à l'aide d'un générateur de fonction. En appliquant des rampes périodiques de courant d'alimentation pour une durée de 100μs à la diode, celle-ci fournit les fréquences nécessaires pour exciter les molécules à partir des niveaux rotationnels de la branche P (figure 4.17).

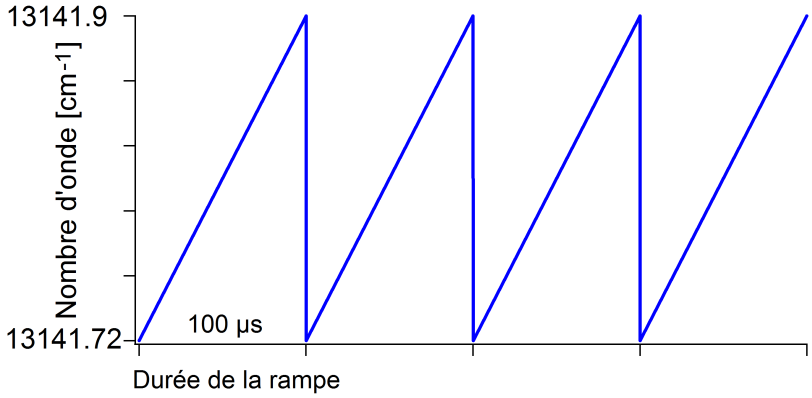

FIGURE 4.17 – Représentation schématique des rampes de courant fournies par le générateur de fonction. Les fréquences mentionnées sur le graphique représentent les deux extrémités de la partie du spectre à scanner pour refroidir la rotation des molécules de césium.

Les scans nous permettent d'obtenir un spectre laser large qui couvre les niveaux à exciter. La figure 4.18 montre la partie excitée par le laser du refroidissement rotationnel ainsi que les deux spectres de détection de la distribution rotationnelle, obtenus avant et après l'application du laser de refroidissement rotationnel.

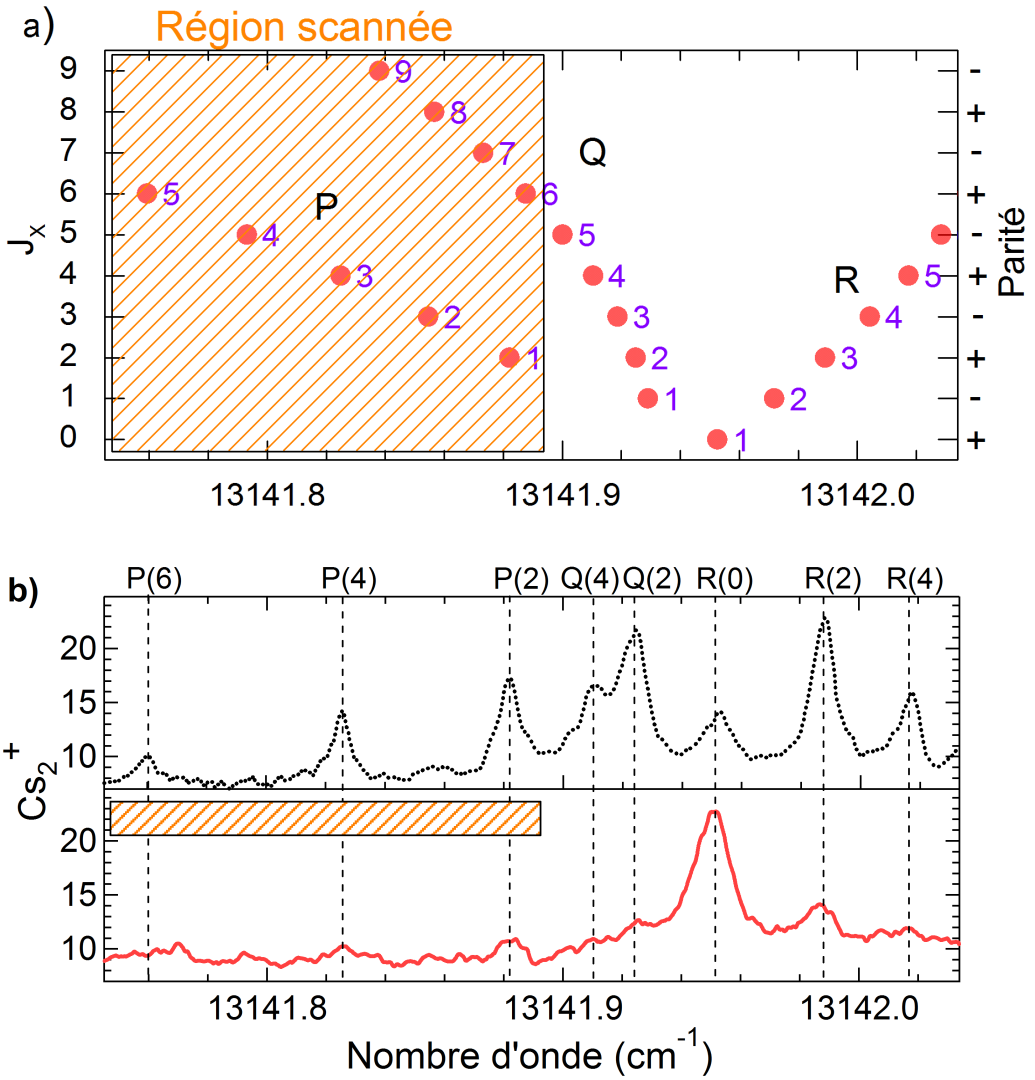

FIGURE 4.18 – Refroidissement rovibrationnel de molécules de Cs_2. a) Diagramme de Fortrat qui montre les 3 branches P, Q et R et les transitons rotationnelles à partir du niveau vibrationnel fondamental vers le niveau vibrationnel excité v_B=3 ($v_B = 3, 0 \leq J \leq 9 \leftarrow v_X = 0, 0 \leq J \leq 9$). La parité des niveaux rotationnels associés au niveau vibrationnel fondamental est aussi mentionnée. La partie du spectre affectée par le laser du refroidissement rotationnel est représentée par le rectangle orange hachuré. b) Comparaison entre le spectre obtenu après le refroidissement vibrationnel (spectre noir pointillé) et le spectre où le laser de refroidissement rotationnel a été appliqué en complément du laser de refroidissement vibrationnel (spectre rouge en trait continu).

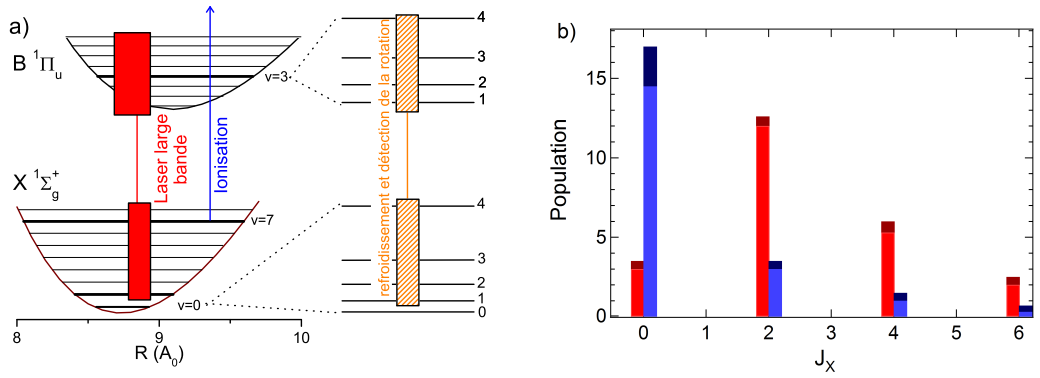

FIGURE 4.19 – Refroidissement de la vibration et de la rotation de molécules de césium. a) X et B sont les deux états électroniques utilisés pour refroidir les deux degrés de liberté internes des molécules. Les rectangles rouges et oranges représentent respectivement le laser large bande utilisé pour refroidir la vibration et les deux lasers permettant de refroidir et détecter la rotation. b) Distribution rotationnelle des molécules dans le niveau vibrationnel fondamental (obtenue grâce au spectre présenté sur la figure 4.18 (b)). Les barres rouges et bleues représentent respectivement la distribution avant et après l'application du laser de refroidissement rotationnel. Les couleurs foncées aux sommets représentent la barre d'erreur sur le nombre d'ions moléculaires Cs_2^+.

Le spectre noir pointillé montre la distribution rotationnelle du niveau vibrationnel $v = 0$ de l'état électronique fondamental. Il est obtenu après l'application du laser de refroidissement vibrationnel et révèle la distribution rotationnelle du niveau vibrationnel fondamental avant l'application du laser de refroidissement rotationnel.

Les pics montrent l'existence de plusieurs niveaux rotationnels peuplés (J = 0-6). Lorsque on applique le laser de refroidissement rotationnel qui couvre la branche P, il excite $P(6), P(4)$ et $P(2)$, on obtient le spectre rouge qui montre la disparition de ces pics et l'augmentation de la population dans le niveau rotationnel $J = 0$ (initialement très faible).

Une représentation schématique du principe du pompage optique pour les molécules de césium (Cs_2) et la distribution rotationnelle de la population est présentée sur la figure 4.19. La partie a) de la figure représente les états électroniques et les niveaux rovibrationnels à exciter pour refroidir les deux degrés de liberté internes des molécules. La partie b) révèle la distribution de la population rotationnelle dans le niveau vibrationnel $v_X = 0$ avant et après l'application du laser de refroidissement rotationnel.

Pour avoir une idée du nombre exacte de molécules dans chaque niveau rotationnel, il faut prendre en considération que les molécules ne sont pas détectées dans leur vrai niveau. En effet, les molécules détectées ne représentent que 14.4 % (Cf. tableau 4.1) du nombre total de molécules. De plus, l'efficacité de notre système de détection (par les MCP) est de l'ordre de 30 %. Un signal de 15 (Cf. figure 4.18 (b) ou 4.19) correspond donc à une population dans $v = J = 0$ de $\simeq 350$ molécules.
L'efficacité du transfert de la population vers le niveau rotationnel fondamental est de $\sim 40\%$. Elle est calculée de la manière suivante : on compare le nombre de molécules dans les niveaux rotationnels autres que le niveau rotationnel fondamental avant et après l'application du laser de refroidissement. Elle est limitée par la largeur spectrale du laser de refroidissement vibrationnel qui est incapable de ramener toute la population vers le niveau vibrationnel fondamental.

4.3.3.1 Effet du refroidissement rotationnel sur la distribution vibrationnelle

On a vu précédemment que l'excitation des molécules à partir d'un niveau rotationnel produit par la suite une désexcitation par émission spontanée sur plusieurs niveaux vibrationnels selon les facteurs de Franck-Condon. La figure 4.20 montre 3 spectres de photoionisation qui correspondent aux différentes étapes de l'expérience (juste après la PA, une fois que le laser de refroidissement vibrationnel est appliqué et dans le cas où les deux lasers de refroidissement sont appliqués). Le spectre 4.20 c) montre la population présente dans le niveau rovibrationnel ($v = 0$) lors de l'application des deux lasers de refroidissement. Quelques pics supplémentaires prouvent la présence de molécules dans $v = 1$: ils correspondent à des molécules excitées par le laser de refroidissement rotationnel et que le laser de refroidissement vibrationnel n'a pas renvoyé vers v= 0. $v = 1$ possède un bon facteur de Franck-Condon avec le niveau vibrationnel excité $v_B = 3$ (cf.tableau 4.1) et donc beaucoup de molécules s'y désexcitent. Le laser de refroidissement vibrationnel n'a pas le temps lorsque ce processus survient en fin de cycle de refroidissement rotationnel de transférer toutes les molécules excitées vers le niveau vibrationnel fondamental.

4.3.3.2 Temps de pompage rotationnel

Pour mieux comprendre l'effet de la période des rampes de courant sur l'efficacité du pompage rotationnel, on a réalisé une expérience pour différents temps de balayage ("scan"). Dans cette expérience on fait varier la période de

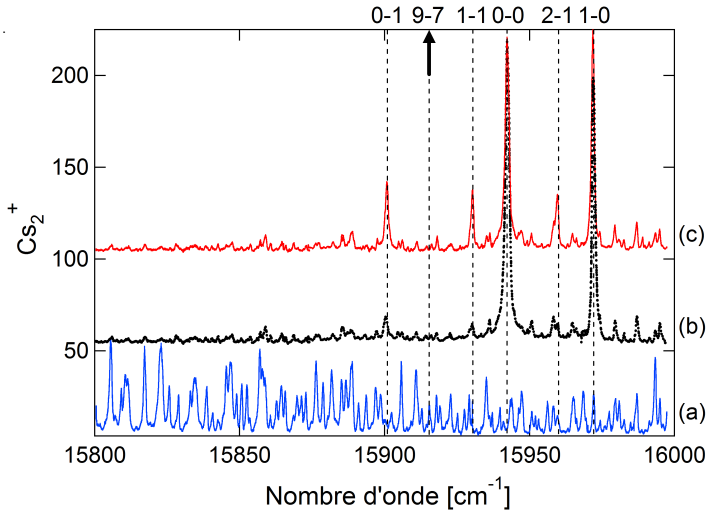

FIGURE 4.20 – Spectres de détection REMPI obtenus pour une photoassociation sur le potentiel 0_g^- $(6s + 6p_{1/2})(v' = 26,\ J' = 2)$. a) Distribution vibrationnelle de molécules dans l'état électronique fondamental. b) L'application du laser de refroidissement vibrationnel produit l'apparition ou l'augmentation des pics, qui correspondent aux molécules dans le niveau vibrationnel fondamental ($v = 0$), et la disparition des autres. c) Spectre de détection avec l'application des deux lasers de refroidissement (vibration plus rotation). L'apparition de pics supplémentaires par rapport au spectre b) traduit la présence de molécules dans le niveau vibrationnel $v = 1$. Les lignes verticales correspondent aux positions théoriques des transitions $v_C \leftarrow v_X$. La flèche noire ($v_C = 9 \leftarrow v_X = 7$) est la transition utilisée pour détecter la distribution rotationnelle. On peut aussi noter sur ce spectre que $v_X = 7$ est bien vidé par le laser de refroidissement vibrationnel.

la rampe et on regarde l'évolution de la population dans le niveau rotationnel $J = 1$. Le résultat de l'expérience est présenté sur la figure 4.21.

La période des rampes optimisant le taux de transfert vers le niveau rotationnel choisi, correspond à un temps inférieur ou égal à 100 μs. Ce temps est égal au temps nécessaire pour ramener la population à partir des dix premiers niveaux vibrationnels. Les deux premiers points de mesures (50 et 100 μs) correspondent au même taux de transfert de population vers le niveau rotationnel $J = 1$. Cela peut être expliqué par le fait que le temps nécessaire pour refroidir la rotation est le même que le temps de pompage vibrationnel. Un temps plus court (50 μs) permet une excitation trop rapide de la population à partir des niveaux rotationnels associés au niveau vibrationnel fondamental. Lors de la désexcitation, les molécules se trouvent dans des niveaux autres que le niveau de départ et cela nécessite encore du temps pour qu'elles soient

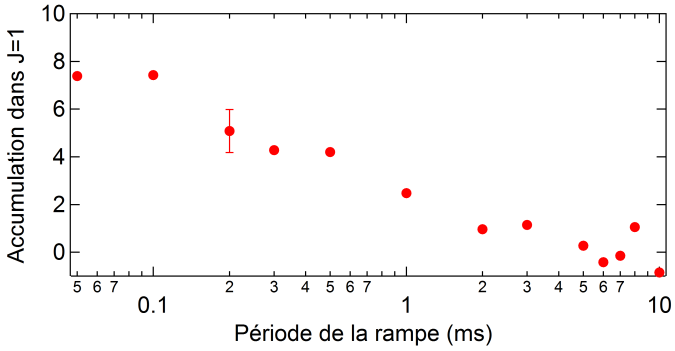

FIGURE 4.21 – Évolution de la population dans le niveau rotationnel $J = 1$ en fonction de la période de la rampe représentée en échelle logarithmique.

repompées dans le niveau rovibrationnel fondamental. Il est donc inutile de faire des rampes trop rapides pour réussir le pompage rotationnel. Dans le cas où le temps des rampes est de l'ordre de la milliseconde, l'efficacité est moindre car il y a une compétition entre les deux lasers de refroidissement. En effet, il n' y a pas le temps suffisant pour faire plusieurs balayages at ainsi transférer toute la population vers le niveau rotationnel cible. Comme vu précédemment, le laser de refroidissement vibrationnel modifie légèrement la distribution rotationnelle. Mais ici c'est le laser de refroidissement rotationnel qui pose problème. En effet, il transfère la population vers plusieurs niveaux vibrationnels. Un temps très long de rampe provoque une diminution très importante d'efficacité à cause de la chute des molécules sous l'effet de la gravitation.

4.3.3.3 Accumulation de molécules dans un niveau rotationnel sélectionné

Refroidissement dans le niveau rotationnel $J = 1$.

Dans le paragraphe précédent, on a vu que l'excitation de la branche P permet de transférer les molécules vers le niveau rotationnel le plus profond. En partant d'une distribution rotationnelle paire, l'excitation de la branche P permet de transférer la population vers le niveau rotationnel fondamental ($J = 0$). De la même manière, on a réussi à transférer la population vers le premier niveau rotationnel le plus bas ($J = 1$) en partant d'une distribution impaire, l"imparité" étant conservée durant le processus de refroidissement rotationnel. Le résultat de l'expérience est présenté sur la figure 4.22.

L'idée est toujours la même il s'agit toujours d'exciter les molécules à partir de la branche P pour transférer les molécules vers le niveau rotationnel le plus profond. Pour transférer les molécules vers $J = 1$, on a excité les molécules à

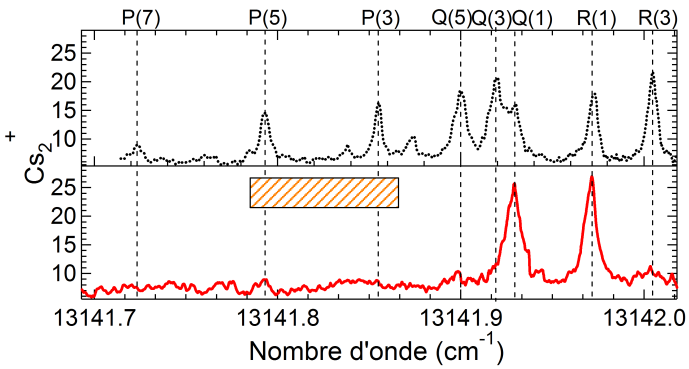

FIGURE 4.22 – Transfert de la population vers le niveau rovibrationnel ($v = 0, J = 1$). Le spectre noir pointillé montre la distribution rotationelle de la population dans le niveau vibrationnel fondamental $v = 0$. Le rectangle orangé hachuré correspond à la partie excitée par le laser de refroidissement rotationnel. Le spectre rouge montre l'augmentation de la population dans le niveau rotationnel $J = 1$ une fois le laser de refroidissement rotationnel appliqué sur les transitions $P(5)$ et $P(3)$.

partir de $P(3)$ et $P(5)$. On n'a pas excité les molécules à partir de $P(7)$, car la population présente dans ce niveau est presque nulle.

Chauffage de la rotation vers $J_X = 4$ et 5.

D'autres expériences ont aussi été réalisées, il s'agit de transférer la population vers des niveaux plus élevés. Les résultats de l'expérience sont présentés sur les figures 4.23 et 4.24. Pour chauffer la rotation, on excite les molécules à partir de la branche R. En partant d'une distribution paire et en excitant les molécules à partir de $R(0)$ et $R(2)$, on a réussi à transférer les molécules distribuées sur plusieurs niveaux rotationnels vers le niveau rotationnel $J = 4$ (figure 4.23).

De la même manière, en partant d'une distribution impaire, on a réussi à transférer les molécules vers $J = 5$ (figure 4.24) dans le cas ou l'excitation est faite à partir de $R(1)$ et $R(3)$.

Généralisation

Précédemment, on a vu que les molécules peuvent être transférées vers le niveau rotationnel le plus profond si l'excitation de la population a lieu à partir de la branche P et vers le niveau le plus élevé dans le cas où la branche R est excitée. Le transfert de la population vers n'importe quel niveau rotationnel peut en principe aussi être réalisé. Il s'agit de moduler les fréquences

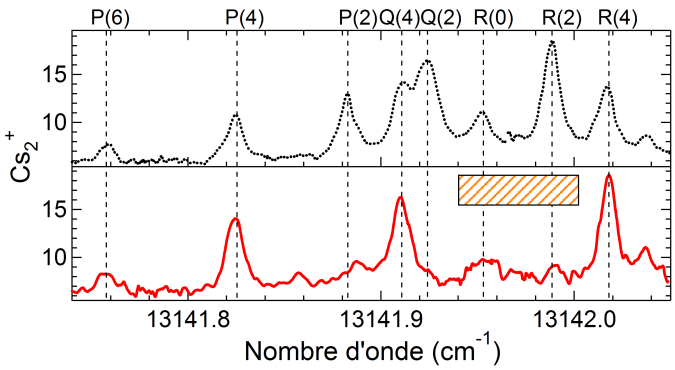

FIGURE 4.23 – Spectre noir pointillé illustrant la distribution rotationnelle des molécules dans le niveau $v = 0$. Le rectangle orange montre la partie excitée par le laser de refroidissement rotationnel. Le spectre rouge obtenu après l'application du laser de refroidissement rotationnel montre la disparition des pics, qui correspondent aux molécules dans $J = 0$ et 2, et l'augmentation de la population dans $J = 4$.

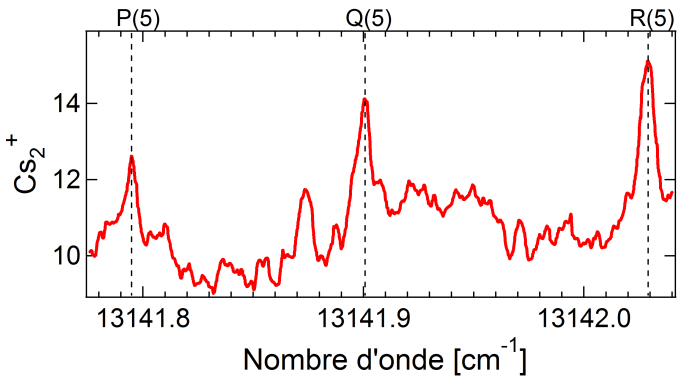

FIGURE 4.24 – Transfert de la population vers $J = 5$. Dans ce cas le laser de refroidissement rotationnel est appliqué sur la branche R pour exciter les molécules à partir de $J = 1$ et 3. Les lignes verticales correspondent au positions théoriques des transitions rotationnelles à partir de $J = 5$.

de la diode laser de façon à exciter uniquement les parties du spectre concernées (Cf. figure 4.25). Expérimentalement, cette tentative n'a pas été faite, mais je vais l'expliquer ici. Prenons l'exemple de transfert de la population vers le niveau rotationnel $J = 2$. Les molécules qui se trouvent dans les niveaux rotationnels élevés peuvent être pompées vers ce dernier, en excitant les molécules à partir de la branche P (dans notre cas $P(6)$ et $P(4)$ devraient être excitées). Les molécules qui se trouvent dans le niveau rotationnel fondamental ($J = 0$) peuvent aussi être transférées vers le niveau rotationnel cible à condition d'exciter les molécules à partir de la branche R (dans ce cas la

raie $R(0)$ doit être excitée). La figure 4.25 représente les parties du spectre à exciter pour accumuler les molécules dans le niveau rotationnel $J_X = 2$.

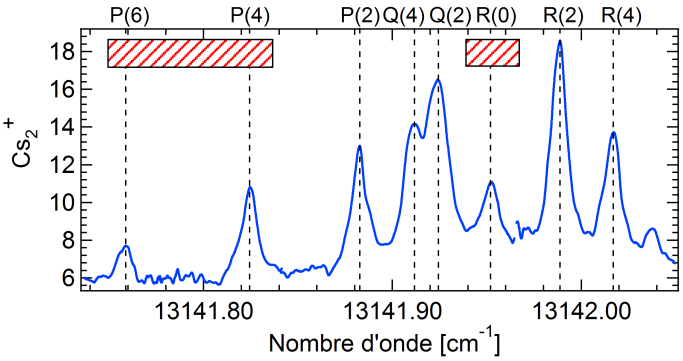

FIGURE 4.25 – Distribution rotationnelle de la population dans le niveau vibrationnel fondamental. Les deux rectangles rouges hachurés correspondent aux parties qu'il faut exciter par le laser de refroidissement rotationnel pour pomper les molécules dans le niveau rotationnel $J_X = 2$.

4.3.4 Étude théorique

Pour comprendre l'effet du refroidissement vibrationnel sur la distribution rotationnelle, il s'agit de regarder le changement de la rotation après un cycle d'absorption/émission de photons selon les facteurs de Hönl-London (cf. Tableau des facteurs de Hönl-London dans le Chapitre 2) [127]. Nous avons réalisé une simulation numérique dans laquelle on ne tient pas compte des facteurs de Franck-Condon. On ne considère qu'une transition vibrationnelle fermée. Le résultat est présenté sur la figure 4.26.

Un cycle d'absorption/émission effectué par le laser de refroidissement vibrationnel peut transférer la population d'un niveau rotationnel donné J_X vers le même niveau que celui de départ (cas le plus probable) ou bien vers un niveau rotationnel $J = J_X \pm 2$. Cette simulation confirme ce que nous avons vu dans l'expérience : le refroidissement vibrationnel n'élargit pas trop la distribution rotationnelle (Cf. 4.8). Comme le montre la figure 4.9, juste après la photoassociation seulement deux niveaux rotationnels sont peuplés. Après l'application du laser de refroidissement vibrationnel, on se trouve avec une population qui couvre les quatre premiers niveaux rotationnels.

J'ai aussi réalisé une simulation numérique bien plus poussée afin de comprendre l'évolution de la population d'un niveau rotationnel donné en fonction de temps en tenant compte de tous les paramètres expérimentaux (FC, HL, I_{Laser}, largeur spectrale, ...).

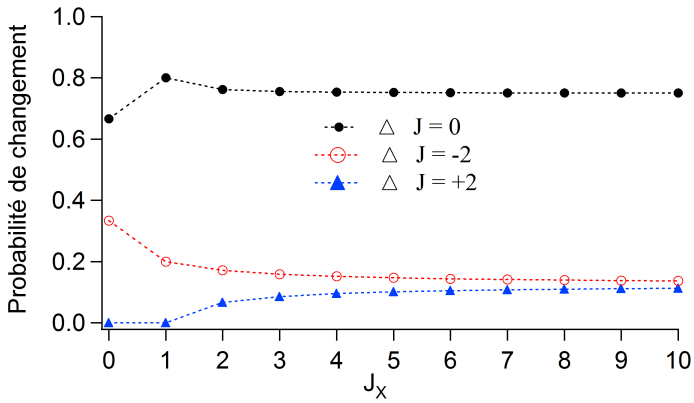

FIGURE 4.26 – Probabilité de changement de la rotation, après un cycle d'absorption/émission spontanée, pour les dix premiers niveaux rotationnels selon les facteurs de Hönl-London. Les cercles noirs pleins représentent la probabilité de rester dans le niveau de départ et les cercles rouges creux et les triangles bleus correspondent respectivement à la probabilité de passer vers un niveau plus bas (J_X - 2) ou plus élevé (J_X + 2).

Le résultat est présenté sur la figure 4.27. Dans cette simulation, le laser de refroidissement est allumé pendant le processus de refroidissement rotationnel. La simulation repose sur le même principe que celle utilisée précédemment pour calculer le temps et le nombre de photons nécessaires pour refroidir la vibration à partir d'un niveau vibrationnel donné (Cf. chapitre 3). Le laser de refroidissement rotationnel caractérisé par sa puissance, son waist et sa largeur spectrale a été ajouté. Le laser est supposé large (5 GHz) de manière à couvrir la partie à exciter du spectre (on ne fait pas de balayage comme dans l'expérience). Au départ, on considère que seul le niveau vibrationnel fondamental est peuplé et on peuple les niveaux rotationnels avec la même distribution que celle obtenue dans l'expérience.

L'étude théorique (figure 4.27) est en bon accord avec les résultats expérimentaux. En ce qui concerne le pourcentage de transfert de la population vers le niveau rotationnel fondamental et le dépompage des niveaux rotationnels initialement peuplés, la simulation nous a permis de comprendre l'influence du laser de refroidissement vibrationnel sur la distribution rotationnelle (plus particulièrement l'étalement des niveaux rotationnels peuplés) ainsi que sur l'efficacité du pompage rovibrationnel optique.

4.3.4.1 Polarisation du laser

La rotation est gouvernée par les règles de sélection et dépend des facteurs de Hönl-London. Pour refroidir la rotation, il faut exciter les molécules de

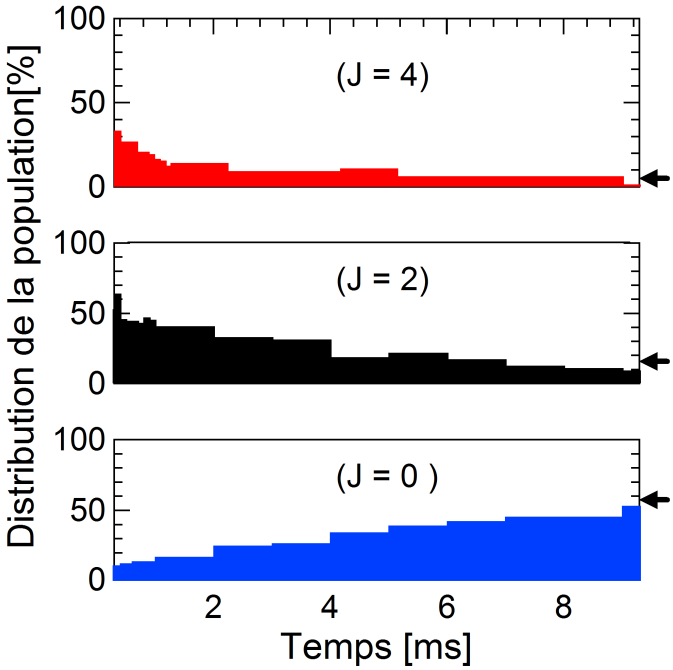

FIGURE 4.27 – Simulation du pompage rovibrationnel. Évolution de la population dans chaque niveau rotationnel (J_X) en fonction du temps de pompage. Les flèches noires représentent les pourcentages de population observés expérimentalement dans chaque niveau rotationnel.

la branche P (ΔJ = -1), ce qui permet de transférer la population vers des niveaux plus profonds. Mais en réalité, chaque niveau rotationnel J est dégénéré (présence de champ $\overrightarrow{B}$) et composé de $2J$+1 sous-niveaux Zeeman notés par la valeur M_J qui prend les valeurs -J, -J + 1, ..., J - 1, J. M_J est la projection du nombre quantique J sur un axe fixe. La règle de sélection à respecter pour les M_J est : $\Delta M_J = M_{J'}$ - $M_{J''} = 0, \pm 1$. Les transitions entre les M_J dépendent de la polarisation du photon absorbé (qui est respectivement π, $\sigma_\pm$ pour $\Delta M_J = 0, \pm 1$).

L'efficacité du pompage rovibrationnel est meilleure si toutes les polarisations (π, $\sigma_\pm$) sont contenues dans la laser. En effet, toute la population d'un niveau rotationnel est alors transférée et il n' y a pas de risque de perdre des molécules bloquées dans les états noirs. Pour mieux comprendre l'effet de la polarisation des lasers sur l'efficacité du pompage rovibrationnel, j'ai réalisé une simulation avec différentes polarisations laser. La simulation nous permet de définir la polarisation des différents lasers utilisés. Au départ de la simulation, seuls les niveaux rotationnels J = 2, 4 et 6 du niveau vibrationnel

fondamental $v = 0$ sont peuplés avec équipartition de la population dans les sous-niveaux Zeeman.
La première simulation, présentée sur la figure 4.28, est faite avec les deux lasers de refroidissement polarisés en σ_+. L'efficacité dans ce cas est d'environ 12 %. Au moment de l'excitation, seules les transitions avec un $\Delta M_J = +1$ d'un niveau rovibrationnel sont permises. Pour refroidir la rotation, on excite la branche P : c'est à dire qu'on aboutit à un niveau $J_{excité} = J_{initial} - 1$. Avec cette polarisation σ_+, seulement $2J$ - 1 parmi les $2J + 1$ sous-niveaux M_J sont excités. En effet, les $M_J = J$ -1 et $M_J = J$ ne sont pas excités par les lasers de refroidissement. Chaque cycle de refroidissement rotationnel conduit à une perte de la population qui se trouve dans les deux derniers sous niveaux M_J associés à chaque niveau rotationnel.

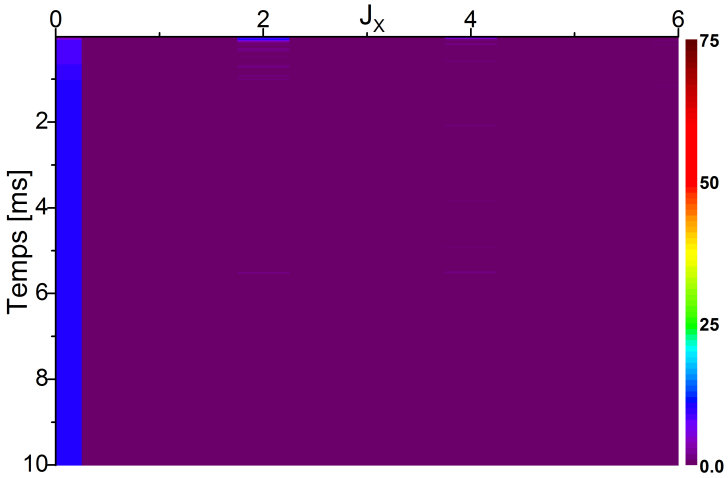

FIGURE 4.28 – Simulation numérique du refroidissement rovibrationnel. Elle illustre l'efficacité de transfert de la population vers le niveau rovibrationnel fondamental dans le cas où la polarisation des lasers de refroidissement vibrationnel et rotationnel est σ_+.

La deuxième simulation, présentée sur la figure 4.29, utilise deux types de polarisations différentes de lasers : le laser de refroidissement vibrationnel est polarisé σ_+ alors que le laser de refroidissement rotationnel contient les deux polarisations à la fois ($\sigma_\pm$). Le laser de refroidissement vibrationnel n'excite que les transitions avec un $\Delta M_J = +1$ à partir de tous les niveaux vibrationnels ($v_X \neq 0$) ce qui chauffe un peu la rotation. En effet, prenons l'exemple des molécules dans un niveau rovibrationnel (v, J). $2J + 1$ sous-niveaux M_J sont associés à ce niveau. L'excitation avec un laser polarisé σ_+ transfère toujours les molécules des deux derniers sous-niveaux ($M_J = J - 1$ et J) vers des niveaux rotationnels plus élevés. Ce type d'excitation chauffe la rotation (il

en est de même avec l'excitation de la branche R). La polarisation du laser de refroidissement rotationnel ($\sigma_\pm$) permet d'exciter toute la population rotationnelle du niveau vibrationnel fondamental ($v_X = 0$). Malheureusement, seules les molécules qui se désexcitent vers le niveau vibrationnel de départ sont refroidies.

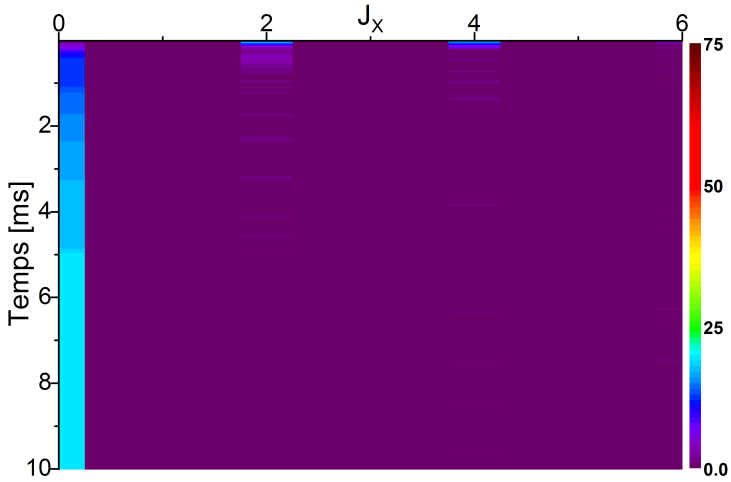

FIGURE 4.29 – Simulation de l'efficacité de transfert de la population vers le niveau rovibrationnel fondamental. La polarisation du laser de refroidissement vibrationnel est σ_+ alors que le laser de refroidissement rotationnel contient les deux polarisations à la fois $\sigma_\pm$.

Les autres seront chauffées par le laser de refroidissement vibrationnel. L'efficacité de transfert vers $v = J = 0$ avec cette configuration de polarisations des lasers (σ_+ pour le laser de refroidissement vibrationnel et $\sigma_\pm$ pour le laser de refroidissement rotationnel) est d'environ 20 % de la population initialement distribuée sur plusieurs niveaux rotationnels.

J'ai également réalisé une troisième simulation (figure 4.30). Elle fait intervenir deux lasers de refroidissement rovibrationnel qui contiennent à fois les deux polarisations ($\sigma_\pm$). L'efficacité de transfert vers le niveau rovibrationnel fondamental avec ce type de polarisation est supérieure à 70 %. L'excitation a toujours lieu à partir de la branche P pour refroidir la rotation. Tous les sous-niveaux M_J sont excités sans exception. Les seules molécules perdues sont les molécules qui se désexcitent par émission spontanée vers des niveaux vibrationnels élevés. La largeur spectrale du laser de refroidissement vibrationnel est alors incapable de les transférer vers le niveau vibrationnel fondamental où le refroidissement rotationnel a lieu.

Expérimentalement, l'étude de l'effet de la polarisation n'a pas été réalisée, mais le croisement orthogonal des deux lasers de refroidissement (vibrationnel

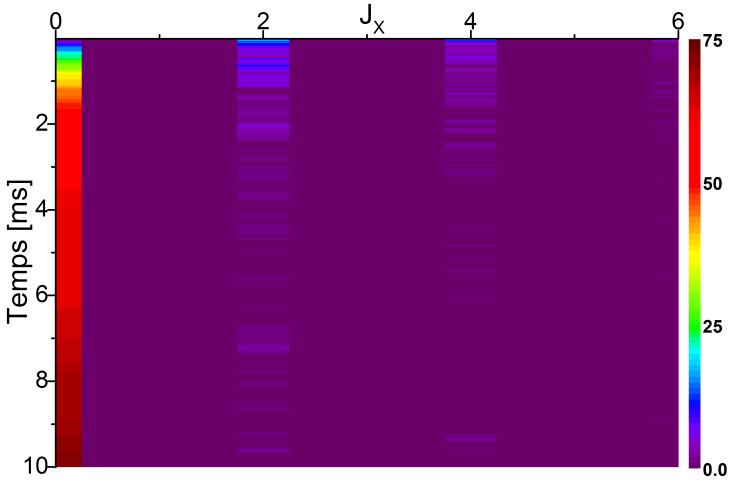

FIGURE 4.30 – Simulation de l'efficacité de transfert de la population vers le niveau rovibrationnel fondamental ($v = J = 0$). Les deux lasers de refroidissement rovibrationnel contiennent les deux polarisations $\sigma_{\pm}$.

et rotationnel) a beaucoup aidé pour réussir l'expérience.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les méthodes utilisées pour détecter et manipuler la rotation de molécules de césium. La distribution rotationnelle, accessible par la combinaison de deux sources lasers (laser pulsé et diode fine), révèle le peuplement d'environ 4 niveaux rotationnels. L'utilisation de deux lasers large bande permet de transférer la population initialement distribuée sur plusieurs niveaux rovibrationnels vers le niveau rovibrationnel fondamental ($v = J = 0$). Dans notre cas, deux états électroniques peuvent être utilisés (B et C) pour réussir l'expérience. Pour des raisons liées aux longueurs d'onde laser disponibles, l'état B a été retenu. Un bon facteur de Franck-Condon (FC) entre les deux niveaux vibrationnels à travers lesquels le refroidissement rotationnel a lieu est important. En effet, une transition fermée permet aux molécules de cycler entre les deux niveaux vibrationnels jusqu'à ce qu'elles atteignent le niveau rotationnel cible. Le refroidissement rotationnel nécessite une excitation de la branche P car cette excitation permet de transférer les molécules vers les niveaux rotationnels les plus profonds. L'efficacité du pompage rotationnel est de 40 %. La limitation principale est le pompage vibrationnel qui est incapable de transférer les molécules à partir des niveaux vibrationnels très élevés vers le niveau vibrationnel fondamental. On a aussi

réussi à transférer la population vers d'autres niveaux rotationnels ($J = 1$, 4 et 5). Pour refroidir et manipuler la rotation des molécules, il faut avoir un système fermé entre états électroniques et vibrationnels pour éviter toute fuite vers d'autres états électroniques et niveaux vibrationnels. La méthode de pompage rovibrationnel optique est générale et simple à mettre en place. Elle devrait s'adapter à de nombreux systèmes, ce qui donne une grande motivation à l'étendre au refroidissement laser des molécules[2] dans un jet puis au refroidissement de molécules par laser (but de la nouvelle expérience dans notre groupe). Il est néanmoins nécessaire d'améliorer l'efficacité du pompage optique qui est essentiellement limitée par la largeur spectrale du laser de refroidissement vibrationnel. L'utilisation de plusieurs diodes lasers large bande ou d'un supercontinuum pourrait permettre de dépasser cette limite.

2. Seules les molécules de SrF, YO et récemment CaF ont été refroidies par laser. Elles possèdent deux niveaux rovibrationnels quasi-fermés [9, 10, 11].

Chapitre 5

Manipulation de molécules de BaF dans un jet

Sommaire

5.1 Jet supersonique **128**
5.2 Dispositif expérimental **128**
5.3 Production d'un jet supersonique de Fluorure de Baryum . . **129**
5.4 Refroidissement rotationnel de BaF **131**
5.4.1 Principe 131
5.4.2 Réalisation 133
5.4.3 Simulation 134
5.5 Futur de l'expérience **136**

INTRODUCTION

Il est bien connu, et nous l'avons déjà exposé précédemment, que les molécules sont considérées comme de mauvaises candidates pour le refroidissement optique standard. En effet, les molécules disposent d'une structure interne beaucoup plus riche que celle des atomes (la vibration et la rotation des noyaux) qui rend difficile l'application des méthodes de refroidissement laser nécessitant plusieurs milliers de cycles d'absorption/émission spontanée et d'un grand nombre de lasers repompeurs.

Dans nos précédents travaux, on a montré l'efficacité du refroidissement ro-vibrationnel pour les molécules de césium dans un piège magnéto-optique. On veut généraliser cette méthode, de pompage optique, on l'appliquant sur des jets moléculaires. Les obstacles possibles à ce processus sont :

- le facteur de branchement (facteurs de Franck-Condon) entre les deux niveaux ro-vibrationnels des deux états électroniques (fondamental et excité),
- la température du jet et le temps d'interaction avec le laser.

Cependant, la méthode de refroidissement Sisyphe, utilisant seulement quelque cycles, et démontrée dans le domaine du refroidissement des atomes, pourrait être appliquée aux molécules. Durant le processus, une grande perte d'énergie (plus de 1 mK à comparer au μK lors du refroidissement classique) s'effectue par montée d'une colline de potentiel avant l'absorption de photon.

La seule condition à remplir pour les molécules est qu'elles possèdent un facteur de branchement suffisamment important entre deux niveaux ro-vibrationels et, qu'en cas de fuite vers un ou plusieurs états, un laser repompe ces molécules [9, 10, 11]. De part ses caractéristiques naturelles, le Fluorure de Baryum (BaF) remplit naturellement ces conditions avec un facteur de branchement de 95 %. C'est cette molécule que nous avons l'intention de manipuler et de refroidir optiquement. Dans cette partie, je décris la production et la manipulation d'un jet supersonique pulsé de molécules de Fluorure de Baryum (BaF) et la simulation numérique du refroidissement rotationnel.

5.1 Jet supersonique

Un jet supersonique est obtenu après l'expansion adiabatique d'un gaz dans un réservoir initialement à haute pression vers le vide à travers un orifice de diamètre "d". Une représentation schématique du principe est présentée sur la figure 5.1. Si d est bien inférieur au libre parcours moyen du gaz (le libre parcours moyen est la distance parcourue par une particule en vol libre avant avec qu'elle entre en collision avec une autre particule), les particules du gaz s'échappent sans entrer en collision les unes avec les autres. Dans ce cas, la distribution de vitesse à la sortie correspond à la distribution de Maxwell-Boltzman des vitesses initiales, et le jet est dit effusif [62]. Dans le cas où d est beaucoup plus grand que le libre parcours moyen du gaz, les particules entrent en collision lorsqu'elles s'échappent du réservoir. Par la suite, le gaz s'expand librement dans le vide permettant ainsi un abaissement de son énergie interne : la vitesse moyenne du jet augmente et la dispersion des vitesses diminue par rapport à celle du réservoir. On obtient alors une température de translation inférieure à la température initiale. Dans le cas de très forte pression, on atteint une onde de choc d'où l'appellation de jet supersonique.

5.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental, présenté sur la figure 5.2, est constitué d'une vanne pulsé de marque Parker-General Valve et de deux enceintes à vide réalisées au laboratoire durant la thèse de Nicolas Saquet en 2007. Elles communiquent entre elles par l'intermédiaire d'un écorceur (skimmer). Le diamètre

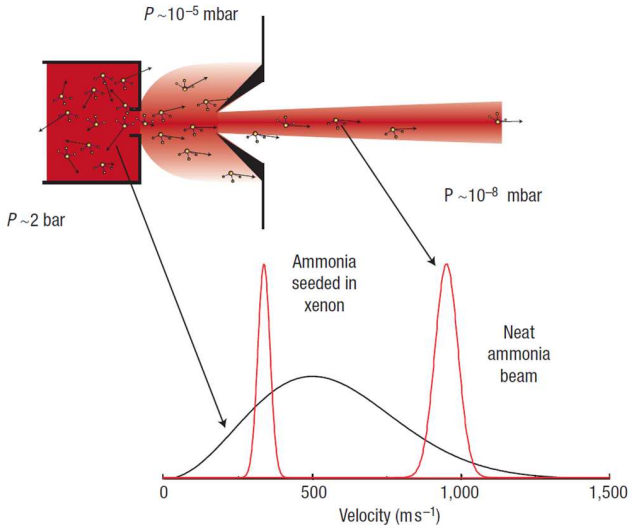

FIGURE 5.1 – Représentation schématique d'une expansion supersonique. Expansion adiabatique d'un gaz sous pression dans le vide à travers un orifice. Le spectre noir représente la distribution de vitesse d'un jet effusif. Les deux pics rouges correspondent à la distribution des vitesses, très étroite, des molécules (NH_3 dans ce cas). La vitesse finale des molécules est égale à la vitesse du gaz porteur. La figure est extraite de [62].

de l'écorceur est de l'ordre d'une centaine de micromètres. Le vide est assuré par une pompe sèche et deux pompes turbo-moléculaires (Pfeiffer). La pression atteinte est d'environ 10^{-8} mbar.

5.3 Production d'un jet supersonique de Fluorure de Baryum

La production de molécules BaF aura lieu dans la première chambre. Elle sera réalisée par ablation laser d'un barreau métallique de baryum situé à proximité d'un jet en détente supersonique d'hexafluorure de soufre (SF_6) ensemencé dans un gaz noble. L'ablation laser est une technique qui consiste à extraire la matière d'une cible par couplage avec un laser. Le laser dédié à l'ablation est un laser pulsé Nd :YAG doublé en fréquence délivrant une puissance de 2 mJ/impulsion à 1064 nm et 1 mJ/pulse à 532 nm, de marque Ekspla, de modèle NL-208. La durée des pulses laser est de 9 ns. L'impulsion du laser devra être synchronisée avec l'arrivée de l'impulsion de gaz provenant de la vanne. Avec cette méthode, le groupe de David DeMille a obtenu un jet moléculaire de BaF avec une température rotationnelle de l'ordre de 10 K à

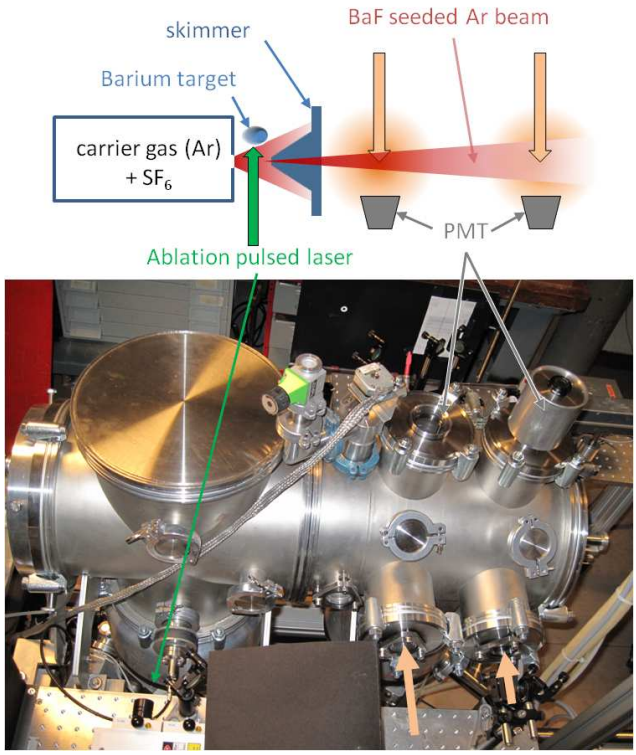

FIGURE 5.2 – Dispositif expérimental permettant la création d'un jet supersonique de molécules de BaF. PMT : photo-multiplicateurs.

une vitesse de 560 m/s dans le cas où le gaz porteur est l'argon.

La détection sera assurée par la méthode de fluorescence induite par laser (Light Induced Fluorescence, LIF) : un laser accordé sur une transition ro-vibrationnelle spécifique induit une fluorescence détectée par des tubes photomultiplicateurs ou une caméra. Les molécules de BaF devraient être distribuées sur plusieurs niveaux rovibrationnels de l'état électronique fondamental ($X^2\Sigma$). Dans cette partie, je m'intéresse qu'à la rotation des molécules associées au niveau vibrationnel fondamental ($v'' = 0$). Pour détecter le spectre rotationnel du niveau vibrationnel fondamental, la fréquence du laser doit être balayée autour de la transition $(A^3\Pi_{1/2}, v', J') \leftarrow (X^2\Sigma, v'' = 0, J'')$, où J'' et J' sont les nombres quantiques liés à la rotation. La longueur d'onde qui permet de réaliser cette expérience est de 860 nm ce qui est facilement accessible avec des diodes laser commerciales. Elle devrait conduire à des spectres similaires à ceux obtenus dans le groupe de David DeMille (cf. figure 5.3). On remarque, dans ce spectre, que plusieurs niveaux rotationnels sont peuplés. Notre but est de refroidir la rotation, c'est-à-dire transférer toute la population vers le niveau rotationnel fondamental.

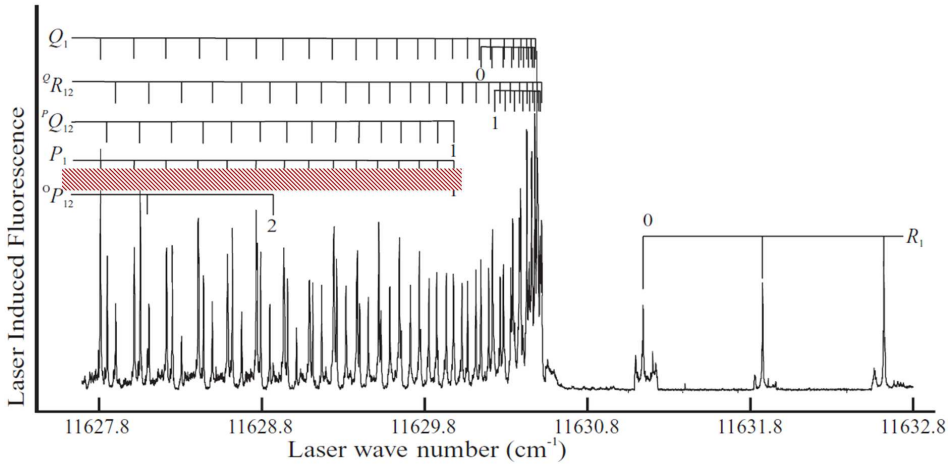

FIGURE 5.3 – Spectre rotationnel obtenu par la technique LIF. Il présente les transitions rotationnelles entre $A^3\Pi_{1/2}(v' = 0,\ J') \leftarrow X^2\Sigma\ (v'' = 0, J'')$. Le rectangle rouge hachuré représente la partie du spectre à exciter par le laser de refroidissement rotationnel. La notation spectroscopique liée à la rotation est ${}^{\Delta N}\Delta J_{F'F''}$, avec $\Delta N = N' - N''$, $\Delta J = J' - J''$, F' et F'' sont liés au spin de chaque état électronique. La figure est extraite de [172]

5.4 Refroidissement rotationnel de BaF

La première manipulation planifiée est le refroidissement rotationnel optique de molécules de BaF dans un jet. Le refroidissement rotationnel augmentera la brillance (nombre de molécules/stéradian/impulsion/état quantique spécifique) de notre faisceau moléculaire qui sera, avant manipulation, de l'ordre de 10^9 molécules/sr/impulsion dans le niveau rovibrationnel fondamental ($v'' = 0, J'' = 1/2$). Une augmentation d'un facteur 10 sur la brillance est attendu après le refroidissement de la rotation. La majorité des molécules seront alors dans un seul niveau rovibrationnel ($X^2\Sigma$, $v'' = 0, J'' = 1/2$).

5.4.1 Principe

Le refroidissement de la rotation de BaF repose sur les mêmes principes que le refroidissement optique des molécules Cs_2. Le principe du pompage optique dans le cas du Césium est le suivant : un laser large bande est dédié au refroidissement de la vibration et un second laser, plus fin spectralement, est dédié au refroidissement de la rotation. Dans le cas de BaF, la situation est différente car les molécules sont initialement supposées dans le niveau vibrationnel fondamental ($v'' = 0$). De plus, la molécule de BaF possède une

transition vibrationnelle quasi-fermée entre le niveau vibrationnel fondamental ($v'' = 0$) et le niveau vibrationnel $v' = 0$ de l'état électronique excité $A^2\Pi_{1/2}$. Le facteur de branchement entre les deux états est de 95 % (figure 5.4) ce qui rend l'utilisation d'un laser pour refroidir la vibration dans un premier temps inutile. Les caractéristiques naturelles de la molécule de BaF rendent le processus de refroidissement rotationnel plus facile à réaliser (il n'y aura pas de perte vers plusieurs niveaux vibrationnels).

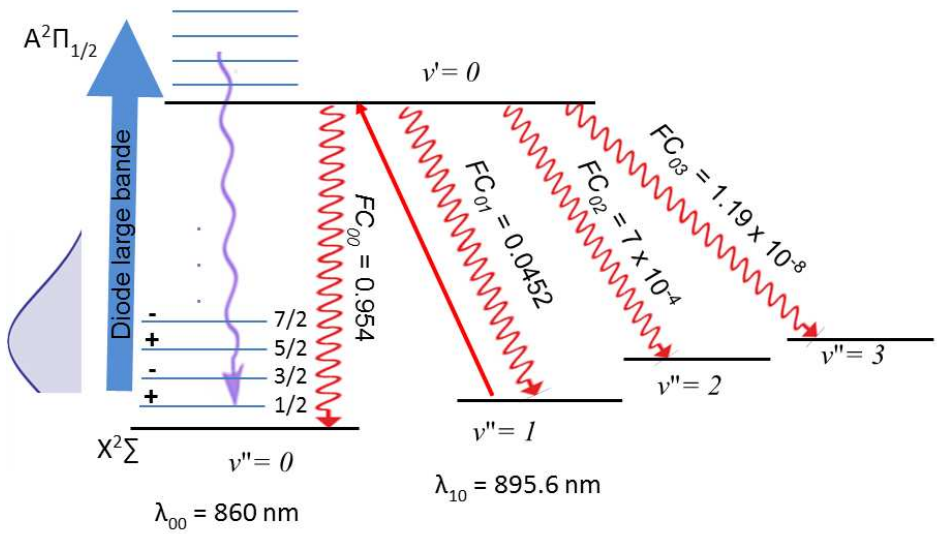

FIGURE 5.4 – Représentation schématique des états électroniques, ro-vibrationnels et du principe de refroidissement rotationnel de la molécule de BaF. Les flèches continues représentent les transitions utilisées pour refroidir les molécules. $\lambda_{v''v'}$ sont les longueurs d'ondes pour exciter les molécules à partir du niveau vibrationnel v''. Les flèches ondulées représentent l'émission spontanée à partir de $v' = 0$ avec les différentes valeurs des facteurs de Franck-Condon. La parité des niveaux rotationnels du niveau vibrationnel fondamental est aussi mentionnée.

L'idée consiste à pomper optiquement les molécules distribuées initialement dans une dizaine de niveaux rotationnels vers un seul état, appelé état cible. L'écart entre les niveaux rotationnels est de l'ordre de la constante rotationnelle (B_v) du niveau vibrationnel fondamental valant environ 0.21 cm^{-1} [172]. Pour refroidir la rotation, il faut exciter la branche P du spectre ($\Delta J =$ -1). La partie à exciter est représentée par un rectangle hachuré sur la figure 5.3. L'excitation de la branche P permet une désexcitation vers un niveau rotationnel plus profond ($J = J_{initial} - 2$) ou bien vers le niveau de départ.

Cette perte de deux quanta de rotation est obtenue grâce à la parité, car l'excitation ou bien l'émission spontanée n'auront lieu que entre deux niveau de parité différente (+↔-, +⇸+, -⇸-). Dans le cas de la molécule de BaF, la parité des niveaux rotationnels de l'état électronique fondamental est donnée par $(-1)^{J-1/2}$. Elle est donnée à la fois par $(-1)^{J-1/2}$ et $(-1)^{J+1/2}$ pour chaque niveau rotationnel de l'état excité ($A^2\Pi_{1/2}$) [166] car il s'agit d'un état doublement dégénéré et chaque niveau rotationnel contient donc les deux parités (+ et -).

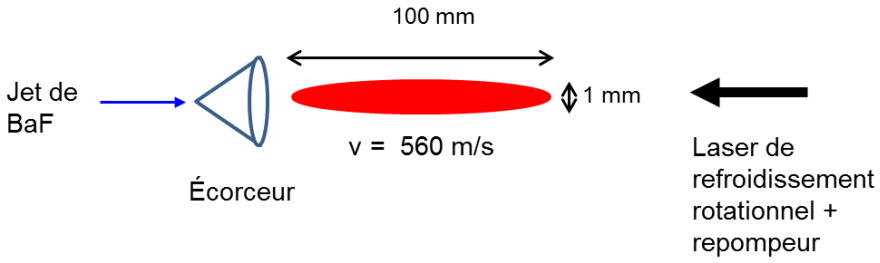

FIGURE 5.5 – Schéma récapitulatif des différents paramètres de la simulation.

5.4.2 Réalisation

La transition $v' = 0 \leftarrow v'' = 0$ sera assurée par une diode laser large bande (FLX-860 nm, 7 Watt) pour exciter les molécules à partir de tous les niveaux rotationnels inialement peuplés. Le reste des molécules se désexcitent par émission spontanée vers $v'' = 1$ ($FC = 0.0452$). Ces molécules sont excitées par une deuxième diode laser appelée repompeur (895.6 nm, 2 Watt de puissance et 2 mm de waist) vers le niveau de départ. La diode permet d'exciter les molécules vers $v' = 0$ de l'état excité $A^2\Pi_{1/2}$ et se désexcitent par la suite vers le niveau vibrationnel fondamental ($X^2\Sigma$, $v'' = 0$). La diode laser assurant le pompage rotationnel possède une largeur spectrale d'environ 1 nm, un waist de 2 mm et une puissance qui peut atteindre 7 Watt afin de satisfaire les conditions de résonance entre les niveaux rotationnels de l'état électronique fondamental et ceux de l'état excité. Chaque cycle d'absorption/émission spontanée modifie légèrement la distribution rotationnelle des molécules dans le niveau vibrationnel fondamental.

En supprimant certaines composantes spectrales spécifiques du laser, le niveau rotationnel cible n'est pas pompé, si bien que la redistribution des molécules favorise son peuplement. En ce qui concerne BaF, la résolution requise est d'environ 0,2 cm^{-1}, ce qui rend l'opération de façonnage spectral réalisable

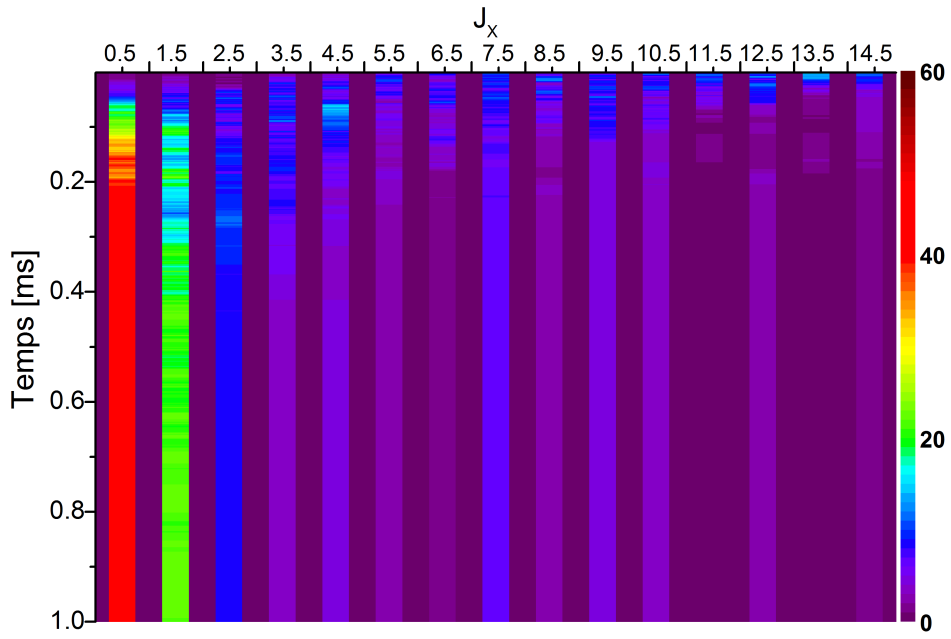

FIGURE 5.6 – Résultat de la simulation numérique du refroidissement rotationnel de molécules de BaF. La puissance laser pour réussir le pompage rotationnel est de 4 W. La distribution initiale est répartie sur les quinze premiers niveaux rotationnels à l'exception du niveau rotationnel fondamental qui est initialement vide. L'efficacité est de 50 %.

sans trop de difficultés. Pour ce faire, nous envisageons deux techniques combinant un filtre interférentiel (dit réseau de Bragg) et un réseau de diffraction dans un montage 4f.

5.4.3 Simulation

Nous avons simulé notre système de refroidissement de rotation en prenant en compte tous les paramètres pertinents : puissance, largeur spectrale du laser ainsi que l'emplacement de la coupure spectrale. Une description de la simulation est présentée sur la figure 5.5. La fréquence de coupure est à 11630 cm^{-1}, les fréquences en dessous de cette valeur sont retirées du spectre laser. La température transverse du jet moléculaire est de 1 Kelvin. Une fois les paramètres optimisés, le résultat de la simulation (figure 5.6) montre que nous pouvons pomper 50 % de la population (initialement répartie sur 15 niveaux rotationnels) dans le niveau rotationnel fondamental ($X^2\Sigma^+$, $v = 0$, $J = 1/2$). Dans la simulation, tous les niveaux rotationnels sont équipeuplés. 50 % de molécules transférées vers le niveau rotationnel fondamental est le

pourcentage maximal que l'on peut atteindre, à cause de la parité. Seules les molécules qui se trouvent dans des niveaux rotationnels de même parité que le niveau rotationnel fondamental sont transférées vers celui-ci. Le reste de la population sera transférée vers $J = 3/2$.
Nous avons réalisé une deuxième simulation, il s'agit de la variation de l'efficacité de pompage rotationnel en fonction de la puissance du laser de refroidissement rotationnel. Le résultat de la simulation est présenté sur la figure 5.7.

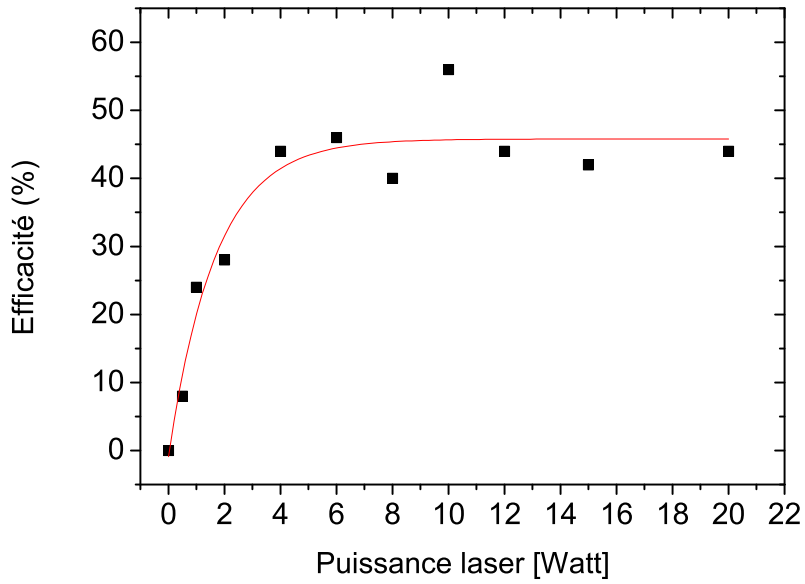

FIGURE 5.7 – Résultat de la simulation numérique du refroidissement rotationnel de molécules de BaF en fonction de la puissance du laser repompeur. La puissance du laser de refroidissement rotationnel est de 2 W. La ligne rouge est un ajustement exponentiel.

En analysant le spectre obtenu, on trouve que la puissance pour avoir un pompage rotationnel efficace est de deux Watt.

Nous avons aussi simulé l'efficacité de pompage rotationnel en fonction la puissance du laser repompeur. Le résultat de la simulation est présenté sur la figure 5.8. Ce qui est très intéressant dans cette simulation est la possibilité de transfert d'environ 30 % de la population vers le niveau rotationnel fondamental même en absence du repompeur. Cela peut être expliqué par l'importance de facteur de branchement entre les deux niveaux vibrationnels (fondamental et excité).

La dernière simulation étudie l'efficacité du pompage rotationnel en fonc-

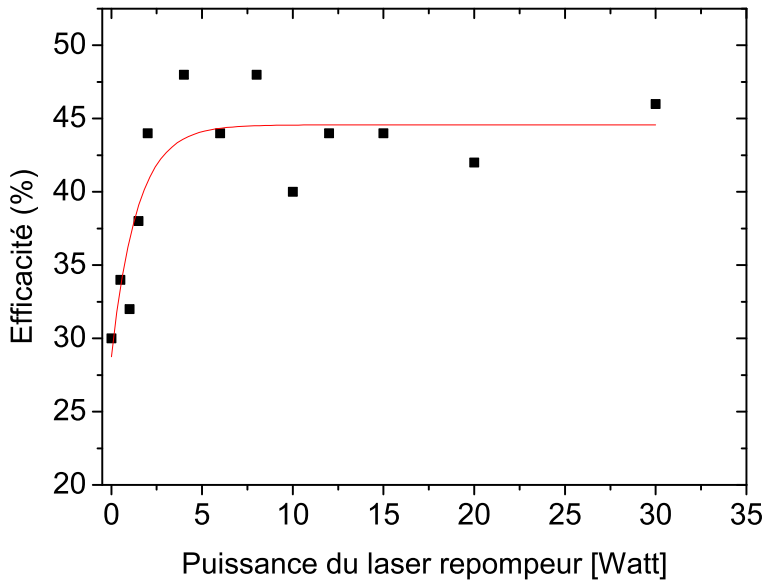

FIGURE 5.8 – Résultat de la simulation numérique du refroidissement rotationnel de molécules de BaF en fonction de la puissance du laser de refroidissement rotationnel. La ligne rouge est un ajustement exponentiel.

tion la température transverse du jet moléculaire. Le résultat est présenté sur la figure 5.9. L'efficacité est meilleure si le jet moléculaire ne diverge pas beaucoup afin que les molécules restent en interaction avec le faisceau laser tout le long de celui-ci (le faisceau laser est en effet selon l'axe de propagation du jet). En analysant ces résultats, on trouve que l'efficacité maximale est obtenue pour une température transverse qui ne dépasse pas quelques Kelvin.

5.5 Futur de l'expérience

La nouvelle expérience, qui commence dans le groupe, concerne donc l'étude d'un jet supersonique de molécules de BaF dont le dispositif expérimental est actuellement mis en place. La première manipulation envisagée est le refroidissement rotationnel de molécules de Fluorure de Baryum permettant l'augmentation de la brillance de notre faisceau moléculaire. La réalisation du refroidissement rotationnel est cruciale pour les manipulations optiques suivantes (refroidissements transverse et longitudinal, projet à long terme de l'équipe). Pour collimater le jet, un refroidissement Sisyphe optique est envisagé, similaire à celui réalisé par Aspect *et al.* [173], où des atomes de césium

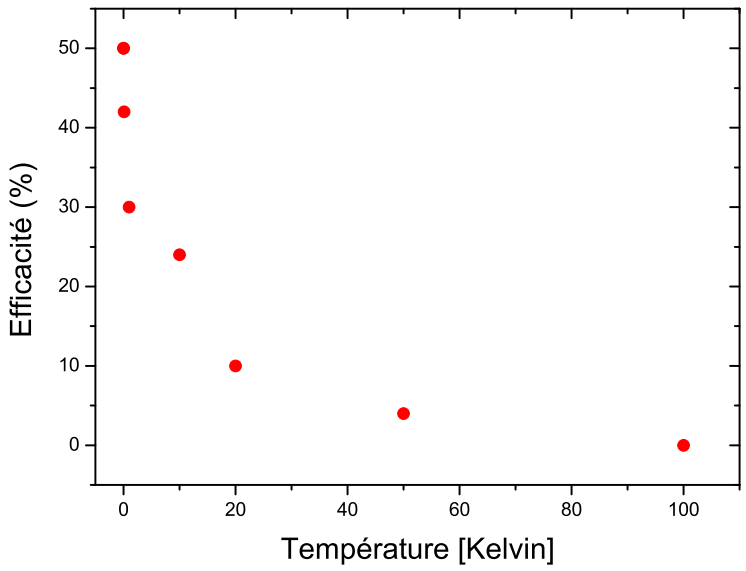

FIGURE 5.9 – Efficacité de pompage rotationnel en fonction de la température transverse du jet moléculaire de BaF.

perdent beaucoup d'énergie cinétique en "montant" les collines périodiques d'énergie potentielle d'un réseau optique.

Dans notre cas, après la montée de la colline, les molécules absorbent un photon avant de descendre, ce qui est plus probable en haut des collines de potentiel qu'en bas. Ensuite, elles se désexcitent par émission spontanée et se retrouvent en face d'une deuxième colline de potentiel. En répétant le processus, les molécules perdent définitivement leur énergie cinétique.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré, par des simulations numériques, la possibilité de refroidir la rotation des molécules de BaF dans un jet moléculaire. Il s'agit d'étendre la méthode utilisée dans le cas des molécules de Césium. Contrairement au cas du Césium, le refroidissement rotationnel de molécules de BaF nécessite un seul laser large bande façonné pour exciter les molécules à partir de tous les niveaux rotationnels à l'exception du niveau rotationnel fondamental $J = 1/2$. Dans ce cas, l'efficacité est seulement de 30 %. Pour améliorer l'efficacité du pompage, un deuxième laser, jouant le rôle de repompeur, peut être utilisé. Il permet de ramener les molécules, qui

se désexcitent par émission spontanée dans le niveau vibrationnel $v = 1$, vers le niveau de départ. Pour réussir l'expérience, il est nécessaire d'avoir un laser large bande pour refroidir la rotation (par l'excitation de la branche P du spectre rotationnel) et délivrant une puissance de deux Watt. La température transverse ne doit pas excéder quelques Kelvin. L'utilisation d'une vanne pulsée de haute qualité [174] devrait nous permettre d'obtenir un jet moléculaire plus intense, plus froid et plus lent (T < 1 K, v = 300 m/s dans le cas où le Xénon est le gaz porteur). Pour dépasser la limite d'efficacité de 50 % imposé par la parité, une source radiofréquence (RF) peut être utilisée pour transférer les molécules à partir de $J = 3/2$ vers le niveau rotationnel fondamental $J = 1/2$.

Conclusion générale

Les travaux effectués au cours de cette thèse, centrés sur les molécules froides de césium produites par photoassociation des atomes froids, ont permis le refroidissement des deux degrés de liberté de molécules froides. Les molécules, initialement distribuées sur plusieurs niveaux rovibrationnels (caractéristique de molécules formées par photoassociation), sont transférées par un mécanisme de pompage optique vers le niveau ro-vibrationnel ($v = J = 0$) de l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$. L'accumulation des molécules dans le niveau rovibrationnel fondamental est obtenue à l'aide de deux sources lasers façonnées. Une source femtoseconde avec une largeur spectrale d'environ 200 cm^{-1} est utilisée pour refroidir la vibration alors qu'une diode laser fine spectralement est utilisée pour manipuler la rotation. Par façonnage spectral du laser femtoseconde, toutes les fréquences correspondantes au niveau vibrationnel fondamental ($v = 0$) sont retirées du spectre laser [14]. Ce niveau devient noir, c'est-à-dire que les molécules s'y accumulent, par émission spontanée, et ne peuvent plus absorber de photons car le laser ne fournit pas les fréquences résonnantes nécessaires.

Le refroidissement rotationnel des molécules de césium est basé sur le même principe que le refroidissement vibrationnel. En revanche, la rotation de Cs_2 est beaucoup plus complexe à manipuler que la vibration à cause de la faible séparation entre les niveaux. En effet, la détection et le refroidissement rotationnel sont difficiles à réaliser. Pour détecter et refroidir la rotation deux sources lasers spectralement fines sont utilisées. La détection de la rotation est assurée par la méthode dite SpIDR (Spontaneous-decay-Induced Double Resonance) [149]. Un laser fin continu excite la distribution rotationnelle associée au niveau vibrationnel à étudier vers un niveau vibrationnel de l'état excité. Par émission spontanée, les molécules se désexcitent vers plusieurs niveaux vibrationnels selon les facteurs de Franck-Condon. Le laser à colorant assure la détection par la méthode REMPI (Resonance Enhanced Multiphoton Ionization). Il sonde les molécules qui se désexcitent par émission spontanée dans un niveau vibrationnel v_X'' autre que le niveau de départ dont nous étudions la rotation. La méthode est efficace si le niveau v_X'' possède un bon facteur de branchement avec le niveau vibrationnel excité et est bien vidé par le laser de pompage vibrationnel.

Pour refroidir la rotation, il est nécessaire de garder le laser de refroidissement vibrationnel allumé. En effet, le laser de refroidissement rotationnel produit un changement sur la distribution vibrationnelle. De plus, il faut

évidemment favoriser les excitations avec un $\Delta J =$ -1 (branche P) permettant aux molécules de passer vers un niveau rotationnel plus profond que celui de départ. Le caractère large bande du laser, pour exciter la branche P, est produit d'une manière artificielle à l'aide d'un générateur de fréquence. Ce laser large excite les molécules à partir de tous les niveaux rotationnels peuplés autres que le niveau rotationnel cible. Par émission spontanée, les molécules s'accumulent dans le niveau rotationnel souhaité. Les molécules ayant rejoint l'état noir y sont piégées, les autres sont réexcitées par le laser.

La possibilité d'étendre le pompage rovibrationnel à d'autres molécules nécessite la satisfaction de trois conditions :

- Le choix de l'état excité qui favorise une désexcitation dans l'état électronique de départ,
- Deux sources large bande pour couvrir tous les états peuplés et pour ainsi refroidir les deux degrés de libertés internes de la molécule,
- Des bons facteurs de Fanck-Condon (FC) entre l'état de départ et l'état excité.

Dans notre équipe, pour généraliser notre méthode de refroidissement rovibrationnel, nous voulons réaliser le pompage optique pour des molécules dans un jet afin d'augmenter sa brillance.

Une telle extension est très intéressante, car elle pourrait permettre la réalisation du refroidissement laser des molécules dans leur état fondamental absolu (électronique, vibrationnel et rotationnel). Un tel résultat peut donc présenter une avancée majeure dans le domaine des molécules froides ; permettant ainsi la réalisation des expériences de collisions ou de refroidissement laser plus performant.

Table des figures

1 Représentation schématique des méthodes de formation des molécules froides et leurs applications. a) Les différentes méthodes permettant de créer des molécules froides ainsi que les températures et les densités atteintes par ces méthodes. b) Les domaines d'applications de molécules froides selon la température et la densité de l'échantillon. La figure est extraite de [8]. 2

1.1 Représentation schématique des états électroniques de la molécule de césium (Cs_2). Les niveaux vibrationnels et rotationnels associés à chaque état électronique ne sont pas présentés. . . . 6

1.2 Principe de fonctionnement d'un ralentisseur Stark. Les électrodes sont alimentées de manière alternée (la première est liée à la masse alors que la deuxième est liée à la haute tension). Les molécules dans le jet se trouvent devant une colline de potentiel (créée par un gradient de champ) et elles sont ralenties. Une fois arrivées en haut du potentiel, une permutation a lieu (rouge-bleu) et elle se trouvent alors encore une fois devant une deuxième colline de potentiel. Le processus est répété autant de fois que nécessaire pour ralentir les molécules. La figure est extraite de [8]. 10

1.3 Niveaux énergétiques de la molécule de SrF. Les flèches ondulées représentent l'émission spontanée à partir des niveaux vibrationnels excités ($v' = 0$ et 1). Les flèches continues sont les lasers utilisés pour refroidir la molécule. $f_{v'v}$ et $\lambda_{vv'}$ représentent respectivement les facteurs de Franck-Condon et les longueurs d'ondes des lasers utilisés dans l'expérience. La figure est extraite de [9]. 12

1.4 Structure vibrationnelle des molécules de YO. Les flèches pointillées représentent l'émission spontanée à partir des niveaux vibrationnels excités avec le facteur de Franck-Condon correspondant (q). Les flèches en doubles sens sont les lasers de refroidissement et de pompage. La figure est extraite de [10]. . . 13

1.5 Transitions lasers utilisées pour refroidir les molécules de CaF. Le laser de refroidissement excite les molécules selon la transition suivante : $A^2\Pi_{1/2}$, $v = 0 \leftarrow X^2\Sigma^+$, $v = 0$. Le laser repompeur ramène les molécules qui se désexcitent par émission spontanée dans le niveau $v = 1$ vers le niveau vibrationnel fondamental. La figure est extraite de [11]. 14

1.6 Effet du refroidissement laser sur la distribution de vitesse de molécules de CaF. Le laser de refroidissement est appliqué pour une durée de 1.8 ms. Les spectres rouges pointillés représentent la distribution avant l'application du laser de refroidissement. Les courbe bleues représentent la vitesse finale des molécules. a) La fréquence laser est fixe. La fréquence laser est modulée de 10, 20 et 30 MHz/ms pour les courbes b), c) et d). La figure est extraite de [11]. 15

1.7 Refroidissement Sisyphe de molécules de CH_3F. a) Les transitions utilisées pour faire cycler les molécules entre deux états. b) Durant le processus de refroidissement les molécules sont confinées dans le piège avec le laser (IR), microonde (MW) et les radiofréquences (RF). c) Séquence temporelle utilisée pour réussir l'expérience. La figure est extraite de [48]. 16

1.8 Expérience de refroidissement évaporatif de molécules de OH. A gauche c'est le décélérateur Stark, à la sortie du décélérateur deux aimants alimentés à une haute tension sont utilisés pour le piégeage. Le laser et la lentille (en dessous) permettent la détection par fluorescence. Comme le montre la figure, l'application des impulsions micro-onde permettent de réduire la profondeur du piège et de faire dégager les molécules les plus énergétiques et de garder les plus "froides". La figure est extraite de [49]. . . 17

1.9 Diagramme énergétique de l'état de diffusion atomique et de l'état moléculaire lié. La résonance de Feshbach est produite par la variation de la valeur de champ magnétique. Elle apparaît lorsque l'énergie de diffusion d'une paire d'atomes est égale à l'énergie de l'état moléculaire lié. 18

1.10 Représentation schématique de la photoassociation d'une paire d'atomes froids avec les deux puits de potentiels et les fonctions d'ondes des états participant au processus. Deux atomes en collision absorbent un photon résonant avec un niveau rovibrationnel (v', J') de l'état excité (1). Par émission spontanée, la molécule formée se désexcite généralement à longue distance où le recouvrement des fonctions d'onde est maximal $(2')$ en donnant lieu à deux atomes (chauds). La deuxième désexcitation possible $(2'')$ est rare à cause du recouvrement des fonctions d'ondes mais peut être favorisée dans certains cas particuliers (Cf. figure 1.11). 20

1.11 Schéma de photoassociation sur trois types de potentiels excités. Figure extraite de [124]. 21

2.1 Dispositif expérimental spécifiant les lasers utilisés dans l'expérience : laser pulsé pour la détection, laser titane saphir (Ti-Sa) pour la photoassociation (PA) et laser femtoseconde pour le refroidissement vibrationnel. Le champ magnétique créé à l'aide de deux bobines parcourues par des courants I opposés ainsi que six faisceaux contre-propageant sont utilisés pour faire le Piège Magnéto-Optique (PMO). La détection des ions est assurée par des galettes micro-canaux (Micro-Channel Plates en anglais, MCPs). 24

2.2 Premiers niveaux d'énergie du césium. Les deux flèches rouge et orange représentent respectivement les transitions de piégeage et de repompage. 25

2.3 Représentation schématique de la précession du vecteur L et de sa projection Λ sur l'axe internucléaire. 27

2.4 Diagramme des niveaux d'énergies : niveaux d'énergies électroniques (E', E''), vibrationnels (définis par les nombres quantiques v' et v'' qui représentent respectivement le niveaux vibrationnels de l'état excité et l'état fondamental) et rotationnels (J', J''). ΔE_{vib} et ΔE_{rot} représentent respectivement l'écart énergétique entre deux niveaux vibrationnels et deux niveaux rotationnels. Les différents niveaux d'énergies présentés, en particulier les écarts rotationnels, sur le graphique ne respectent pas l'échelle en énergie. 28

2.5 Représentation schématique de deux états électroniques (E', E''), avec les fonctions d'ondes des six premiers niveaux vibrationnels. Les flèches sont les transitions les plus favorables dans le cas d'excitation à partir du niveau vibrationnel $v'' = 0$ (flèches bleues) et en émission à partir des niveaux vibrationnels $v' = 3$ et 0 (flèches vertes). La figure est adaptée de la page Wikipédia. 31

2.6 Représentation du couplage (a) de Hund. J précesse suivant l'ellipse en trait plein. L et S précessent rapidement autour de l'axe internucléaire suivant les ellipses en pointillés. 33

2.7 Représentation vectorielle du couplage de type (b) de Hund. J et Λ précessent autour des ellipses en traits pleins. 34

2.8 Représentation du couplage (c) de Hund. J précesse suivant l'ellipse en trait plein, L et S précessent dans la direction du moment angulaire électronique j_e autour des ellipses en pointillés. 35

2.9 Schéma des potentiels moléculaires intervenant dans la formation de molécules de Cs_2 dans l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$. 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 (4), 1_g (6s + $5d_{3/2}$), est peuplé. A partir de ce dernier, une désexcitation à courte distance par cascade à deux photons, via l'état 0_u^+ (6s + $6p_{1/2}$) favorise la formation des molécules dans l'état fondamental X. 37

2.10 Schéma de détection. La détection des molécules se fait par la méthode REMPI (Resonance Enhanced Multiphoton Ionization) en passant par l'état $(3)^3\Sigma_g^+$ pour ioniser les molécules formées dans l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$ ou en passant par l'un des deux états $D^1\Sigma_u^+$ et $C^1\Pi_u$ pour ioniser les molécules formées dans l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$. 39

2.11 Montage électronique de détection ainsi que la séquence temporelle de déclenchement du laser pulsé, du champ électrique utilisé pour détecter les ions et le signal obtenu sur l'oscilloscope qui permet de distinguer les ions atomiques des ions moléculaires. 40

2.12 Principe de détection par la méthode REMPI. a) Les molécules sont ionisées par une excitation à deux photons en passant par un état électronique intermédiaire (état $C^1\Pi_u$ ici). b) Spectre de détection, les deux traits discontinus correspondent à deux transitions vibrationnelles à partir du niveau vibrationnel fondamental $v_X = 0$. 41

2.13 Spectre de détection à deux photons à travers l'état $C^1\Pi_u$ des molécules formées dans l'état électronique fondamental ($X^1\Sigma_g^+$). La photoassociation se fait sur la raie (v, J = 8) de l'état 1_g (6s + $6p_{3/2}$) dont la fréquence est 11730.1245 cm^{-1}. Chaque pic correspond à une transition vibrationnelle bien définie entre les deux états électroniques $C^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$. 42

2.14 Schéma de potentiels moléculaires intervenant dans la formation de molécules de Cs_2 dans l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$. La photoassociation est réalisée sur le potentiel 0_g^- (6s + $6p_{1/2}$), couplé aux états 0_g^- (6s + $6p_{3/2}$) et 0_g^- (6s + $5d_{3/2}$). A partir de ce dernier, une désexcitation à courte distance par cascade à deux photons, via l'état 0_u^+ (6s + $6p_{1/2}$) favorise la formation des molécules dans l'état fondamental X. Un autre chemin de désexcitation permet de créer des molécules dans l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$. 43

2.15 Potentiels moléculaires utilisés pour réaliser l'expérience de conversion. a) Schéma des potentiels électroniques utilisés pour former des molécules dans l'état électronique triplet ($a^3\Sigma_u^+$) par la méthode de photoassociation. La photoassociation est faite sur le potentiel 0_g^- (6s + $6p_{3/2}$) (flèche bleue), les molécules excitées se désexcitent par émission spontanée vers l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$ (flèche bleue pointillée) b) Schéma des potentiels moléculaires utilisés pour convertir les molécules initialement dans l'état $a^3\Sigma_u^+$. Le laser de conversion (flèche rouge double sens continue) excite les molécules de l'état triplet vers l'état $(2)^3\Pi_g$ (6s + 5d). La désexcitation vers l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$, flèches en pointillées, se fait par cascade à deux photons en passant par l'état mixte 0_u^+ ($A^1\Sigma_u^+$, $b^3\Pi_u$). La figure est extraite de [136]. 44

2.16 Spectres d'ionisation démontrant l'effet de l'application du laser de conversion. Le spectre (a) représente la distribution vibrationnelle des molécules dans l'état électronique métastable $a^3\Sigma_u^+$ obtenu lors d'une photoassociation via l'état 0_g^- (6s + $6p_{3/2}$). Le spectre (b) montre la distribution vibrationnelle obtenue une fois le laser de conversion appliqué. (c) Représente la population présente dans les deux états électroniques (dans l'état triplet en bleu et en noir la population dans l'état fondamental) après une photoassociation via l'état 0_g^- (6s + $6p_{3/2}$). d) Population dans l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$ après l'application du laser de conversion. 46

3.1 a) Présentation schématique des puits de potentiel ainsi que les lasers permettant la formation des molécules de potassium dans le niveau vibrationnel fondamental $v = 0$. Un premier laser de photoassociation ($\lambda_1 = 769$ nm) excite la paire d'atomes froids vers $v = 89$ de l'état $1^1\Pi_g$. Le deuxième laser ($\lambda_2 = 853$ nm) excite les molécules formées par le premier laser vers $v = 15$ de l'état $6^1\Pi_u$. b) Spectre de détection par la méthode RE2PI. La mauvaise résolution du laser pulsé utilisé pour la détection ne permet pas d'identifier les raies de manière certaine comme le montrent les carrés représentant toutes les transitions vibrationnelles possibles entre l'état électronique fondamental (X) et l'état excité (B). Le spectre du haut représente la distribution de la population dans l'état électronique fondamental après la PA à deux photons. Le spectre du bas est pris en présence d'un laser de photodissociation éliminant les molécules présentes dans des niveaux vibrationnels élevés ($v_X > 17$). Les figures sont extraites de [38]. 51

3.2 Photoassociation dans l'état rovibrationnel fondamental de LiCs. A gauche : présentation schématique de toutes les transitions permettant de créer des molécules de LiCs dans le niveau rovibrationnel fondamental. (a) PA, (b) émission spontanée vers les niveaux vibrationnels profonds y compris vers le niveau vibrationnel fondamental $v_X = 0$. (c) photo-ionisation des molécules formées, (d) excitation des molécules à partir de $v_X = 0$ avec un laser continu, (e) redistribution des molécules excitées par (d) dans l'état électronique fondamental. A droite : spectre de déplétion du signal ionique obtenu en balayant la fréquence du laser continu. Le laser de PA est résonant avec le niveau ro-vibrationnel ($v_B = 4$, $J_B = 2$) de l'état $B^1\Pi$. Les valeurs correspondent aux transitions J_B ($v_B = 12$)-J_X ($v_X = 0$). La figure est extraite de [46]. 53

3.3 Schéma de photoassociation dans le niveau vibrationnel fondamental de NaCs. A gauche, représentation schématique des puits de potentiels et recouvrement des fonctions d'ondes permettant de produire des molécules de NaCs dans l'état électronique fondamental. A droite, a) spectre de photoionisation assuré par la méthode RE2PI en balayant les fréquences du laser pulsé entre l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$ et $D^1\Pi$. Les traits représentent les transitions théoriques et expérimentales qui correspondent aux molécules dans le niveau vibrationnel profond ($v = 0$). b) spectre de déplétion du niveau vibrationnel fondamental qui montre qu'un seul niveau rotationnel est peuplé J_X=1. La figure est extraite de [139]. 54

3.4 Schéma des étapes nécessaires permettant de créer des molécules de RbCs dans le niveau vibrationnel fondamental. A gauche, (a) et (b) représentent les étapes de PA (excitation et émission spontanée). (c) et (d) : illustre le transfert Raman vers $v = 0$ de l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$. (e) et (f) indiquent le mécanisme de détection. A droite, spectres de détection des molécules dans $v = 0$ et 1 par deux méthodes différentes soit en perte dans l'état i (spectres du haut en trait fin) soit en signal d'ions (spectres du bas en trait épais). Les figures sont extraites de [145]. 56

3.5 Représentation schématique du processus STIRAP de molécules KRb. a) le transfert à deux photons vers le niveau rovibrationnel fondamental de l'état triplet $a^3\Sigma$. b) les étapes nécessaires pour transférer les molécules vers le niveau rovibrationnel absolu ($v = 0$, $N = 0$ de $X^1\Sigma$). La figure est extraite de [146]. 58

3.6 Représentation schématique des états électroniques, des lasers et des transitions ro-vibrationnelles intervenant dans le processus de transfert des molécules vers le niveau ro-vibrationnel fondamental. A gauche, mécanisme de formation des molécules de césium dans le niveau ro-vibrationnel fondamental $|5\rangle$. Les molécules sont formées par résonance de Feshbach à partir d'un condensat de Bose-Einstein d'atomes de césium. Ensuite, elles sont transférées vers $|5\rangle$ par deux processus STIRAP à deux photons. A droite, a et b montrent respectivement l'accumulation des molécules dans les niveaux ro-vibrationnels $|v = 0, J = 0\rangle$ et $|v = 0, J = 2\rangle$ en utilisant comme état intermédiaire $|4\rangle = |v = 63, J = 1\rangle$. c et d représentent l'évolution de population dans les mêmes niveaux que précédemment (a et b) sauf que le niveau intermédiaire n'est plus le même ($|4\rangle = |v = 61, J = 1\rangle$). Le trait continu, dans la figure d, représente le résultat d'une simulation numérique. Les figures sont extraites de [147]. 59

3.7 a) Mécanisme de formation et de détection des molécules formées par le processus STIRAP dans le niveau ro-vibrationnel fondamental. b) évolution de la population dans le niveau ro-vibrationnel fondamental en fonction de la fréquence du laser L2. c) évolution de population dans $v'' = 0$, $J'' = 0$. d) évolution de la population dans $v'' = 0$, $J'' = 0$ durant le processus STIRAP. e) variation de l'intensité des deux lasers (L1 et L2) pendant le processus STIRAP. Les figures sont extraites de [149]. 60

3.8 Schéma de principe du pompage optique et refroidissement vibrationnel. (1) excitation des niveaux vibrationnels par le laser large bande, (2) redistribution de la population dans l'état électronique fondamental par émission spontanée, A l'étape (3), les molécules peuplent progressivement le niveau vibrationnel fondamental $v_X = 0$ car le spectre laser ne contient pas les fréquences permettant d'exciter les molécules à partir de ce niveau qui est un état noir et n'interagit donc pas avec le laser. (i) l'excitation et l'émission présentées à l'étape (1), (2) et (3) sont répétées plusieurs fois jusqu'à que toute la population soit transférée vers $v = 0$ de l'état électronique fondamental X. . . 62

3.9 A gauche, schéma des puits de potentiels X et B ainsi que les transitions couvertes expérimentalement pour le pompage. Le rectangle rouge couvre les niveaux vibrationnels excités par le laser de refroidissement. La flèche bleue représente le laser pulsé utilisé pour ioniser les molécules via l'état C qui n'est pas mentionné sur la figure. A droite, spectre d'ionisation décrivant l'effet de l'application du laser du refroidissement vibrationnel sur la distribution initiale des molécules (après photoassociation). Le spectre bleu (en bas) montre la distribution de la population après la photoassociation. Les raies traduisent une distribution initiale étalée sur de nombreux niveaux vibrationnels. Le spectre noir est obtenu après l'ajout du laser de refroidissement spectralement façonné (qui ne contient pas les fréquences permettant d'exciter les molécules à partir du niveau vibrationnel fondamental). Un offset de 50 ions a été ajouté au spectre noir pour une raison de lisibilité. On observe la disparition de nombreux pics et l'apparition de deux pics qui correspondent aux molécules dans le niveau vibrationnel fondamental $v_X = 0$. Les lignes verticales pointillées correspondent aux positions théoriques des transitions $v_C = 0, 1 \leftarrow v_X = 0$. 63

3.10 Pompage vibrationnel des molécules de NaCs. A gauche, a) Profil spectral du laser large permettant d'adresser les molécules à partir des niveaux vibrationnels autres que $v = 0$ de l'état électronique fondamental ainsi que de l'état triplet. La ligne verticale présente la région en dessous de laquelle les fréquences permettent l'excitation des molécules à partir de $v = 0$. b) Profil spectral de la diode laser de fréquence centrale 1206 nm. A droite, schéma des états électroniques ainsi que des lasers utilisés pour faire le pompage optique des molécules de NaCs. Deux lasers excitent les molécules à partir des niveaux vibrationnels autres que le $v = 0$ de l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$ vers l'état excité $A^1\Sigma^+$-$b^3\Pi$. La figure s'inspire de [154]. 65

3.11 Spectres de photoionisation, a) Spectre réalisé avant l'application des lasers de refroidissement vibrationnel. La détection des niveaux vibrationnels peuplés dans l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$ donne une distribution (v = 4-6, 19). b) Après l'application des lasers de pompage optique, on observe la disparition de pics et l'augmentation d'autres pics qui correspondent aux molécules dans $v = 0$, 1 et 2. La majorité des molécules est pompée vers $v = 0$. La figure est extraite de [154]. 66

3.12 Signal de déplétion dans deux niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental. a) Signal de déplétion dans $v'' = 4$ de l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$. Il révèle la distribution rotationnelle juste après la photoassociation. b) Distribution rotationnelle, obtenue après l'application des lasers de refroidissement vibrationnel, dans le niveau vibrationnel fondamental $v = 0$. La partie hachurée correspond au bruit. Les flèches représentent les niveaux rotationnels peuplés. La figure est extraite de [154]. 67

3.13 Spectres de photoionisation par la méthode RE2PI des différentes étapes de l'expérience de refroidissement vibrationnel des molécules formées dans l'état triplet. Les numéros associés aux traits pointillés indiquent les positions théoriques des transitions à partir du niveau vibrationnel fondamental. a) Spectre d'ionisation en présence du laser de PA à résonance sur l'état 0_g^- (6s + $6p_{3/2}$). b) Distribution vibrationnelle obtenue lors de l'ajout du laser large bande de conversion à celui de PA, ce qui change complètement la distribution moléculaire. c) Ce spectre est obtenu lorsque les deux lasers (de conversion et de refroidissement vibrationnel) sont allumés en plus de celui de PA. La figure est extraite de [136]. 69

3.14 Présentation de la ligne 4f (ligne à dispersion nulle). La figure est extraite de [155]. 70

3.15 Schéma de la ligne 4-f utilisée pour le façonnage du laser femtoseconde (de droite à gauche : réseau de diffraction permettant de disperser les fréquences du laser, lentille cylindrique d'une focale = 100 mm pour collimater le faisceau, matrice de micromiroirs permettant de couper les fréquences à partir de $v_X = 0$. I_{in} est le spectre laser femtoseconde à l'entrée de la ligne 4f. I_{out} représente le spectre après le façonnage. Le spectre façonné est renvoyé par les micro-miroirs avec un petit angle (non visible sur la figure) en dessous du faisceau incident. 71

3.16 Photographie de la matrice de micromiroirs et un masque projeté par cette matrice permettant de garder une seule fréquence du spectre laser. 72

3.17 Schéma de notre ligne 4f repliée. f représente la distance focale de la lentille. Les micromiroirs sont inclinés d'un angle de 12° par rapport à l'axe du laboratoire. Cette angle permet de renvoyer le faisceau façonné dans la même direction, que le faisceau incident. La matrice de micro-miroirs est placée dans le plan de Fourier. $X_M[\nu]$ représente la position d'une fréquence λ par rapport à l'axe (X, Z) du laboratoire. L'origine de cet axe est le centre de la matrice de micro-miroirs. 73

3.18 Représentation schématique de la matrice des micro-miroirs. a) Représente la matrice des micro-miroirs dans l'axe du laboratoire ainsi qu'une droite Δ qui correspond à une fréquence bien définie ν située à une distance X_M de centre des miroirs. b) Image faite sur un programme Mathématica permettant de récupérer une seule fréquence du spectre du laser. 74

3.19 Étude temporelle de l'évolution de la population dans le niveau vibrationnel fondamental (v=0) dans le cas où la photoassociation est faite via l'état électronique 1_g. A) La puissance laser utilisée pour réaliser le pompage est de 6.5 mW. B) La puissance laser est de 100 mW. Les lignes rouges sont des ajustements exponentiels. 76

3.20 Séquence temporelle et évolution de la population dans le niveau vibrationnel fondamental ($v = 0$) lors d'une photoassociation via l'état 0_g^- en fonction du temps d'application du laser de refroidissement (dont la puissance est de 200 mW). La photoassociation est faite via l'état électronique 0_g^-. Le laser de photoassociation est appliqué pendant une durée de 20 ms. La ligne est un ajustement exponentiel. 77

3.21 Séquence temporelle et évolution de la population dans le niveau vibrationnel fondamental ($v = 0$) en fonction du temps de déclenchement du laser de refroidissement dont la puissance est de 200 mW et la durée d'application est de 1 ms. Le laser de photoassociation est appliqué pendant une durée de 20 ms. 78

3.22 Schéma illustrant les taux d'absorption et d'émission pendant le processus du pompage optique. Pendant l'absorption, les molécules sont excitées à partir d'un niveau vibrationnel v_X de l'état électronique fondamental vers plusieurs niveaux v_B de l'état excité avec des probabilités différentes selon les facteurs de Franck Condon et dépendant de l'intensité laser à la fréquence de la transition. 80

3.23 Temps et nombre de photons nécessaires par molécule pour réaliser le pompage optique vers le niveau vibrationnel fondamental $v_X = 0$ à partir d'un seul niveau v_X initialement peuplé. 83

3.24 Efficacité du pompage optique des molécules vers le niveau vibrationnel fondamental pour un seul niveau v_X initialement peuplé. 84

3.25 Représentation schématique des caractéristiques géométriques des potentiels moléculaires ainsi que les facteurs de Franck-Condon de chaque transition vibrationnelle entre les deux états électroniques. A, B et C sont des points particuliers qui permettent de comprendre l'évolution de la population lors du processus de pompage optique. 86

3.26 Représentation schématique de la parabole de Franck-Condon et du spectre laser utilisé pour transférer la population vers $v_X = 1$. a) Les valeurs des facteurs de branchement entre les 15 premiers niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental (X) et l'état excité (B). b) Spectre laser simulé contenant les fréquences qui favorisent une désexitation vers $v_X = 1$ et spectre réalisé expérimentalement à l'aide des SLM. c) Spectre de détection obtenu par la méthode REMPI : les lignes verticales pointillées correspondent aux positions théoriques des transitions à partir de $v_X = 1$. La figure est extraite de [163]. . 87

3.27 Représentation du profil du laser utilisé pour refroidir la vibration. Les traits verticaux représentent les fréquences résonantes avec le niveau vibrationnel fondamental ainsi que le premier niveau ($v = 1$). Une simple coupure du spectre laser (carré hachuré) donne lieu à deux états noirs et les molécules peuvent s'accumuler dans $v = 0$ et 1. 89

3.28 A gauche, les profils du laser pour réaliser le pompage optique vers un niveau vibrationnel choisi. A droite, les spectres d'ionisation qui correspondent à chaque profil du laser. Les lignes verticales représentent les fréquences théoriques des transitions entre v_X et v_C. La figure est extraite de [163]. 90

4.1 Séquence temporelle, non à l'échelle, utilisée pour refroidir la vibration des molécules de césium et détecter la rotation du niveau vibrationnel fondamental. 93

4.2 Représentation schématique des états électroniques et des différents lasers qui assurent la détection de la rotation. La flèche rouge est le laser fin spectralement qui permet de détecter la distribution rotationnelle dans le niveau vibrationnel fondamental. La fuite par émission spontanée vers des niveaux vibrationnels autres que le fondamental est présentée par une flèche ondulée. Le laser pulsé permettant ensuite de détecter les molécules dans $v = 0$, par deux photons en passant par l'état $C^1\Pi_u$, est représenté par deux flèches marron. 94

4.3 Distribution rotationnelle du niveau vibrationnel fondamental (v_X=0) obtenue par la méthode de déplétion. Les lignes verticales pointillées représentent les fréquences théoriques des transitions rotationnelles. P, Q et R correspondent respectivement à ΔJ = -1, 0 et 1. Les chiffres entre parenthèses, pour les différentes branches, représentent le niveau rotationnel associé au niveau vibrationnel fondamental (J_X du $v_X = 0$). 95

4.4 Diagramme de Fortrat. Présentant les énergies théoriques des transitions rotationnelles, des différentes branches (P, Q et R), associées à la transition vibrationnelle $v_B = 3 \leftarrow v_X = 0$. La parité de chaque niveau rotationnel de l'état X est aussi présentée sur ce graphique. 96

4.5 a) Spectre de détection de la structure hyperfine de KRb obtenu par la méthode SpIDR b) Spectre de déplétion avec une puissance laser 20 fois plus grande que la puissance utilisée pour la méthode SpIDR. La figure est extraite de [149]. 97

4.6 Les transitions ainsi que les états électroniques utilisés pour détecter la rotation par la méthode SpIDR. Un laser continu fin (flèche bleue) excite la distribution rotationnelle du niveau vibrationnel fondamental ($v_X = 0$). La fréquence du laser à colorant est fixée pour sonder les molécules à partir de $v_X = 7$ via $v_C = 9$ par la méthode REMPI (flèches marrons). La flèche ondulée représente la désexcitation des molécules par émission spontanée vers $v_X = 7$. 99

4.7 Spectre rotationnel associé au niveau vibrationnel fondamental. 99

4.8 Spectres ro-vibrationnels pour 3 schémas de photoassociation différents. a) La PA est faite via l'état 0_g^- ($v' = 26$, $J' = 1$). b) La PA est réalisée à travers l'état 0_g^- ($v' = 26$, $J' = 2$). c) La photoassociation est faite via le niveau (v', $J' = 8$) de l'état électronique 1_g. a) et b) contiennent des raies rotationnelles d'une parité bien définie. 100

4.9 Parité des niveaux rotationnels des différents états électroniques (0_g^-, 0_u^+ et l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$) intervenant dans le processus de photoassociation. a) la PA est faite via l'état 0_g^- ($v' = 26$, $J' = 1$). b) la PA est réalisée à travers le même état électronique mais sur un niveau rotationnel de parité différente (0_g^-, $v' = 26$, $J' = 2$). 101

4.10 a) Schéma du principe de refroidissement rotationnel des ions MgH^+. La flèche rouge indique la transition rovibrationnelle utilisée pour réaliser le refroidissement. Les flèches ondulées représentent l'émission spontanée à partir du niveau rovibrationnel excité. Les flèches bleues, en double sens, indiquent l'effet du rayonnement du corps noir sur les distributions rotationnelles. b) Les transitions ainsi que les états électroniques qui permettent de détecter la distribution rotationnelle du niveau vibrationnel fondamental. La figure est extraite de [167]. . . . 104

4.11 a) Distribution de la population dans les niveaux rotationnels du niveau vibrationnel fondamental de MgH^+ avant (rouge) et après (bleu) le refroidissement rotationnel. La couleur plus foncée sur les barres correspond à l'erreur sur la mesure. b) Évolution de la population dans le niveau rovibrationnel fondamental $|v = 0, J = 0\rangle_X$ en fonction du temps d'application du laser de refroidissement rotationnel. Une saturation est obtenue pour un temps d'application entre 40 et 60 secondes. La figure est extraite de [167]. 105

4.12 Distribution rotationnelle de la population dans les niveaux rotationnels initialement peuplés de HD^+. La figure est inspirée de [168]. 105

4.13 Représentation schématique des niveaux rovibrationnels utilisés pour refroidir la rotation des ions moléculaires HD^+. p_N représente la population dans les six premiers niveaux rotationnels du niveau vibrationnel fondamental ($v = 0$). La figure est extraite de [168]. 106

4.14 Représentation schématique des résultats expérimentaux et théoriques du refroidissement rotationnel des ions moléculaires HD^+. Distribution des ions moléculaires dans les cinq premiers niveaux rotationnels sans (carrés gris) et avec (cercles rouges) le refroidissement rotationnel. Les triangles noirs et les carrés bleus sont deux simulations différentes de l'expérience. La figure est extraite de [168]. 107

4.15 Principe de refroidissement rovibrationnel optique. Un laser large bande spectralement façonné (ne contient pas les fréquences permettant d'exciter les molécules à partir du niveau vibrationnel fondamental) assure le refroidissement de la vibration. Un deuxième laser fin spectralement excite la branche P de la distribution rotationnelle. Par émission spontanée, les molécules s'accumulent dans le niveau rovibrationnel fondamental ($v = J = 0$). La figure est adaptée de [171]. 109

4.16 Séquence temporelle utilisée pour transférer les molécules de césium vers le niveau rovibrationnel fondamental ($v = J = 0$). 111

4.17 Représentation schématique des rampes de courant fournies par le générateur de fonction. Les fréquences mentionnées sur le graphique représentent les deux extrémités de la partie du spectre à scanner pour refroidir la rotation des molécules de césium. . 111

4.18 Refroidissement rovibrationnel de molécules de Cs_2. a) Diagramme de Fortrat qui montre les 3 branches P, Q et R et les transitons rotationnelles à partir du niveau vibrationnel fondamental vers le niveau vibrationnel excité v_B=3 ($v_B = 3, 0 \leq J \leq 9 \leftarrow v_X = 0, 0 \leq J \leq 9$). La parité des niveaux rotationnels associés au niveau vibrationnel fondamental est aussi mentionnée. La partie du spectre affectée par le laser du refroidissement rotationnel est représentée par le rectangle orange hachuré. b) Comparaison entre le spectre obtenu après le refroidissement vibrationnel (spectre noir pointillé) et le spectre où le laser de refroidissement rotationnel a été appliqué en complément du laser de refroidissement vibrationnel (spectre rouge en trait continu). 112

4.19 Refroidissement de la vibration et de la rotation de molécules de césium. a) X et B sont les deux états électroniques utilisés pour refroidir les deux degrés de liberté internes des molécules. Les rectangles rouges et oranges représentent respectivement le laser large bande utilisé pour refroidir la vibration et les deux lasers permettant de refroidir et détecter la rotation. b) Distribution rotationnelle des molécules dans le niveau vibrationnel fondamental (obtenue grâce au spectre présenté sur la figure 4.18 (b)). Les barres rouges et bleues représentent respectivement la distribution avant et après l'application du laser de refroidissement rotationnel. Les couleurs foncées aux sommets représentent la barre d'erreur sur le nombre d'ions moléculaires Cs_2^+. 113

4.20 Spectres de détection REMPI obtenus pour une photoassociation sur le potentiel 0_g^- (6s + $6p_{1/2}$)($v' = 26$, $J' = 2$). a) Distribution vibrationnelle de molécules dans l'état électronique fondamental. b) L'application du laser de refroidissement vibrationnel produit l'apparition ou l'augmentation des pics, qui correspondent aux molécules dans le niveau vibrationnel fondamental ($v = 0$), et la disparition des autres. c) Spectre de détection avec l'application des deux lasers de refroidissement (vibration plus rotation). L'apparition de pics supplémentaires par rapport au spectre b) traduit la présence de molécules dans le niveau vibrationnel $v = 1$. Les lignes verticales correspondent aux positions théoriques des transitions $v_C \leftarrow v_X$. La flèche noire ($v_C = 9 \leftarrow v_X = 7$) est la transition utilisée pour détecter la distribution rotationnelle. On peut aussi noter sur ce spectre que $v_X = 7$ est bien vidé par le laser de refroidissement vibrationnel. 115

4.21 Évolution de la population dans le niveau rotationnel $J = 1$ en fonction de la période de la rampe représentée en échelle logarithmique. 116

4.22 Transfert de la population vers le niveau rovibrationnel ($v = 0, J = 1$). Le spectre noir pointillé montre la distribution rotationelle de la population dans le niveau vibrationnel fondamental $v = 0$. Le rectangle orangé hachuré correspond à la partie excitée par le laser de refroidissement rotationnel. Le spectre rouge montre l'augmentation de la population dans le niveau rotationnel $J = 1$ une fois le laser de refroidissement rotationnel appliqué sur les transitions $P(5)$ et $P(3)$. 117

4.23 Spectre noir pointillé illustrant la distribution rotationnelle des molécules dans le niveau $v = 0$. Le rectangle orange montre la partie excitée par le laser de refroidissement rotationnel. Le spectre rouge obtenu après l'application du laser de refroidissement rotationnel montre la disparition des pics, qui correspondent aux molécules dans $J = 0$ et 2, et l'augmentation de la population dans $J = 4$. 118

4.24 Transfert de la population vers $J = 5$. Dans ce cas le laser de refroidissement rotationnel est appliqué sur la branche R pour exciter les molécules à partir de $J = 1$ et 3. Les lignes verticales correspondent au positions théoriques des transitions rotationnelles à partir de $J = 5$. 118

4.25 Distribution rotationnelle de la population dans le niveau vibrationnel fondamental. Les deux rectangles rouges hachurés correspondent aux parties qu'il faut exciter par le laser de refroidissement rotationnel pour pomper les molécules dans le niveau rotationnel $J_X = 2$. 119

4.26 Probabilité de changement de la rotation, après un cycle d'absorption/émission spontanée, pour les dix premiers niveaux rotationnels selon les facteurs de Hönl-London. Les cercles noirs pleins représentent la probabilité de rester dans le niveau de départ et les cercles rouges creux et les triangles bleus correspondent respectivement à la probabilité de passer vers un niveau plus bas (J_X - 2) ou plus élevé (J_X + 2). 120

4.27 Simulation du pompage rovibrationnel. Évolution de la population dans chaque niveau rotationnel (J_X) en fonction du temps de pompage. Les flèches noires représentent les pourcentages de population observés expérimentalement dans chaque niveau rotationnel. 121

4.28 Simulation numérique du refroidissement rovibrationnel. Elle illustre l'efficacité de transfert de la population vers le niveau rovibrationnel fondamental dans le cas où la polarisation des lasers de refroidissement vibrationnel et rotationnel est σ_+. . . 122

4.29 Simulation de l'efficacité de transfert de la population vers le niveau rovibrationnel fondamental. La polarisation du laser de refroidissement vibrationnel est σ_+ alors que le laser de refroidissement rotationnel contient les deux polarisations à la fois $\sigma_\pm$. 123

4.30 Simulation de l'efficacité de transfert de la population vers le niveau rovibrationnel fondamental ($v = J = 0$). Les deux lasers de refroidissement rovibrationnel contiennent les deux polarisations $\sigma_\pm$. 124

5.1 Représentation schématique d'une expansion supersonique. Expansion adiabatique d'un gaz sous pression dans le vide à travers un orifice. Le spectre noir représente la distribution de vitesse d'un jet effusif. Les deux pics rouges correspondent à la distribution des vitesses, très étroite, des molécules (NH_3 dans ce cas). La vitesse finale des molécules est égale à la vitesse du gaz porteur. La figure est extraite de [62]. 129

5.2 Dispositif expérimental permettant la création d'un jet supersonique de molécules de BaF. PMT : photo-multiplicateurs. . . 130

5.3 Spectre rotationnel obtenu par la technique LIF. Il présente les transitions rotationnelles entre $A^3\Pi_{1/2}(v' = 0,\ J') \leftarrow X^2\Sigma$ $(v'' = 0, J'')$. Le rectangle rouge hachuré représente la partie du spectre à exciter par le laser de refroidissement rotationnel. La notation spectroscopique liée à la rotation est ${}^{\Delta N}\Delta J_{F'F''}$, avec $\Delta N = N' - N''$, $\Delta J = J' - J''$, F' et F'' sont liés au spin de chaque état électronique. La figure est extraite de [172] 131

5.4 Représentation schématique des états électroniques, rovibrationnels et du principe de refroidissement rotationnel de la molécule de BaF. Les flèches continues représentent les transitions utilisées pour refroidir les molécules. $\lambda_{v''v'}$ sont les longueurs d'ondes pour exciter les molécules à partir du niveau vibrationnel v''. Les flèches ondulées représentent l'émission spontanée à partir de $v' = 0$ avec les différentes valeurs des facteurs de Franck-Condon. La parité des niveaux rotationnels du niveau vibrationnel fondamental est aussi mentionnée. 132

5.5 Schéma récapitulatif des différents paramètres de la simulation. 133

5.6 Résultat de la simulation numérique du refroidissement rotationnel de molécules de BaF. La puissance laser pour réussir le pompage rotationnel est de 4 W. La distribution initiale est répartie sur les quinze premiers niveaux rotationnels à l'exception du niveau rotationnel fondamental qui est initialement vide. L'efficacité est de 50 %. 134

5.7 Résultat de la simulation numérique du refroidissement rotationnel de molécules de BaF en fonction de la puissance du laser repompeur. La puissance du laser de refroidissement rotationnel est de 2 W. La ligne rouge est un ajustement exponentiel. 135

5.8 Résultat de la simulation numérique du refroidissement rotationnel de molécules de BaF en fonction de la puissance du laser de refroidissement rotationnel. La ligne rouge est un ajustement exponentiel. 136

5.9 Efficacité de pompage rotationnel en fonction de la température transverse du jet moléculaire de BaF. 137

Liste des tableaux

1.1 Propriétés de quelques molécules diatomiques. Les molécules non refroidies jusqu'à nos jours sont en italique. Les molécules sont triées selon leurs facteurs de Franck-Condon entre ($v' = 0, v'' = 0$). Les longueurs d'ondes, la durée de vie de l'état excité donne une idée sur la faisabilité de refroidissement par laser ou Sisyphe. Les différents paramètres sont tirés du site internet webbook.nist.gov. 7
1.2 Liste des molécules froides obtenues à partir des atomes froids ainsi que le nombre de molécules et les températures atteintes. 8
1.3 Liste des molécules froides obtenues par des méthodes directes. 9

2.1 Facteurs de Hönl-London. Le tableau est extrait de [127, 128]. 32

3.1 Distribution des molécules dans l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$ (v=0-20). Le tableau est extrait de [46] 52

4.1 Facteurs de Franck-Condon ($\times$ 100) entre $B^1\Pi_u$ ($v' = 3$) et $X^1\Sigma_g^+$ (v'' = 0-10) [151]. 98

Bibliographie

[1] Steven Chu, L. Hollberg, J. E. Bjorkholm, Alex Cable, and A. Ashkin. Three-dimensional viscous confinement and cooling of atoms by resonance radiation pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 55 :48–51, Jul 1985. (Cité en page 1.)

[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, 1995. (Cité en page 1.)

[3] S.L. Cornish, N.R. Claussen, J.L. Roberts, E.A. Cornell, and C.E. Wieman. Stable ^{85}rb bose-einstein condensates with widely tunable interactions. *Phys. Rev. Lett.*, 85 :1795, April 2000. (Cité en page 1.)

[4] K.B. Davis, M.O. Mewes, M.R. Andrews, N.J. Van Druten, D.S. Durfee, D.M. Kurn, and W Ketterle. Bose-einstein condensation in a gas of sodium atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 75(22) :3969–3973, NOV 27 1995. (Cité en page 1.)

[5] S. Eckel, P. Hamilton, E. Kirilov, H. W. Smith, and D. DeMille. Search for the electron electric dipole moment using ω-doublet levels in pbo. *Phys. Rev. A*, 87 :052130, May 2013. (Cité en page 1.)

[6] D M Kara, I J Smallman, J J Hudson, B E Sauer, M R Tarbutt, and E A Hinds. Measurement of the electron's electric dipole moment using ybf molecules : methods and data analysis. *New Journal of Physics*, 14(10) :103051, 2012. (Cité en page 1.)

[7] E. R. Hudson, H. J. Lewandowski, B. C. Sawyer, and J. Ye. Cold molecule spectroscopy for constraining the evolution of the fine structure constant. *Phys. Rev. Lett.*, 96(14) :143004–+, April 2006. (Cité en page 1.)

[8] L.D. Carr, D. DeMille, R.V. Krems, and J. Ye. Cold and ultracold molecules : science, technology and applications. *N. J. Phys.*, 11(055049), 2009. (Cité en pages 2, 10 et 141.)

[9] ES Shuman, JF Barry, and D. DeMille. Laser cooling of a diatomic molecule. *Nature*, (7317) :820–823, September 2010. (Cité en pages 1, 9, 11, 12, 125, 128 et 141.)

[10] Matthew T. Hummon, Mark Yeo, Benjamin K. Stuhl, Alejandra L. Collopy, Yong Xia, and Jun Ye. 2d magneto-optical trapping of diatomic molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 110 :143001, Apr 2013. (Cité en pages 1, 9, 11, 13, 125, 128 et 141.)

[11] V. Zhelyazkova, A. Cournol, T. E. Wall, A. Matsushima, J. J. Hudson, E. A. Hinds, M. R. Tarbutt, and B. E. Sauer. Laser cooling and slowing of CaF molecules. *ArXiv e-prints*, August 2013. (Cité en pages 1, 9, 11, 14, 15, 125, 128 et 142.)

[12] N. Zahzam, T. Vogt, M. Mudrich, D. Comparat, and P. Pillet. Atom-molecule collisions in an optically trapped gas. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :023202, Jan 2006. (Cité en page 2.)

[13] Peter Staanum, Stephan D. Kraft, Jörg Lange, Roland Wester, and Matthias Weidemüller. Experimental investigation of ultracold atom-molecule collisions. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :023201, Jan 2006. (Cité en page 2.)

[14] Matthieu Viteau, Amodsen Chotia, Maria Allegrini, Nadia Bouloufa, Olivier Dulieu, Daniel Comparat, and Pierre Pillet. Optical pumping and vibrational cooling of molecules. *Science*, 321(5886) :232–234, 2008. (Cité en pages 2, 60, 61, 83, 88 et 139.)

[15] L. R. Hunter, S. K. Peck, A. S. Greenspon, S. Saad Alam, and D. DeMille. Prospects for laser cooling tlf. *Phys. Rev. A*, 85 :012511, Jan 2012. (Cité en pages 7 et 11.)

[16] C. Chin, R. Grimm, P. Julienne, and E. Tiesinga. Feshbach resonances in ultracold gases. *Rev. Mod. Phys.*, 82 :1225–1286, April 2010. (Cité en pages 8 et 19.)

[17] T. Köhler, K. Góral, and P. S. Julienne. Production of cold molecules via magnetically tunable feshbach resonances. *Rev. Mod. Phys.*, 78 :1311–1361, October 2006. (Cité en page 8.)

[18] E. A. Donley, N. R. Claussen, S. T. Thompson, and C. E. Wieman. Atom-molecule coherence in a bose-einstein condensate. *Nature*, 417 :529–533, May 2002. (Cité en page 8.)

[19] S. T. Thompson, E. Hodby, and C. E. Wieman. Ultracold molecule production via a resonant oscillating magnetic field. *Phys. Rev. Lett.*, 95(19) :190404–+, November 2005. (Cité en page 8.)

[20] S. B. Papp and C. E. Wieman. Observation of Heteronuclear Feshbach Molecules from a Rb85 Rb87 Gas. *Phys. Rev. Lett.*, 97(18) :180404–+, November 2006. (Cité en page 8.)

[21] 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, September 2003. (Cité en page 8.)

[22] C. A. Regal, C. Ticknor, J. L. Bohn, and D. S. Jin. Creation of ultracold molecules from a fermi gas of atoms. *Nature*, 424 :47, 2003. (Cité en page 8.)

[23] S. Jochim, M. Bartenstein, A. Altmeyer, G. Hendl, S. Riedl, C. Chin, J. Hecker Denschlag, and R. Grimm. Bose-einstein condensation of molecules. *Science*, 302 :2101–2104, December 2003. (Cité en page 8.)

[24] 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(24) :240401–+, December 2003. (Cité en page 8.)

[25] 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(8) :080406–+, August 2003. (Cité en page 8.)

[26] K. Xu, T. Mukaiyama, JR Abo-Shaeer, JK Chin, DE Miller, and W. Ketterle. Formation of quantum-degenerate sodium molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 91(21) :210402, 2003. (Cité en page 8.)

[27] 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(12) :120402–+, September 2006. (Cité en page 8.)

[28] C. Weber, G. Barontini, J. Catani, G. Thalhammer, M. Inguscio, and F. Minardi. Association of ultracold double-species bosonic molecules. *Phys. Rev. A* , 78(6) :061601–+, December 2008. (Cité en page 8.)

[29] Thomas Lompe, Timo B. Ottenstein, Friedhelm Serwane, Andre N. Wenz, Gerhard Zürn, and Selim Jochim. Radio-frequency association of efimov trimers. *Science*, 330(6006) :940–944, 2010. (Cité en page 8.)

[30] 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(3) :032706–+, March 2009. (Cité en page 8.)

[31] Cheng-Hsun Wu, Jee Woo Park, Peyman Ahmadi, Sebastian Will, and Martin W. Zwierlein. Ultracold fermionic feshbach molecules of ^{23}Na^{40}**K**. *Phys. Rev. Lett.*, 109 :085301, Aug 2012. (Cité en page 8.)

[32] Juris Ulmanis, Johannes Deiglmayr, Marc Repp, Roland Wester, and Matthias Weidemüller. Ultracold molecules formed by photoassociation : Heteronuclear dimers, inelastic collisions, and interactions with ultrashort laser pulses. *Chemical Reviews*, 112(9) :4890–4927, 2012. (Cité en pages 8 et 22.)

[33] 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, May 1998. (Cité en pages 8 et 23.)

[34] 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, January 1999. (Cité en page 8.)

[35] 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, March 2000. (Cité en page 8.)

[36] 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, December 2000. (Cité en page 8.)

[37] F. K. Fatemi, K. M. Jones, P. D. Lett, and E. Tiesinga. Ultracold ground-state molecule production in sodium. *Phys. Rev. A* , 66(5) :053401–+, November 2002. (Cité en page 8.)

[38] 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, Jan 2000. (Cité en pages 8, 50, 51 et 146.)

[39] M. Greiner, C. A. Regal, and D. S. Jin. Emergence of a molecular bose-einstein condensate from a fermi gas. *Nature*, 426 :537–540, December 2003. (Cité en page 8.)

[40] J. P. Gaebler, J. T. Stewart, J. L. Bohn, and D. S. Jin. p-wave feshbach molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 98(20) :200403–+, May 2007. (Cité en page 8.)

[41] S. Moal, M. Portier, J. Kim, J. Dugué, U. D. Rapol, M. Leduc, and C. Cohen-Tannoudji. Accurate Determination of the Scattering Length of Metastable Helium Atoms Using Dark Resonances between Atoms and Exotic Molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 96(2) :023203–+, January 2006. (Cité en page 8.)

[42] G. Zinner, T. Binnewies, F. Riehle, and E. Tiemann. Photoassociation of Cold Ca Atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 85 :2292–2295, September 2000. (Cité en page 8.)

[43] 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. *Phys. Rev. Lett.*, 93(24) :243005–+, December 2004. (Cité en page 8.)

[44] 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(15) :153001–+, April 2004. (Cité en page 8.)

[45] C. Haimberger, J. Kleinert, M. Bhattacharya, and N. P. Bigelow. Formation and detection of ultracold ground-state polar molecules. *Phys. Rev. A* , 70(2) :021402–+, August 2004. (Cité en page 8.)

[46] 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(13) :133004–+, September 2008. (Cité en pages 8, 50, 52, 53, 146 et 159.)

[47] M. W. Zwierlein, C. A. Stan, C. H. Schunck, S. M. Raupach, S. Gupta, Z. Hadzibabic, and W. Ketterle. Observation of bose-einstein condensation of molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 91(25) :250401–+, December 2003. (Cité en page 8.)

[48] M. Zeppenfeld, B. G. U. Englert, R. Glöckner, A. Prehn, M. Mielenz, C. Sommer, L. D. van Buuren, M. Motsch, and G. Rempe. Sisyphus cooling of electrically trapped polyatomic molecules. *Nature*, 491 :570–573, 2012. (Cité en pages 9, 15, 16 et 142.)

[49] B. K. Stuhl, M. T. Hummon, M. Yeo, G. Queénér, J. L. Bohn, and J. Ye. Evaporative cooling of the dipolar hydroxyl radical. *Nature*, 492 :396–400, dec 2012. (Cité en pages 9, 17 et 142.)

[50] Nicholas R. Hutzler, Hsin-I Lu, and John M. Doyle. The buffer gas beam : An intense, cold, and slow source for atoms and molecules. *Chemical Reviews*, 112(9) :4803–4827, 2012. (Cité en pages 9 et 11.)

[51] J. D. Weinstein, R. Decarvalho, T. Guillet, B. Friedrich, and J. M. Doyle. Magnetic trapping of calcium monohydride molecules at millikelvin temperatures. *Nature*, 395 :148–150, September 1998. (Cité en page 9.)

[52] 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, August 1998. (Cité en page 9.)

[53] K. Maussang, D. Egorov, J. S. Helton, S. V. Nguyen, and J. M. Doyle. Zeeman Relaxation of CaF in Low-Temperature Collisions with Helium. *Phys. Rev. Lett.*, 94(12) :123002–+, March 2005. (Cité en page 9.)

[54] 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(3) :030501, March 2001. (Cité en page 9.)

[55] 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(17) :173201–+, October 2005. (Cité en page 9.)

[56] D. Patterson and J. M. Doyle. Bright, guided molecular beam with hydrodynamic enhancement. *J. Chem. Phys.* , 126 :4307–+, April 2007. (Cité en page 9.)

[57] 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. *European Physical Journal D*, 31 :307–311, November 2004. (Cité en page 9.)

[58] M. Stoll, J. M. Bakker, T. C. Steimle, G. Meijer, and A. Peters. Cryogenic buffer-gas loading and magnetic trapping of CrH and MnH molecules. *Phys. Rev. A* , 78(3) :032707–+, September 2008. (Cité en page 9.)

[59] 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(3) :033001–+, January 2009. (Cité en page 9.)

[60] 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. *N. J. Phys.*, 11(12) :123026, December 2009. (Cité en page 9.)

[61] J. Doyle. Cold, Trapped Molecules via Cryogenic Buffer Gas Methods. In *APS Meeting Abstracts*, page 24001, March 2010. (Cité en page 9.)

[62] S. Y. T. van de Meerakker, H. L. Bethlem, and G. Meijer. Taming molecular beams. *Nat. Phys.*, 4 :595–+, August 2008. (Cité en pages 9, 128, 129 et 157.)

[63] H. L. Bethlem, G. Berden, and G. Meijer. Decelerating neutral dipolar molecules. *Phys. Rev. Lett.* , 83 :1558–1561, August 1999. (Cité en page 9.)

[64] 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, August 2000. (Cité en page 9.)

[65] F. M. H. Crompvoets, H. L. Bethlem, R. T. Jongma, and G. Meijer. A prototype storage ring for neutral molecules. *Nature*, 411 :174–176, May 2001. (Cité en page 9.)

[66] S. K. Tokunaga, J. M. Dyne, E. A. Hinds, and M. R. Tarbutt. Stark deceleration of lithium hydride molecules. *N. J. Phys.*, 11(5) :055038, May 2009. (Cité en page 9.)

[67] 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(24) :243001–+, December 2003. (Cité en page 9.)

[68] 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–+, October 2004. (Cité en page 9.)

[69] S. Y. van de Meerakker, P. H. Smeets, N. Vanhaecke, R. T. Jongma, and G. Meijer. Deceleration and electrostatic trapping of oh radicals. *Phys. Rev. Lett.*, 94(2) :023004–+, January 2005. (Cité en page 9.)

[70] K. Wohlfart, F. Grätz, F. Filsinger, H. Haak, G. Meijer, and J. Küpper. Alternating-gradient focusing and deceleration of large molecules. *Phys. Rev. A* , 77(3) :031404–+, March 2008. (Cité en page 9.)

[71] 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. *Journal of Physics B Atomic Molecular Physics*, 39 :1077–+, October 2006. (Cité en page 9.)

[72] O. Bucicov, M. Nowak, S. Jung, G. Meijer, E. Tiemann, and C. Lisdat. Cold SO_2 molecules by Stark deceleration. *European Physical Journal D*, 46 :463–469, March 2008. (Cité en page 9.)

[73] 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–+, June 2006. (Cité en page 9.)

[74] 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(17) :173002–+, April 2004. (Cité en page 9.)

[75] T. E. Wall, S. K. Tokunaga, E. A. Hinds, and M. R. Tarbutt. Nonadiabatic transitions in a Stark decelerator. *Phys. Rev. A* , 81(3) :033414, March 2010. (Cité en page 9.)

[76] 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(3) :033005–+, January 2004. (Cité en page 9.)

[77] 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. *Journal of Physics Conference Series*, 80 :2045–+, September 2007. (Cité en page 9.)

[78] S. D. Hogan and F. Merkt. Demonstration of three-dimensional electrostatic trapping of state-selected rydberg atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 100(4) :043001–+, February 2008. (Cité en page 9.)

[79] S. D. Hogan, C. Seiler, and F. Merkt. Rydberg-State-Enabled Deceleration and Trapping of Cold Molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 103(12) :123001–+, September 2009. (Cité en page 9.)

[80] R. Fulton, A. I. Bishop, and P. F. Barker. Optical stark decelerator for molecules. *Phys. Rev. Lett.* , 93(24) :243004–+, December 2004. (Cité en page 9.)

[81] R. Fulton, A. I. Bishop, M. N. Shneider, and P. F. Barker. Optical Stark deceleration of nitric oxide and benzene molecules using optical lattices. *Journal of Physics B Atomic Molecular Physics*, 39 :1097–+, October 2006. (Cité en page 9.)

[82] Edvardas Narevicius, Adam Libson, Christian G. Parthey, Isaac Chavez, Julia Narevicius, Uzi Even, and Mark G. Raizen. Stopping supersonic oxygen with a series of pulsed electromagnetic coils : A molecular coilgun. *Phys. Rev. A*, 77 :051401, May 2008. (Cité en pages 9 et 10.)

[83] M. S. Elioff, J. J. Valentini, and D. W. Chandler. Subkelvin cooling no molecules via "billiard-like" collisions with argon. *Science*, 302 :1940–1943, December 2003. (Cité en pages 9 et 10.)

[84] N.-N. Liu and H. Loesch. Kinematic slowing of molecules formed by reactive collisions. *Phys. Rev. Lett.*, 98(10) :103002–+, March 2007. (Cité en page 9.)

[85] J. J. Kay, S. Y. T. van de Meerakker, K. E. Strecker, and D. W. Chandler. Production of cold ND3 by kinematic cooling. *Cold and Ultracold Molecules, Faraday Discussions, volume 142, 2009, p.143*, 142 :143–+, 2009. (Cité en page 9.)

[86] A. Trottier, D. Carty, and E. Wrede. Photostop : Production of zero-velocity molecules by photodissociation in a molecular beam. *ArXiv e-prints*, February 2010. (Cité en page 9.)

[87] M. Gupta and D. Herschbach. A mechanical means to produce intense beams of slow molecules. *J. Phys. Chem. A*, 103 :10670, 1999. (Cité en page 9.)

[88] M. Gupta and D. Herschbach. A mechanical means to produce intense beams of slow molecules. *J. Phys. Chem. A*, 105 :1626, 2001. (Cité en page 9.)

[89] M. Strebel, F. Stienkemeier, and M. Mudrich. Improved setup for producing slow beams of cold molecules using a rotating nozzle. *Phys. Rev. A* , 81(3) :033409–+, March 2010. (Cité en page 9.)

[90] S. Deachapunya, P. J. Fagan, A. G. Major, E. Reiger, H. Ritsch, A. Stefanov, H. Ulbricht, and M. Arndt. Slow beams of massive molecules. *European Physical Journal D*, 46 :307–313, February 2008. (Cité en page 9.)

[91] S. A. Rangwala, T. Junglen, T. Rieger, P. W. Pinkse, and G. Rempe. Continuous source of translationally cold dipolar molecules. *Phys. Rev. A* , 67(4) :043406–+, April 2003. (Cité en pages 9 et 11.)

[92] T. Rieger, T. Junglen, S. A. Rangwala, G. Rempe, P. W. H. Pinkse, and J. Bulthuis. Water vapor at a translational temperature of 1k. *Phys. Rev. A* , 73(6) :061402–+, June 2006. (Cité en page 9.)

[93] 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(4) :043203–+, February 2008. (Cité en page 9.)

[94] C. Sommer, L. D. van Buuren, M. Motsch, S. Pohle, J. Bayerl, P. W. H. Pinkse, and G. Rempe. Continuous guided beams of slow and internally cold polar molecules. *Faraday Discussions*, 142 :203, 2009. (Cité en page 9.)

[95] Y. Liu, M. Yun, Y. Xia, L. Deng, and J. Yin. Experimental generation of a cw cold CH3CN molecular beam by a low-pass energy filtering. *PCCP (Incorporating Faraday Transactions)*, 12 :745–+, 2010. (Cité en page 9.)

[96] M. Motsch, L. D. van Buuren, C. Sommer, M. Zeppenfeld, G. Rempe, and P. W. H. Pinkse. Cold guided beams of water isotopologs. *Phys. Rev. A* , 79(1) :013405–+, January 2009. (Cité en pages 9 et 15.)

[97] H. Tsuji, T. Sekiguchi, T. Mori, T. Momose, and H. Kanamori. Stark velocity filter for nonlinear polar molecules. *Journal of Physics B Atomic Molecular Physics*, 43(9) :095202–+, May 2010. (Cité en page 9.)

[98] R. Wester. TUTORIAL : Radiofrequency multipole traps : tools for spectroscopy and dynamics of cold molecular ions. *Journal of Physics B Atomic Molecular Physics*, 42(15) :154001, August 2009. (Cité en page 9.)

[99] Ian W. M. Smith, editor. *Low Temperatures And Cold Molecules*. Imperial College Press, 2008. (Cité en page 9.)

[100] W. C. Stwalley R. V. Krems and B. Friedrich, editors. *Cold molecules : theory, experiment, applications*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 2009. (Cité en page 9.)

[101] 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. *eprint arXiv :quant-ph/9710025*, October 1997. (Cité en page 9.)

[102] A. Ostendorf, C. B. Zhang, M. A. Wilson, D. Offenberg, B. Roth, and S. Schiller. Sympathetic cooling of complex molecular ions to millikelvin

temperatures. *Phys. Rev. Lett.*, 97(24) :243005–+, December 2006. (Cité en page 9.)

[103] K. Mølhave and M. Drewsen. Formation of translationally cold MgH^+ and MgD^+ molecules in an ion trap. *Phys. Rev. A* , 62(1) :011401–+, July 2000. (Cité en page 9.)

[104] P. Blythe, B. Roth, U. Fröhlich, H. Wenz, and S. Schiller. Production of ultracold trapped molecular hydrogen ions. *Phys. Rev. Lett.*, 95(18) :183002–+, October 2005. (Cité en page 9.)

[105] B. Roth, D. Offenberg, C. B. Zhang, and S. Schiller. Chemical reactions between cold trapped Ba^+ ions and neutral molecules in the gas phase. *Phys. Rev. A* , 78(4) :042709–+, October 2008. (Cité en page 9.)

[106] D. Offenberg, 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(6) :061401, December 2008. (Cité en page 9.)

[107] D. Offenberg, C. Wellers, C. B. Zhang, B. Roth, and S. Schiller. Measurement of small photodestruction rates of cold, charged biomolecules in an ion trap. *Journal of Physics B Atomic Molecular Physics*, 42(3) :035101–+, February 2009. (Cité en page 9.)

[108] H. L. Bethlem, G. Berden, and G. Meijer. Decelerating neutral dipolar molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 83 :1558, 1999. (Cité en page 8.)

[109] Sebastiaan Y. T. van de Meerakker, Hendrick L. Bethlem, Nicolas Vanhaecke, and Gerard Meijer. Manipulation and control of molecular beams. *Chemical Reviews*, 112(9) :4828–4878, 2012. (Cité en page 8.)

[110] N. Vanhaecke, U. Meier, M. Andrist, B. H. Meier, and F. Merkt. Multistage zeeman deceleration of hydrogen atoms. *Phys. Rev. A* , 75(3) :031402, March 2007. (Cité en page 10.)

[111] 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, Jul 2010. (Cité en page 11.)

[112] J. M. Doyle, B. Friedrich, J. Kim, and D. Patterson. Buffer-gas loading of atoms and molecules into a magnetic trap. *Phys. Rev. A*, 52 :R2515, 1995. (Cité en page 11.)

[113] JD Weinstein, R deCarvalho, T Guillet, B Friedrich, and JM Doyle. Magnetic trapping of calcium monohydride molecules at millikelvin temperatures. *NATURE*, 395(6698) :148–150, SEP 10 1998. (Cité en page 11.)

[114] 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 :9689–9697, June 1996. (Cité en page 11.)

[115] E. S. Shuman, J. F. Barry, D. R. Glenn, and D. Demille. Radiative Force from Optical Cycling on a Diatomic Molecule. *Phys. Rev. Lett.*, 103(22) :223001–+, November 2009. (Cité en page 11.)

[116] B. G. U. Englert, M. Mielenz, C. Sommer, J. Bayerl, M. Motsch, P. W. H. Pinkse, G. Rempe, and M. Zeppenfeld. Storage and adiabatic cooling of polar molecules in a microstructured trap. *Phys. Rev. Lett.*, 107 :263003, Dec 2011. (Cité en page 15.)

[117] E Timmermans, P Tommasini, MS Hussein, and A Kerman. Feshbach resonances in atomic bose-einstein condensates. *PHYSICS REPORTS-REVIEW SECTION OF PHYSICS LETTERS*, 315(1-3) :199–230, JUL 1999. (Cité en page 18.)

[118] DJ Heinzen, R Wynar, PD Drummond, and KV Kheruntsyan. Superchemistry : Dynamics of coupled atomic and molecular bose-einstein condensates. *Phys. Rev. Lett.*, 84(22) :5029–5033, MAY 29 2000. (Cité en page 18.)

[119] S Inouye, MR Andrews, J Stenger, HJ Miesner, DM Stamper-Kurn, and W Ketterle. Observation of feshbach resonances in a bose-einstein condensate. *NATURE*, 392(6672) :151–154, MAR 12 1998. (Cité en page 19.)

[120] H. R. Thorsheim, J. Weiner, and P. S. Julienne. Laser-induced photoassociation of ultracold sodium atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 58 :2420, 1987. (Cité en pages 19 et 42.)

[121] P. D. Lett, K. Helmerson, W. D. Philips, L. P. Ratliff, S. L. Rolston, and M. E. Wagshul. Spectroscopy of Na_2 by photoassociation of laser-cooledNa. *Phys. Rev. Lett.*, 71 :2200, 1993. (Cité en page 19.)

[122] J. D. Miller, R. A. Cline, and D. J. Heinzen. Photoassociation spectrum of ultracold rb atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 71 :2204, 1993. (Cité en page 19.)

[123] Roahn Wynar, R. S. Freeland, D. J. Han, C. Ryu, and D.J. Heinzen. Molecules in a bose-einstein condensate. *Science*, 287(5455) :1016–1019, 2000. (Cité en page 21.)

[124] 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, March 2001. (Cité en pages 21, 22 et 143.)

[125] K. M. Jones, E. Tiesinga, P. D. Lett, and P. S. Julienne. Ultracold photoassociation spectroscopy : Long-range molecules and atomic scattering. *Rev. Mod. Phys.*, 78 :483–535, April 2006. (Cité en page 22.)

[126] D.A. Steck. Cesium d line data. 2003. http ://steck.us/alkalidata. (Cité en page 24.)

[127] G. Herzberg. *Molecular spectra and molecular structure*. Read Books, 2007. (Cité en pages 26, 32, 102, 119 et 159.)

[128] E. Biémont. *Spectroscopie moléculaire : Structures moléculaires et analyse spectrale*. Read Books, 2008. (Cité en pages 26, 32, 35 et 159.)

[129] M. Viteau, A. Chotia, M. Allegrini, N. Bouloufa, O. Dulieu, D. Comparat, and P. Pillet. Efficient formation of deeply bound ultracold molecules probed by broadband detection. *Phys. Rev. A* , 79(2) :021402–+, February 2009. (Cité en pages 36 et 64.)

[130] Hajime Katô, Tooru Kobayashi, Munehiro Chosa, Tadaki Nakahori, Tetsuya Iida, Shunji Kasahara, and Masaaki Baba. Doppler-free high resolution laser spectroscopy of the cs_2 $d^1\Sigma_u^+$ state and the predissociation. *J. Chem. Phys.*, 94(4) :2600–2607, 1991. (Cité en page 40.)

[131] 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^1Pi_u–$x^1\Sigma_g^+$ system. *J. Chem. Phys.* , 76 :4370–4386, May 1982. (Cité en page 40.)

[132] W. Weickenmeier, U. Diemer, M. Wahl, M. Raab, W. Demtröder, and W. Müller. Accurate ground state potential of cs_2 up to the dissociation limit. *J. Chem. Phys.*, 82 :5354–5363, June 1985. (Cité en page 40.)

[133] K. Yokoyama, M. Baba, and H. Katô. A study of the $d^1\Sigma_u^+$–$x^1\Sigma_g^+$ band system of cs_2. *J. of Chem. Phys.*, 89(3) :1209–1214, 1988. (Cité en page 40.)

[134] 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. *PCCP (Incorporating Faraday Transactions)*, 13 :18910, 2011. (Cité en pages 41, 64 et 83.)

[135] R. Côté and A. Dalgarno. Mechanism for the production of $^6li_2$ and $^7li_2$ ultracold molecules. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 195(2) :236 – 245, 1999. (Cité en page 42.)

[136] R. Horchani, H. Lignier, N. Bouloufa-Maafa, A. Fioretti, P. Pillet, and D. Comparat. Triplet-singlet conversion by broadband optical pumping. *Phys. Rev. A*, 85 :030502, Mar 2012. (Cité en pages 43, 44, 69, 145 et 150.)

[137] Nadia Bouloufa, Marin Pichler, Mireille Aymar, and Olivier Dulieu. Triplet-singlet conversion in ultracold cs_2 and production of ground-state molecules. *Phys. Rev. A*, 83 :022503, Feb 2011. (Cité en page 45.)

[138] 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. *Molecular Physics*, 108 :2355–2368, 2010. (Cité en page 45.)

[139] P. Zabawa, A. Wakim, M. Haruza, and N. P. Bigelow. Formation of ultracold $X^1\Sigma^+(v''=0)$ NaCs molecules via coupled photoassociation channels. *Phys. Rev. A* , 84(6) :061401, December 2011. (Cité en pages 50, 53, 54 et 147.)

[140] W. C. Stwalley, J. Banerjee, M. Bellos, R. Carollo, M. Recore, and M. Mastroianni. Resonant coupling in the heteronuclear alkali dimers for direct photoassociative formation of x(0,0) ultracold molecules. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114 :81–86, 2010. (Cité en page 50.)

[141] Y. B. Band and P. S. Julienne. Ultracold molecule production by laser-cooled atom photoassociation. *Phys. Rev. A*, 51 :R4317, 1995. (Cité en page 50.)

[142] C. D. Bruzewicz, M. Gustavsson, T. Shimasaki, and D. DeMille. Continuous Formation of Vibronic Ground State RbCs Molecules via Photoassociation. *ArXiv e-prints*, August 2013. (Cité en page 52.)

[143] Jayita Banerjee, David Rahmlow, Ryan Carollo, Michael Bellos, Edward E. Eyler, Phillip L. Gould, and William C. Stwalley. Direct photoassociative formation of ultracold krb molecules in the lowest vibrational levels of the electronic ground state. *Phys. Rev. A*, 86 :053428, Nov 2012. (Cité en page 53.)

[144] Jayita Banerjee, David Rahmlow, Ryan Carollo, Michael Bellos, Edward E. Eyler, Phillip L. Gould, and William C. Stwalley. Direct photoassociative formation of ultracold krb molecules in the lowest vibrational levels of the electronic ground state. *Phys. Rev. A*, 86 :053428, Nov 2012. (Cité en page 53.)

[145] Jeremy M. Sage, Sunil Sainis, Thomas Bergeman, and David DeMille. Optical production of ultracold polar molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :203001, May 2005. (Cité en pages 55, 56 et 147.)

[146] 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–, October 2008. (Cité en pages 55, 58 et 147.)

[147] 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). (Cité en pages 57, 59 et 148.)

[148] Johann G. Danzl, Elmar Haller, Mattias Gustavsson, Manfred J. Mark, Russell Hart, Nadia Bouloufa, Olivier Dulieu, Helmut Ritsch, and Hanns-Christoph Nagerl. Quantum gas of deeply bound ground state molecules. *Science*, page 1159909, 2008. (Cité en page 58.)

[149] 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(20) :203001, November 2010. (Cité en pages 59, 60, 96, 97, 139, 148 et 153.)

[150] A. Kastler. Quelques suggestions concernant la production optique et la détection optique d'une inégalité de population des niveaux de quantifigation spatiale des atomes. Application à l'expérience de Stern et Gerlach et à la résonance magnétique. *J. Phys. Radium*, 11(6) :255–265, 1950. (Cité en page 61.)

[151] U. Diemer, R. Duchowicz, M. Ertel, E. Mehdizadeh, and W. Demtröder. Doppler-free polarization spectroscopy of the $b^1\Pi_u$ state of cs_2. *Chem. Phys. Lett.* , 164 :419–426, December 1989. (Cité en pages 61, 98 et 159.)

[152] D. Sofikitis, S. Weber, A. Fioretti, R. Horchani, M. Allegrini, B. Chatel, D. Comparat, and P. Pillet. Pulse shaping and optical pumping of the molecular vibration. *N. J. Phys.*, 11 :055037, July 2009. (Cité en pages 61 et 84.)

[153] Dimitris Sofikitis, Ridha Horchani, Xiaolin Li, Marin Pichler, Maria Allegrini, Andrea Fioretti, Daniel Comparat, and Pierre Pillet. Vibrational cooling of cesium molecules using noncoherent broadband light. *Phys. Rev. A*, 80 :051401, Nov 2009. (Cité en pages 62, 84 et 88.)

[154] A. Wakim, P. Zabawa, M. Haruza, and N. P. Bigelow. Luminorefrigeration : vibrational cooling of nacs. *Opt. Expr.*, 20(14) :16083–16091, Jul 2012. (Cité en pages 64, 65, 66, 67, 110, 149 et 150.)

[155] C. Froehly, B. Colombeau, and M. Vampouille. Ii shaping and analysis of picosecond light pulses. volume 20 of *Progress in Optics*, pages 63 – 153. Elsevier, 1983. (Cité en pages 69, 70 et 150.)

[156] A. M. Weiner. Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators. *Review of Scientific Instruments*, 71 :1929–1960, May 2000. (Cité en page 70.)

[157] 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(10) :737–739, May 1994. (Cité en page 70.)

[158] Stefano Bonora, Daniele Brida, Paolo Villoresi, and Giulio Cerullo. Ultrabroadband pulse shaping with a push-pull deformable mirror. *Opt. Express*, 18(22) :23147–23152, Oct 2010. (Cité en page 70.)

[159] M. Hacker, G. Stobrawa, R. Sauerbrey, Tiago Buckup, Marcus Motzkus, M. Wildenhain, and A. Gehner. Micromirror slm for femtosecond pulse shaping in the ultraviolet. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 76, 2003. (Cité en page 70.)

[160] Antoine Monmayrant, Sébastien Weber, and Béatrice Chatel. A newcomer's guide to ultrashort pulse shaping and characterization. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 43(10) :103001, 2010. (Cité en page 72.)

[161] Antoine Monmayrant. *Façonnage et caractérisation d'impulsions ultracourtes. contrôle cohérent de systèmes simples.* PhD thesis, Université Paul SABATIER Toulouse III, 2005. (Cité en page 72.)

[162] J. C. Travers. REVIEW ARTICLE Blue extension of optical fibre supercontinuum generation. *Journal of Optics*, 12(11) :113001–+, November 2010. (Cité en page 84.)

[163] 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. *N. J. Phys.*, 11(5) :055037–+, May 2009. (Cité en pages 87, 88, 90 et 152.)

[164] 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, January 2010. (Cité en page 88.)

[165] 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(3) :032511, March 2007. (Cité en page 93.)

[166] Peter F. Bernath. *Spectra of Atoms and Molecules.* Read Books, 2008. (Cité en pages 101 et 133.)

[167] P. F. Staanum, K. Højbjerre, P. S. Skyt, A. K. Hansen, and M. Drewsen. Rotational laser cooling of vibrationally and translationally cold molecular ions. *Nat. Phys.*, 6 :271–274, April 2010. (Cité en pages 103, 104, 105 et 154.)

[168] T. Schneider, B. Roth, H. Duncker, I. Ernsting, and S. Schiller. All-optical preparation of molecular ions in the rovibrational ground state.

Nat. Phys., 6 :275–278, April 2010. (Cité en pages 103, 104, 105, 106, 107 et 154.)

[169] I. S. Vogelius, L. B. Madsen, and M. Drewsen. Blackbody-radiation-assisted laser cooling of molecular ions. *Phys. Rev. Lett.* , 89(17) :173003–+, October 2002. (Cité en page 103.)

[170] K Højbjerre, A K Hansen, P S Skyt, P F Staanum, and M Drewsen. Rotational state resolved photodissociation spectroscopy of translationally and vibrationally cold mgh^+ ions : toward rotational cooling of molecular ions. *New Journal of Physics*, 11(5) :055026, 2009. (Cité en page 103.)

[171] Nicholas Bigelow. Deep molecular cooling. *Physics*, 5 :121, Oct 2012. (Cité en pages 109 et 155.)

[172] Timothy C. Steimle, Sarah Frey, Anh Le, David DeMille, David. A. Rahmlow, and Colan Linton. Molecular-beam optical stark and zeeman study of the $a^2\Pi$–$x^2\Sigma^+$ (0,0) band system of baf. *Phys. Rev. A*, 84 :012508, Jul 2011. (Cité en pages 131, 132 et 158.)

[173] A. Aspect, J. Dalibard, A. Heidmann, C. Salomon, and C. Cohen-Tannoudji. Cooling atoms with stimulated emission. *Phys. Rev. Lett.*, 57 :1688–1691, October 1986. (Cité en page 136.)

[174] K. Luria, W. Christen, and U. Even. Generation and propagation of intense supersonic beams. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(25) :7362–7367, 2011. (Cité en page 138.)

Résumé : Cette thèse traite de la manipulation des deux degrés de libertés internes des molécules, que sont la rotation et la vibration. Il s'agit de transférer par un mécanisme de pompage optique les molécules formées dans plusieurs niveaux vibrationnels et rotationnels vers le niveau rovibrationnel absolu ($J = v = 0$). La démonstration expérimentale est effectuée sur des molécules froides de césium formées par photoassociation d'atomes froids. Le pompage optique est de plus démontré vers d'autres niveaux rotationnels du niveau vibrationnel fondamental. Le niveau cible est rendu noir par façonnage du spectre laser, c'est-à-dire que les molécules qui l'occupent ne peuvent plus absorber de photons du fait que le laser ne fournit pas les fréquences résonnantes nécessaires. Dans le cas du césium, la faible séparation en énergie entre les niveaux rotationnels nécessite une source spectralement fine. En effet, un laser large bande est dédié au refroidissement de la vibration et un second laser, plus fin spectralement, est utilisé pour le refroidissement de la rotation. La méthode démontrée est très générale. Des simulations, en très bon accord avec l'expérience, montrent qu'elle peut être appliquée à d'autres molécules. Une application à des jets moléculaires est aussi discutée. Elle pourrait permettre d'ouvrir la voie à un refroidissement laser et une collimation de jet avec d'éventuelles applications de lithographie.
Mots clés : molécules ultra-froides, refroidissement rovibrationnel, photoassociation, spectroscopie moléculaire, pompage optique.

Abstract : The focus of this thesis is the manipulation of the internal degrees of freedom of translationally cold cesium molecules produced by photoassociation of cold atoms. Molecules formed in several vibrational and rotational levels are transferred by an optical pumping mechanism in the absolute rovibronic ground level ($v = J = 0$) or, alternatively, into other selected rotational levels of the electronic ground state. The main idea of the process is to make the target level not accessible ("dark") to the optical excitation. The suppression of the optical frequencies necessary to make a chosen state dark is obtained by spectral shaping of the excitation laser used for the optical pumping. Molecules present in this state cannot absorb photons because the laser does not provide the necessary resonant frequencies. While a broadband laser is dedicated to cool the vibrational degrees of freedom, a second narrowband laser is used to cool the rotational one because the small rotational splitting of Cs_2 levels requires a narrowband source. This method is very general indeed. Simulations, for the cesium case are in very good agreement with the experiment, show that it can be applied to many other molecules. Furthermore, it could pave the way to the optical manipulation of molecular beams, to direct laser cooling of molecules and beam collimation with possible lithography applications.
Keywords : ultra-cold molecules, vibrational and rotational cooling, photoassociation, molecular spectroscopy, optical pumping.