



HAL
open science

Molécules polaires ultra-froides : structure électronique et contrôle optique

Dimitri Borsalino

► **To cite this version:**

Dimitri Borsalino. Molécules polaires ultra-froides : structure électronique et contrôle optique. Physique Quantique [quant-ph]. Université Paris Sud - Paris XI, 2015. Français. NNT : 2015PA112232 . tel-01233291

HAL Id: tel-01233291

<https://theses.hal.science/tel-01233291>

Submitted on 24 Nov 2015

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

ECOLE DOCTORALE ONDES ET MATIÈRES
LABORATOIRE AIMÉ COTTON

Discipline : Physique

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue le vendredi 25 septembre 2015

par

Dimitri (Demis) BORSALINO

Molécules polaires ultra-froides : structure interne et contrôle optique

Directeur de thèse :
Co-encadrante

Olivier Dulieu
Nadia Bouloufa-Maafa

DR
MCF

Composition du jury :
Présidente
Rapporteurs

Michèle Desouter-Lecomte
Andrea Simoni
Fernand Spiegelman

PR
PR
DR

Examineurs

Piotr Żuchowski
Amanda Ross

PR
DR

“Les chiffres, c’est pas une science exacte, figurez-vous.”

Caradoc de Vannes.

Résumé

Ce mémoire s'inscrit dans le cadre des recherches sur les molécules ultra-froides, en forte expansion depuis plusieurs années. Contrairement aux atomes, les molécules ne peuvent que très difficilement être refroidies par laser. Il est donc nécessaire d'explorer des méthodes alternatives pour parvenir à la création de gaz moléculaires ultra-froids. Ce travail théorique s'est focalisé sur une classe particulière de molécules diatomiques hétéronucléaires, présentant un moment dipolaire électrique ou magnétique intrinsèque à l'origine de leurs interactions mutuelles anisotropes.

Sur la base de la connaissance précise de la spectroscopie des molécules KRb et KCs (présentant un moment dipolaire électrique intrinsèque notable), combinée à des résultats théoriques, nous avons modélisé le refroidissement de leurs degrés de liberté internes au moyen du passage adiabatique Raman stimulé (STIRAP), processus laser conduisant les molécules dans leur état fondamental absolu. Plusieurs schémas STIRAP ont été discutés et comparés entre eux du point de vue de leur efficacité.

Nous avons ensuite étudié la molécule RbCa, dont la spectroscopie est encore inconnue. Cette espèce est caractérisée par la présence conjointe d'un moment dipolaire électrique et magnétique permanent, qui présente un fort intérêt pour les possibilités de contrôle des interactions anisotropes qu'ils engendrent. Nous avons déterminé la structure électronique de RbCa par deux méthodes différentes de chimie quantique, permettant ainsi de qualifier la précision des résultats. Nous avons aussi proposé un schéma de transitions laser conduisant à la formation de molécules froides de RbCa à partir des atomes séparés.

La manipulation et le piégeage de molécules repose sur la connaissance de leur réponse à un champ électromagnétique externe, caractérisée par leur polarisabilité dipolaire dynamique. Les calculs de chimie quantique entrepris plus haut nous ayant permis d'accéder à des états moléculaires très excités, nous avons déterminé cette quantité pour toute une série de molécules diatomiques (dimères alcalins, RbCa, RbSr, etc.). Nous avons ainsi pu déterminer les paramètres optimaux pour le piégeage laser de ces molécules.

Ultracold polar molecules : internal structure and optical control.

This thesis deals with ultracold molecules research, which interest has been growing for several years. Unlike atoms, laser-cooling molecules is very difficult. Alternative methods are necessary to be searched for in order to create ultracold molecular gases. This theoretical work focuses on a particular type of heteronuclear diatomic molecules, possessing an intrinsic electric or magnetic dipole moment, from which originates their mutual anisotropic interactions.

Based on the precise knowledge of KRb and KCs molecules (possessing a significant intrinsic electric dipole moment) spectroscopy, combined with theoretical results, the cooling of their internal degrees of freedom using Stimulated Raman Adiabatic Passage (STIRAP), a laser process bringing molecules towards their absolute ground state, has been modelled. Several STIRAP schemes have been investigated and compared regarding their efficiency.

The RbCa molecule has then been studied, which spectroscopy is still unknown. The ability of controlling the anisotropic interactions induced by the simultaneous presence of an electric and magnetic dipole moment provided by this species is a clear advantage. The electronic structure of RbCa has been computed with two methods, thus allowing to estimate the reliability of the results. A scheme of laser transitions bringing to the formation of cold RbCa molecules from separate atoms has been proposed.

Manipulating and trapping molecules relies on the precise knowledge of their response to an external electromagnetic field, characterised by their dynamic dipolar polarisability. The quantum chemistry calculations mentioned earlier allowed us to compute high-lying excited states, dynamic polarisability has then been computed for a whole set of diatomic molecules (alkali dimers, RbCa, RbSr, etc.). The optimal parameters for trapping those molecules has then been determined.

Remerciements

Une thèse, ça ne se fait pas (que) tout seul, c'est pourquoi je souhaite ici saluer les personnes qui y ont joué un rôle. Je tiens à préciser que l'ordre dans lequel ces personnes apparaîtront ne reflète pas une classification mais est issu d'un tirage aléatoire à l'aide d'un dé octaédral en présence d'un huissier.

Je remercie tous les membres de mon jury pour leur implication dans l'évaluation de ma thèse, pour leur bienveillance et la pertinence de leurs commentaires. Ces derniers m'ont vraiment aidé.

Je souhaite ensuite adresser mon infinie reconnaissance à mes directeurs et néanmoins amis : Nadia Bouloufa et Olivier Dulieu. Leur patience, leur pédagogie, leur gentillesse, leur soutien dans les moments les plus difficiles (rédaction de la thèse, par exemple, les petites choses comme ça), leur optimisme, leur détermination ont joué un rôle vraiment déterminant dans le succès de cette aventure. Aucun d'entre eux n'a montré un quelconque signe d'impatience ou d'agacement lorsque j'ai eu du mal à comprendre des choses, ce qui est appréciable. J'ai également beaucoup apprécié leur implication à mes côtés, notamment concernant mon avenir "post-thèse". Nadia, celle qui te dit de partir en vacances quand tu as l'air fatigué, et Olivier, celui qui pense que tous les Niçois ont comme DVD de chevet "Brice de Nice", je vous dis merci, vous êtes des gens biens.

Je remercie également Éliane Luc pour sa rigueur, son exhaustivité dans le travail, ainsi que pour son soutien et sa gentillesse. Je remercie Mireille Aymar pour sa gentillesse et son héritage de la maîtrise de CIPSI. Je remercie le très sympathique Maurice Raoult, mon cher voisin de bureau, grâce à qui j'ai appris un certain nombre de choses, sur la physique et sur la vie en général. Maxence Lepers est également une personne je souhaite remercier, pour sa gentillesse, et pour sa science. Je remercie Goulven Quémener, s'tu veux, pour sa science, et pour son humour. Je remercie également Andrea Orbán pour sa gentillesse, de même que Maykel L. González-Martínez, Ioan Scheinder, Zsolt Mezei ainsi qu'Anne Crubellier.

Je souhaite également remercier notre collaborateur polonais Piotr Żuchowski, qui m'a appris à utiliser Molpro et C4, et grâce à qui j'ai appris beaucoup sur la chimie quantique. Pour te témoigner ma reconnaissance, je vais tenter un truc : *dziękuję*.

Je n'oublie pas mes collègues thésards, dont certains sont devenus docteurs depuis ! Merci à Guillaume Mondet, avec qui l'on a bien rigolé, et dont la culture variée m'a été bénéfique. Merci également à Vincent Gruson, avec qui, à peu de choses près, on aurait partagé le même labo pour faire notre thèse... mais aurait-on été aussi productifs ? Merci à Mickaël Vandrevraye, le râleur (très) gentil. Merci à Matthieu Bonarota, un mec sympa, drôle, et bon musicien ! Je remercie également mon autre voisin de bureau, Ruben Cohen, dont l'optimisme et l'humour ont toujours été agréables. Je remercie Humberto Da Silva Junior pour sa gentillesse, ses connaissances en informatique et sa "culture geek". Je remercie Julián Dajczgewand pour son humour "pince sans rire". Je remercie Robert-Christopher Tongning pour sa gentillesse et la sagesse de ses paroles.

Je remercie tous les thésards avec qui j'ai pu interagir : Citlali Cabrera, Héroïse Linget, Guyve Khalili, Vincent Carrat, Thomas Lauprêtre, Aurore Masson, Paul Huillery, Alexandre Zuliani, Syamsundar De, David Bresteau, Tarek Labidi, Mélanie Pedrazzani et Jean Passe.

Je remercie Jérôme Bernier et Michèle Hoffman pour leur serviabilité et leur aide en cas de problème informatique. Au passage, je remercie Jérôme pour son jeu à la basse. J'espère que l'on aura d'autres occasions de faire un bœuf ;)

Merci aussi aux autres musiciens du labo : Jean-Paul Cromières, Arnaud Recher, et également Maxence Lepers, Paul Huillery, Thomas Lauprêtre, Matthieu Bonarota, Héroïse Linget, Hans Lignier.

Merci à Chloé Geller pour sa bonne humeur et son sourire sans faille, lesquels distribuent de la joie dans les bureaux le long du couloir (heureusement que tu es obligée de parcourir l'intégralité du couloir pour atteindre ton bureau, d'ailleurs!). J'adresse également mes remerciements aux collègues de notre cher troisième étage à l'IDRIS (institut de développement des ressources en informatique scientifique) : Frédéric Grosshans, Frédéric Carlier, Étienne Brion, Nouari Kebaïli, Gaylord Talleg et Jérôme Leygnier, vous avez tous contribué à sa bonne ambiance caractéristique. Merci à Patrick Cheinet pour sa bonne humeur, et pour m'avoir fait me sentir important en t'apprenant que tous les aliments au goût fumé n'étaient pas forcément issus d'un processus de fumage. Merci à Jacques Robert pour sa sagesse et ses conseils. Je remercie également Fabien Leydier de l'IDRIS pour avoir répondu à mes questions et avoir installé C4 sur les machines de l'IDRIS.

Je souhaite remercier tous les membres du Laboratoire Aimé Cotton, notamment les personnes en charge de tous les aspects non-scientifiques, de m'avoir permis de passer ces trois années (et quatre mois de stage de M2) dans de bonnes conditions. Je salue également tous les membres de l'IDRIS, que j'ai occupé durant les deux tiers de ma thèse, pour nous avoir accueillis, mon équipe et moi, dans des bureaux propres et neufs.

Je remercie également Bruno Vivan et Pascal Pariset du bureau d'étude, pour leur bonne humeur et disponibilité en cas d'impression de poster impromptue. Merci à Hervé Michel et Alain Bouyssy, toujours prêts à rendre service en cas de souci technique. Je remercie Monique Granon pour sa gentillesse et sa patience face à mon inaptitude à fournir des documents malgré une situation d'urgence. Enfin je remercie Sylvie Poumaley pour sa gentillesse et sa bonne humeur qui diffuse dans le labo.

Chapitre deux (et oui ce n'est pas fini, comme pouvait le laisser penser le mot "enfin", mais ce n'est pas comme si ces remerciements s'épalaient sur plusieurs pages, enfin je sais pas, enfin peut-être). Je tiens à remercier mes proches pour avoir été présents pendant ce temps-là (à Vera Cruz). Merci à mon cher frère Guillaume et à sa gentille compagne Judith, merci à ma chère sœur Mélanie, à son compagnon Julien, et plus récemment à leur petite Nina! Merci à mon Papa et sa compagne Nelly. Merci aux cousines : Christiane (et son compagnon Jean-François), Anita (et son compagnon Henri), ainsi que Liliane. Merci à ma chère moitié, Julie, celle qui partage ma vie, qui a été présente, qui m'a supporté et supporté (oui, deux fois) pendant tout ce temps et a été d'une grande aide. Je remercie toute sa famille pour leur gentillesse et leur soutien :

sa Maman Nicole, son Papa Patrick, sa sœur Marlène, enfin je veux dire Sophie avec son mari Fred, sa Mamie, ses oncles et tantes, ses cousins.

Je remercie les Niçois, sudistes et assimilés : Colin, Faustine, Rémi, Julie, Bérengère, Camille, Anne, Simon, Guillaume, François, Alice, Alice, Noémie, Mélissa, Olivier, Iris, Vivien, Romain, Philémon, Marine, Axel, Axel, Yoan, Benoît, Antoine, Antoine, le regretté Xavier, Martin, Vincent.

Je remercie ceux qui auraient dû être remerciés mais que j'ai oublié.

Je remercie Albert Einstein pour sa discrétion, John C. Slater pour sa détermination et Christian Doppler qui continue de faire de l'effet 162 ans après sa mort.

Je remercie les créateurs de ce superbe template LaTeX pour écrire une thèse (<http://users.ecs.soton.ac.uk/srg/softwaretools/document/templates/> et <http://www.sunilpatel.co.uk/thesis-template/>)

Pour finir, une pensée à ma Maman, que j'aurais souhaité être encore des nôtres.

Table des matières

Résumé	v
Remerciements	vii
Table des matières	x
Liste des figures	xv
Liste des tableaux	xvii
Liste des articles	xix
Introduction	1
1 Rappels sur le formalisme des molécules diatomiques	7
1.1 Hamiltonien d'une molécule diatomique	8
1.2 Approximation de Born-Oppenheimer	11
1.2.1 L'équation de Schrödinger pour les électrons	11
1.2.2 L'équation de Schrödinger pour les noyaux	12
1.3 Les moments de transition dipolaire électrique	14
2 Éléments de chimie quantique – Structure électronique et réponse à un champ électromagnétique	17
2.1 Champ moyen et corrélation électronique	18
2.2 Configurations électroniques –Déterminant de Slater	19
2.3 Méthode de Hartree-Fock	20
2.3.1 Modèle de Hartree –champ moyen et particules indépendantes	20
2.3.2 Méthode de Hartree-Fock –fonction d'onde multiélectronique antisymétrisée	21
2.3.3 Méthode du champ auto-cohérent	22
2.4 Orbitales moléculaires, orbitales atomiques, bases	23
2.5 Prise en compte de la corrélation électronique	24
2.5.1 Interaction de configuration	25
2.5.2 Opérateurs d'excitation	26
2.6 Traitement de la corrélation électronique	27
2.7 Méthode I : calculs couplé-cluster avec potentiels effectifs “petit cœur”	29

2.7.1	Calcul de l'état fondamental	29
2.7.2	Calcul des états excités	32
2.8	Méthode II : calculs d'interaction de configuration complète avec potentiels effectifs "grand cœur"	34
2.8.1	Potentiel effectif de cœur	34
2.8.2	Correlation des électrons de cœur et de valence	35
2.8.3	Interaction de configuration complète	37
2.8.4	Effet de volume (cœur-cœur)	38
2.9	Erreur de superposition de base	39
2.10	Moments dipolaires permanent et de transition, polarisabilité statique	41
	Annexe A : Potentiel de polarisation de cœur et comportement à grande distance	44
3	Molécule RbCa : Calculs de structure électronique et applications	59
3.1	Notation des états moléculaires	61
3.2	Projet d'article : <i>Electronic structure of the electric and magnetic polar RbCa molecule</i>	61
3.3	Quelques détails supplémentaires sur les calculs	74
3.3.1	Optimisation des bases pour le calcul Coupled-Cluster	74
3.3.1.1	Base dite $\ell_{\max} = 4$	74
3.3.1.2	Base dite $\ell_{\max} = 5$	75
3.3.2	Erreur de superposition de base	76
3.3.3	Calcul FCI : tri des états par symétrie de spin	76
3.3.3.1	Reconnaissance des états singulets et triplets dans le cas des dimères alcalins	79
3.3.3.2	Reconnaissance des états doublets et quartets dans les dimères alcalins–alcalino-terreux	80
3.4	Perspectives	83
3.4.1	Simulation du spectre d'excitation électronique d'une molécule piégée sur une gouttelette d'hélium	83
3.4.2	Schéma de refroidissement optique	86
3.4.3	Calcul de polarisabilité dynamique	90
4	Polarisabilité dynamique des molécules	93
4.1	Définition de la polarisabilité dynamique	94
4.2	Méthode de calcul	95
4.2.1	Polarisabilité des molécules dans l'état fondamental absolu	97
4.2.2	Polarisabilité des molécules faiblement liées	99
4.3	Polarisabilité dynamique des molécules KCs, KRb, LiCs, LiK et LiRb	99
4.4	Article : <i>Optimal frequencies to control heteronuclear alkali dimers in optical lattices</i>	104
4.5	Polarisabilité dynamique de RbSr	127
5	Contrôle cohérent de l'état interne —Processus STIRAP. Application à KRb et KCs	129
5.1	La technique expérimentale STIRAP	129

5.1.1	Présentation	129
5.1.2	Critère théorique d'optimisation d'un schéma STIRAP	131
5.1.3	Implémentation expérimentale	135
5.2	Schéma de transfert optique vers l'état fondamental absolu des dimères alcalins KRb et KCs : description qualitative	137
5.2.1	Les états initial et final	137
5.2.2	L'état intermédiaire : intervention du couplage spin-orbite	138
5.3	Modélisation quantitative du transfert : les outils nécessaires	138
5.3.1	Les courbes d'énergie potentielle et leur construction	138
5.3.2	Traitement du mouvement nucléaire d'une molécule diatomique	142
5.3.2.1	États fondamentaux, cas (a) de Hund	142
5.3.2.2	États excités, cas (c) de Hund	143
	États $\Omega = 0$	144
	États $ \Omega = 1$	145
	Couplage rotationnel	146
5.3.2.3	Potentiel multi-voies	148
5.3.3	Calcul des niveaux vibrationnels par la méthode MFGH	149
5.3.4	Intensité des transitions STIRAP : éléments de matrices de transition dipolaire électrique	151
5.4	Les différents types de schémas de transfert STIRAP possibles	152
6	Transfert de molécules KRb et KCs faiblement liées vers leur état fondamental absolu	155
6.1	Les molécules KRb et KCs : petite "biographie"	155
6.2	Éléments déterminants pour le choix d'un schéma STIRAP	156
6.3	Article : <i>Efficient optical schemes to create ultracold KRb molecules in their rovibronic ground state</i>	157
6.4	Article : <i>Prospects for the formation of ultracold polar ground state KCs molecules via an optical process</i>	172
6.5	Conclusion	193
	Conclusion	197
	Bibliographie	201

Table des figures

1.1	Coordonnées sphériques, référentiel du centre de masse. Référentiel moléculaire.	13
2.1	Déterminants excités	25
2.2	Erreur de superposition de base, “Basis Set Superposition Error” (BSSE)	40
3.1	États moléculaires de RbCa.	75
3.2	Erreur de superposition de base (BSSE)	77
3.3	Déterminants à trois électrons	81
3.4	Simulation de spectre d’excitation (absorption) de RbSr	85
3.5	Schéma de transfert de RbCa vers un niveau stable	88
3.6	Éléments de matrice de transition, recherche d’un schéma de transfert efficace pour RbCa.	91
4.1	Polarisabilité de KCs	101
4.2	KCs : forces des transitions vers les différents états excités.	102
4.3	Polarisabilité de LiCs	103
4.4	Polarisabilité dynamique de RbSr.	128
5.1	Système à 3 niveaux, STIRAP.	131
5.2	Critère d’adiabaticité, STIRAP.	134
5.3	Transitions STIRAP	139
5.4	États moléculaires du cas (c) de Hund	144
6.1	Moments de transition dipolaire électrique de $a^3\Sigma^+$ vers $b^3\Pi$ dans KRb et KCs.	195

Liste des tableaux

3.1	Récapitulatif des propriétés des atomes Rb et Ca.	61
3.2	Vecteurs propres des états Σ de KRb	80
3.3	Vecteurs propres des états Σ de RbCa	82
5.1	Paramètres des expériences STIRAP	136
6.1	Résumé KRb, KCs et RbCs	194

Liste des articles

3.2 Electronic structure of the electric and magnetic polar RbCa molecule	61
4.4 Optimal frequencies to control heteronuclear alkali dimers in optical lattices	104
6.3 Efficient optical schemes to create ultracold KRb molecules in their rovibronic ground state	157
6.4 Prospects for the formation of ultracold polar ground state KCs molecules via an optical process	172

Introduction

Quelle belle histoire que celle du système à deux niveaux, telle qu'on l'a apprise à l'université! Sous cette forme, on visualise la physique d'un système quantique de manière très intuitive : lorsqu'on envoie un photon à résonance avec la transition entre les deux niveaux, le système s'excite vers l'état du haut, et si l'on attend un certain temps, celui-ci retourne avec certitude dans l'état du bas en émettant un photon. Il ne faut cependant pas voir ce modèle comme une représentation trop simplifiée de la réalité, au point d'en devenir erronée. Au contraire, ce modèle permet de comprendre le refroidissement laser des atomes, parmi les niveaux desquels il existe des couples d'états électroniques suffisamment indépendants des autres pour être assimilés à un système à deux niveaux. On appelle ce type de couple de niveaux "transition fermée" : le processus d'excitation-déexcitation peut être répété un grand nombre de fois sans "fuite" de population vers d'autres niveaux. À chaque déexcitation, le photon émis inflige une énergie de recul à l'atome, ce qui, par répétition du processus, ralentit et donc refroidit l'atome. L'état "du bas" est préférentiellement l'état fondamental de l'atome, tandis que l'état "du haut" doit être un état de courte durée de vie, qui se déexcite préférentiellement vers l'état fondamental. C'est le phénomène à l'origine du refroidissement Doppler [1], permettant de ralentir les atomes jusqu'à obtenir une température de $T = \langle E_c \rangle / k_B \sim 100 \mu\text{K}$ (domaine *ultra-froid*), avec $\langle E_c \rangle$ l'énergie cinétique moyenne des atomes. Notons que lorsque l'échantillon est à l'équilibre, cette définition correspond à la température au sens thermodynamique du terme (à un facteur 2/3 près).

Ensuite, la prise en compte de la complexité du système au-delà du modèle à deux niveaux a permis le développement de techniques qui, combinant judicieusement champs magnétiques et lasers (piège magnéto-optique suivi d'un refroidissement évaporatif) [2], permettent d'atteindre des températures encore inférieures, de l'ordre de $\sim 100 \text{ nK}$. À des telles températures, le mouvement translationnel des atomes devient quantifié. Lorsque les atomes sont des bosons, les expérimentateurs parviennent à placer une grande fraction de l'échantillon atomique dans l'état fondamental translationnel, atomes qui par ailleurs se trouvent dans leur état électronique fondamental : c'est la condensation de Bose-Einstein. Dans un condensat de Bose-Einstein (BEC) (également appelé "gaz quantique"), la longueur d'onde de Louis de Broglie λ_{dB} , qui définit "l'étalement" de la fonction d'onde d'une particule est de l'ordre de grandeur de l'écart moyen entre

chaque particule du gaz : on observe des interférences entre les fonctions d'onde des différentes particules, d'où des effets quantiques significatifs.

Ce qui précède constitue une avancée importante dans la compréhension des systèmes quantiques : les techniques développées permettent de *contrôler* finement l'état quantique des atomes, grâce à quoi on peut les mener jusqu'à une température exceptionnellement proche du zéro absolu.

Et si l'on voulait faire la même chose avec les molécules ? Le problème qui se pose dans ce cas, c'est que les degrés de liberté de vibration et de rotation des molécules qui s'ajoutent au mouvement électronique font que la structure des niveaux d'énergie interdit la possibilité d'assimiler une paire de niveaux à un système à deux niveaux. L'extension du refroidissement laser des atomes aux molécules implique une certaine complexité expérimentale [3]. Il est quasiment impossible de trouver des transitions fermées dans la structure interne des molécules car un niveau excité a la possibilité de se désexciter vers de nombreux niveaux d'énergie inférieure, différents de l'état de départ. On peut cependant trouver des occurrences de transitions quasi-fermées parmi certaines molécules [4], telles que les dimères formés d'un atome alcalino-terreux et d'un atome d'hydrogène. Ces transitions quasi-fermées ont abouti à la démonstration expérimentale du refroidissement laser des molécules SrF [5, 6], CaF [7], YO [8–10] et possiblement KRb [11].

Devant cette difficulté, une première alternative est de partir de molécules stables à température ambiante, et de les refroidir à l'aide d'une "source froide" (en somme, le principe du réfrigérateur). Le principe repose sur la mise en contact des molécules d'intérêt en phase diluée avec un gaz inerte tampon, de température ~ 1 K (cryogénique), qui permet la thermalisation des molécules à cette température [12] (refroidissement dit "sympathique"). Une approche similaire consiste à utiliser des gouttelettes d'hélium superfluide de température 0.37 K à la surface desquelles les molécules peuvent se thermaliser [13]. Ces techniques mènent les molécules au domaine *froid*, c'est-à-dire $T \sim 1$ K en translation. Une seconde alternative possible nécessite de retourner aux origines du refroidissement Doppler : la température d'un gaz n'étant que le reflet de la vitesse moyenne des particules, pourquoi ne pas imaginer un moyen de ralentir les molécules ? Cette idée est réalisée expérimentalement de la manière suivante : à partir d'un jet supersonique [14] (ou possiblement d'un jet "froid" [15]) de molécules, on diminue leur vitesse soit par interaction avec des champs électriques, c'est la décélération par effet Stark, soit par interaction avec des champs magnétiques, c'est la décélération par effet Zeeman [16–19]. Cette approche permet d'atteindre des températures translationnelles de l'ordre du mK. Le point commun entre ces différentes approches de refroidissement "direct" est que l'on agit sur le mouvement translationnel des molécules uniquement, mais on ne contrôle pas ce qu'il se passe pour leur mouvement interne.

Cela soulève un point important : le terme "froid" n'implique pas les mêmes choses selon s'il est question d'un atome ou d'une molécule.

Lorsque les atomes sont refroidis à une fraction de Kelvin, cela signifie que l'on a dissipé leur énergie de translation. De plus, ne serait-ce qu'à l'étape du refroidissement Doppler, une grande partie des atomes se trouve dans l'électronique fondamental, à cause de la faible durée de vie de l'état excité. Cela permet, par la suite, de mener les atomes jusqu'à la condensation de Bose-Einstein.

Pour les molécules, la situation est différente. Si, grâce aux techniques précédemment évoquées, il est effectivement possible de refroidir les molécules en translation, rien ne contraint les mouvements de vibration et de rotation de la molécule à être "froids". Dans une expérience de type gaz tampon par exemple, les niveaux de vibration et de rotation sont peuplés selon une distribution thermique. Notons aussi que, dans un gaz de molécules froides ou ultra-froides, le rayonnement du corps noir à température ambiante peut aussi modifier la distribution de population des niveaux internes de la molécule [20].

Une possibilité qui se dessine pour obtenir des molécules ultra-froides dans un état quantique bien déterminé, est de partir de systèmes que l'on contrôle très bien, c'est-à-dire des atomes ultra-froids. Les techniques actuellement développées permettent d'associer des paires d'atomes ultra-froids au cours de leurs collisions, sans changer le mouvement du centre de masse, conservant ainsi la température translationnelle des atomes.

En particulier, la majorité des expériences de ce type étudient l'association d'atomes alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs), dont le refroidissement est le mieux maîtrisé, formant ainsi des molécules diatomiques composées de deux alcalins. Cette approche s'étend petit à petit aux dimères formés d'un atome alcalin et d'un atome alcalino-terreux (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) dont certains ont déjà été condensés (Ca [21], Sr [22–24]), ou bien aux dimères alcalino-terreux tels que Sr_2 [22] et Ca_2 [25]. La similitude de l'atome d'ytterbium avec les alcalino-terreux, que l'on sait condenser [26–28], en fait également un système intéressant lorsqu'il forme un dimère avec un alcalin comme RbYb [29] et LiYb [27, 30]. On peut également noter l'intérêt croissant pour les lanthanides tels que le dysprosium ou l'erbium, qui ont été condensés [31, 32], et dont le dimère associé Er_2 est étudié théoriquement et expérimentalement [33]. Enfin, on peut souligner la réalisation expérimentale de la condensation du chrome [34, 35]. Toutes les molécules citées ont pour point commun leur caractère *polaire*. Cette appellation regroupe à la fois les molécules polaires électriques, c'est-à-dire toutes les molécules hétéronucléaires, dont la différence des distributions de charge des atomes induit la présence d'un moment dipolaire, ainsi que les molécules polaires magnétiques (LiCa , RbCa , RbSr , LiYb , RbYb , Er_2 , etc.), dont l'état fondamental électronique (ou un état métastable accessible) possède un spin non nul. Notons également, parmi les systèmes étudiés expérimentalement, l'existence d'atomes polaires magnétiques (Cr, Dy, Er, etc.). Le piégeage des molécules polaires au sein de réseaux optiques permet des expériences inédites grâce aux possibilités de manipulation par des champs électriques et magnétiques [36, 37], dont on peut citer l'étude de l'interaction dipôle-dipôle [36, 37], la simulation de système de spins en interaction [38], ainsi que la possibilité d'utiliser les dipôles moléculaires comme supports

pour l'informatique quantique [39]. Plus largement, les molécules ultra-froides offrent de nouvelles possibilités telles que la spectroscopie haute-résolution [40, 41] ou encore les mesures de précision telles que la variation temporelle de la constante de structure fine α [42–44], ou encore du rapport de la masse du proton sur celle de l'électron [45–47] (pour une revue détaillée sur les molécules froides et leurs applications, voir les références [48, 49]).

Parmi les techniques d'association d'atomes ultra-froids, il existe la photoassociation (PA) [41]. À partir de l'état collisionnel (non lié) des atomes, on envoie un photon qui excite la paire d'atomes vers un état excité lié de la molécule, laquelle se désexcite par émission spontanée vers des niveaux vibrationnels liés du (des) état(s) électroniques corrélés aux deux atomes dans leur état fondamental. Cette technique a permis à l'équipe du Laboratoire Aimé Cotton (LAC) de produire pour la première fois des molécules froides de Cs_2 en 1998 [50] ($T \sim 300 \mu\text{K}$). La PA permet effectivement d'atteindre des niveaux liés de la molécule, mais ceux-ci ont une grande énergie de vibration, qui, par collisions inélastiques avec les autres molécules ou les atomes résiduels du gaz, peut être convertie en énergie cinétique et donc en température, ce qui peut occasionner la fuite des molécules du piège [51, 52]. De plus, du point de vue du contrôle de l'état quantique, la PA en tant que telle n'est pas suffisante, car les niveaux atteints sont peuplés selon une distribution à cause de l'émission spontanée. Ces limitations que pose la PA ont mené l'équipe du LAC à développer des techniques de pompage vibrationnel [53–56] et rotationnel [57] afin de rassembler toute la population de molécules dans un niveau de vibration et de rotation unique.

La seconde technique d'association possible s'appelle la magnétoassociation (MA). Celle-ci repose sur l'existence de coïncidences entre des niveaux du continuum de la paire d'atomes et des niveaux liés de la molécule : ce sont des résonances de Feshbach [58–60]. Comme l'état collisionnel des atomes ne correspond pas, dans le cas général, à une résonance, on utilise des champs magnétiques pour ajuster (“tuner”) une résonance proche en énergie sur l'état collisionnel effectivement utilisé dans l'expérience, si la structure des atomes le permet. Une variation temporelle judicieuse du champ magnétique permet alors de transférer adiabatiquement la population depuis l'état collisionnel vers l'état lié. De façon similaire à la PA, les niveaux accessibles par MA sont très proches de la dissociation, c'est-à-dire que les molécules obtenues disposent d'une grande énergie de vibration. En revanche, en terme de sélectivité, cette technique est très probante car le niveau peuplé est un niveau rovibrationnel unique.

Dans la quête de l'obtention de molécules dans un état quantique bien défini, la PA ne représente qu'une première étape, tandis que la MA y parvient directement. Notons alors que les molécules issues de la MA peuvent former un BEC. De plus, on peut souligner que la MA, en faisant en sorte que l'état du système quantique suive adiabatiquement un état propre du système, a l'avantage de préserver la cohérence quantique de la fonction d'onde du système [61]. Partant de là, et pour aller plus loin dans le contrôle de l'état quantique des molécules, nous nous intéressons au transfert

de la population vers un niveau plus lié de l'état électronique fondamental, idéalement le niveau le plus bas. Pour la chimie froide par exemple, cela permettrait un contrôle des réactions selon un paramètre aussi fin que l'état quantique initial des réactifs.

Dans cette étude, on se concentre sur l'étape de transfert de population vers le niveau le plus lié qui suit la MA, en considérant l'obtention de molécules faiblement liées par MA (molécules "de Feshbach") comme notre hypothèse de travail. On se concentre sur la détermination de schémas de transferts optiques permettant de transférer la population, de manière sélective, depuis l'état faiblement lié vers l'état fondamental électronique, vibrationnel et rotationnel, autrement appelé *état fondamental absolu*, ou *état rovibronique fondamental*. Pour réaliser une telle détermination, il faut être capable de caractériser les niveaux impliqués : quelle est leur place dans la structure (compliquée) des niveaux d'énergie de la molécule ? comment peuvent-ils être couplés l'un à l'autre ? Un autre aspect à ne pas négliger est celui du piégeage. Avant la MA, les atomes ultra-froids sont piégés optiquement, et *a priori*, rien ne certifie que la molécule une fois formée réagisse de la même façon au laser de piégeage. On risque alors de perdre le contrôle sur la translation : comment peut-on pallier ce problème ? Le seul moyen de répondre à ces questions est d'effectuer des calculs de chimie quantique, afin de déterminer la structure interne des molécules, c'est-à-dire ses niveaux d'énergie et ses propriétés électroniques. Cela m'a amené à dédier une grande partie de ma thèse aux calculs de chimie quantique.

Dans ce travail, on se concentre sur les molécules polaires. Plus particulièrement, on se penche sur deux types de molécules polaires :

1. Les molécules polaires électriques, au travers des dimères alcalins KRb et KCs
2. Les molécules polaires électriques *et* magnétiques, au travers du dimère alcalin-alcalino-terreux RbCa (et plus brièvement RbSr)

La catégorie n°1 représente un travail assez bien balisé. En effet, les dimères alcalins ont été et sont largement étudiés depuis plus d'une quinzaine d'années. Un grand nombre d'entre eux a déjà été formé par PA (Cs_2 [50], H_2 [62], Rb_2 [63], Na_2 [64], K_2 [65], KRb [66, 67], RbCs [68], NaCs [69], LiCs [70]) et par MA (KRb [71], LiK [72], RbCs [73, 74], NaK [75], NaLi [76]). De plus, certains d'entre eux ont déjà été produits dans leur état fondamental absolu ($^{40}\text{K}^{87}\text{Rb}$ [71, 77], Cs_2 [78, 79], $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ [80–82], $^{23}\text{Na}^{40}\text{K}$ [83]). Des calculs de chimie quantique pour ces systèmes ont été réalisés dans mon équipe par M. Aymar et ses collaborateurs [84, 85], ainsi que dans différentes équipes dans le monde, notamment celles d'A. Allouche, d'A. V. Stolyarov, et de S. Kotochigova. Par ailleurs, la plupart de ces molécules a été étudiée spectroscopiquement, ce qui permet de disposer de données de structure électronique qui reproduisent avec précision les mesures, contrairement aux seules données de chimie quantique dont la précision est limitée. Cela permet d'être prédictif sur la position de certains niveaux d'énergie. Par ailleurs, la thèse de R. Vexiau [86] a également largement étudié théoriquement la problématique du refroidissement et de la manipulation des dimères alcalins. Malgré cela, la connaissance et la maîtrise du refroidissement de ces dimères n'est pas encore

totale, c'est pourquoi mon travail constitue un apport nécessaire s'inscrivant dans la continuité d'un travail bien amorcé.

La situation de la catégorie n°2 est très différente. Peu d'atomes alcalino-terreux ont été refroidis jusqu'à présent : Ca [21], Sr [22–24]. Les expériences sur les dimères alcalin–alcalino-terreux (AAt) sont encore peu nombreuses. On ne peut pour le moment citer d'expérience ayant permis de former des dimères AAt ultra-froids par PA ou par MA. On peut cependant citer les expériences qui forment les dimères LiCa [87], RbSr [88–90] et RbCa [91] et LiCa [87] sur des gouttelettes d'hélium superfluide ($T = 0.37$ K). Les calculs de chimie quantique, de même que la spectroscopie pour ces systèmes sont également peu développés. L'étude du refroidissement vers l'état fondamental absolu de ces dimères est donc un travail beaucoup moins balisé que pour les dimères alcalins.

Mon travail de thèse se découpe naturellement selon ces deux catégories : d'une part un travail sur les molécules KRb et KCs, et d'autre part un travail sur RbCa. Pour les molécules dipolaires électriques KRb et KCs, je me suis basé sur des données de structure électronique conjointement issues de la spectroscopie et des calculs de chimie quantique effectués dans mon équipe pour modéliser la production de ces molécules dans leur état fondamental absolu, en supposant une préalable MA. Avec ces mêmes données, j'ai modélisé leur interaction avec un champ électromagnétique. Pour la molécule RbCa, de type dipolaire électrique et magnétique, je me suis employé à réaliser les calculs de chimie quantique, afin d'obtenir toutes les données de structure électronique nécessaires à la modélisation de leur refroidissement vers l'état fondamental absolu, et de leur interaction avec un champ électromagnétique.

Ce manuscrit s'articule selon six chapitres. Dans le chapitre 1, on rappelle le formalisme de la physique moléculaire appliqué aux molécules diatomiques. Dans le chapitre 2, on présente les méthodes de chimie quantique utilisées, de même que la méthodologie adoptée dans le but de contrôler la validité des résultats. Le chapitre 3 présente en détails les résultats du calcul de la structure électronique de RbCa, de même que de possibles schémas de refroidissement vers l'état fondamental absolu. Le chapitre 4 est dédié au calcul de la polarisabilité dynamique des dimères alcalins, constituant essentiel de la modélisation de l'interaction des molécules avec un champ électromagnétique. Le chapitre 5 donne les éléments théoriques nécessaires à la compréhension des schémas de transfert optiques qui ont été déterminés dans ce travail, permettant d'emmener les molécules faiblement liées vers leur état rovibronique fondamental. Le chapitre 6 présente les résultats obtenus concernant ces schémas pour les molécules KRb et KCs.

Chapitre 1

Rappels sur le formalisme des molécules diatomiques

Il est question, dans ce chapitre, de rappeler assez brièvement le formalisme utilisé pour décrire les molécules diatomiques. Il ne s'agit pas de présenter des démonstrations détaillées mais plutôt de rappeler les définitions qui ont été utiles dans cette étude, en faisant appel simultanément au formalisme mathématique et physique. L'approche utilisée pour présenter les équations se base essentiellement sur le cours de physique moléculaire de A. Beswick, dispensé en Master 2 "Laser et Matière", ainsi que le livre de chimie quantique de A. Szabo et N. Ostlund [92]. Le but est aussi de présenter les notations qui sont utilisées tout au long du manuscrit.

Un système physique est par essence repéré dans un référentiel rattaché au laboratoire. Nous travaillerons essentiellement dans le référentiel moléculaire, lié à la molécule, qui est un référentiel inertiel tant que la molécule se déplace dans l'espace libre, sans champ électromagnétique externe. Par ailleurs, ce manuscrit ne traite que de molécules diatomiques, la définition d'un référentiel moléculaire convenable n'est donc pas ambiguë : l'axe internucléaire est pris comme un axe du repère, par convention l'axe z , les autres axes étant choisis de façon à ce que le repère soit orthonormé direct. Dans ce chapitre, on présentera donc brièvement le cheminement depuis l'écriture du Hamiltonien dans le référentiel du laboratoire jusqu'au référentiel moléculaire, pour enfin considérer l'utilisation du référentiel moléculaire comme acquise dans ce qui suit.

Mes travaux concernent d'une part la structure électronique de petites molécules, et d'autre part la dynamique de formation de molécules froides. Ils s'inscrivent dans le cadre standard de l'approximation de Born-Oppenheimer consistant à résoudre séparément l'équation de Schrödinger pour le mouvement des électrons et pour le mouvement des noyaux. J'établirai donc les principales étapes de cette approche.

Dans ce manuscrit, nous modélisons des situations physiques où les énergies de rotation mises en jeu sont faibles. Dans ce cas, considérer que la rotation est découplée des autres degrés de liberté de la molécule (vibration, mouvement électronique) est raisonnable et fournit une description correcte du système. La rotation est alors considérée comme une perturbation de la vibration, ce qui se traduit par une modification du potentiel régissant le mouvement vibrationnel. En ce sens, nous ne calculons pas les fonctions d'onde rotationnelles à proprement parler. Contrairement au mouvement vibrationnel, qui requiert un traitement particulier pour chaque molécule, et une résolution numérique (pas de solution analytique pour les fonctions d'onde), les fonctions d'onde rotationnelles peuvent être calculées analytiquement. C'est pourquoi il est pertinent, dans un premier temps, de ne s'attacher qu'au traitement du mouvement vibrationnel, qui nécessite la connaissance de la structure électronique de la molécule. Il faut noter que les fonctions d'onde vibrationnelles sont ensuite nécessaires pour calculer la constante rotationnelle, qui caractérise l'écart entre les niveaux de rotation. Par ailleurs, comme notre but est de modéliser des expériences en cours, ou bien de faire des prédictions sur des expériences non encore réalisées, nous ne disposons en général pas de l'information sur les niveaux rotationnels effectivement utilisés. De plus, la vibration et la rotation peuvent être traitées séparément dans nos cas, de sorte que la rotation ne représente qu'une perturbation en énergie à la vibration de la molécule (cf. section 1.2.2). Quant aux transitions optiques, le passage d'une force de transition vibrationnelle à une force de transition rovibrationnelle pourra être accompli par l'affectation d'un coefficient caractérisant le recouvrement des fonctions d'onde rotationnelles (cf. section 1.3). Ce type d'approche s'est avéré approprié lors de notre collaboration avec l'équipe de H.-C. Nägerl (Innsbruck), pour le refroidissement de RbCs [80, 81], ainsi que notre collaboration en cours avec D. Wang (Hong Kong), pour le refroidissement de NaRb.

1.1 Hamiltonien d'une molécule diatomique

Soit une molécule formée d'un atome A de numéro atomique Z_A à N_A électrons et d'un atome B de numéro atomique Z_B à N_B électrons, dans l'espace libre dépourvu de champ externe. Dans le référentiel du laboratoire, son Hamiltonien s'écrit

$$H_{AB} = T_e + \mathcal{T}_N + V_{NN} + V_{eN} + V_{ee}. \quad (1.1)$$

Les différents termes s'écrivent

$$\begin{aligned}
T_e &= \sum_{i=1}^{N_A+N_B} -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 && \rightarrow \text{Énergie cinétique des électrons } i; \\
\mathcal{T}_N &= -\frac{\hbar^2}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2 - \frac{\hbar^2}{2M_B} \vec{\nabla}_B^2 && \rightarrow \text{Énergie cinétique des noyaux } A \text{ et } B; \\
V_{NN} &= \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} && \rightarrow \text{Énergie d'interaction entre les noyaux}; \\
V_{eN} &= -\sum_{i=1}^{N_A+N_B} \left(\frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ai}} + \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Bi}} \right) && \rightarrow \text{Énergie d'interaction entre noyaux et électrons}; \\
V_{ee} &= \sum_{i=1}^{N_A+N_B} \sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} && \rightarrow \text{Énergie d'interaction entre les électrons};
\end{aligned}$$

avec, en unités SI

$$\begin{aligned}
m_e & \text{ masse de l'électron;} \\
M_A, M_B & \text{ masse des noyaux } A \text{ et } B; \\
R_{AB} & \text{ distance internucléaire } A - B; \\
r_{Ai}, r_{Bi} & \text{ distance noyau } A, B - \text{électron } i; \\
r_{ij} & \text{ distance électron } i - \text{électron } j.
\end{aligned}$$

Les notations $\vec{\nabla}_i$, $\vec{\nabla}_A$ et $\vec{\nabla}_B$ désignent respectivement les opérateurs de dérivée selon les coordonnées électroniques $\vec{\mathfrak{r}}_i$, et les coordonnées nucléaires $\vec{\mathfrak{R}}_A$ et $\vec{\mathfrak{R}}_B$ dans le référentiel du laboratoire (XYZ). Comme on s'intéresse au mouvement interne des molécules, on sépare le mouvement du centre de masse des noyaux (qui est approximativement équivalent au centre de masse de la molécule, vu le rapport de masse entre les noyaux et les électrons) du mouvement interne. On définit alors la position du centre de masse

$$\vec{\mathfrak{R}}_{\text{CM}} = \frac{M_A \vec{\mathfrak{R}}_A + M_B \vec{\mathfrak{R}}_B}{M_A + M_B}. \quad (1.2)$$

Dans le but de s'affranchir du mouvement du centre de masse dans notre description, un référentiel inertiel convenable est celui lié au centre de masse, d'axes ($X'Y'Z'$), et dont l'orientation est fixe dans le laboratoire. On y définit les coordonnées internes suivantes

$$\vec{R}' \equiv \vec{R}'_{AB} = \vec{\mathfrak{R}}_B - \vec{\mathfrak{R}}_A \quad \rightarrow \text{distance internucléaire}; \quad (1.3)$$

$$\vec{r}'_i = \vec{\mathfrak{r}}_i - \vec{\mathfrak{R}}_{\text{CM}} \quad \rightarrow \text{coordonnées électroniques}. \quad (1.4)$$

Le repère ($X'Y'Z'$) est utile dans la description de la rotation de la molécule, comme nous le verrons dans la section 1.2.2.

Enfin, le référentiel habituel que nous utiliserons est le référentiel tournant (ou référentiel *moléculaire*, fixé à la molécule), dont l'orientation dans le laboratoire varie selon la rotation de la molécule. À ce référentiel est associé un repère (xyz) , dont l'axe z est aligné avec l'axe internucléaire. Dans ce repère, les coordonnées internes sont

$$\vec{R} \rightarrow \text{distance internucléaire,} \quad (1.5)$$

$$\vec{r}_i \rightarrow \text{coordonnées électroniques.} \quad (1.6)$$

L'utilisation de ces nouvelles coordonnées a, bien entendu, un impact sur l'écriture du Hamiltonien. Si l'écriture de V_{NN} , V_{eN} et V_{ee} ne change pas (R_{AB} , r_{Ai} , r_{Bi} et r_{ij} sont des distances relatives et sont indépendantes du référentiel), l'écriture de T_e et T_N requiert davantage d'attention.

L'opérateur T_e , tel qu'il est écrit plus haut, contient les dérivées spatiales selon les positions des électrons \vec{r}_i dans le référentiel du laboratoire. Or, si l'on fait le changement de variable $\vec{r}_i \rightarrow \vec{r}'_i$, on peut montrer que dans cet opérateur apparaîtront des couplages cinétiques entre le mouvement du centre de masse et celui des électrons, ainsi qu'entre les électrons. Ces couplages restent le plus souvent négligeables en raison du facteur $m_e/(M_A+M_B) \ll 1$ entre le terme d'énergie cinétique des électrons ($\propto \vec{\nabla}_i^2$) et les termes de couplage. Ainsi, dans le référentiel tournant, la dérivation spatiale dans l'opérateur T_e porte seulement sur les coordonnées électroniques internes \vec{r}'_i .

L'opérateur T_N s'écrit, en séparant le mouvement du centre de masse du mouvement relatif des noyaux

$$\mathcal{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2(M_A + M_B)} \nabla_{\mathfrak{R}_{\text{CM}}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{R'}^2 \quad (1.7)$$

avec $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}$.

Le premier terme de \mathcal{T}_N correspond à l'énergie cinétique liée à la translation du centre de masse. Dans le référentiel du centre de masse et le référentiel tournant, on n'inclut que le second terme, portant sur le mouvement relatif des noyaux. L'opérateur d'énergie cinétique des noyaux devient

$$\mathcal{T}_N \rightarrow T_N^{\text{CM}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{R'}^2 \quad (1.8)$$

que l'on explicitera davantage dans la section 1.2.2.

1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Le traitement des molécules que nous réalisons s'effectue selon la célèbre approximation de Born-Oppenheimer (BO), selon laquelle, les noyaux étant beaucoup plus lourds que les électrons, leur mouvement est plus lent que celui des électrons. On peut alors traiter séparément le mouvement électronique et le mouvement nucléaire. Cela se traduit notamment par l'écriture de la fonction d'onde totale comme le produit de la fonction d'onde électronique et de la fonction d'onde nucléaire

$$\Phi_{\text{totale}}(\vec{r}_i, \vec{R}) = \phi_n(\vec{r}_i; R) \Psi_{\text{noyaux}}(\vec{R}) \quad (1.9)$$

où \vec{R} regroupe toutes les coordonnées nucléaires et \vec{r}_i toutes les coordonnées électroniques.

1.2.1 L'équation de Schrödinger pour les électrons

Le mouvement des électrons s'effectue dans le champ des noyaux considérés comme immobiles, ce qui conduit à la définition de l'Hamiltonien électronique

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN}. \quad (1.10)$$

À distance internucléaire donnée, l'énergie d'interaction entre noyaux V_{NN} s'ajoute comme une constante aux valeurs propres de H_e et n'intervient pas dans leur calcul. Cependant, la distance internucléaire intervient effectivement dans H_e de manière paramétrique dans le terme V_{eN} : tous les termes contenant des dérivées par rapport à R sont négligés. La résolution du problème électronique consiste donc, pour chaque valeur de R , à résoudre l'équation de Schrödinger suivante

$$H_e \phi_n(\vec{r}_i; R) = E_n \phi_n(\vec{r}_i; R) \quad (1.11)$$

où, pour R donné, E_n est l'énergie propre de l'état électronique n , et $\phi_n(\vec{r}_i; R)$ sa fonction d'onde, dépendant explicitement des coordonnées électroniques \vec{r}_i , et paramétriquement de la distance internucléaire R . En multipliant l'équation 1.11 à gauche par $\phi_n^*(\vec{r}_i; R)$, et en intégrant sur les coordonnées électroniques (ce qui revient à calculer la valeur moyenne de H_e dans l'état n), on comprend que $E_n \equiv E_n(R)$. La variation de l'énergie électronique en fonction de R , à laquelle on ajoute l'énergie d'interaction nucléaire V_{NN} correspond aux courbes d'énergie potentielle (CEPs), à chaque état n étant associée une CEP.

La résolution de l'équation 1.11 sera abordée au chapitre suivant.

1.2.2 L'équation de Schrödinger pour les noyaux

Du point de vue des noyaux, le mouvement très rapide des électrons fait que les noyaux en ressentent un effet moyenné. Le Hamiltonien pour le mouvement nucléaire s'écrit

$$\begin{aligned} H_{\text{noyaux}} &= T_N + \langle \phi_n | H_e | \phi_n \rangle + V_{NN} \\ &= T_N + E_n(R) + V_{NN} \\ &= T_N + V_n(R). \end{aligned} \quad (1.12)$$

Le problème nucléaire est assimilé au mouvement des deux noyaux dans le potentiel créé par les électrons environnants. En supposant que $V_n(R)$ est connu (issu d'un calcul de chimie quantique, par exemple, comme nous le verrons aux chapitres 2 et 3), le problème qui se pose maintenant est l'écriture de T_N .

Jusqu'à présent, on sait exprimer T_N dans le référentiel du centre de masse (cf. eq. 1.8). Exprimons maintenant T_N en fonction des coordonnées sphériques liées au repère $(X'Y'Z')$, comme illustré sur la figure 1.1 :

$$T_N^{\text{CM}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu R'^2} \frac{\partial}{\partial R'} R'^2 \frac{\partial}{\partial R'} + \frac{\vec{O}^2}{2\mu R'^2} \quad (1.13)$$

$$\text{Avec} \quad \vec{O}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta'} \frac{\partial}{\partial \theta'} \sin \theta' \frac{\partial}{\partial \theta'} + \frac{1}{\sin^2 \theta'} \frac{\partial^2}{\partial \varphi'^2} \right). \quad (1.14)$$

Dans cette expression, le premier terme de 1.13 n'implique que la variable radiale R' : il s'agit de l'énergie cinétique liée à la vibration. Le second terme de 1.13 implique les angles θ' et φ' : il s'agit de l'énergie cinétique liée à la rotation. On a défini \vec{O} , correspondant au moment cinétique de rotation des noyaux

$$\vec{O} = \vec{R}' \wedge \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_{R'}. \quad (1.15)$$

On souhaite maintenant récrire l'opérateur T_N dans le système de coordonnées sphériques liées au repère tournant (xyz) , c'est-à-dire faire le changement de variables $(R', \theta', \varphi') \rightarrow (R, \theta, \varphi)$. On peut montrer que l'on obtient une expression identique à 1.13, où R' est devenu R , mais où l'expression de \vec{O}^2 est différente.

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\vec{O}^2}{2\mu R^2}. \quad (1.16)$$

Cela n'est pas encore la forme finale de l'opérateur cinétique des noyaux. En effet, l'opérateur \vec{O} concerne la rotation des noyaux seuls, et il est plus pratique de faire également apparaître la rotation des électrons, caractérisée par leur moment cinétique orbital \vec{L} et leur moment cinétique de spin \vec{S} . On utilise donc le moment cinétique total

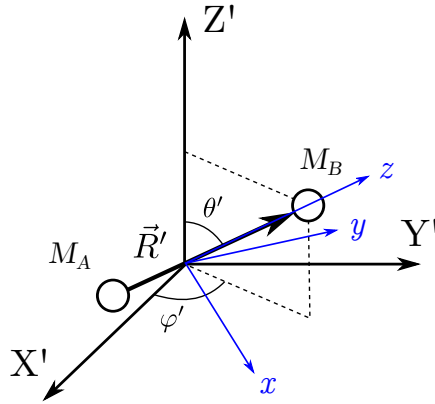


FIGURE 1.1 – Description d'une molécule diatomique en coordonnées sphériques dans le référentiel du centre de masse $(X'Y'Z')$. Les axes du référentiel moléculaire (xyz) sont également indiqués.

$\vec{J} = \vec{O} + \vec{L} + \vec{S}$, car H_{noyaux} et \vec{J}^2 sont diagonaux dans la même base, en fonction duquel on exprime \vec{O} selon

$$\vec{O}^2 = \vec{J}^2 + \vec{L}^2 + \vec{S}^2 - 2\vec{J} \cdot \vec{L} - 2\vec{J} \cdot \vec{S} + 2\vec{L} \cdot \vec{S}. \quad (1.17)$$

Il apparaît maintenant la rotation des électrons, leur spin, ainsi que la rotation de toute la molécule (électrons + noyaux). En insérant l'équation 1.17 dans l'équation 1.16, on obtient

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\vec{J}^2}{2\mu R^2} + \frac{\vec{O}^2 - \vec{J}^2}{2\mu R^2}. \quad (1.18)$$

Le dernier terme de 1.18 regroupe plusieurs opérateurs : (i) le couplage de Coriolis, lié à l'utilisation d'un référentiel tournant, et qui couple la rotation des noyaux avec le mouvement électronique, (ii) le couplage spin-rotation, lié à l'interaction du spin des électrons avec le champ magnétique créé par la rotation des noyaux chargés. Dans le cadre de l'approximation de BO, ces couplages sont d'abord négligés, notamment pour les calculs de chimie quantique que nous allons traiter dans les chapitres 2 et 3, puis nous y reviendrons au chapitre 5.

Dans le référentiel tournant, on peut finalement écrire l'équation de Schrödinger pour le mouvement nucléaire

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\vec{J}^2}{2\mu R^2} + V_n(R) - E_{\text{tot}} \right) R\Psi_{\text{noyaux}}(R, \theta, \varphi) = 0, \quad (1.19)$$

où l'on a exprimé la fonction d'onde nucléaire sous la forme $R\Psi_{\text{noyaux}}(R, \theta, \varphi)$ afin de simplifier l'écriture de l'énergie cinétique de vibration. La fonction d'onde nucléaire peut s'écrire comme le produit d'une fonction d'onde vibrationnelle n'impliquant que la variable radiale R , et d'une fonction d'onde rotationnelle impliquant les variables

angulaires θ et φ , telle que

$$\Psi_{\text{noyaux}}(R, \theta, \varphi) \equiv \Psi_{vJ}(R, \theta, \varphi) = \frac{\chi_{vJ}(R)}{R} \times \mathcal{R}_J(\theta, \varphi). \quad (1.20)$$

Les fonctions rotationnelles $\mathcal{R}_J(\theta, \varphi)$ sont fonctions propres de \vec{J}^2 , avec les valeurs propres $\hbar^2 J(J+1)$. Sachant que dans l'équation 1.19, seul l'opérateur \vec{J}^2 contient des variables angulaires, en multipliant l'équation à gauche par $\mathcal{R}_J^*(\theta, \varphi)$ et en intégrant sur les variables angulaires, puis en multipliant l'équation obtenue par R , on obtient l'équation de Schrödinger pour le mouvement de vibration des noyaux, dans un niveau de rotation repéré par le nombre quantique J , et dans un état électronique n

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + V_n(R) - E_{\text{tot}} \right) \chi_{vJ}(R) = 0. \quad (1.21)$$

On voit que l'effet de la rotation est d'ajouter un terme au potentiel électronique, modifiant ainsi le mouvement de vibration selon le niveau de rotation. On peut ici faire l'analogie avec la mécanique classique : lorsqu'on se place dans un référentiel tournant, c'est-à-dire non Galiléen, il faut ajouter une force centrifuge à chaque bilan des forces, traduisant l'accélération que subit le référentiel lui-même. C'est ce que traduit le terme $\hbar^2 J(J+1)/2\mu R^2$, qui est présent à cause du passage du référentiel du laboratoire au référentiel lié à la molécule.

La résolution de cette équation donne l'énergie totale $E_{\text{tot}} = E_{\text{élec}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$ de tous les niveaux d'énergie moléculaires, repérés par les nombres quantiques v et J associés au potentiel généré par l'état électronique n , ainsi que leurs fonctions d'onde.

1.3 Les moments de transition dipolaire électrique

Dans la suite de ce manuscrit, une part importante du travail réalisé est consacrée au calcul de forces de transitions radiatives entre deux états moléculaires. Pour cela, on se place dans le cas où les molécules interagissent avec un champ électromagnétique perturbatif, constant à l'échelle de l'atome, auquel cas le Hamiltonien est perturbé par l'opérateur $V = -\vec{d} \cdot \vec{\mathcal{E}}(t)$, où $\vec{\mathcal{E}}(t) = \hat{\mathbf{e}}\mathcal{E}(t)$ est le champ électrique décrit classiquement et \vec{d} l'opérateur moment dipolaire électrique des électrons

$$\vec{d} = \sum_i e\vec{r}_i. \quad (1.22)$$

C'est l'approximation dipolaire électrique. Dans ce cas, on évalue la capacité du champ $\vec{\mathcal{E}}(t)$ à coupler deux états rovibroniques $|n \Lambda v J M\rangle$ et $|n' \Lambda' v' J' M'\rangle$, avec Λ la projection de \vec{L} sur l'axe internucléaire et M la projection de \vec{J} sur l'axe Z du laboratoire, en calculant le couplage de ces états par l'opérateur \vec{d} projeté selon la direction de

polarisation de $\vec{\mathcal{E}}(t)$

$$D_{n'\Lambda'v'J'M', n\Lambda vJM} = \langle n'\Lambda'v'J'M' | \vec{d} \cdot \hat{\mathbf{e}} | n\Lambda vJM \rangle \quad (1.23)$$

$$\begin{aligned} &\equiv \int \cdots \int d\vec{r}_i R^2 dR d\Omega \phi_{n'}^*(\vec{r}_i; \vec{R}) \Psi_{v'J'}^*(R, \theta, \varphi) \\ &\quad \times \vec{d} \cdot \hat{\mathbf{e}} \\ &\quad \times \phi_n(\vec{r}_i; \vec{R}) \Psi_{vJ}(R, \theta, \varphi), \end{aligned} \quad (1.24)$$

où l'on a utilisé l'approximation de BO pour l'écriture de la fonction d'onde rovibronique. Comme $\vec{d} \cdot \hat{\mathbf{e}}$ ne dépend que des coordonnées électroniques, on peut intégrer 1.24 sur \vec{r}_i , sans intégrer sur les coordonnées nucléaires. Par ailleurs, dans le référentiel moléculaire, les composantes du vecteur \vec{d} ont une définition simple, tandis que les composantes du vecteur $\hat{\mathbf{e}}$ ont une définition simple dans le référentiel du laboratoire et du centre de masse :

$$\vec{d} \equiv \begin{pmatrix} d_x \\ d_y \\ d_z \end{pmatrix} \quad \hat{\mathbf{e}} \equiv \begin{pmatrix} e_{x'} \\ e_{y'} \\ e_{z'} \end{pmatrix}. \quad (1.25)$$

L'écriture explicite du produit $\vec{d} \cdot \hat{\mathbf{e}}$ dans le référentiel moléculaire n'est donc pas triviale. En définissant

$$d_0 = d_z \quad ; \quad d_{\pm 1} = \mp (d_x \pm id_y) / \sqrt{2}, \quad (1.26)$$

$$e_0 = e_{z'} \quad ; \quad e_{\pm 1} = \mp (e_{x'} \pm ie_{y'}) / \sqrt{2}, \quad (1.27)$$

où e_0 correspond à une polarisation linéaire selon z' , et $e_{\pm 1}$ deux polarisations circulaires dans le plan (x', y') , on peut montrer que 1.24 s'écrit

$$\begin{aligned} D_{n'\Lambda'v'J'M', n\Lambda vJM} &= \sum_{p,q} (-1)^p e_{-p} \int dR \chi_{v'J'}^*(R) d_q^{n'n}(R) \chi_{vJ}(R) \\ &\quad \times \sqrt{(2J'+1)(2J+1)} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & p & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Lambda' & q & \Lambda \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (1.28)$$

$$= \sum_{p,q} (-1)^p e_{-p} \langle v' | d_q^{n'n}(R) | v \rangle \times \mathcal{C}_{pq}^{\Lambda'J'M', \Lambda JM}. \quad (1.29)$$

L'intégration de $\phi_{n'}^* \vec{d} \cdot \hat{\mathbf{e}} \phi_n$ sur les coordonnées électroniques a donné une grandeur $d_q^{n'n}(R)$ qui ne dépend plus que de R au travers de la dépendance paramétrique des fonctions d'onde électroniques. On appelle cette grandeur le moment électronique de transition dipolaire, caractérisant la transition entre les états électroniques n et n' . Il s'agit d'une propriété spécifique à la structure interne du système considéré, dont nous verrons le calcul au chapitre suivant. On a ensuite pu séparer l'intégration sur R , correspondant à la transition vibrationnelle $v \rightarrow v'$, de l'intégration sur θ et φ , correspondant à la transition rotationnelle $J \rightarrow J'$. Le calcul de la force de transition vibrationnelle $d_{v'v} \equiv \langle v' | d_q^{n'n}(R) | v \rangle$ nécessite donc la connaissance de la structure interne de la molécule, afin de disposer de la fonction $d_{n'n}(R)$. Cette force est pondérée

par un coefficient $\mathcal{C}_{pq}^{\Lambda'J'M', \Lambda JM}$ dépendant de la transition rotationnelle effectivement adressée, appelé facteur de Hönl-London et pouvant être calculé analytiquement. Celui-ci fait intervenir un produit de deux matrices $3j$ de Wigner impliquant la polarisation p du laser et la composante du moment dipolaire q , tels que définis dans les équations 1.27 et 1.26. Ce produit est non-nul si les conditions suivantes sont satisfaites :

$$\begin{aligned} \Delta J &= 0, \pm 1 \text{ si } J \neq 0 \text{ et } \Delta J = +1 \text{ si } J = 0, \\ p &= \Delta M = 0, \pm 1, \\ q &= \Delta \Lambda = 0 \text{ (transition parallèle),} \\ q &= \Delta \Lambda = \pm 1 \text{ (transition perpendiculaire).} \end{aligned}$$

Cela constitue les règles de sélection des transitions dipolaires électriques.

On peut citer que, dans le cas particulier de la modélisation de l'expérience d'Innsbruck sur RbCs [80], le laser est polarisé linéairement soit selon x' , avec $\hat{\mathbf{e}} \equiv (e_{x'}, 0, 0)$, soit selon y' , avec $\hat{\mathbf{e}} \equiv (0, e_{y'}, 0)$ ou soit selon z' , avec $\hat{\mathbf{e}} \equiv (0, 0, e_{z'})$. Dans ce cas, pour une polarisation linéaire selon x' ou y' , l'expression 1.29 devrait comporter deux termes : l'un correspondant à une polarisation circulaire $p = +1$, induisant des transitions $\Delta M = +1$, et l'autre à une polarisation $p = -1$, induisant des transitions $\Delta M = -1$ [93]. Or, le champ magnétique présent dans l'expérience lève la dégénérescence des sous-niveaux M . Il est donc pertinent de calculer séparément les forces de transition correspondant à $M \rightarrow M + 1$ et $M \rightarrow M - 1$. C'est pourquoi l'équation 1.29 peut finalement se réduire à

$$D_{n'\Lambda'v'J'M', n\Lambda vJM}^{\pm p, q} = d_{v'v} \times \sqrt{\frac{1 + |q|}{1 + |p|}} \times \mathcal{C}_{pq}^{\Lambda'J'M', \Lambda JM}, \quad (1.30)$$

où l'on note que l'on s'est affranchi de la somme de l'équation 1.29. Selon cette expression, en fonction de la nature de la transition que l'on souhaite modéliser, on a pour p et q :

- transition parallèle (resp. perpendiculaire) et $\Delta M = 0$: $p = 0$, $q = 0$ (resp. $q = \pm 1$)
- transition parallèle (resp. perpendiculaire) et $\Delta M = +1$: $p = +1$, $q = 0$ (resp. $q = \pm 1$)
- transition parallèle (resp. perpendiculaire) et $\Delta M = -1$: $p = -1$, $q = 0$ (resp. $q = \pm 1$)

Chapitre 2

Eléments de chimie quantique – Structure électronique et réponse à un champ électromagnétique

Le calcul de la structure électronique, d'un point de vue très général, consiste à modéliser le mouvement d'un ou plusieurs électrons dans le champ d'un ou plusieurs noyaux. Dans le cas très particulier de l'atome d'hydrogène, l'équation de Schrödinger peut être résolue de manière exacte car il s'agit d'un système à deux corps. Dès que l'on ajoute un électron (dès que l'on passe à l'atome d'hélium), des approximations doivent être introduites, et la situation ne s'arrange pas à mesure que l'on augmente le nombre d'électrons en raison de leurs fortes corrélations mutuelles. La difficulté réside dans le fait qu'il s'agit de systèmes à \mathcal{N} corps en interaction : le mouvement d'un électron donné est corrélé au mouvement des $\mathcal{N} - 1$ autres électrons. Cela a donné lieu au développement de nombreuses techniques de résolution approchée de l'équation de Schrödinger du mouvement électronique. Parmi elles figure l'indémorable approximation du champ moyen (que nous discuterons au cours de ce chapitre), selon laquelle chaque électron ressent un effet moyen de l'ensemble de ses pairs. Cette approche permet une résolution numérique approchée du mouvement électronique. Bien qu'ayant fait ses preuves en tant que telle, cette technique repose sur une approximation assez forte, ce qui a poussé les chercheurs à développer d'autres méthodes qui peuvent être vues comme des "surcouches" de la méthode du champ moyen.

Ces techniques, lorsqu'elles sont appliquées aux molécules, sont traditionnellement regroupées sous l'appellation "chimie quantique", dû au fait qu'elles permettent de calculer les propriétés chimiques des molécules, qui sont indubitablement des systèmes quantiques.

Le but que nous nous fixons dans nos travaux est non seulement celui d'obtenir les propriétés des molécules dans leur état électronique fondamental, mais aussi de connaître leurs états excités. Cela constitue un élément essentiel de nos travaux, qui

visent à modéliser l'interaction des molécules avec un rayonnement par le calcul des énergies et forces de transitions (cf. chapitre 3, section 3.4, et chapitres 5 et 6), et à modéliser le piégeage optique des molécules (cf. chapitre 4).

Calculer des états excités reste, malgré la puissance des machines de calcul actuelles, un travail difficile. Le calcul d'un état moléculaire fondamental peut, en utilisant une base et une méthode de calcul adaptées, être très satisfaisant en comparaison avec des résultats expérimentaux. En revanche, le calcul des états excités peut s'avérer très approximatif à cause de l'évidente complexité du problème à résoudre. Dès que l'on souhaite modéliser un système à plus de deux électrons, l'introduction d'approximations est alors obligatoire. À titre d'exemple, la molécule RbCa dont les calculs de structure électronique seront discutés au chapitre 3 est un système à 57 électrons, sa modélisation se base donc bien entendu sur certaines approximations. Or, il semble que le calcul des états excités par les méthodes de chimie quantique actuelles touche à la limite du domaine de validité de ces approximations, en témoignent les différences de résultats plus ou moins importantes que l'on peut constater d'une méthode de chimie quantique à l'autre (cf. chapitre 3 et référence [94]).

L'évaluation de la précision d'un calcul de chimie quantique donné est difficile, c'est pourquoi on choisit de modéliser notre système d'intérêt par deux méthodes de chimie quantique différentes (que l'on désigne par méthode I et méthode II). L'idée est de comparer les propriétés de structure électronique du système obtenues par les deux méthodes : si les résultats sont raisonnablement indépendants du modèle, on peut en conclure que les deux approches modélisent le système de la même façon, que l'on peut espérer être proche de la réalité.

Dans ce chapitre, on aborde donc les méthodes de chimie quantique utilisées à ces fins. Ces calculs impliquent l'utilisation d'outils numériques très élaborés que l'on ne peut cependant pas utiliser comme des "boîtes noires". Le but de ce chapitre est donc de présenter les quelques éléments théoriques nécessaires à la compréhension des méthodes de chimie quantique. Sauf indication contraire, ces éléments théoriques se basent sur l'ouvrage de A. Szabo et N. Ostlund [92], lequel contient des démonstrations détaillées.

2.1 Champ moyen et corrélation électronique

Pour traiter le mouvement électronique au sein d'un atome ou d'une molécule, on considère d'abord que chaque électron ressent une moyenne spatiale du champ créé par les noyaux et les autres électrons. Le mouvement de chaque électron est traité comme celui d'une charge dans un potentiel d'interaction créé par les charges environnantes. La répulsion coulombienne, au travers de l'opérateur $1/r_{12}$, entre un électron donné et tous les autres électrons, quel que soit leur spin, est moyennée spatialement, ce qui induit une surestimation de l'énergie électronique totale. La réalité est cependant

différente : pour deux électrons de même spin, dont la nature fermionique interdit la présence en un même point de l'espace, l'énergie d'interaction coulombienne ne peut pas diverger. En revanche, pour deux électrons de spins opposés, sachant que ceux-ci peuvent se trouver à la même position, cette énergie d'interaction peut diverger. Ces fluctuations spatiales sont éludées lorsque l'on moyenne spatialement l'interaction. Cette considération constitue la *corrélacion* électronique, selon laquelle l'état (position et spin) d'un électron donné est étroitement relié à l'état des électrons voisins.

La vision selon laquelle les électrons d'un atome ou d'une molécule occupent des orbitales, initiée par R. S. Mulliken et F. Hund en 1927, constitue la base des méthodes de chimie quantique que nous utilisons. Ces méthodes commencent par un calcul en champ moyen selon la méthode de Hartree, visant à déterminer les orbitales de la molécule, suivi d'un calcul permettant l'évaluation de la corrélacion électronique, suivant différentes méthodes que nous discuterons.

2.2 Configurations électroniques –Déterminant de Slater

La compréhension des méthodes de chimie quantique nécessite d'introduire la notion de configuration électronique : c'est un arrangement d'un nombre \mathcal{N} d'électrons au sein de différentes "cases". Ces cases sont définies de manière unique par un couple {état orbital, état de spin}, et sont, de manière compacte, appelées *spin-orbitales*. Formellement, une configuration est décrite par une fonction d'onde à plusieurs corps, et, étant donnée la nature fermionique des électrons, celle-ci doit être construite avec certaines précautions : chaque spin-orbitale contient un et un seul électron (principe d'exclusion de Pauli), et la fonction d'onde doit être antisymétrique par échange de deux électrons. L'écriture de cette fonction d'onde sous forme de déterminant de Slater satisfait cette condition. Sous une forme matricielle, cela s'écrit

$$\phi(\vec{\rho}_1, \vec{\rho}_2, \dots, \vec{\rho}_{\mathcal{N}}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{\rho}_1) & \chi_2(\vec{\rho}_1) & \dots & \chi_{\mathcal{N}}(\vec{\rho}_1) \\ \chi_1(\vec{\rho}_2) & \chi_2(\vec{\rho}_2) & \dots & \chi_{\mathcal{N}}(\vec{\rho}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\vec{\rho}_{\mathcal{N}}) & \chi_2(\vec{\rho}_{\mathcal{N}}) & \dots & \chi_{\mathcal{N}}(\vec{\rho}_{\mathcal{N}}) \end{vmatrix}, \quad (2.1)$$

où les vecteurs $\vec{\rho}_i$ font référence aux coordonnées électroniques, et les fonctions χ aux spin-orbitales occupées par les électrons. Un déterminant de Slater répond aux mêmes propriétés qu'un déterminant "habituel" : l'échange de deux colonnes (correspondant à l'échange de deux électrons) change le signe du déterminant, et deux colonnes identiques ou plus (correspondant à deux électrons ou plus dans la même spin-orbitale) mènent à un déterminant nul. Ainsi, l'antisymétrie de la fonction d'onde par échange de deux électrons est bien assurée, de même que le principe d'exclusion de Pauli. Le déterminant

de Slater traduit donc bien les propriétés auxquelles doit répondre une fonction d'onde fermionique multicorps.

L'écriture d'un déterminant sous la forme 2.1 étant assez lourde, on utilisera généralement la forme plus compacte, sous forme de ket

$$\phi(\vec{\rho}_1, \vec{\rho}_2, \dots, \vec{\rho}_N) \equiv |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle \quad (2.2)$$

qui ne spécifie que les orbitales occupées, et qui inclut le facteur de normalisation.

2.3 Méthode de Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock constitue une résolution approchée du problème électronique à \mathcal{N} corps, ou encore de l'équation de Schrödinger électronique 1.11. Historiquement, c'est d'abord D. R. Hartree qui en a tracé les grandes lignes en 1927, suivi de près par J. C. Slater et J. A. Gaunt, en 1928, qui la formalisèrent sous une forme semblable à celle qui est présentée dans cette section. C'est ensuite en 1935, grâce aux considérations de V. A. Fock, que la méthode de Hartree a été améliorée, grâce à l'introduction de déterminants de Slater, et est devenue la méthode de Hartree-Fock. Cette méthode a pour but de déterminer l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental d'un système donné. Dans la chimie quantique moderne, la méthode de Hartree-Fock sert de point de départ à des méthodes plus précises.

2.3.1 Modèle de Hartree – champ moyen et particules indépendantes

La méthode de Hartree consiste à traiter les \mathcal{N} électrons comme des particules indépendantes, dans le potentiel moyen des $\mathcal{N} - 1$ autres électrons. Dans ce cas le Hamiltonien électronique

$$H_e = \sum_{i=1}^N h_i \quad (2.3)$$

s'écrit comme la somme d'hamiltoniens mono-électroniques h_i

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z_A}{r_{Ai}} + \frac{Z_B}{r_{Bi}} \right) + v_H(\vec{r}_i) \quad (2.4)$$

contenant l'énergie cinétique de l'électron i , l'énergie potentielle d'interaction avec les noyaux A et B , et le potentiel d'interaction avec les autres électrons $v_H(\vec{r}_i)$.

Cette écriture de H_e traduit l'approximation selon laquelle chaque électron est indépendant et ressent le champ moyen créé par les autres électrons. Chaque Hamiltonien

h_i satisfait une équation aux valeurs propres

$$h_i \chi_j(\vec{\rho}_i) = \mathcal{E}_j \chi_j(\vec{\rho}_i) \quad (2.5)$$

où χ_j sont les spin-orbitales associées à cet opérateur et \mathcal{E}_j leurs énergies. Les spin-orbitales définissent l'état orbital et l'état de spin d'un électron, et s'écrivent

$$\chi_j(\vec{\rho}_i) = \psi_j(\vec{r}_i) \sigma_j(\omega_i) = \begin{cases} \psi_j(\vec{r}_i) \alpha(\omega_i) & \text{spin } \uparrow \\ \psi_j(\vec{r}_i) \beta(\omega_i) & \text{spin } \downarrow \end{cases}. \quad (2.6)$$

À ce niveau d'approximation, le spin n'intervient pas dans h_i , une spin-orbitale est donc le produit d'une partie spatiale $\psi_j(\vec{r}_i)$ et d'une partie de spin $\alpha(\omega_i)$ ou $\beta(\omega_i)$. La variable ω introduite dans l'équation 2.6 est une "coordonnée de spin" servant à écrire la partie de spin de la fonction d'onde de manière formelle et ne fait pas référence à une grandeur mesurable. On a également introduit le vecteur $\vec{r} \equiv (x, y, z)$, qui désigne les coordonnées purement spatiales de l'électron. Le vecteur $\vec{\rho}_i$ regroupe toutes les coordonnées de l'électron i : spatiales \vec{r}_i et de spin ω_i .

L'opérateur h_i ne dépendant pas du spin, la résolution de l'équation 2.5 ne porte que sur la partie spatiale $\psi_j(\vec{r}_i)$. Cependant, l'introduction du spin dans les fonctions d'onde monoélectroniques $\chi_j(\vec{\rho}_i)$ permet de correctement tenir compte du principe d'exclusion de Pauli, tel que cela était le cas dans la formulation originelle de la méthode de Hartree. Considérant le fait que H_e est une somme d'opérateurs monoélectroniques indépendants, on peut écrire ses fonctions d'onde comme le produit des spin-orbitales occupées par les électrons

$$\phi(\vec{\rho}_1, \vec{\rho}_2, \dots, \vec{\rho}_N) = \chi_1(\vec{\rho}_1) \times \chi_2(\vec{\rho}_2) \times \dots \times \chi_N(\vec{\rho}_N) \quad (2.7)$$

L'électron 1 occupe la spin-orbitale 1, l'électron 2 la spin-orbitale 2, etc. Ainsi, cette fonction d'onde multiélectronique respecte le principe d'exclusion de Pauli. L'énergie propre de H_e associée à cette fonction est alors la somme des énergies des spin-orbitales occupées.

La fonction d'onde multiélectronique 2.7 présente cependant un inconvénient majeur : elle ne tient pas compte de l'indiscernabilité des électrons et n'est pas antisymétrique par échange de deux électrons. C'est cet aspect qui a motivé la modification de la méthode de Hartree.

2.3.2 Méthode de Hartree-Fock – fonction d'onde multiélectronique antisymétrisée

La méthode utilise les déterminants de Slater comme fonctions d'onde multiélectroniques. Dans le cadre de notre étude, on applique la théorie de Hartree-Fock (HF) monoconfigurationnelle, c'est-à-dire que l'état fondamental approché par cette méthode

est décrit par un déterminant unique $|\phi_0\rangle$, d'énergie E_0

$$|\phi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle \quad (2.8)$$

$$E_0 = \langle \phi_0 | H_e | \phi_0 \rangle \quad (2.9)$$

Selon le principe variationnel, l'ensemble des meilleures spin-orbitales $\{\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N\}$ minimise E_0 . On peut montrer que ces spin-orbitales optimales sont solutions de l'équation de Hartree-Fock

$$f_i \chi_j(\vec{\rho}_i) = \mathcal{E}_j \chi_j(\vec{\rho}_i) \quad (2.10)$$

où f_i est l'opérateur de Fock pour l'électron i , qui s'écrit

$$f_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z_A}{r_{Ai}} + \frac{Z_B}{r_{Bi}} \right) + v_{\text{HF}}(\vec{r}_i) \quad (2.11)$$

Cet opérateur contient les mêmes termes que le Hamiltonien monoélectronique de Hartree (équation 2.4). Cependant, dû à l'utilisation de combinaisons antisymétrisées de spin-orbitales au lieu d'un simple produit, la forme du potentiel moyen d'interaction v_{HF} de l'électron i avec les autres électrons a changé. Ce nouvel opérateur tient correctement compte de l'indiscernabilité des électrons et de leur caractère fermionique, choses qui ne sont que partiellement prises en compte dans la formulation de Hartree.

2.3.3 Méthode du champ auto-cohérent

L'équation 2.10 n'est pas une équation aux valeurs propres triviale. En effet, il s'agit d'une équation non-linéaire car, pour l'électron i , le potentiel v_{HF} dépend de la distribution spatiale des autres électrons, qui elle-même dépend de la distribution spatiale de l'électron i , c'est-à-dire des spin-orbitales χ_j , solutions de 2.10. Une manière de résoudre une telle équation est donc d'utiliser un processus itératif, habituellement la méthode du champ auto-cohérent, ou encore SCF (Self Consistent Field). Le principe de la méthode SCF est le suivant :

1. On évalue l'opérateur v_{HF} avec un ensemble de spin-orbitales d'essai.
2. On injecte le résultat dans f_i , puis on résout l'équation 2.10 comme une équation aux valeurs propres usuelle.
3. On ré-évalue l'opérateur v_{HF} avec les nouvelles spin-orbitales.
4. On retourne à l'étape 1 et on répète les opérations jusqu'à ce que le potentiel évalué à l'étape 3 soit quasiment le même qu'à l'étape 1, autrement dit que les nouvelles spin-orbitales soient identiques à celles utilisées pour évaluer v_{HF} selon un critère de convergence.

La méthode SCF appliquée à l'équation de Fock 2.10, qui est souvent abrégée par l'acronyme HF-SCF, permet donc d'obtenir un ensemble de spin-orbitales χ_j orthonormées, ainsi que leurs énergies \mathcal{E}_j . Selon l'approche monoconfigurationnelle de Hartree-Fock, l'état fondamental du système correspond à une configuration électronique unique,

et donc un déterminant unique $|\phi_0\rangle$, dans laquelle les \mathcal{N} spin-orbitales les plus basses en énergie sont occupées. Les autres spin-orbitales issues de la résolution de 2.10 sont alors inoccupées, et sont qualifiées de “virtuelles”.

2.4 Orbitales moléculaires, orbitales atomiques, bases

Attachons-nous maintenant à ce que sont réellement les spin-orbitales. Sous la forme de l'équation 1.10, le Hamiltonien électronique ne comporte pas d'opérateur agissant sur le spin. Ainsi la méthode HF-SCF ne porte que sur la partie spatiale $\psi(\vec{r})$ des spin-orbitales, appelée également *orbitale moléculaire*. Les vecteurs propres du Hamiltonien 1.10 sont écrits sous forme de combinaisons linéaires d'*orbitales atomiques*, selon la méthode LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*). Si l'on suppose que la molécule étudiée est formée d'atomes dont on connaît la distribution électronique, c'est-à-dire dont on connaît les orbitales atomiques, la méthode HF-SCF permet, pour une géométrie donnée de la molécule, de déterminer les meilleures combinaisons d'orbitales atomiques pour décrire les orbitales moléculaires occupées dans l'état $|\phi_0\rangle$.

Il est maintenant naturel de se demander : “Comment connaît-on les orbitales atomiques?”. Les orbitales atomiques sont décrites par un développement sur différentes orbitales de base, à symétrie sphérique. Ces fonctions de base, prises individuellement, ne correspondent pas à une réalité physique, mais c'est leur combinaison qui permet de décrire la distribution électronique du système étudié.

Il existe deux types d'orbitales de base : les orbitales de type Slater (STO : Slater Type Orbitals), et les orbitales de type Gaussien (GTO : Gaussian Type Orbitals). Les STO décrivent plus naturellement la réalité physique de par leur similitude avec les fonctions hydrogénoïdes : elles ont un comportement radial en $r^{n-1}e^{-\zeta r}$ (r étant la coordonnée radiale du système de coordonnées sphériques), tandis que les GTO ont un comportement $r^\ell e^{-\alpha r^2}$. Les deux types de fonctions présentent des différences assez notables aux limites. Quand $r \rightarrow \infty$, les STO ont un comportement en $e^{-\zeta r}$, tandis que les GTO ont un comportement $e^{-\alpha r^2}$, et décroissent donc trop vite. Le comportement quand $r \rightarrow 0$ est également très différent. Dans le cas où $\ell = n - 1 = 0$, par exemple, les GTO ont une dérivée nulle, tandis que les STO ont une dérivée non-nulle. Sous cet angle de vue, les GTO sont moins “physiques” que les STO, cependant, combiner judicieusement les GTO permet de décrire correctement la fonction d'onde électronique. Comme la chimie quantique moderne est étroitement liée à la mise en œuvre numérique, les GTO sont généralement préférées car elles sont beaucoup mieux adaptées à un traitement numérique. Elles sont de la forme

$$g_{\alpha,\ell,m}(r, \theta, \varphi) \propto r^\ell e^{-\alpha r^2} Y_\ell^m(\theta, \varphi) \quad (2.12)$$

et sont donc caractérisées par un *exposant* α et un moment cinétique orbital ℓ , qui définissent “l'étalement” de chaque fonction et la position du maximum de la gaussienne. Pour α donné, lorsque ℓ augmente, le maximum de la gaussienne s'éloigne de $r = 0$, et la fonction est de plus en plus diffuse. Chaque fonction est également caractérisée par une valeur de m (avec $-\ell < m < \ell$), qui donne l'allure de la partie angulaire de la fonction.

Une orbitale atomique résulte de la combinaison de différentes orbitales de base $g_{\alpha,\ell,m}$ judicieusement choisies. Selon l'atome considéré, le choix de la base de gaussiennes n'est pas anodin. La construction d'une base adaptée à un atome donné est un travail en soi. C'est pourquoi les bases utilisées dans nos calculs sont en premier lieu issues de la littérature, puis optimisées par nos soins (cf. chapitre 3). Une base atomique est généralement constituée d'orbitales avec différentes valeurs de ℓ , avec, pour chaque valeur de ℓ , différentes valeurs de l'exposant α . La valeur maximale de ℓ présente dans la base dépend de ce que l'on souhaite décrire : si l'on souhaite décrire des états très excités, il devient nécessaire d'utiliser des orbitales de ℓ élevé.

Les orbitales moléculaires sont obtenues grâce à la méthode HF-SCF, à partir des bases atomiques des atomes présents dans la molécule étudiée. Pour garder une bonne flexibilité dans la construction des orbitales, l'optimisation itérative agit directement sur les coefficients de développement des orbitales moléculaires sur la base des fonctions gaussiennes. En d'autres termes, la base utilisée pour décrire la molécule est issue de l'union des bases de gaussiennes décrivant les atomes qui constituent la molécule.

2.5 Prise en compte de la corrélation électronique

La méthode Hartree-Fock où l'état fondamental est représenté par un seul déterminant, ne permet de tenir compte que partiellement de la corrélation électronique. En effet, si l'utilisation d'un déterminant de Slater décrivant l'arrangement des électrons au sein de spin-orbitales interdit la présence de deux électrons de même spin sur la même orbitale spatiale, deux électrons de spins opposés peuvent se retrouver sur la même orbitale spatiale. Ainsi, la probabilité que deux électrons de spins opposés soient localisés au même point de l'espace n'est pas nulle, or, la répulsion électrostatique l'interdit. C'est en ce sens que l'énergie HF $E_0^{\text{HF}} \equiv E_0$ surestime l'énergie de l'état fondamental. En incluant correctement la corrélation électronique, on obtient une énergie $E_0^{\text{corrélée}}$ pour l'état fondamental inférieure à E_0^{HF} . Par convention, on définit l'énergie de corrélation

$$E_{\text{corr}} = E_0^{\text{corrélée}} - E_0^{\text{HF}} \quad (2.13)$$

2.5.1 Interaction de configuration

Pour évaluer cette corrélation, on a besoin de s'écarter de l'approche monoélectronique de HF (rappelons que f_i est un opérateur monoélectronique). On développe alors la fonction d'onde sur la base de plusieurs déterminants décrivant différentes configurations électroniques : c'est ce qu'on appelle *l'interaction de configuration* (IC, ou encore CI en anglais). Un déterminant décrit l'ensemble des \mathcal{N} électrons du système, et une base constituée de plusieurs déterminants est donc une base à \mathcal{N} électrons. Cette base de déterminants est construite en définissant des déterminants *excités* par rapport au déterminant HF fondamental, appelé le *déterminant de référence*, comme cela est illustré sur la figure 2.1. On peut classer ces déterminants par leur degré d'excitation par rapport au déterminant de référence :

- 1 électron déplacé \rightarrow déterminants mono-excités ou simplement excités ;
- 2 électrons déplacés \rightarrow déterminants di-excités ou doublement excités ;
- 3 électrons déplacés \rightarrow déterminants tri-excités ou triplement excités ;
- etc...

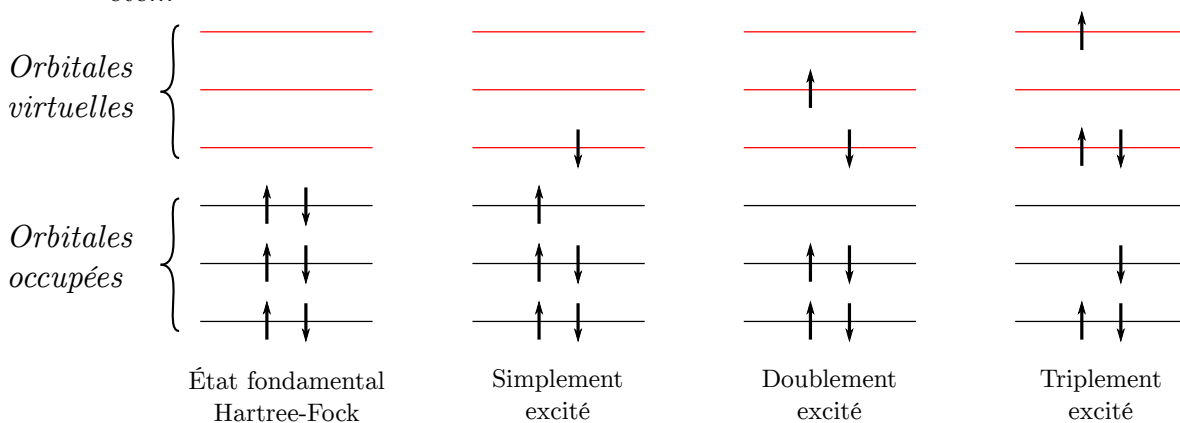


FIGURE 2.1 – Illustration des déterminants excités par rapport au déterminant de référence correspondant à l'état fondamental Hartree-Fock construit en remplissant les spin-orbitales de plus basse énergie.

Il est pratique de noter ces déterminants en ne spécifiant que les déplacements d'électrons par rapport au déterminant HF de référence, c'est-à-dire en spécifiant les spin-orbitales desquelles on a enlevé des électrons, puis les spin-orbitales dans lesquelles on a mis ces électrons :

- Mono-excité : $|\phi_a^r\rangle \rightarrow$ électron de l'orbitale a déplacé vers r ;
 Di-excité : $|\phi_{ab}^{rs}\rangle \rightarrow$ électrons des orbitales a et b déplacés vers r et s ;
 Tri-excité : $|\phi_{abc}^{rst}\rangle \rightarrow$ électrons des orbitales a , b et c déplacés vers r , s et t ;
 etc.

L'inclusion, dans la base, de degrés d'excitation de plus en plus hauts obéit à un compromis entre la précision souhaitée et des états que l'on souhaite décrire et la puissance de calcul disponible. Plus on inclut des degrés d'excitation élevés, plus la base est grande, par conséquent la flexibilité pour décrire la fonction d'onde électronique est améliorée, augmentant ainsi sa fidélité à la réalité physique. Lorsque le degré d'excitation maximal inclus dans la base est égal au nombre d'électrons, cela revient à décomposer la fonction d'onde sur tous les déterminants possibles (compte tenu du nombre fini d'orbitales moléculaires). Il s'agit alors d'un calcul d'interaction de configuration complète, ou encore *Full CI* (FCI). Malheureusement, dans le cas général, le seul moyen d'avoir des calculs réalisables est de tronquer la base à des degrés d'excitation assez bas (di-excitations, tri-excitations). Le calcul FCI implique des temps de calcul et une mémoire nécessaire prohibitifs dès que $\mathcal{N} \gtrsim 3$. Cependant, on présentera par la suite une méthode permettant de réaliser des calculs FCI.

En construisant des déterminants excités par rapport à l'état fondamental HF, on dispose donc d'une base pour décrire les systèmes à \mathcal{N} électrons que sont les molécules que nous étudions. Les deux méthodes que nous allons décrire dans la suite du chapitre, bien qu'assez différentes *a priori*, se basent sur le développement de la fonction d'onde électronique sur une base de déterminants, mais les coefficients de développement sont obtenus de manières différentes.

2.5.2 Opérateurs d'excitation

Pour appréhender les méthodes de chimie quantique que nous utilisons, il est utile de définir des opérateurs d'excitation

$$C = C_1 + C_2 + C_3 + \dots + C_n. \quad (2.14)$$

L'action d'un opérateur C_n sur un déterminant de référence est de générer une combinaison linéaire de tous les déterminants n fois excités possibles par rapport au déterminant de référence. Son action sur le déterminant HF fondamental est

$$C_1 | \phi_0 \rangle = \sum_r \sum_a c_a^r | \phi_a^r \rangle, \quad (2.15)$$

$$C_2 | \phi_0 \rangle = \sum_{r,s} \sum_{a,b} c_{ab}^{rs} | \phi_{ab}^{rs} \rangle, \quad (2.16)$$

$$C_3 | \phi_0 \rangle = \sum_{r,s,t} \sum_{a,b,c} c_{abc}^{rst} | \phi_{abc}^{rst} \rangle. \quad (2.17)$$

etc.

En utilisant cette définition, on peut écrire la fonction d'onde de l'état fondamental issue de l'interaction de configuration de manière compacte

$$|\phi_0^{\text{CI}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{1+\mathcal{A}}} \left(1 + \sum_{i=1}^{n_{\text{max}}} C_i \right) |\phi_0\rangle \quad (2.18)$$

$$\text{Avec } \mathcal{A} = \sum_{r_1} \sum_{a_1} |c_{a_1}^{r_1}|^2 + \sum_{r_1 r_2} \sum_{a_1 a_2} |c_{a_1 a_2}^{r_1 r_2}|^2 + \dots + \sum_{r_1 \dots r_{n_{\text{max}}}} \sum_{a_1 \dots a_{n_{\text{max}}}} |c_{a_1 \dots a_{n_{\text{max}}}}^{r_1 \dots r_{n_{\text{max}}}}|^2$$

où n_{max} est le degré d'excitation maximal inclus dans la base de déterminants. Lorsque $n_{\text{max}} = \mathcal{N}$, il s'agit d'une interaction de configuration complète (FCI).

2.6 Traitement de la corrélation électronique

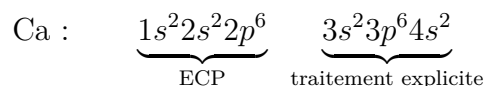
Pour comprendre comment est traitée la corrélation électronique selon la méthode I et la méthode II, il est utile de la partitionner en définissant

- la corrélation entre les électrons de valence
- la corrélation entre les électrons de valence et électrons des couches internes, c'est-à-dire les électrons qui peuplent toutes les couches situées sous la couche de valence, que l'on appelle "électrons de cœur" ou "électrons internes" dans ce qui suit. Dans un but de concision, on appelle cette corrélation "cœur-valence".
- la corrélation entre les électrons de cœur des différents atomes qui forment la molécule (qui n'existe pas dans le cas d'un atome isolé)

Par ailleurs, Les molécules étudiées dans ce travail contiennent des atomes plutôt lourds : par exemple, le numéro atomique de l'atome de Rb est $Z = 37$, et celui de l'atome de Ca est $Z = 20$. Les 57 électrons de la molécule RbCa posent donc une difficulté pour un traitement numérique dont le temps de calcul resterait raisonnable. Pour de tels atomes, on recourt alors à l'utilisation de potentiels effectifs de cœur (ou ECP, pour Effective Core Potential) pour modéliser une partie ou bien tous électrons de cœur. L'utilisation d'ECPs a notamment deux avantages. D'abord celui de diminuer le nombre d'orbitales à déterminer, ainsi que le nombre de déterminants possibles, et par conséquent le temps de calcul. Ensuite, les effets relativistes devenant non négligeables pour des atomes lourds tels que ceux que nous étudions (cf. la structure fine des atomes alcalins et alcalino-terreux [95]), ils sont inclus dans les ECPs, ce qui n'est pas le cas en traitant explicitement tous les électrons avec un Hamiltonien de chimie quantique habituel. Pour un atome donné, les électrons traités explicitement se déplacent alors dans un ECP spécifique à cet atome. Les ECPs que nous utilisons sont issus de travaux publiés dans la littérature, et ont été construits afin de reproduire des résultats expérimentaux associés à l'atome d'intérêt. À un ECP est également associé une base adaptée à la description des électrons traités explicitement, déterminée en même temps que l'ECP.

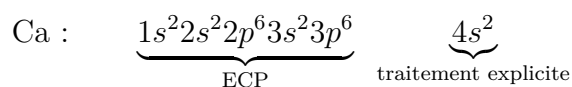
La méthode I modélise toutes les partitions de la corrélation de manière directe, c'est-à-dire en incluant dans le calcul une grande partie des électrons de cœur, en plus des

électrons de valence. Dans ce cas, le nombre \mathcal{N} d'électrons traités explicitement, c'est-à-dire le nombre d'électrons qui peuplent des orbitales moléculaires, est relativement grand. Pour illustrer cela, prenons l'exemple de l'atome de Calcium, de numéro atomique $Z = 20$, dans sa configuration électronique fondamentale. Dans le cadre de méthode I, ses électrons sont modélisés comme suit



Les 10 électrons les plus internes sont modélisés par un ECP incluant les effets relativistes, et les 10 électrons les plus externes sont modélisés par une fonction d'onde à 10 électrons, dont les orbitales spatiales sont développées sur une base de gaussiennes. Nous reviendrons un peu plus en détail sur l'origine de l'ECP et de la base correspondante dans le chapitre 3. En pratique, pour les molécules que nous étudions, on observe que le rayon d'équilibre est environ égal à la somme des rayons atomiques. En gardant l'exemple de RbCa, on verra dans le chapitre 3 que le calcul donne un rayon d'équilibre de $8.5 a_0$, tandis que les rayons atomiques des atomes libres de Rb et de Ca sont, respectivement, $r_{\text{at}} = 5.0 a_0$ et $r_{\text{at}} = 3.7 a_0$ [96]. On peut donc raisonnablement supposer que la liaison chimique est essentiellement assurée par les électrons de valence. On peut alors faire l'approximation que les électrons les plus internes (remplacés par un ECP) sont très peu influencés par la présence d'un autre atome. C'est pourquoi on choisit de ne pas ajouter de terme correctif à l'ECP qui modéliserait la corrélation entre les électrons effectivement présents dans la fonction d'onde et les électrons remplacés par un ECP.

La méthode II modélise explicitement la corrélation entre les électrons de valence, tandis qu'elle modélise de manière effective les autres partitions de la corrélation électronique. En reprenant l'exemple de l'atome de Calcium, les électrons sont traités de la manière suivante :



Les 18 électrons les plus internes sont modélisés par un ECP, et les 2 électrons les plus externes sont modélisés par une fonction d'onde à 2 électrons. L'origine de l'ECP et de la base correspondante sera discutée dans le chapitre 3. Cette fois-ci, l'ajout d'une correction à l'ECP pour correctement tenir compte de la corrélation cœur-valence est nécessaire, et sera discutée dans la section 2.8.

2.7 Méthode I : calculs coupled-cluster avec potentiels effectifs “petit cœur”

L’approche que nous adoptons ici comporte deux étapes. Dans un premier temps, nous calculons la courbe d’énergie potentielle de l’état fondamental, ainsi que les propriétés de structure électronique associées, à savoir la polarisabilité statique et le moment dipolaire permanent (nous reviendrons précisément sur leur détermination dans la section 2.10), à l’aide de la méthode *Coupled Cluster* (CC), implémentée dans la suite de programmes MOLPRO [97]. Dans un second temps, nous calculons les énergies de transition vers les états excités, ainsi que les moments de transitions électroniques associés, avec la méthode *Equations Of Motion-Coupled Cluster* (EOM-CC), implémentée dans la suite de programmes CFOUR 1.0 [98]. Dans ce qui suit nous présentons brièvement le principe de ces méthodes.

2.7.1 Calcul de l’état fondamental

La méthode *Coupled-Cluster* (CC) a été initiée dans les années 1950 par F. Coester et H. Kümmel pour la physique nucléaire, et a été reformulée pour la physique atomique et moléculaire par J. Čížek en 1966 [99]. Il s’agit d’une méthode visant à déterminer les coefficients de développement de la fonction d’onde électronique sur une base de déterminants excités par rapport à une fonction d’onde $|\phi_0\rangle$ correspondant à l’état fondamental. Dans le cadre de notre étude, on décrit ici la formulation originelle de la méthode CC, selon laquelle $|\phi_0\rangle$ correspond à l’état fondamental Hartree-Fock, autrement dit, l’approximation mono-déterminantale de l’état fondamental. À ce titre, on peut qualifier cette technique de “post Hartree-Fock”. Selon cette formulation, les situations qui se prêtent à la méthode CC sont celles où le déterminant fondamental HF contribue majoritairement à la fonction d’onde exacte de l’état fondamental. Il s’agit d’une des méthodes les plus précises pour le calcul de l’état fondamental d’un système [100, 101].

Elle consiste à résoudre l’équation aux valeurs propres du mouvement électronique $H_e|\phi_0^{\text{CC}}\rangle = E_0^{\text{CC}}|\phi_0^{\text{CC}}\rangle$ en écrivant la fonction d’onde comme

$$|\phi_0^{\text{CC}}\rangle = e^T|\phi_0\rangle. \quad (2.19)$$

L’opérateur $T = \sum_n T_n$ est similaire à l’opérateur C (équation 2.14). L’action de T_n sur un déterminant de référence génère une combinaison linéaire de tous les déterminants possibles n fois excités par rapport au déterminant de référence. De la même façon que pour C , la valeur maximale possible pour n est égale au nombre d’électrons \mathcal{N} . Cependant, comme nous le verrons ensuite, le degré d’excitation maximal utilisé en pratique est généralement bien inférieur, notamment en raison des limitations actuelles

des machines de calcul. Les opérateurs T_n agissent sur un déterminant selon

$$T_1|\phi_0\rangle = \sum_r \sum_a t_a^r |\phi_a^r\rangle; \quad (2.20)$$

$$T_2|\phi_0\rangle = \frac{1}{4} \sum_{r,s} \sum_{a,b} t_{ab}^{rs} |\phi_{ab}^{rs}\rangle; \quad (2.21)$$

$$T_3|\phi_0\rangle = \frac{1}{36} \sum_{r,s,t} \sum_{a,b,c} t_{abc}^{rst} |\phi_{abc}^{rst}\rangle; \quad (2.22)$$

etc.

Les coefficients t (ou amplitudes) représentent les poids de chaque déterminant excité dans la combinaison générée. Pour saisir la différence entre l'opérateur T et l'opérateur C , on s'appuie sur le fait que, quand $n = \mathcal{N}$, on doit obtenir $|\phi_0^{CC}\rangle = |\phi_0^{CI}\rangle$. On peut alors exprimer C en fonction de T [99]

$$C_1 = T_1 \quad (2.23)$$

$$C_2 = T_2 + T_1^2/2 \quad (2.24)$$

$$C_3 = T_3 + T_1T_2 + T_1^3/6 \quad (2.25)$$

etc.

Servons-nous maintenant de la définition de T pour récrire la fonction d'onde 2.19. On commence par écrire e^T sous forme d'un développement en série

$$e^T \simeq 1 + T + \frac{T^2}{2} + \frac{T^3}{6} + \dots \quad (2.26)$$

Pour nos calculs, on a choisi de tronquer T aux di-excitations, c'est-à-dire $T = T_1 + T_2$. L'équation 2.26 s'écrit alors

$$e^T \simeq 1 + T_1 + T_2 + \frac{T_1^2}{2} + T_1T_2 + \frac{T_2^2}{2} + \frac{T_1^3}{6} + \frac{T_2^3}{6} + \frac{T_1^2T_2}{2} + \frac{T_1T_2^2}{2} + \dots \quad (2.27)$$

La fonction d'onde 2.19 devient

$$|\phi_0^{CC}\rangle = |\phi_0\rangle + \left(T_1 \quad \rightarrow \text{monoexcitations} \quad (2.28a)$$

$$+ T_2 + \frac{T_1^2}{2} \quad \rightarrow \text{diexcitations} \quad (2.28b)$$

$$+ T_1T_2 + \frac{T_1^3}{6} \quad \rightarrow \text{triexcitations} \quad (2.28c)$$

$$+ \frac{T_2^2}{2} + \frac{T_1^2T_2}{2} + \dots \quad \rightarrow \text{quadriexcitations} \quad (2.28d)$$

$$+ \dots) |\phi_0\rangle.$$

Grâce à cette écriture, on voit qu'en s'étant restreint aux di-excitations, la fonction d'onde CC est développée sur une base de déterminants mono-excités et di-excités par rapport au déterminant de référence, mais aussi de déterminants tri-excités ainsi que de déterminants quadri-excités. Cela montre l'intérêt de l'écriture $|\phi_0^{\text{CC}}\rangle$ (équation 2.19) par rapport à l'écriture $|\phi_0^{\text{CI}}\rangle$ (équation 2.18), à troncature équivalente. En effet, en s'étant limité aux doubles excitations dans T , les contributions des simples et doubles excitations sont bien entendu présentes dans le développement (cf. lignes 2.28a et 2.28b de l'équation 2.28), mais aussi les contributions *partielles* de degrés d'excitations plus élevés : c'est ce que traduit, par exemple, la ligne 2.28c de l'équation 2.28, à comparer avec l'expression de l'opérateur C_3 (équation 2.25). On comprend alors qu'en poursuivant le développement de l'exponentielle (équation 2.27), il apparaîtra des degrés d'excitation plus élevés grâce aux puissances de T_1 et de T_2 , mais ceux-ci seront pondérés par le dénominateur factoriellement croissant du développement en série.

Un calcul CC donné est donc caractérisé par le degré d'excitation auquel T a été tronqué. Ainsi, si $T = T_1 + T_2$, il s'agit d'un calcul CCSD (Coupled-Cluster *Single Double*), si $T = T_1 + T_2 + T_3$, il s'agit d'un calcul CCSDT (Coupled-Cluster *Single Double Triple*), etc. Le choix de cette troncature est fait en fonction de la précision souhaitée et de la puissance de calcul disponible, car, bien entendu, plus le degré d'excitation maximal est élevé, plus le nombre d'amplitudes t à déterminer est grand, et donc plus le temps de calcul est élevé.

Le principe de la résolution de l'équation de Schrödinger électronique par la méthode CC à y insérer la définition de $|\phi_0^{\text{CC}}\rangle$ et à la multiplier à gauche par e^{-T}

$$e^{-T} H_e e^T |\phi_0\rangle = E_0^{\text{CC}} e^{-T} e^T |\phi_0\rangle. \quad (2.29)$$

On établit les équations CC en projetant 2.29 sur $|\phi_0\rangle$ puis sur les déterminants inclus dans le développement de $|\phi_0^{\text{CC}}\rangle$, selon la troncature choisie pour T . Dans le cas où T est tronqué aux doubles excitations, on a

$$\begin{aligned} \langle \phi_0 | \bar{H}_e | \phi_0 \rangle &= E_0^{\text{CC}}, \\ \langle \phi_a^r | \bar{H}_e | \phi_0 \rangle &= 0, \\ \langle \phi_{ab}^{rs} | \bar{H}_e | \phi_0 \rangle &= 0, \end{aligned} \quad (2.30)$$

où l'on a défini le Hamiltonien modifié $\bar{H}_e \equiv e^{-T} H_e e^T$. Cet ensemble d'équations est résolu numériquement de manière itérative et permet de déterminer les amplitudes t_a^r et t_{ab}^{rs} .

La complexité de la fonction d'onde électronique fait qu'un calcul CCSD mène le plus souvent à une description peu fidèle à la réalité. Si l'on passe de CCSD à CCSDT, cela peut s'avérer coûteux en termes de temps de calcul, selon le nombre d'électrons. C'est pourquoi un compromis entre les deux a été développé par K. Raghavachari *et al.* en 1989 [102], noté CCSD(T). La formulation mathématique de cette

variante n'étant pas triviale, on ne présentera que brièvement son principe. Selon cette méthode, la contribution des triples excitations est évaluée en réutilisant les amplitudes t_a^r et t_{ab}^{rs} , solutions des équations 2.30, ce que l'on comprend par le fait que $T_1 T_2 |\phi_0\rangle = \sum_{rst} \sum_{abc} t_a^r t_{bc}^{st} |\phi_{abc}^{rst}\rangle$, autrement dit, le produit d'une monoexcitation (resp. diexcitation) par une diexcitation (resp. monoexcitation) donne une triexcitation. Pour évaluer la correction à l'énergie, on suppose un Hamiltonien de la forme $H = \sum_i f_i + r_{12}^{-1}$, où r_{12}^{-1} , l'opérateur d'interaction coulombienne entre deux électrons, est un opérateur de perturbation. De l'écriture de la correction à l'énergie, on ne garde que les termes qui font intervenir des triples excitations, au travers de produits de type $t_a^r t_{bc}^{st}$. Cela constitue la correction (T) à l'énergie CCSD. Cette approche est un très bon compromis entre le temps de calcul nécessaire et la précision obtenue, car la résolution itérative (opération la plus coûteuse) des équations 2.30 n'est effectuée que pour des amplitudes t_a^r et t_{bc}^{st} .

Les dimères AAt possèdent un nombre impair d'électrons, et par conséquent un électron non-apparié sur la couche de valence : ce sont des systèmes dont le déterminant de référence HF a une couche ouverte. En pratique, on utilise donc la méthode CCSD(T) adaptée pour ce type de système [103, 104], implémentée dans la suite de programmes MOLPRO 2012 [97].

2.7.2 Calcul des états excités

Pour calculer des états excités à partir du calcul CC, il est possible d'appliquer la théorie de la réponse linéaire (LR-CC) ou encore la méthode *Equation Of Motion-Coupled Cluster* [105, 106], laquelle nous avons effectivement utilisé. La méthode EOM-CC a été initiée en 1981 par K. Emrich [107]. Nous en utilisons l'implémentation numérique du programme CFOUR 1.0 [98], adaptée pour les systèmes à couches ouvertes par J. F. Stanton et R. J. Bartlett [108] en 1993. La méthode EOM-CC permet non seulement de calculer les énergies d'excitation depuis l'état fondamental CC vers les états excités, mais aussi les propriétés associées : moment dipolaire électronique permanent, et moment électronique de transition dipolaire. Dans cette section, nous présentons brièvement le formalisme de cette méthode. De manière analogue à la méthode CC, qui a pour point de départ une fonction d'onde Hartree-Fock, EOM-CC a pour point de départ la fonction d'onde de l'état fondamental de la molécule issue du calcul CC. Il s'agit d'écrire la fonction d'onde d'un état excité k à l'aide d'un opérateur d'excitation

$$|\Psi_k\rangle = R_k |\phi_0^{\text{CC}}\rangle. \quad (2.31)$$

L'opérateur R_k est une forme généralisée de l'opérateur T . L'opérateur T génère des combinaisons de déterminants excités par rapport à l'état fondamental HF, dans le but de décrire l'état fondamental CC $|\phi_0^{\text{CC}}\rangle$. Quant à l'opérateur R_k , il génère, pour chaque état excité k , des combinaisons de déterminants excités par rapport à l'état fondamental

CC $|\phi_0^{\text{CC}}\rangle$. L'opérateur R_k est défini de la façon suivante

$$R_k = r_0(k) + \sum_s \sum_a r_a^s(k) a_s^\dagger a_a + \frac{1}{4} \sum_{s,t} \sum_{a,b} r_{ab}^{st}(k) a_s^\dagger a_a a_t^\dagger a_b + \dots, \quad (2.32)$$

où a_i et a_i^\dagger désignent les opérateurs annihilation et création d'un électron sur l'orbitale moléculaire i . Le premier terme correspond à la contribution de $|\phi_0^{\text{CC}}\rangle$ à $|\phi_k^{\text{CC}}\rangle$, le deuxième terme correspond aux diexcitations par rapport aux déterminants contenus dans $|\phi_0^{\text{CC}}\rangle$, le troisième terme correspond aux triexcitations, etc.

En injectant 2.31 dans l'équation de Schrödinger du mouvement électronique, et en utilisant la définition de $|\phi_0^{\text{CC}}\rangle$, on a

$$(H_e - E_0^{\text{CC}}) R_k e^T |\phi_0\rangle = (E_k - E_0^{\text{CC}}) R_k e^T |\phi_0\rangle, \quad (2.33)$$

où l'on a ramené à zéro l'énergie de l'état fondamental CC dans le Hamiltonien électronique afin que ses valeurs propres correspondent aux énergies d'excitation $\hbar\omega_k = \omega_k[\text{u.a.}] \equiv (E_k - E_0^{\text{CC}})$ par rapport à l'état fondamental. On multiplie cette équation à gauche par e^{-T} , et on obtient

$$e^{-T} H_e e^T R_k |\phi_0\rangle = \omega_k e^{-T} e^T R_k |\phi_0\rangle, \quad (2.34)$$

où l'on a utilisé le fait que T et R_k commutent, propriété des opérateurs d'excitations. Cette propriété peut être comprise en notant que $a_i^\dagger a_j a_k^\dagger a_l |\phi_0\rangle = a_i^\dagger a_j |\phi_l^k\rangle = 0$ si $i, j = k, l$, et que $a_i^\dagger a_j a_k^\dagger a_l |\phi_0\rangle = a_k^\dagger a_l a_i^\dagger a_j |\phi_0\rangle = |\phi_{li}^{kj}\rangle$ si $i, j \neq k, l$.

On obtient alors l'équation aux valeurs propres

$$\bar{H}_e R_k |\phi_0\rangle = \omega_k R_k |\phi_0\rangle. \quad (2.35)$$

Le Hamiltonien modifié \bar{H}_e est alors diagonalisé numériquement. Ses vecteurs propres $R_k |\phi_0\rangle$ donnent les amplitudes des combinaisons de déterminants excités par rapport à $|\phi_0^{\text{CC}}\rangle$, telles que définies dans l'équation 2.32. On obtient donc les fonctions d'ondes $|\Psi_k\rangle$ des états excités, développées sur une base de déterminants excités par rapport à l'état fondamental CC.

De la même façon que pour un calcul CC pour l'état fondamental, il est nécessaire de tronquer l'opérateur R_k à un degré d'excitation maximal, afin d'obtenir des temps de calcul raisonnables. Habituellement, cette troncature est réalisée de la même manière sur l'opérateur T relatif au calcul CC de l'état fondamental et sur l'opérateur R_k . Un bon compromis entre temps de calcul et précision est de tronquer T et R_k aux doubles excitations, auquel cas il s'agit d'un calcul EOM-CCSD.

2.8 Méthode II : calculs d'interaction de configuration complète avec potentiels effectifs “grand cœur”

Cette méthode consiste à modéliser tous les électrons internes par un potentiel effectif de cœur (ECP), tel que montré dans la section 2.6, pour ne garder que les électrons de valence dans la fonction d'onde électronique. De cette façon, si l'on souhaite modéliser une molécule formée d'un atome de calcium (ou d'un autre atome alcalino-terreux, c'est-à-dire à deux électrons de valence) et d'un atome alcalin (un seul électron de valence), on modélise en fait un système effectif à 3 électrons. Dans ces conditions, le nombre de déterminants générés devient numériquement traitable. Il est alors possible de développer la fonction d'onde électronique sur la base de *tous* les déterminants possibles, c'est-à-dire effectuer un calcul Full CI.

L'ensemble des électrons situés autres que ceux de la couche de valence est désigné par l'appellation “électrons de cœur”. On appelle également “cœur ionique” l'ion issu de l'atome dépourvu de ses électrons de valence : A^+ est le cœur ionique d'un atome alcalin, et At^{2+} est le cœur ionique d'un atome alcalino-terreux.

2.8.1 Potentiel effectif de cœur

L'électron de valence d'un atome alcalin ou les deux électrons de valence d'un atome alcalino-terreux se déplacent dans le champ d'un potentiel effectif de cœur $V_{\text{ECP}}(r)$, ou encore d'un *pseudo*-potentiel de cœur. Pour l'électron i d'un atome, le Hamiltonien de Fock devient

$$f_i^{\text{ps}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{\text{cœur}}}{r_i}}_{(1)} + W + \underbrace{v_{\text{HF}}}_{(2)} \quad (2.36)$$

(1) $\equiv V_{\text{ECP}}(r_i)$: interaction avec le cœur ionique

(2) : interaction avec les autres électrons de valence,

où $Z_{\text{cœur}} = 1$ pour un cœur A^+ et $Z_{\text{cœur}} = 2$ pour un cœur At^{2+} . Notons que dans le cas d'un atome alcalin, le terme (2) n'existe pas, car il n'y a aucun autre électron sur la couche de valence. L'opérateur W s'écrit selon la forme analytique de P. Durand et J.C. Barthelat [109, 110] :

$$W = \sum_{\ell} W_{\ell}(r) \times \sum_{m=-\ell}^{m=+\ell} |Y_{\ell}^m\rangle \langle Y_{\ell}^m|, \quad (2.37)$$

où $|Y_{\ell}^m\rangle$ sont les hamroniques sphériques. La forme choisie par P. Durand et J.C. Barthelat pour $W_{\ell}(r)$ est une combinaison de fonctions gaussiennes, motivée par l'utilisation

de fonctions de base gaussiennes pour les orbitales, facilitant ainsi le calcul numérique de l'intégration du Hamiltonien de Fock entre les fonctions d'onde électroniques :

$$W_\ell(r) = \sum_i C_{i,\ell} r^{n_{i,\ell}} e^{-\alpha_{i,\ell} r^2}. \quad (2.38)$$

$C_{i,\ell}$, $n_{i,\ell}$ et $\alpha_{i,\ell}$ sont des paramètres ajustés de sorte que les énergies et orbitales qui diagonalisent f_i^{PS} soient identiques aux énergies et orbitales de valence du calcul HF analogue décrivant tous les électrons. La référence [111] fournit un exemple d'ajustement de ces paramètres pour l'atome de Francium.

2.8.2 Correlation des électrons de cœur et de valence

L'utilisation d'un ECP revient à modéliser le système atomique ou moléculaire considéré comme un ensemble d'électrons de valence se déplaçant dans le champ d'un ou plusieurs cœurs gelés, sans tenir compte de la "rétro-action" des électrons de valence sur ceux du cœur, dite corrélation cœur-valence. Cette corrélation était prise en compte dans la méthode I avec le traitement équivalent des électrons de cœur et de valence. Pour pallier ce problème, on considère que les électrons de valence modifient le "nuage" électronique du cœur en le *polarisant* [112], et donc l'énergie d'interaction entre les électrons de cœur et les électrons de valence. On ajoute ainsi un terme correctif à l'ECP, que l'on nomme potentiel de polarisation de cœur (CPP, pour *Core Polarisation Potential*).

Le concept de polarisation de cœur par un électron de valence a d'abord été proposé par M. Born et W. Heisenberg en 1924, et a été exploré par différents auteurs depuis. Ici, nous adoptons la formulation de W. Meyer [112], développée en 1984 et qui se prête au traitement des molécules. Selon cette formulation, le potentiel de polarisation de cœur s'écrit

$$V_{\text{CPP}} = -\frac{1}{2} \sum_c \alpha_c \vec{\mathcal{E}}_c \cdot \vec{\mathcal{E}}_c, \quad (2.39)$$

où α_c est la polarisabilité dipolaire statique du cœur ionique c , $\vec{\mathcal{E}}_c$ le champ électrique ressenti par le cœur c , et produit par toutes les autres charges du système, c'est-à-dire tous les électrons et les autres cœurs ioniques de la molécule. Cette écriture peut être interprétée comme suit : les charges présentes dans la molécule créent un champ électrique $\vec{\mathcal{E}}_c$ à la position du cœur c , qui réagit en acquérant un moment dipolaire $\alpha_c \vec{\mathcal{E}}_c/2$. A l'interaction de ce moment avec le champ $\vec{\mathcal{E}}_c$ est associée une énergie d'interaction V_{CPP} . Selon [112, 113], on a

$$\vec{\mathcal{E}}_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_i \frac{\vec{r}_{ci}}{r_{ci}^3} \times \mathcal{C}(r_{ci}, \rho_c) - \sum_{c' \neq c} \frac{\vec{R}_{cc'}}{R_{cc'}^3} Z_{c'} \right), \quad (2.40)$$

où \vec{r}_{ci} et $\vec{R}_{cc'}$ sont les vecteurs position de l'électron i et du cœur c' par rapport au cœur c , respectivement. Le premier terme représente le champ créé par tous les électrons de valence de la molécule et le second terme le champ créé par les autres cœurs de la molécule. Cette expression est déduite d'un calcul d'électrostatique considérant les cœurs comme ponctuels, à ceci près qu'une fonction de coupure $\mathcal{C}(r_{ci}, \rho_c^\ell)$ multiplie le champ électrique créé par les électrons, dont le but est d'annuler l'énergie de polarisation lorsque l'électron pénètre dans le cœur. Autrement, lorsque $r_{ci} \rightarrow 0$, les termes en r_{ci}^{-n} présents dans V_{CPP} feraient diverger l'énergie de polarisation, sans que cela ait de justification physique. En effet, dans le cas où l'électron pénètre dans le cœur, la vision selon laquelle l'électron polarise le cœur est inexacte. Cette fonction de coupure est définie de la façon suivante [113]

$$\mathcal{C}(r_{ci}, \rho_c^\ell) = \begin{cases} 0, & r_{ci} < \rho_c^\ell \\ 1, & r_{ci} \geq \rho_c^\ell \end{cases}, \quad (2.41)$$

où ρ_c^ℓ est un rayon de coupure spécifique au cœur c et au moment cinétique orbital ℓ de l'orbitale HF sur laquelle l'opérateur agit.

Chaque rayon de coupure est ajusté de manière empirique afin que l'énergie électronique totale de la première orbitale (de plus basse énergie) associée à chaque ℓ corresponde à l'énergie d'ionisation expérimentale du système à un électron de valence pertinent dans l'état ℓ correspondant. Lorsqu'on étudie un atome alcalin, le système à un électron de valence pertinent est l'atome neutre lui-même A , tandis que si l'on étudie un atome alcalino-terreux, le système à un électron de valence pertinent est l'ion At^+ . Pour ces systèmes, le Hamiltonien de Fock s'écrit

$$f^{\text{ps+pp}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{ECP}} + V_{\text{CPP}}. \quad (2.42)$$

L'énergie électronique totale \mathcal{E}_ℓ^0 de la première orbitale HF d'un ℓ donné, état propre de 2.42, occupée par l'électron correspond à l'énergie de liaison de l'électron de valence. En pratique, les rayons de coupure $\{\rho_c^0, \rho_c^1, \rho_c^2 \dots\}$ sont donc ajustés de sorte que les énergies \mathcal{E}_ℓ^0 soient égales aux énergies d'ionisation expérimentales des niveaux atomiques s , p , d , etc. les plus bas. Pour les atomes que j'ai étudiés, cette démarche a été réalisée dans mon équipe antérieurement à ma thèse [84, 114].

Concernant les calculs moléculaires, l'ajout de V_{CPP} assure, au stade HF, un traitement correct de la corrélation des électrons de cœur avec les électrons de valence de l'atome, avec les électrons de valence de l'autre atome, et avec le cœur ionique de l'autre atome. La corrélation entre électrons de valence est traitée par un calcul d'interaction de configuration, que nous allons aborder dans la section suivante. Cependant, l'implémentation numérique d'un terme V_{CPP} avec des rayons de coupure ℓ -dépendants selon la méthode de la référence [113] pose un problème rarement commenté dans la littérature ayant utilisé cette approche. L'écriture du champ électrique selon l'équation

2.40 comporte une partie dépendant uniquement de $R_{cc'}$ ($= R$ pour une molécule diatomique) qui produit, dans V_{CPP} , un terme en R^{-4} lié à la polarisation mutuelle des cœurs ioniques, et ajouté à la courbe d'énergie potentielle (CEP) calculée. On peut montrer qu'en raison d'une compensation incorrecte des termes supplémentaires induits par la présence des rayons de coupure dépendant de ℓ , ce terme en R^{-4} ne s'annule pas aux grandes distances, de sorte qu'il affecte le comportement à grande distance des CEP. Cet aspect a été corrigé dans le programme CIPSI (sous-programmes `rp01` et `rcut`) par l'équipe avant ma thèse, et la description détaillée en est donnée dans l'annexe à la fin de ce chapitre ([Annexe](#)). C'est cette version corrigée que j'ai utilisée pour tous mes calculs. Nous verrons dans le chapitre suivant que le comportement à grande distance des CEPs de RbCa est effectivement correct.

2.8.3 Interaction de configuration complète

Cette méthode consiste également à calculer les coefficients de décomposition de la fonction d'onde électronique sur une base de déterminants. La différence avec la méthode I réside dans la base de déterminants, constituée de *tous* les déterminants excités déduits du déterminant fondamental HF. En termes d'opérateurs d'excitation, cela revient à écrire la fonction d'onde selon l'équation 2.18, avec $n_{\text{max}} = \mathcal{N}$. Les contributions de *tous* les degrés d'excitation sont inclus dans le développement de la fonction d'onde. Comme pour la méthode CC, on parle d'une méthode post-HF, car elle repose sur la génération de configurations excitées par rapport à l'état fondamental HF, par différents arrangements des électrons sur les orbitales moléculaires issues du calcul HF.

L'étape qui suit le calcul HF est la génération d'une matrice d'interaction de configuration, sur la base complète des déterminants $\{|\phi_a\rangle, |\phi_b\rangle, \dots, |\phi_c\rangle\}$. Pour construire cette base, chaque déterminant est généré en respectant la symétrie des états électroniques que l'on souhaite calculer. La diagonale de la matrice est constituée des énergies HF des déterminants, et les éléments non diagonaux des éléments de matrice de l'opérateur d'interaction coulombienne entre électrons $1/r_{ij}$, pris entre chaque paire de déterminants.

$$H_{\text{CI}} = \begin{matrix} & & |\phi_a\rangle & & |\phi_b\rangle & & \dots & & |\phi_c\rangle \\ \langle\phi_a| & & E_{\text{HF}}^a & & \langle\phi_a|r_{ij}^{-1}|\phi_b\rangle & & \dots & & \\ \langle\phi_b| & & \langle\phi_b|r_{ij}^{-1}|\phi_a\rangle & & E_{\text{HF}}^b & & & & \\ \vdots & & \vdots & & & & \ddots & & \\ \langle\phi_c| & & & & & & & & E_{\text{HF}}^c \end{matrix}. \quad (2.43)$$

Pour chaque R , la diagonalisation de H_{CI} donne les énergies et vecteurs propres des tous les états électroniques pour une symétrie spatiale donnée. Autrement dit, en plus de l'énergie de tous ces états, on obtient leur fonction d'onde développée sur la base de tous les déterminants. Contrairement à la méthode I, on obtient l'état fondamental et les états excités en un seul calcul. On peut souligner un second atout de la méthode

II. Le calcul des états excités par EOM-CC, tel qu’implémenté dans le programme CFOUR 1.0 [98], ne permet d’obtenir que les états excités ayant la même symétrie de spin que l’état fondamental. Pour calculer les états de spin différent de celui de l’état fondamental, une des possibilités est de calculer l’état fondamental de chaque symétrie de spin par CCSD(T), puis d’en calculer les états excités par EOM-CC, ce qui multiplie le nombre de calculs à effectuer. Par la méthode CI, en revanche, il est possible, pour une symétrie spatiale donnée, d’obtenir toutes les symétries de spin en un seul calcul. En contrepartie, parmi les résultats finaux, les états de différents spins sont mélangés, et ne sont pas reconnaissables facilement. Cet aspect représente un gain en termes de temps de calcul mais nécessite un post-traitement des données. Nous verrons cela plus en détail dans le chapitre 3.

Le calcul HF, l’inclusion du CPP, puis la diagonalisation de la matrice d’IC sont réalisés grâce au programme CIPSI [115–117]. Le programme inclut les ECPs issus des travaux de P. Durand et J.C. Barthelat [109, 110] ainsi que l’utilisation de CPP effectifs [113]. Ce programme nous a initialement été transmis par F. Spiegelman (LCPQ, Université Paul Sabatier, Toulouse) et a joué un rôle déterminant dans les résultats obtenus par notre équipe [84, 111, 114].

2.8.4 Effet de volume (cœur-cœur)

Pour de petites valeurs de R , lorsque les cœurs ioniques commencent à se superposer, les électrons des différents cœurs deviennent fortement corrélés. Cela ne peut pas être pris en compte par un effet de polarisation tel que présenté dans la section 2.8.2, qui n’est valable que lorsque les cœurs ioniques ne se recouvrent pas. Ce problème se manifeste sur le comportement à très courte portée des CEPs, qui présentent un comportement attractif non physique. L’approche du CPP n’est pour autant pas remise en cause car, dans le cas des molécules que nous étudions, la géométrie d’équilibre correspond à une situation où les cœurs ioniques ne se recouvrent pas. Ainsi, pour pallier ce problème, l’ajout d’un terme correctif répulsif aux CEPs est suffisant. Cette correction est appelée “effet de volume”. Les études de D. Pavolini *et al.* [118] et de G.-H. Jeung [119] ont montré que, pour les systèmes d’intérêt, la distribution spatiale des électrons de cœur reste assez peu perturbée par la couche de valence, et qu’il est donc suffisant d’appliquer la même correction pour toutes les CEPs.

La calcul de la correction en énergie liée à l’effet de volume, aussi appelée répulsion cœur-cœur, nécessite le traitement explicite des électrons internes, tel que cela est réalisé dans la méthode I. En pratique, il est difficile d’isoler la seule contribution de l’effet de volume des effets de polarisation déjà pris en compte dans le modèle de la méthode II : polarisation valence-cœur et polarisation cœur-cœur. Pour évaluer ce terme, nous nous basons sur les conclusions de D. Pavolini et G.-H. Jeung, qui ont montré que l’estimation de cet effet peut être faite en évaluant l’énergie d’interaction des cœurs ioniques au stade Hartree-Fock, sans optimisation des orbitales moléculaires (cœurs gelés). Pour ce faire,

nous avons utilisé l’approche et les outils de la méthode I : seuls les électrons les plus internes sont remplacés par un ECP, tandis que les électrons des autres couches et de la couche de valence peuplent des orbitales Hartree-Fock et sont inclus dans la fonction d’onde électronique. Dans le cas d’une molécules impliquant les cœurs ioniques de type A^+ et At^{2+} l’énergie HF obtenue est ajustée sur la fonction suivante

$$E(R) = ae^{-bR} + \frac{Z_{A^+}Z_{At^{2+}}}{R} - \frac{\beta}{R^4} - \frac{\gamma}{R^6}, \quad (2.44)$$

où la répulsion cœur-cœur, modélisée par ae^{-bR} , est isolée des autres contributions :

- la répulsion coulombienne $Z_{A^+}Z_{B^{2+}}/R$ entre les cœurs ioniques ;
- le terme attractif β/R^4 correspondant à l’interaction charge–dipôle induit ;
- le terme attractif γ/R^6 correspondant à l’interaction dipôle induit–dipôle induit.

Dans cette énergie d’interaction issue du calcul HF, la partie attractive, dont on a inclus les contributions dominantes, apparaît par la déformation des orbitales HF des couches internes, ce qui, dans la méthode II, est pris en compte par les potentiels effectifs de polarisation. En procédant ainsi, on a séparé la partie attractive de la partie répulsive. Dans la partie répulsive, on a isolé la partie en $1/R$, correspondant à la répulsion entre deux charges ponctuelles, de la répulsion “volumique”. Le terme correctif retenu est donc le terme exponentiel, qui est ensuite ajouté aux CEPs obtenues par la méthode II.

2.9 Erreur de superposition de base

L’erreur de superposition de base (BSSE, pour *Basis Set Superposition Error*) est due au fait que les bases de fonctions gaussiennes utilisées ne sont pas complètes. Nous allons voir pourquoi.

Lorsque, par un calcul de chimie quantique, on modélise l’interaction de deux atomes formant une molécule, on obtient à chaque distance R l’énergie potentielle de tous les électrons explicitement pris en compte dans le calcul. Comme une énergie potentielle est repérée par rapport à une origine arbitraire, il est généralement plus convenable de transformer cette énergie totale en une énergie d’interaction, correspondant à la différence entre l’énergie de la molécule AB et la somme des énergies des atomes séparés A et B :

$$E_{AB}^{\text{liaison}}(R) = E_{AB}^{(AB)}(R) - E_A^{(A)} - E_B^{(B)}, \quad (2.45)$$

où les exposants désignent les bases dans lesquelles les grandeurs sont calculées. *A priori*, il semble qu’il suffise de calculer $E_A^{(A)}$ et $E_B^{(B)}$ une fois pour toutes, que l’on soustrait ensuite à $E_{AB}^{(AB)}$ pour chaque distance internucléaire R . Cependant, en faisant cela, on entache l’énergie d’interaction d’une erreur, que l’on peut comprendre comme suit : si l’on sépare $E_{AB}^{(AB)}$ en une contribution liée aux atomes et une contribution liée

à l'existence d'une molécule, c'est-à-dire à la liaison, on a

$$E_{AB}^{(AB)}(R) = E_{AB}^{\text{liaison}}(R) + E_A^{(AB)}(R) + E_B^{(AB)}(R). \quad (2.46)$$

Cette fois-ci, les énergies des atomes séparés dépendent de R , car la base (AB) dépend de R . En effet, les bases des systèmes A et B étant centrées sur leur système respectif, l'accès aux fonctions de base (B) (resp. (A)) par le système A (resp. B) est conditionné par la proximité du système B (resp. A). Cela veut dire que, à mesure que les atomes s'approchent, chacun a accès à une base de plus en plus grande, et comme les bases atomiques ne sont pas complètes, cela a un effet sur le calcul des énergies des atomes. Cette erreur s'écrit

$$E_{\text{BSSE}} = E_{AB}^{\text{liaison}} - E'_{AB}{}^{\text{liaison}} = (E_A^{(A)} + E_B^{(B)}) - (E_A^{(AB)} + E_B^{(AB)}). \quad (2.47)$$

En d'autres termes, les atomes sont artificiellement mieux décrits en s'approchant l'un de l'autre, et selon le principe variationnel, applicable dans le cas du calcul de l'état fondamental de l'atome, on a $E_A^{(AB)} < E_A^{(A)}$ et $E_B^{(AB)} < E_B^{(B)}$, d'où $E_{\text{BSSE}} < 0$. La BSSE correspond donc à une surévaluation de l'énergie de liaison. Pour s'en affranchir, on calcule l'énergie de liaison en utilisant 2.46, c'est-à-dire que, pour chaque R , on calcule l'énergie du dimère, puis, séparément, les énergies des deux atomes dans la base du dimère. Il s'agit de la correction de la BSSE par "contreponds" (*counterpoise*) [120]. Les différentes grandeurs sont récapitulées sur la figure 2.2.

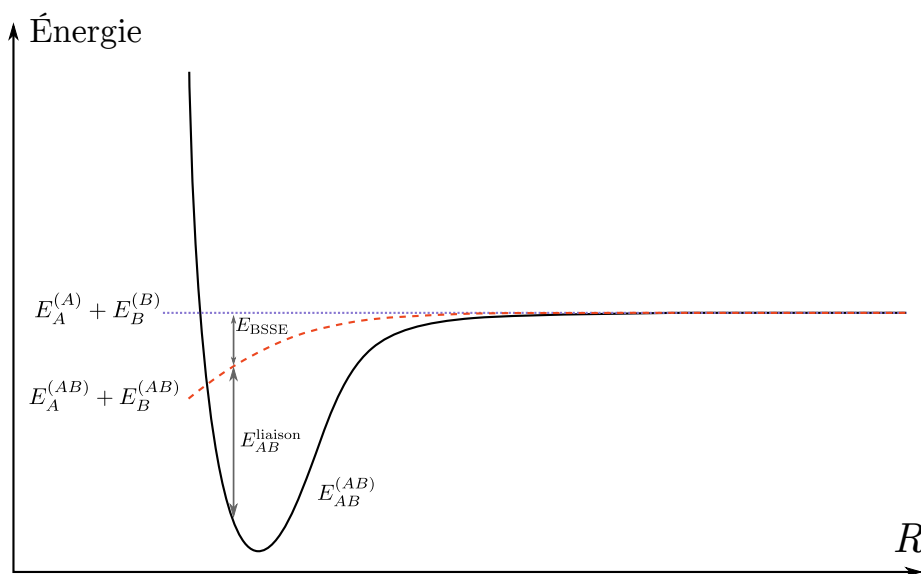


FIGURE 2.2 – Illustration des différentes grandeurs permettant de définir l'erreur de superposition de base, ou "Basis Set Superposition Error" (BSSE).

2.10 Moments dipolaires permanent et de transition, polarisabilité statique

Une fois les fonctions d'onde électroniques déterminées par l'une ou l'autre méthode il est possible de calculer des propriétés découlant directement de la structure électronique des molécules : le **moment dipolaire électrique permanent** (MDEP) des états électroniques, les **moments de transition dipolaire électrique** (MTDE) entre états électroniques, et leur polarisabilité statique.

Ces grandeurs caractérisent la réponse de la molécule à l'application d'un champ électrique statique ou oscillant. En particulier, elles sont d'une importance capitale pour la modélisation de schémas de transfert de molécules ultra-froides vers l'état fondamental absolu, comme nous le verrons dans les chapitres suivants.

Par ailleurs, dans le pur cadre des calculs de chimie quantique, ce sont aussi des grandeurs utiles car elles donnent une vision "compacte" de la fonction d'onde électronique au travers d'une moyenne pour chaque R sur les coordonnées électroniques spatiales de la fonction d'onde, selon l'opérateur évalué. Dans notre approche comparative entre deux méthodes de chimie quantique, cela nous permet de visualiser les similitudes et les différences sur les fonctions d'onde électroniques calculées par les deux méthodes.

Les programmes de chimie quantique utilisés pour la méthode I (CFOUR) et pour la méthode II (CIPSI), utilisent les fonctions d'onde électroniques qu'ils calculent pour évaluer les moments dipolaires électroniques permanents et les moments de transitions dipolaires électriques. Cela consiste à intégrer l'opérateur moment dipolaire $\vec{d} = \sum_i e\vec{r}_i$ des électrons (équation 1.22) entre les différentes fonctions d'onde électroniques

$$\vec{d}_{aa}(R) = \langle \phi_a | \vec{d} | \phi_a \rangle \quad \rightarrow \quad \text{MDEP de l'état } a \quad (2.48)$$

$$\vec{d}_{ba}(R) = \langle \phi_b | \vec{d} | \phi_a \rangle \quad \rightarrow \quad \text{MTDE entre les états } a \text{ et } b \quad (2.49)$$

Dans le cas du calcul de l'état fondamental par la méthode I (calcul Coupled-Cluster), on calcule le MDEP et la polarisabilité statique en analysant la variation d'énergie induite par la présence d'un champ électrique perturbatif. Avec la méthode II (FCI), on fait de même pour obtenir la polarisabilité statique. Cette approche pour calculer la polarisabilité statique est une alternative à la méthode de sommation sur tous les états excités (cf. chapitre 4), qui n'implique pas le calcul de ces états excités. Cependant, elle nécessite plusieurs calculs de l'énergie électronique pour différentes valeurs de champ.

Le champ est inclus dans le Hamiltonien au niveau du calcul Hartree-Fock, ainsi, par rapport à un calcul sans champ, les orbitales moléculaires sont modifiées. Un calcul d'interaction de configurations est ensuite réalisé avec ces nouvelles orbitales, par la méthode CC et la méthode FCI. Pour une géométrie donnée, on calcule l'énergie

électronique de l'état fondamental pour différentes valeurs de champ, la théorie des perturbations nous permet ensuite de relier la variation d'énergie observée au MDEP et la polarisabilité statique.

Dans l'approximation dipolaire électrique, l'opérateur associé à l'énergie d'interaction dipôle-champ électrique s'écrit $V = -\vec{d} \cdot \vec{\mathcal{E}}$. En supposant, dans un premier temps, que $\vec{\mathcal{E}}$ est orienté selon l'axe internucléaire (axe z du repère moléculaire), le Hamiltonien du système s'écrit

$$H = H_0 - \mathcal{E}_z d_z \quad (2.50)$$

Le champ appliqué \mathcal{E}_z ne doit pas dépasser le régime perturbatif, ce qui permet d'écrire le Hamiltonien sous la forme $H = H_0 + \lambda W$, avec λ proche de zéro. Selon la théorie des perturbations stationnaires, pour un état propre de H_0 d'énergie $E_0^{(0)}$ et de vecteur propre $|\psi_0^{(0)}\rangle$, la correction à l'énergie s'écrit

$$E_0(\mathcal{E}_z) = E_0^{(0)} + \mathcal{E}_z \epsilon_0^{(1)} + \mathcal{E}_z^2 \epsilon_0^{(2)} + \mathcal{E}_z^3 \epsilon_0^{(3)} + \dots, \quad (2.51)$$

où les corrections d'ordre 1 et d'ordre 2 s'écrivent

$$\epsilon_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | W | \psi_0^{(0)} \rangle \quad (2.52)$$

$$\epsilon_0^{(2)} = - \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \psi_n^{(0)} | W | \psi_0^{(0)} \rangle|^2}{E_n - E_0}. \quad (2.53)$$

Sachant que $W = -d_z$, $\epsilon_0^{(1)}$ n'est autre que la valeur moyenne du moment dipolaire dans l'état $|\psi_0^{(0)}\rangle$ (à un signe près). Par ailleurs, $\epsilon_0^{(2)}$ correspond à l'expression de la polarisabilité dipolaire statique du système dans l'état $|\psi_0^{(0)}\rangle$ à un facteur multiplicatif près [121]. Cette forme analytique est exacte si la somme est infinie et inclut aussi bien les états liés que les états du continuum. Dans le cas présent, les deux formes analytiques 2.52 et 2.53 ne servent qu'à identifier les coefficients du développement 2.51 aux propriétés que l'on souhaite calculer, à savoir le moment dipolaire permanent et la polarisabilité dipolaire statique :

$$d_{0z} = - \left. \frac{d}{d\mathcal{E}_z} E_0 \right|_{\mathcal{E}_z=0} = -\epsilon_0^{(1)} \quad (2.54)$$

$$\alpha_{zz} = - \left. \frac{d^2}{d\mathcal{E}_z^2} E_0 \right|_{\mathcal{E}_z=0} = -2\epsilon_0^{(2)}. \quad (2.55)$$

C'est en calculant ces dérivées de l'énergie électronique de l'état fondamental obtenue par CC et par FCI pour différentes valeurs de champ que l'on obtient les propriétés souhaitées. Dans le cas particulier de la méthode FCI, on peut noter que d_{0z} est également obtenu grâce à la fonction d'onde de l'état fondamental (cf. section précédente). En vérifiant l'accord entre les deux valeurs obtenues différemment, on s'assure que le champ appliqué est bien perturbatif, et que le calcul par les dérivées du moment dipolaire *et* de la polarisabilité est valide.

Le même développement est bien entendu valable pour un champ selon x ou y , d'où l'on obtient les moments dipolaires d_{0x} et d_{0y} (dont on peut vérifier la nullité, à cause de la symétrie cylindrique), ainsi que les polarisabilités perpendiculaires α_{xx} et α_{yy} . La symétrie cylindrique des molécules diatomiques implique également $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$.

Les dérivées 2.54 et 2.55 sont calculés numériquement par la méthode des différences finies

$$\frac{df}{dx} \simeq \frac{f(x + \delta x) - f(x)}{\delta x} \quad (2.56)$$

$$\frac{d^2f}{dx^2} \simeq \frac{f(x + \delta x) + f(x - \delta x) - 2f(x)}{\delta x^2} \quad (2.57)$$

Partant de là, pour calculer les dérivées en $\mathcal{E}_z = 0$, on doit calculer l'énergie électronique $E_0(-\delta\mathcal{E}_z)$, $E_0(+\delta\mathcal{E}_z)$ et $E_0(0)$, avec $\delta\mathcal{E}_z$ une valeur de champ choisie comme étant perturbative.

On peut également, après avoir calculé l'énergie pour quelques valeurs de champ (toujours sans dépasser le régime perturbatif), ajuster les résultats selon le polynôme de degré 2 défini par l'équation 2.51 tronquée à l'ordre 2. Les paramètres du polynôme correspondent alors au moment dipolaire permanent et à la polarisabilité statique, à un coefficient multiplicatif près. Contrôler l'accord entre cette technique et la technique des dérivées est également un moyen de s'assurer que l'on est bien dans une situation perturbative, ce que l'on a pris soin de vérifier pour une géométrie donnée, pour ensuite utiliser la technique des dérivées sur tout le domaine de R .

Annexe A : Potentiel de polarisation de cœur et comportement à grande distance

Cette partie présente le projet d'article non-encore publié, et initialement rédigé par Romain Guérout, post-doctorant dans l'équipe THEOMOL entre 2007 et 2009. Il y est présenté la dérivation analytique de l'implémentation d'un potentiel de polarisation de cœur selon la méthode des références [112, 113] sans et avec rayons de coupure ℓ -dépendants. Le problème de la compensation incorrecte des termes de polarisation de cœurs à grande distance internucléaire est identifié, et une solution est proposée pour minimiser cet effet.

A.1 Core polarization potential

A.1.1 Foreword

Experience shows that electronic shells is a major concept in quantum chemistry calculation. Indeed, in a very good approximation chemical bonds are essentially described by the valence electrons ; core electrons being left only as spectators. This is of course the underlying idea of the Periodic Table and in most cases very good results are achieved in *ab initio* calculations through an all-electrons Hartree-Fock calculations followed by a valence CI treatment. This idea of separated core/valence electron shells has given rise to the implementation of Effective Core Potentials (ECP) where this core electrons shell being described by a phenomenological potential. Although artificially separated, the core and valence shells interact with each other ; the main interaction being the dynamical polarization of the core electrons by the valence ones. As pointed out in [112], this can be taken into account in a semi-empirical manner through the use of a Core Polarization Potential (CPP) in which each ionic core is said to interact with the electric field produced by all the other charges in the system (other cores and the valence electrons) via its polarizability. This interaction is in the second order in terms of the electric field and is therefore inversely proportional to the fourth power of the distance ; whether it is a radial electronic distance or a distance between different cores. As an electron enters a core, a cutoff function is necessary to ensure a correct physical behavior of the interaction which would otherwise strongly diverges. Several analytic form of the cutoff functions have been proposed in ref. [112] all of which depend on a sole adjustable cutoff radius to represent the "size" of the ionic core. Therefore, those cutoff functions all have a spherical symmetry with respect to the position vector \mathbf{r} whose origin is at the positions of the different cores *i.e.* $C(\mathbf{r}, \rho_c) = C(r, \rho_c)$. The adjustable cutoff radius ρ_c is usually chosen to reproduce the ground state ionization energy of each molecular fragments.

Having a unique adjustable parameters (the cutoff radius), one can tune it to reproduce exactly one atomic level or compromise and approximate a number of atomic levels. To lift this limitation, Foucrault *et al* [113] introduced an ℓ -dependent cutoff

functions in their core polarization potential. In this new scheme, there is a cutoff radius per atomic angular momentum. It therefore allows to tune each of those adjustable radii to reproduce, for instance, each first atomic level of a particular angular momentum and therefore improves the description of excited molecular states. In contrast to this new scheme introduced in ref. [113], we will call the original cutoff functions of ref. [112] as ℓ -independent.

The authors in ref. [112] already emphasized what will be the topic of this letter namely : when a molecule dissociates into two neutral fragments, the core polarization potential must vanish. And this is achieved via mutual cancellation at large intercore distances of the electron-other core and the core-core interaction terms. We will demonstrate that only a ℓ -independent choice of cutoff function ensure this vanishing long range core polarization interaction.

We start from eq. (3) from Müller *et al* [112] where we take the net charges Z_i of each ionic core to be one for the sake of clarity (the most general case will be outlined in the Appendix)

$$V_{CPP} = -\frac{1}{2} \sum_c \alpha_c \left\{ \sum_i \frac{1}{r_{ci}^4} C^2(\mathbf{r}_{ci}, \rho_c) + \sum_{i \neq j} \frac{\mathbf{r}_{ci} \cdot \mathbf{r}_{cj}}{r_{ci}^3 r_{cj}^3} C(\mathbf{r}_{ci}, \rho_c) C(\mathbf{r}_{cj}, \rho_c) \right. \\ \left. - 2 \sum_i \sum_{c' \neq c} \frac{\mathbf{r}_{ci} \cdot \mathbf{R}_{cc'}}{r_{ci}^3 R_{cc'}^3} C(\mathbf{r}_{ci}, \rho_c) + \sum_{c', c'' \neq c} \frac{\mathbf{R}_{cc'} \cdot \mathbf{R}_{cc''}}{R_{cc'}^3 R_{cc''}^3} \right\} \quad (2.58)$$

In this equation, r_{ci} is the position vector for electron i from core c . $R_{cc'}$ is the position vector for core c' from core c . $C(\mathbf{r}_{ci}, \rho_c)$ is a cutoff function for the electronic coordinates. We will emphasize the long range behavior of V_{CPP} depending on the form of this cutoff function.

We will single out equation 2.58 in the case of an alkali dimer when we use Effective Core Potentials *i.e.* the system under consideration contains two ionic cores A and B and two electrons 1 and 2. By convention, as the internuclear distance gets large, we assume that electron 1 is mainly on core A and that electron 2 stays on core B . For the sake of clarity, we will write down all the terms in V_{CPP} for core A only. The treatment is similar for the core B .

We have, for core A

$$V_{CPP}^{(A)} = -\frac{1}{2} \alpha_A \left\{ \frac{1}{r_{A1}^4} C^2(\mathbf{r}_{A1}, \rho_c) + \frac{1}{r_{A2}^4} C^2(\mathbf{r}_{A2}, \rho_c) + 2 \frac{\mathbf{r}_{A1} \cdot \mathbf{r}_{A2}}{r_{A1}^3 r_{A2}^3} C(\mathbf{r}_{A1}, \rho_c) C(\mathbf{r}_{A2}, \rho_c) \right. \\ \left. - 2 \frac{\mathbf{r}_{A1} \cdot \mathbf{R}_{AB}}{r_{A1}^3 R_{AB}^3} C(\mathbf{r}_{A1}, \rho_c) - 2 \frac{\mathbf{r}_{A2} \cdot \mathbf{R}_{AB}}{r_{A2}^3 R_{AB}^3} C(\mathbf{r}_{A2}, \rho_c) + \frac{\mathbf{R}_{AB} \cdot \mathbf{R}_{AB}}{R_{AB}^3 R_{AB}^3} \right\} \quad (2.59)$$

We are interested in the long range behavior of the above equation i.e. when $\mathbf{r}_{A2} \approx \mathbf{R}_{AB} = \mathbf{R}$. In particular, we investigate how different terms cancels out to leave a correct long range dispersion behavior between neutral fragments.

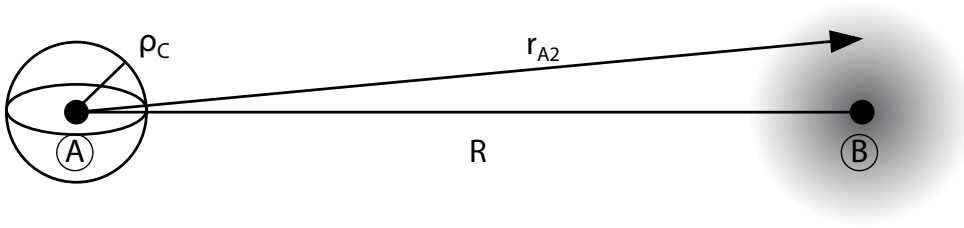


FIGURE 2.3 – Situation as the internuclear distance grows : the position vector \mathbf{r}_{A2} between core A and electron 2, located on core B, becomes more and more similar to the vector $\mathbf{R}_{AB} = \mathbf{R}$ between the two cores.

The next step is to evaluate the matrix elements of $V_{CPP}^{(A)}$ in the basis set of Gaussian basis functions $\{\chi\}$ used to represent the electrons. Three matrix elements are seen to be important for the long range behavior of $V_{CPP}^{(A)}$. Those are

$$\langle \chi_i^{(B)} | \frac{1}{r_{A2}^4} C^2(\mathbf{r}_{A2}, \rho_c) | \chi_j^{(B)} \rangle \quad (2.60a)$$

$$\langle \chi_i^{(B)} | -2 \frac{\mathbf{r}_{A2} \cdot \mathbf{R}_{AB}}{r_{A2}^3 R_{AB}^3} C(\mathbf{r}_{A2}, \rho_c) | \chi_j^{(B)} \rangle \quad (2.60b)$$

$$\langle \chi_i^{(B)} | \frac{\mathbf{R}_{AB} \cdot \mathbf{R}_{AB}}{R_{AB}^3 R_{AB}^3} | \chi_j^{(B)} \rangle \quad (2.60c)$$

The basis functions $\chi_i^{(B)}$ and $\chi_j^{(B)}$ are for electron 2 and therefore centered on core B; hence the superscript. We will show that depending on the form of the cutoff function $C(\mathbf{r}_{A2}, \rho_c)$, those three matrix elements 2.60a, 2.60b and 2.60c cancel each other at large internuclear distance.

Before we dive in, note that 2.60c is trivial and reduces to

$$\frac{1}{R^4} \langle \chi_i^{(B)} | \chi_j^{(B)} \rangle \quad (2.61)$$

As the internuclear distance gets larger, the basis set centered on core B seen by core A will reduce to a point charge. Therefore, the position vector \mathbf{r}_{A2} will only have

significant values around a region of space where $\mathbf{r}_{A2} \approx \mathbf{R}$. Therefore

$$\langle \chi_i^{(B)} | \frac{1}{r_{A2}^4} C^2(\mathbf{r}_{A2}, \rho_c) | \chi_j^{(B)} \rangle \approx \frac{1}{R^4} \langle \chi_i^{(B)} | C^2(\mathbf{r}_{A2}, \rho_c) | \chi_j^{(B)} \rangle \quad (2.62a)$$

$$\langle \chi_i^{(B)} | -2 \frac{\mathbf{r}_{A2} \cdot \mathbf{R}_{AB}}{r_{A2}^3 R_{AB}^3} C(\mathbf{r}_{A2}, \rho_c) | \chi_j^{(B)} \rangle \approx \frac{-2}{R^4} \langle \chi_i^{(B)} | C(\mathbf{r}_{A2}, \rho_c) | \chi_j^{(B)} \rangle \quad (2.62b)$$

We see that the matrix elements 2.60a, 2.60b and 2.60c will cancel out if

$$\langle \chi_i^{(B)} | C^2(\mathbf{r}_{A2}, \rho_c) | \chi_j^{(B)} \rangle = \langle \chi_i^{(B)} | C(\mathbf{r}_{A2}, \rho_c) | \chi_j^{(B)} \rangle \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \langle \chi_i^{(B)} | \chi_j^{(B)} \rangle \quad (2.63)$$

Both Gaussian basis functions $\chi_i^{(B)}(\mathbf{r})$ and $\chi_j^{(B)}(\mathbf{r})$ are centered on core B but can be developed in partial waves around core A as

$$| \chi_i^{(B)}(\mathbf{r}) \rangle = \sum_{\ell_1 m_1} f_i^{(\ell_1 m_1)}(r_A) Y_{\ell_1 m_1}(\theta_A, \phi_A) \quad (2.64a)$$

$$| \chi_j^{(B)}(\mathbf{r}) \rangle = \sum_{\ell_2 m_2} f_j^{(\ell_2 m_2)}(r_A) Y_{\ell_2 m_2}(\theta_A, \phi_A) \quad (2.64b)$$

$\mathbf{r}_A = (r_A, \theta_A, \phi_A)$ is the position vector centered on core A .

A.1.2 ℓ -independent cutoff function

We first choose the cutoff function to be a step function with respect to ρ_c . The exact form of the cutoff function is irrelevant for our demonstration. Secondly, the cutoff function is chosen with spherical symmetry with respect to the position vector \mathbf{r}_A *i.e.* $C(\mathbf{r}_A, \rho_c) = C(r_A, \rho_c)$

$$C(r_A, \rho_c) = \begin{cases} 0 & , \quad r_A < \rho_c \\ 1 & , \quad r_A \geq \rho_c \end{cases} \quad (2.65)$$

Using the above cutoff function and the partial waves expansion 2.64, we have

$$\begin{aligned}
 & \langle \chi_i^{(B)} | C^2(r_{A2}, \rho_c) | \chi_j^{(B)} \rangle \\
 &= \sum_{\ell_1 m_1} \sum_{\ell_2 m_2} \left\{ \left(\int_{r_A} f_i^{(\ell_1 m_1)}(r_A) C^2(r_A, \rho_c) f_j^{(\ell_2 m_2)}(r_A) r_A^2 dr_A \right) \right. \\
 & \quad \left. \times \left(\iint_{\theta_A \phi_A} Y_{\ell_1 m_1}^*(\theta_A, \phi_A) Y_{\ell_2 m_2}(\theta_A, \phi_A) d\Omega_A \right) \right\} \quad (2.66) \\
 &= \sum_{\ell_1 m_1} \left\{ \int_{r_A} f_i^{(\ell_1 m_1)}(r_A) C^2(r_A, \rho_c) f_j^{(\ell_1 m_1)}(r_A) r_A^2 dr_A \right\} \\
 &= \sum_{\ell_1 m_1} \left\{ \int_{r_A=\rho_c}^{\infty} f_i^{(\ell_1 m_1)}(r_A) f_j^{(\ell_1 m_1)}(r_A) r_A^2 dr_A \right\}
 \end{aligned}$$

In those equations, the differential element $d\Omega_A = \sin(\theta_A) d\theta_A d\phi_A$ is the usual solid angle one and we have used the orthogonality properties of the spherical harmonics to go from a double sum on $\{\ell_1, m_1, \ell_2, m_2\}$ to a single one on $\{\ell_1, m_1\}$.

We can readily see that when the radial partial waves $f_{i,j}^{\ell_1 m_1}(r_A)$ do not have significant values inside a sphere $r_A = \rho_c$ *i.e.* when the basis functions on core B do not have significant values on core A , we can write

$$\int_{r_A=\rho_c}^{\infty} f_i^{(\ell_1 m_1)}(r_A) f_j^{(\ell_1 m_1)}(r_A) r_A^2 dr_A = \int_{r_A=0}^{\infty} f_i^{(\ell_1 m_1)}(r_A) f_j^{(\ell_1 m_1)}(r_A) r_A^2 dr_A \quad (2.67)$$

and that one can verify that

$$\langle \chi_i^{(B)} | C^2(r_{A2}, \rho_c) | \chi_j^{(B)} \rangle \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \langle \chi_i^{(B)} | \chi_j^{(B)} \rangle \quad (2.68)$$

Incidentally, we have $\langle \chi_i^{(B)} | C^2(r_{A2}, \rho_c) | \chi_j^{(B)} \rangle = \langle \chi_i^{(B)} | C(r_{A2}, \rho_c) | \chi_j^{(B)} \rangle$ and we find that if the cutoff function satisfies $C(\mathbf{r}_A, \rho_c) = C(r_A, \rho_c)$, the three matrix elements 2.60a, 2.60b and 2.60c indeed cancel out each other at large internuclear distance and therefore a $1/R^4$ behavior must vanish.

A.1.3 ℓ -dependent cutoff function

We now turn to a ℓ -dependent cutoff function as proposed by Foucrault *et al* in 1991. The cutoff function now contains a sum over projectors on a particular spherical harmonic

$$C(\mathbf{r}_A, \rho_c) = \sum_{\ell_3 m_3} C^{\ell_3}(r_A, \rho_c^{\ell_3}) |\ell_3 m_3\rangle \langle \ell_3 m_3| \quad (2.69)$$

Note that there is now a collection of cutoff radii $\rho_c^{\ell_3}$ for each angular momentum. We recall that, in practice, the infinite sum in the above equation is truncated to the greatest angular momentum $\ell_>$ present in the basis set and that this truncation will make that a $1/R^4$ behavior will remain at long range when using this form for the cutoff function.

The cutoff function is therefore, more precisely

$$C(\mathbf{r}_A, \rho_c) = \sum_{\ell_3=0, m_3}^{\ell_3=\ell_>} C^{\ell_3}(r_A, \rho_c^{\ell_3}) |\ell_3 m_3\rangle \langle \ell_3 m_3| \quad (2.70)$$

The exact form of each $C^{\ell_3}(r_A, \rho_c^{\ell_3})$ is not important. As before, we take it to be a step function so that $\langle \chi_i^{(B)} | C^2(\mathbf{r}_{A2}, \rho_c) | \chi_j^{(B)} \rangle = \langle \chi_i^{(B)} | C(\mathbf{r}_{A2}, \rho_c) | \chi_j^{(B)} \rangle$ for convenience.

We have

$$\begin{aligned} & \langle \chi_i^{(B)} | C(\mathbf{r}_{A2}, \rho_c) | \chi_j^{(B)} \rangle \\ &= \sum_{\ell_1 m_1} \sum_{\ell_2 m_2} \sum_{\ell_3=0, m_3}^{\ell_3=\ell_>} \left\{ \left(\int_{r_A} f_i^{(\ell_1 m_1)}(r_A) C^{\ell_3}(r_A, \rho_c^{\ell_3}) f_j^{(\ell_2 m_2)}(r_A) r_A^2 dr_A \right) \right. \\ & \quad \left. \left(\iint_{\theta_A \phi_A} \iint_{\theta'_A \phi'_A} Y_{\ell_1 m_1}^*(\theta_A, \phi_A) Y_{\ell_3 m_3}(\theta_A, \phi_A) Y_{\ell_3 m_3}^*(\theta'_A, \phi'_A) Y_{\ell_2 m_2}(\theta'_A, \phi'_A) d\Omega_A d\Omega'_A \right) \right\} \\ &= \sum_{\ell_3=0, m_3}^{\ell_3=\ell_>} \left\{ \int_{r_A} f_i^{(\ell_3 m_3)}(r_A) C^{\ell_3}(r_A, \rho_c^{\ell_3}) f_j^{(\ell_3 m_3)}(r_A) r_A^2 dr_A \right\} \\ &= \sum_{\ell_3=0, m_3}^{\ell_3=\ell_>} \left\{ \int_{r_A=\rho_c^{\ell_3}} f_i^{(\ell_3 m_3)}(r_A) f_j^{(\ell_3 m_3)}(r_A) r_A^2 dr_A \right\} \end{aligned} \quad (2.71)$$

As before, we can suppose at large internuclear distance that the basis set on core B does not have significant values around core A so that

$$\int_{r_A=\rho_c^{\ell_3}} f_i^{(\ell_3 m_3)}(r_A) f_j^{(\ell_3 m_3)}(r_A) r_A^2 dr_A = \int_{r_A=0} f_i^{(\ell_3 m_3)}(r_A) f_j^{(\ell_3 m_3)}(r_A) r_A^2 dr_A \quad (2.72)$$

Even then, the matrix element $\langle \chi_i^{(B)} | C(\mathbf{r}_{A2}, \rho_c) | \chi_j^{(B)} \rangle$ with the cutoff function of the form from equation 2.69 is seen not to tend to the overlap matrix element at long range. Therefore, a $1/R^4$ behavior will subsist due to the fact that different terms in V_{CPP} which are supposed to cancel each other do not.

Note that if we put $l_{>} = \infty$ in equation 2.71, we could have use the closure relation of the spherical harmonics

$$\sum_{\ell m} Y_{\ell m}^*(\theta, \phi) Y_{\ell' m'}(\theta', \phi') = \frac{1}{\sin(\theta)} \delta(\theta - \theta') \delta(\phi - \phi') \quad (2.73)$$

and we would have found out that the matrix element of equation 2.71 indeed tend to the overlap $\langle \chi_i^{(B)} | \chi_j^{(B)} \rangle$. The fact that a spurious $1/R^4$ interaction subsists at long range is therefore a direct consequence of the truncation of the infinite expansion of equation 2.69 up to $\ell = \ell_{>}$.

A.2 Effects of the CPPs on atomic levels

We note $V_{CPP}^{(i)}(\rho_c)$ a core polarization potential whose cutoff function is ℓ -independent. It is therefore parametrized by a unique cutoff radius ρ_c for all angular momentum ℓ . We note $V_{CPP}^{(d)}(\{\rho_c^\ell\})$ a core polarization potential whose cutoff function is ℓ -dependent as in equation 2.70. It is parametrized by a set of cutoff radii $\{\rho_c^\ell\}$ different for each angular momentum ℓ .

We will illustrate the effects on the atomic levels of cesium of those two type of core polarization potential. We will assume that our basis set contains at most $\ell = 2$ Gaussian functions *i.e.* we will use $V_{CPP}^{(d)}(\rho_c^s, \rho_c^p, \rho_c^d)$.

A.2.1 Use of $V_{CPP}^{(i)}(\rho_c)$

We show in Figure 2.4 the energies of the 6s, 6p and 5d as a function of the cutoff radius ρ_c . The horizontal lines represent the position of the experimental term values. As expected, varying ρ_c affects all the orbital energies at the same time. In particular, if we choose the value of the cutoff radius which bring $\epsilon(6s)$ to its exact value as represented by the horizontal line, $\epsilon(6p)$ and $\epsilon(5d)$ are slightly off with respect to the experimental values. Using $V_{CPP}^{(i)}(\rho_c)$ we have no way to choose a value of the cutoff radius which bring at the same time $\epsilon(6s)$, $\epsilon(6p)$ and $\epsilon(5d)$ at the correct energy.

A.2.2 Use of $V_{CPP}^{(d)}(\rho_c^s, \rho_c^p, \rho_c^d)$

Using the ℓ -dependent version of the core polarization potential, we can tune in individually each atomic level belonging to a particular angular momentum. That is of course why this ℓ -dependent version of the CPP has been introduced. This tuning of the atomic energies as a function of the different cutoff radii is illustrated in Figure 2.5. Each $|\ell m\rangle$ subspace being separated from one another, we can choose a value of ρ_c^s which bring $\epsilon(6s)$ to the experimental value without influencing the energies of the 6p and 5d orbitals.

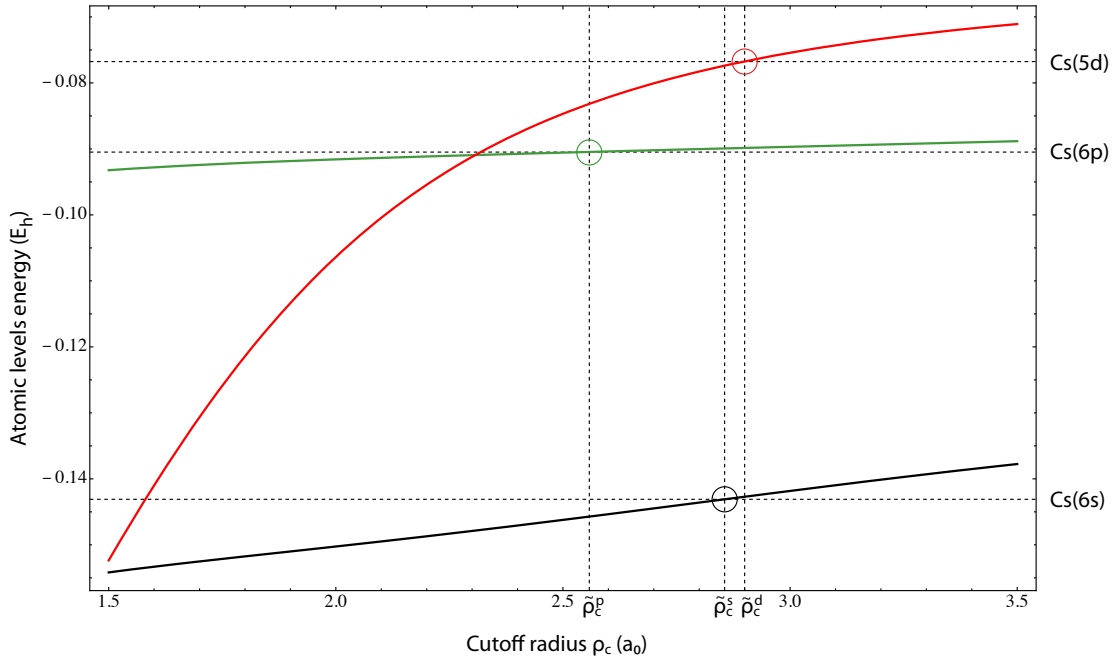


FIGURE 2.4 – Variation of the atomic energies of the lowest three states of cesium as a function of the cutoff radius ρ_c in the case of a ℓ -independent core polarization potential. The dashed horizontal lines represent the experimental energies for the 6s, 6p and 5d states. The black curve is the calculated energy of the 6s orbital. The green curve is the calculated energy of the 6p orbital and the red curve is the calculated energy of the 5d orbital.

A.2.3 Use of a combined core polarization potential

The use of an ℓ -independent $V_{CPP}^{(i)}(\rho_c)$ will not permit us to adjust the energies of atomic levels with different angular momentum with the sole parameter ρ_c but will insure that the calculated potential energy curves for the dimer will have the correct long range behavior. In turn, with an ℓ -dependent $V_{CPP}^{(d)}(\{\rho_c^l\})$ we will be able to tune individually each atomic level with a certain angular momentum ℓ to the desired energy using the different cutoff radii at our disposal. But the dimer potential energy curves will present a residual $1/R^4$ behavior at long range owing to our demonstration in the precedent section.

First we notice that, in Figure 2.4, for the value of ρ_c which put $\epsilon(6s)$ to its experimental value we notice that $\epsilon(6p)$ and $\epsilon(5d)$ are not far off their respective exact values. The idea is to apply an ℓ -dependent CPP as a small correction to an ℓ -independent one in order to bring both $\epsilon(6p)$ and $\epsilon(5d)$ to their correct values leaving $\epsilon(6s)$ as is. In Figure 2.4, we note $\{\tilde{\rho}_c^s, \tilde{\rho}_c^p, \tilde{\rho}_c^d\}$ the values of the cutoff radius in $V_{CCC}^i(\rho_c)$ which bring, respectively, the 6s, 6p and 5d orbitals to their experimental energies. We will apply a combined core polarization potential $V_{CPP}^{(c)}(\tilde{\rho}_c^s, \tilde{\rho}_c^p, \tilde{\rho}_c^d)$ defined as

$$V_{CPP}^{(c)}(\tilde{\rho}_c^s, \tilde{\rho}_c^p, \tilde{\rho}_c^d) = V_{CPP}^{(i)}(\tilde{\rho}_c^s) - V_{CPP}^{(d)}(\tilde{\rho}_c^s, \tilde{\rho}_c^s, \tilde{\rho}_c^s) + V_{CPP}^{(d)}(\tilde{\rho}_c^s, \tilde{\rho}_c^p, \tilde{\rho}_c^d) \quad (2.74)$$

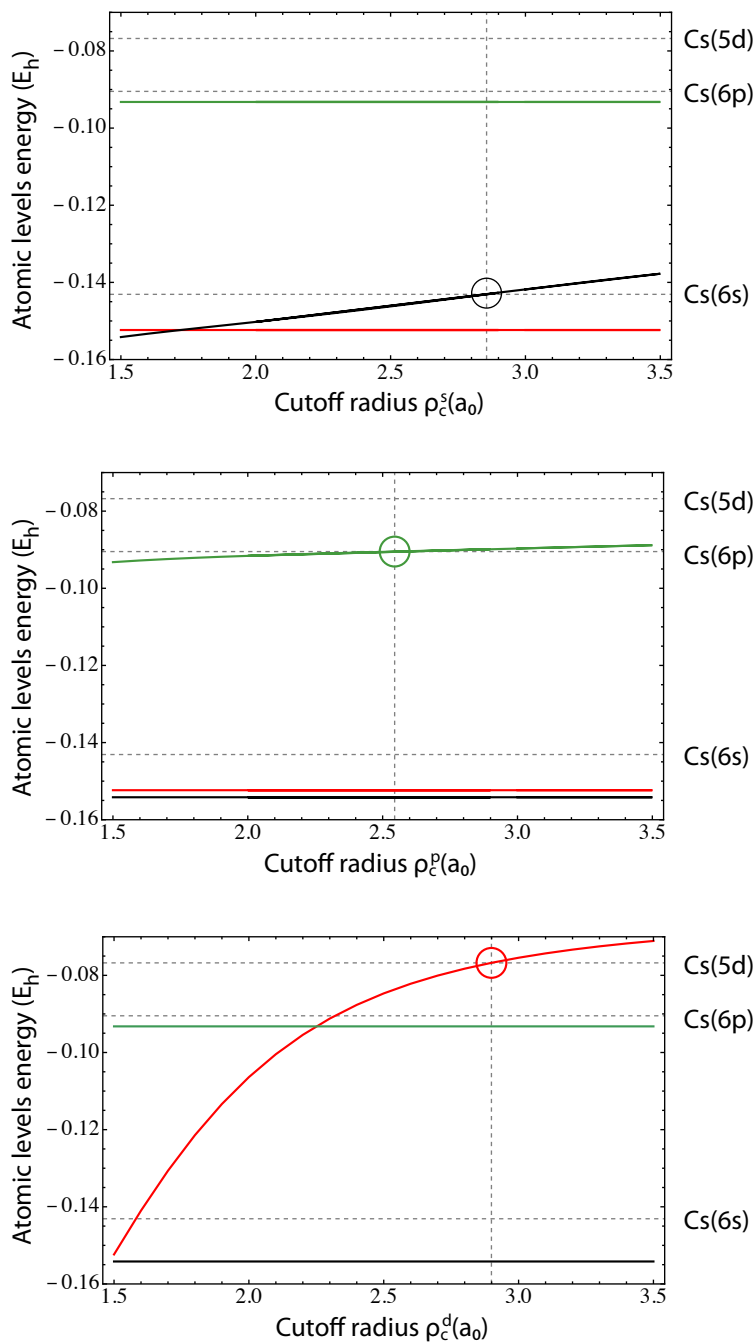


FIGURE 2.5 – Variation of the atomic energies of the lowest three states of cesium as a function of the cutoff radius ρ_c^ℓ in the case of a ℓ -dependent core polarization potential. The dashed horizontal lines represent the experimental energies for the 6s, 6p and 5d states. The black curve is the calculated energy of the 6s orbital. The green curve is the calculated energy of the 6p orbital and the red curve is the calculated energy of the 5d orbital.

The first term in $V_{CPP}^{(c)}(\tilde{\rho}_c^s, \tilde{\rho}_c^p, \tilde{\rho}_c^d)$ brings the 6s orbital to its exact value. The combined contribution of the second and third term is small in the sense that each matrix elements will be multiplied by a “combined” cutoff function with significant values only between $r = \tilde{\rho}_c^s$ and $r = \tilde{\rho}_c^p$, resp. $r = \tilde{\rho}_c^d$ for the 6p and 5d orbitals.

A.3 Application to lowest states of Cs₂

The use of this combined core polarization potential will be illustrated on the first $^1\Sigma_g^+$ and $^3\Sigma_u^+$ of Cs₂. Calculations are done using $V_{CPP}^{(c)}$ of equation 2.74 with $\tilde{\rho}_c^s = 2.855905 a_0$, $\tilde{\rho}_c^p = 2.5445 a_0$ and $\tilde{\rho}_c^d = 2.8993 a_0$. With these values 6s, 6p and 5d atomic levels of cesium are calculated at their respective experimental values.

In addition to the use of this combined core polarization potential, we compare in Figure 2.6 and 2.7 the potential energy curves for the two lowest states of Cs₂ calculated with other types core polarization potentials; namely using a ℓ -dependent one and a ℓ -independent. The difference in term of long range behavior is emphasized in the insets (b) of each figures. Both red curves correspond to the use of a ℓ -dependent cutoff functions, with a set of optimized cutoff radii for each ℓ and with an unique cutoff radius optimized on the 6s atomic level. The black solid and dashed curves correspond respectively to the use of our combined core polarization potential and a ℓ -independent one.

To characterize the long range behavior and extract dispersion coefficients, we fit those curves for $25 a_0 < R < 60 a_0$ with the following formula

$$V_{LR}(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} -\frac{C_4}{R^4} - \frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} + a R^\kappa e^{-bR} \quad (2.75)$$

Note the $1/R^4$ term in the above asymptotic form which should vanish in this case. Results are presented in Table 2.1. Calculations have been performed taking $\alpha_{Cs^+} = 16.33 a_0^3$. The potential energy curve calculated with the combined CPP is seen to be practically identical to the one calculated with a ℓ -independent cutoff function. The fit gives virtually no $1/R^4$ contribution leading to the conclusion that the ℓ -dependent part in the combined core polarization potential is indeed small in magnitude and that the different terms cancels out each other at large distance.

In contrast, both potential energy curves calculated with a ℓ -dependent core polarization potential clearly have a remaining $1/R^4$ term asymptotically. Moreover, the fitted C_4 coefficient is seen to be very close to the value of the polarization of the Cs⁺ core which tells us that there is in fact practically no cancellation of the necessary terms at large distance.

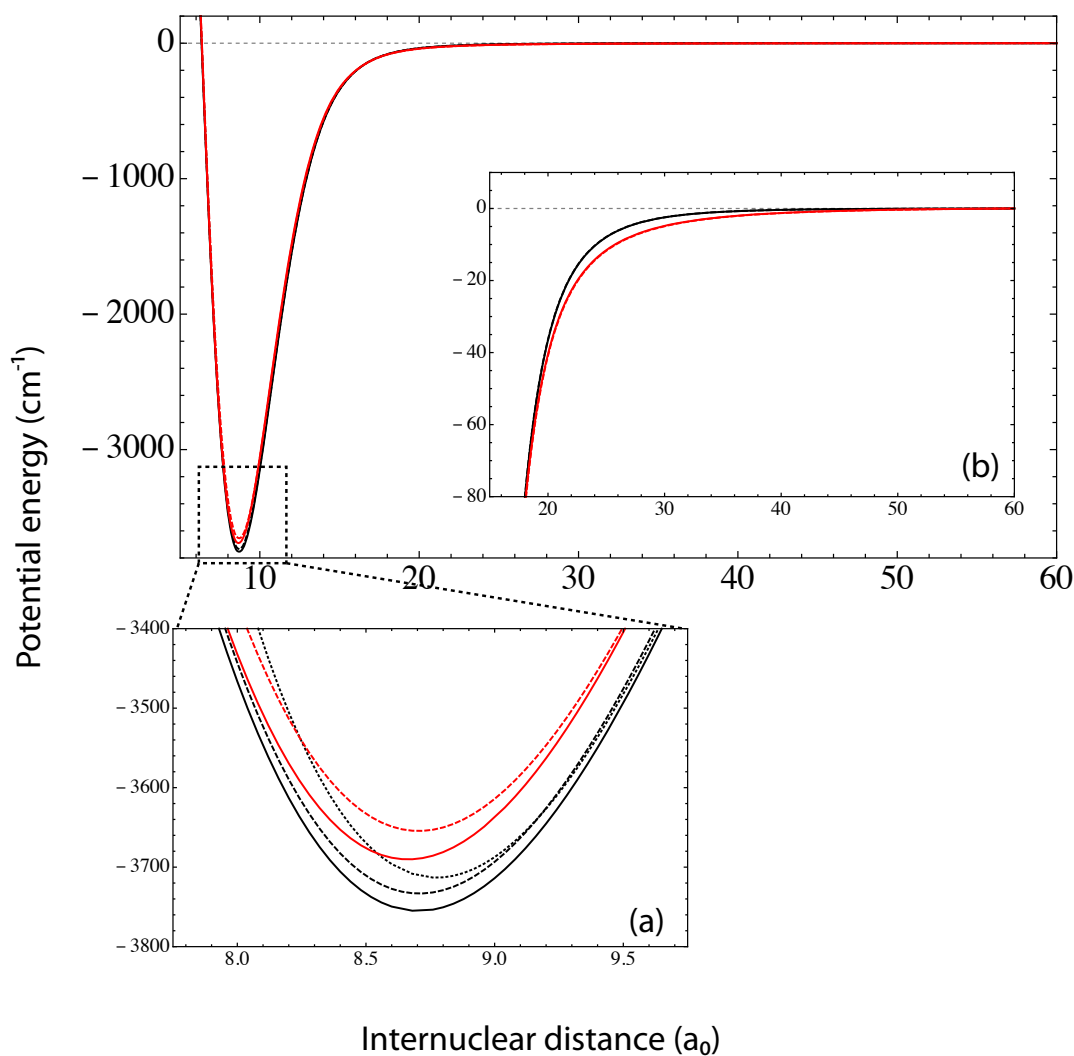


FIGURE 2.6 – Potential energy curve for the ground state $^1\Sigma_g^+$ of Cs_2 calculated with different types of CPP. Inset (a) shows the region near the minimum of the potential, inset (b) the asymptotic region. Black solid curve : using a combined $V_{CPP}^{(c)}(\{\rho_c^\ell\})$. Black dashed curve : using a ℓ -independent $V_{CPP}^{(i)}(\rho_c)$. Red solid curve : using a ℓ -dependent $V_{CPP}^{(d)}(\{\rho_c^\ell\})$. Red dashed curve : using a ℓ -dependent $V_{CPP}^{(d)}(\rho_c)$ with a unique cutoff radius. Black dotted curve : using a combined $V_{CPP}^{(c)}(\{\rho_c^\ell\})$ and where the core-core repulsion contribution have been added.

Fit Parameters	$V_{CPP}^{(c)}(\{\rho_c^\ell\})$	$V_{CPP}^{(i)}(\rho_c)$	$V_{CPP}^{(d)}(\{\rho_c^\ell\})$	$V_{CPP}^{(d)}(\rho_c)$
C ₄	4.8878[-2]	4.8619[-2]	1.4958[1]	1.5519[1]
C ₆	6.729[3]	6.686[3]	2.862[3]	2.731[3]
C ₈	1.2789[6]	1.2674[6]	4.7057[5]	4.5146[5]
C ₁₀	1.6481[7]	1.6329[7]	1.0653[7]	1.0572[7]
a	-4.8930[-7]	-4.8540[-7]	-5.0537[-7]	-5.2599[-7]
κ	8.6558[-2]	8.6080[-2]	9.8728[-2]	1.025[-1]
b	1.1481[-2]	1.1461[-2]	9.8595[-3]	9.7103[-3]
Std. Dev.	1.256[-3]	1.021[-3]	2.025[-2]	2.163[-2]

TABLE 2.1 – Parameters extracted from the fit of the long range part of the different potential energy curves for the $^1\Sigma_g^+$ electronic state of Cs₂ to the formula of equation 2.75. Powers of ten are given in brackets. All parameters are given in atomic units except the standard deviation in cm⁻¹. The different fit are, respectively, for the potential energy curves using a combined, ℓ -independent, ℓ -dependent with different cutoff radii and ℓ -dependent with a unique cutoff radius.

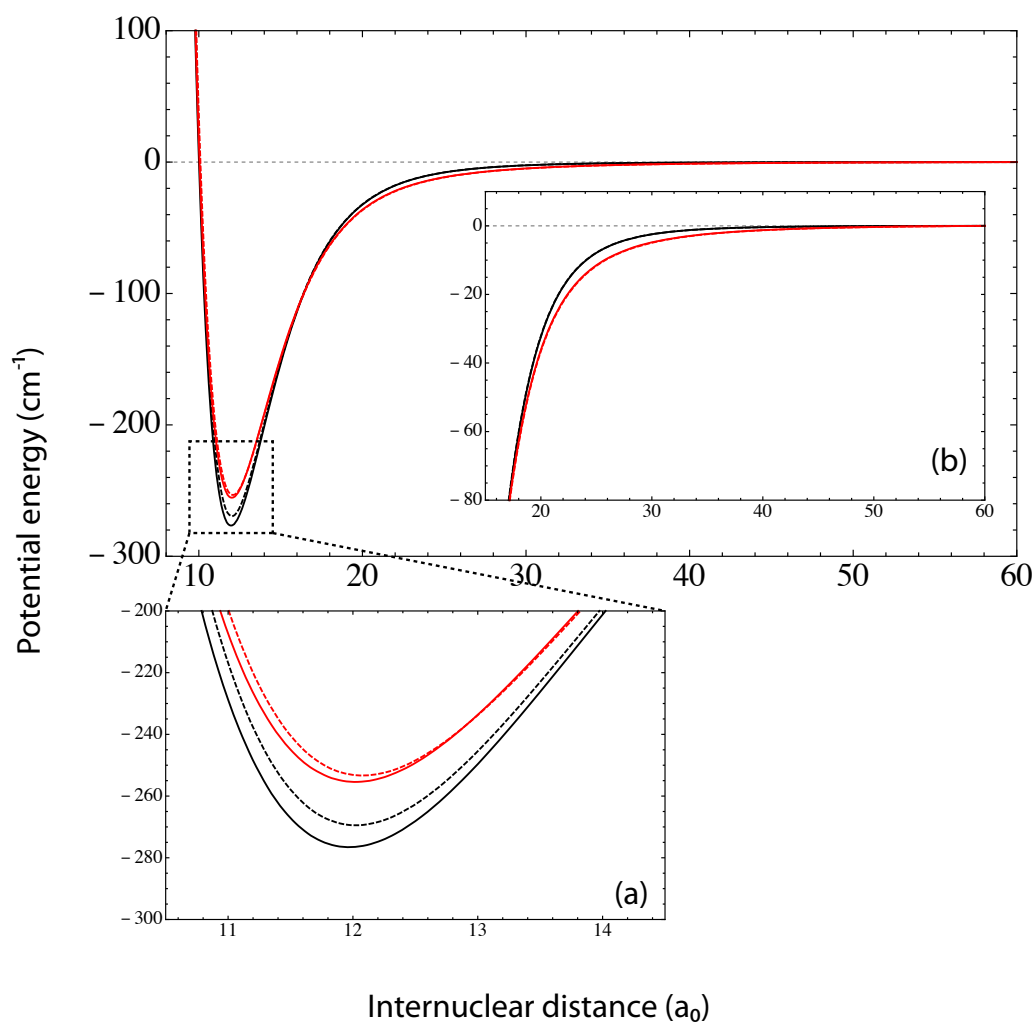


FIGURE 2.7 – Potential energy curve for the ground state ${}^3\Sigma_u^+$ of Cs_2 calculated with different types of CPP. Inset (a) shows the region near the minimum of the potential, inset (b) the asymptotic region. Black solid curve : using a combined $V_{CPP}^{(c)}(\{\rho_c^\ell\})$. Black dashed curve : using a ℓ -independent $V_{CPP}^{(i)}(\rho_c)$. Red solid curve : using a ℓ -dependent $V_{CPP}^{(d)}(\{\rho_c^\ell\})$. Red dashed curve : using a ℓ -dependent $V_{CPP}^{(i)}(\rho_c)$ with a unique cutoff radius.

A.4 Appendix

We did the above demonstration for a diatomic neutral molecule dissociating towards two atoms consisting of ionic cores with charges $+1$ and one electron. We generalize our reasoning to an arbitrary neutral diatomic molecule. Suppose that the molecule dissociates towards an atom A consisting of an ionic core with charge $Z_A = +n$ surrounded with n electrons and an atom B whose charge of the ionic core is $Z_B = +m$ and is surrounded with m electrons. In the equation 2.58, the charges of the cores appears as additional $Z_{c'}$ and $Z_{c''}$ factors for each $\Sigma_{c',c''}$. Once again, the problem is seen to separate for each cores (the Σ_c in equation 2.58) and we will give the appropriate expressions for the core A .

As we did in equations 2.60, we will emphasize in $V_{CPP}^{(A)}$ in the following equation the terms which should cancel each others asymptotically

$$\begin{aligned}
 V_{CPP}^{(A)} = & -\frac{1}{2}\alpha_A \left\{ \sum_{i=1}^m \frac{1}{r_{Ai}^4} C^2(\mathbf{r}_{Ai}, \rho_c) + \right. \\
 & \sum_{i,j=1, i \neq j}^m \frac{\mathbf{r}_{Ai} \cdot \mathbf{r}_{Aj}}{r_{Ai}^3 r_{Aj}^3} C(\mathbf{r}_{Ai}, \rho_c) C(\mathbf{r}_{Aj}, \rho_c) \\
 & - 2 \sum_{i=1}^m \frac{\mathbf{r}_{Ai} \cdot \mathbf{R}_{AB}}{r_{Ai}^3 R_{AB}^3} Z_B C(\mathbf{r}_{Ai}, \rho_c) \\
 & + \frac{\mathbf{R}_{AB} \cdot \mathbf{R}_{AB}}{R_{AB}^3 R_{AB}^3} Z_B Z_B \\
 & \left. + \text{other terms} \right\} \tag{2.76}
 \end{aligned}$$

The first term in the brackets is the effect of each electrons of core B on core A . The second term is the combined effect of two different electrons of core B on core A . The third term is the effect on core A of one electron on core B and of core B itself and finally the fourth term is the effect of core B on core A . Asymptotically, all the distances r_{Ai}, r_{Aj} tends to $R_{AB} = R$. The other terms is equation 2.76 are all those which will not behave as $1/R^4$ at large internuclear distances.

Remembering that we have $Z_B = m$ and that there is $m(m-1)$ terms in the double sum $\Sigma_{i,j}$, we have

$$\begin{aligned}
 V_{CPP}^{(A)} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} & -\frac{1}{2}\alpha_A \frac{1}{R^4} \left\{ m \cdot C^2(\mathbf{r}_A, \rho_c) + m(m-1) \cdot C(\mathbf{r}_A, \rho_c) C(\mathbf{r}'_A, \rho_c) \right. \\
 & \left. - 2m^2 C(\mathbf{r}_A, \rho_c) + m^2 + \text{other terms} \right\} \tag{2.77}
 \end{aligned}$$

Following our discussion, if the cutoff functions are chosen to be ℓ -independent, matrix elements of the above CPP will contribute at large distance with a $1/R^4(m +$

$m(m - 1) - 2m^2 + m^2$) term which indeed vanishes exactly. The situation is the same with the core B replacing m with n in the above equations.

Chapitre 3

Molécule RbCa : Calculs de structure électronique et applications

Ce chapitre traite du calcul de la structure électronique de la molécule RbCa. Il s'agit d'un dimère contenant l'atome alcalin Rb, caractérisé par la présence d'un seul électron de valence, et de l'atome alcalino-terreux Ca possédant deux électrons de valence. Comme tout dimère hétéronucléaire, et en particulier les dimères d'alcalins, la molécule RbCa possède un moment dipolaire électrique, dû à la différence des deux distributions de charges que sont les deux atomes. De plus, son nombre impair d'électrons lui confère un caractère supplémentaire : elle possède un moment dipolaire magnétique. À température ultra-froide ($< \mu\text{K}$), ces systèmes présentent donc un grand intérêt car leur aspect doublement polaire permet d'agir sur leur mouvement dans le référentiel du laboratoire par le biais de champs électrique et magnétique externes. Cela permet, par exemple, d'utiliser de tels systèmes comme des "bits" quantiques [39], ou encore, lorsque ceux-ci sont piégés sur un réseau optique, de simuler un système de N spins en interaction [38, 122].

Contrairement aux dimères d'alcalins, le refroidissement des dimères alcalins–alcalino-terreux (désignés dans la suite par l'acronyme AAt) fait l'objet, pour le moment, d'un nombre limité d'expériences. De plus, la technique de magnétoassociation d'atomes ultra-froids, largement utilisée pour produire des dimères alcalins ultra-froids, est difficilement transposable aux dimères AAT, bien que faisable en principe [123]. En effet, cette technique repose sur un couplage entre un état collisionnel (non lié) et un état lié (résonances de Feshbach), qui se trouve être faible dans le cas des dimères AAT, comparé au cas des dimères alcalins. A notre connaissance il n'existe qu'un petit nombre d'expériences impliquant un piège mixte d'atomes alcalins et alcalino-terreux. Le groupe de F. Schreck à Amsterdam a mis en place une expérience sur mêlant Rb et Sr avec laquelle un double condensat de Bose-Einstein a été observé [124]. Une expérience avec Rb et

Ca est en cours de montage dans le groupe de M. Kleinert à l'Université de Willamette (USA) [125, 126]. Notons que deux autres expériences assez avancées impliquant l'atome d'ytterbium –un lanthanide dont la couche $4f$ est complète, et donc très similaire par ses propriétés chimiques aux alcalino-terreux– et l'atome de lithium [127–129], ou l'atome de rubidium [130, 131] ont déjà donné des résultats prometteurs dans la perspective de la formation de molécules paramagnétiques froides. Plusieurs études spectroscopiques sur les dimères AAt ont été réalisées, à savoir LiCa [132–134], LiBa [135–137] ou encore LiMg [138]. Citons aussi les travaux de l'équipe de W. Ernst (Autriche), qui réalise la spectroscopie à basse résolution sur gouttelettes d'hélium superfluide des molécules LiCa [87], RbSr [88–90] et RbCa [91].

La détermination de schémas de refroidissement optiques nécessite une connaissance de la structure interne des molécules, mais le relativement jeune engouement pour ce type de molécule s'accompagne naturellement d'une présence assez limitée de données de structure électronique dans la littérature, ainsi que de données spectroscopiques. Le calcul de la structure électronique d'une telle molécule représente donc un travail préalable très important, car il permet d'obtenir les niveaux d'énergie utiles à l'analyse et la compréhension des spectres expérimentaux. Dans une telle situation, il est difficile de contrôler la validité des calculs de chimie quantique, c'est pourquoi, comme cela a été fait dans notre équipe en collaboration avec P. S. Żuchowski (Toruń, Pologne) à propos de RbSr [94], nous avons suivi une approche comparative pour calculer la structure de RbCa. Comme cela a été évoqué dans le chapitre 2, cette approche consiste à déterminer les mêmes propriétés de structure électronique par deux méthodes de chimie quantique différentes, qui diffèrent notamment par leur façon d'évaluer la corrélation entre les électrons de cœur et les électrons de valence. Les similitudes ou différences alors observées entre les résultats nous renseignent sur l'indépendance ou non entre la physique modélisée et le modèle, renseignant ainsi sur la fiabilité de tels calculs.

Notre but principal est d'utiliser ces données pour modéliser l'interaction de RbCa avec un champ électromagnétique. Sachant que les expérimentateurs sont maintenant capables de refroidir les atomes de Rb [139] et Ca [21] jusqu'au régime des températures ultra-froides, il faut maintenant déterminer quelles transitions optiques permettent d'associer ces atomes en une molécule RbCa ultra-froide en translation, avec le minimum d'énergie interne possible. Cela revient à peupler l'état moléculaire dont les énergies électronique, vibrationnelle et rotationnelle sont minimales : c'est le *niveau fondamental absolu*, ou le *niveau rovibronique fondamental*. On appelle l'ensemble des transitions permettant de peupler le niveau fondamental absolu un schéma de transfert optique. On discutera de la détermination de tels schémas pour RbCa dans la section 3.4 de ce chapitre, puis dans tous les chapitres suivants.

Pour faciliter la lecture du chapitre, le tableau 3.1 résume les caractéristiques principales des atomes Rb et Ca invoquées tout au long du chapitre.

TABLE 3.1 – Récapitulatif des propriétés des atomes Rb et Ca.

	Rb	Ca
Numéro atomique Z	37	20
Configuration électronique fondamentale	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
État fondamental	2S	1S
Spin électronique	1/2 (doublet)	0 (singulet)
Isotope le plus abondant	^{85}Rb	^{40}Ca
Spin nucléaire	5/2	0

Dans ce chapitre, on commence par rappeler brièvement les notations utilisées pour états moléculaires des dimères AAt. Le chapitre se poursuit par un article en cours de finalisation relatant le calcul comparatif de la structure électronique de RbCa selon les méthodes décrites dans le chapitre précédent. Certains détails techniques sur ces calculs, non discutés dans l'article, sont présentés ensuite. Enfin, des perspectives quant à l'impact de ces résultats sont discutées.

3.1 Notation des états moléculaires

Le principe de la corrélation des états moléculaires aux états des atomes séparés nous permet de savoir quels sont les états de la molécule RbCa. Tout d'abord, on sait que l'atome de Rb ne possède qu'un électron de valence, d'où un spin nécessairement $S_{\text{Rb}} = 1/2$. Ensuite, l'atome de Ca possède deux électrons de valence, d'où un spin $S_{\text{Ca}} = 0, 1$. La composition des deux spins atomiques donnent les valeurs du spin moléculaire $S = 1/2, 3/2$, que l'on peut désigner par leur multiplicité $(2S+1)$: $2 \times 1/2 + 1 = 2$, états *doublets* et $2 \times 3/2 + 1 = 4$, états *quartets*. Du point de vue des orbitales moléculaires, les états doublets correspondent aux configurations électroniques où un seul électron est non apparié sur une orbitale, tandis que les états quartets correspondent à des configurations où trois électrons ne sont pas appariés. Les états fondamentaux des deux atomes sont des états S (moment cinétique orbital des électrons $\ell = 0$), l'état fondamental de RbCa est donc un état $^2\Sigma^+$, selon la notation du cas (a) de Hund. Les différents états moléculaires excités corrélés aux premières asymptotes excitées sont regroupés dans la figure 3.1.

3.2 Projet d'article : *Electronic structure of the electric and magnetic polar RbCa molecule*

Electronic structure of the electric and magnetic polar RbCa molecule

D. Borsalino¹, P. S. Żuchowski², N. Bouloufa-Maafa¹, and O. Dulieu^{1*}

¹ *Laboratoire Aimé Cotton, CNRS, Université Paris-Sud,
ENS Cachan, Bât. 505, 91405 Orsay-Cedex, France and*

² *Institute of Physics, Faculty of Physics, Astronomy and Informatics,
Nicolas Copernicus University, ulica Grudziadzka 5/7, 87-100 Toruń, Poland*

Diatomic molecules possessing an intrinsic permanent electric and magnetic dipole moment are suitable candidates for novel experiments at ultracold temperatures. In this paper we present the theoretical study of the electronic structure of the RbCa molecule, almost unknown experimentally. In order to discuss the accuracy of the results, we use two different quantum chemistry approaches. On one hand, the three valence electrons are described as moving in the field of the Rb⁺ and Ca²⁺ cores modeled with large polarizable effective core potentials, within a full configuration interaction. On the other hand, 19 electrons are explicitly treated in the framework of the coupled-cluster approach. Good agreement between the two methods is obtained for the potential energy curve, the permanent electric dipole moment, and the static polarizability of the $X^2\Sigma^+$ electronic ground state. Several excited electronic states of $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$, $^4\Sigma^+$, and $^4\Pi$ symmetry up to the Rb($5s^2S$)+Ca($3s4d^3D$) are also determined, together with the related transition electric dipole moments. Prospects for possible paths for ultracold formation starting from a pair of ultracold Rb and Ca atoms are discussed, as well as for the interpretation of molecule formation of helium nanodroplets.

I. QUANTUM CHEMISTRY METHODS

In this study, we have followed the same approach as the one of Żuchowski and coworkers' in reference [1], i.e. they have computed electronic structure properties of the RbSr molecule, using two different quantum chemistry approaches. We have used the two same methods to compute the ground and excited states properties of RbCa. A brief overview of those methods is given in the two next subsections, while more details are given in Appendix A.

It is difficult to evaluate the precision of a given quantum chemistry calculation, either pure *ab initio* or semi-empirical, but computing the same quantities with different approaches is a way to estimate the reliability of such calculations. In other words, it provides, for a given quantity, a view of the span of values that can be obtained using quantum chemistry approaches. Comparing two calculations requires to be cautious. While for the ground state Potential Energy Curve (PEC), it is relevant to compare the usual spectroscopic constants (dissociation energy, equilibrium geometry, harmonic constant), it may not be enough for the excited states. Indeed, regarding excited states, since the dissociation energy is a difference between the position of the related asymptote, and the position of the minimum of the PEC, the error on those two figures propagates in a quite unpredictable way. By comparing the dissociation energy of an excited state, not only the error on the interaction energy between the atoms is evaluated, but also the error on the position of the related atomic level, hence it is difficult to know how they add or balance each other. That is why it is relevant to investigate the position of the excited

states with respect to a given reference, e.g. the ground state curve. Another lead to be explored for the comparison between different calculations, is to look at the electronic wavefunction, which can be indirectly visualised with the Permanent Electric Dipole Moment (PEDM) and the Transition Electric Dipole Moment (TEDM). In addition to the relevant physical quantities, those properties provide a different perspective to compare two calculations, and may show information that are not clearly visible on the PEC. For example, two PECs of the same state provided by two methods may appear very different, but the corresponding electronic wavefunction could in fact be similar, according to the PEDM and TEDM, ensuring that the two approaches model the system in a similar way, that is hopefully as realistic as possible.

A. First method : Full CI with ECP and CPP.

The first method, which has been used in several other works [2–4], is based on the treatment of all the electrons below the valence shell as an Effective Core Potential (ECP), so that the number of explicitly treated electrons is significantly lower than in usual quantum chemistry calculations. To correctly model the correlation between the valence electrons and the core electrons, the polarisation of each core is taken into account through Core Polarisation Potentials (CPP) [5, 6]. One can picture this as follows : the sub-valence electrons, treated as a “cloud” from which the electrons cannot be excited toward higher orbitals (ECP), reacts to the presence of the electric charge(s) of the valence shell by polarising itself, thus modifying its interaction energy with the valence electrons (CPP).

Those only ingredients do not ensure a physical behaviour of the PECs at very short range, i.e. an attractive

*Electronic address: olivier.dulieu@u-psud.fr

behaviour appears. This is due to the fact that this model does not take into account the physical phenomena that take place when the two ionic cores overlap with each other. However, this is not a serious drawback, as far as the relevant molecular systems are concerned, because in those cases, the equilibrium geometry corresponds to non-overlapping ionic cores (otherwise, polarising effects would anyway not be sufficient to model the physics of the system). Hence, overcoming this issue only consists in adding a repulsive term to the PECs (also called “volume effect”, related to the non-punctuality of the ionic cores), and, since the cores are almost not perturbed by the valence environment, this term is the same for all the PECs [7, 8]. This term is evaluated by computing the R -dependent interaction energy between Rb^+ and Ca^{2+} at the Hartree-Fock level. This is done by modeling each atom with an ECP + 8 electrons (sub-valence electrons), and by keeping only the repulsive part in the resulting interaction energy. The ECPs and basis sets used for this HF calculation are the same as in method II (see next section and Appendix A 2).

This approach allows to treat from light to heavy alkali or alkaline-earth atoms and dimers with a relatively small number of possible Slater determinants, thus allowing to do a Full Configuration Interaction (FCI). The main advantage of this approach is its ability to compute the ground state and several excited states of all spatial and spin symmetries within a single calculation (for a given geometry) with a reasonable computing time. All the resulting states are thus obtained within the same precision. This method is implemented in the CIPSI package (Configuration Interaction by Perturbation of a multi-configuration wavefunction Selected Iteratively) [9], developed in Toulouse (France). The package includes the ECPs from [10, 11] and effective CPP [12]. This method is referred to as FCI in what follows.

The Permanent Electric Dipole Moment (PEDM) and Transition Electric Dipole Moment (TEDM) are computed, for each geometry of the molecule, by evaluating the matrix elements of the electronic coordinates operators between the relevant electronic states, i.e. $\langle \Lambda | r_i | \Lambda \rangle$ for the PEDM and $\langle \Lambda_f | r_i | \Lambda_i \rangle$ for the TEDMs. The static dipole polarisability is evaluated using the Finite-Field Perturbation Theory approach. For a given geometry, an electric field parallel (resp. perpendicular) to the molecular axis is applied, the second derivative of the ground state energy with respect to the field value then gives α_{zz} (resp. α_{xx}), i.e. the parallel (resp. perpendicular) component of the ground state polarisability.

This method models the 36 inner-shell electrons of Rb with an ECP and the valence electron with a set of $7s4p5d$ orbitals. The 18 inner-shell electrons of Ca are modeled with an ECP and the two valence electrons with a set of $9s8p8d$ orbitals. Details regarding the origin of those ECPs and basis sets are presented in Appendix A 1. RbCa is then treated as an effective 3-electron system which valence correlation is treated explicitly and core-valence correlation with CPPs. With $\ell_{\text{max}} = 2$, the

basis set used to model RbCa is rather small, however, the variety of exponents which it comprises (see table III in Appendix) ensures a fine description of the valence correlation as well as possibly diffuse electronic wavefunctions, especially when computing excited states. The lack of high angular momentum orbitals does not provide an high flexibility to describe the possibly complicated angular part of excited states wavefunctions.

B. Second method II : RCCSD(T) + EOM-CCSD

The second approach relies on the well known Coupled-Cluster (CC) quantum chemistry method [13] to treat electron correlation. More precisely, the RCCSD(T) variant (Restricted Coupled-Cluster with explicit Single and Double excitation, and with perturbative contribution of Triple excitations) is used in our calculations, which computing routine is implemented in the Molpro package [14]. RCCSD(T) is one of the most accurate *ab initio* technique to compute the ground state of a given spatial and spin symmetry, hence it allowed us to obtain the PEC of the lowest ${}^2\Sigma^+$ (ground), ${}^4\Sigma^+$, ${}^2\Pi$ and ${}^4\Pi$ states.

The same Finite-Field approach as in the first method is driven to obtain the PEDM and the static dipole polarisability, by evaluating the first and second derivative of the RCCSD(T) energy with respect to the electric field magnitude, respectively.

The excited states were computed using the spin-restricted open-shell variant of the EOM-CCSD method (Equation Of Motion-Coupled Cluster with Single and Double excitations [15, 16]), implemented in the CFOUR package [17]. For a given geometry, this method allows the calculation of the excitation energies and associated TEDMs from the ground state toward excited states that satisfy $\Delta\Lambda = \pm 1$ and $\Delta S = 0$, along with the related PEDM. Therefore, it provides the excited states with symmetry ${}^2\Sigma^+$ or ${}^2\Pi$. It is, in principle, possible to obtain the transition energy from the lowest quartet states (${}^4\Sigma^+$ and ${}^4\Pi$) toward the excited quartet states, but this was not relevant in the range of energy investigated here, and the lowest quartet states computed with RCCSD(T) were sufficient.

In this approach, the 28 inner-shell electrons of Rb are modeled with an ECP and the remaining 9 electrons with a set of $13s10p7d3f2g2h$ orbitals for ground state calculations, and the same without the $2h$ orbitals is used for excited state calculations. The 10 inner-shell electrons of Ca are modeled with an ECP and the 10 remaining electrons with a set of $12s12p7d3f2g2h$ orbitals for ground state calculations, the $2h$ are withdrawn for excited state calculations. Some details about the ECPs and basis sets are shown in Appendix A 2. The RbCa molecule is then treated as an effective 19-electron system, which valence and core-valence correlations are treated explicitly.

II. GROUND STATE OF RbCa

A. Potential Energy Curve

The ground state PEC of the $X^2\Sigma^+$ state is computed using RCCSD(T) and FCI methods, and the results are shown in Figure 1. The PEC obtained in reference [18], as well as the curve obtained in reference [19], are also drawn for visual comparison. The corresponding spectroscopic constants are gathered in Table I.

Following the previous work of Żuchowski *et al.* on RbSr [1], the choice of a quite large basis set with a maximum angular momentum of $\ell_{\max} = 5$ seemed to be appropriate. An estimation of the accuracy of the RCCSD(T) curve is then done in the following way : the D_e of the ground state PECs of the Rb₂ and Ca₂ systems obtained with the same theoretical approach are compared to their experimental counterparts. For Rb₂, our computed value, obtained with the CCSD(T) approach with the same ECP and basis set as used for RbCa, is $D_e = 4002 \text{ cm}^{-1}$ which is 0.2% deeper than the experimental value of 3994 cm^{-1} [20]. Regarding Ca₂, our value is $D_e = 1087 \text{ cm}^{-1}$, i.e. 1% less deep than the experimental value of 1102 cm^{-1} [21]. Hence the uncertainty of our RCCSD(T) curve could be estimated to 1 or 2%. This confirms the ability of the RCCSD(T) approach to provide a high-quality ground state PEC, it is then justified to use it as a “benchmark” for the FCI curve to be compared with. Our FCI PEC is found to be in good agreement with the RCCSD(T) one, with a 3% deviation on the curve depth, which however is outside of our estimated uncertainty. The equilibrium distance and the shape of the bottom of both PECs are also in good agreement, with a difference of $\sim 0.1 a_0$ on R_e and of 2 cm^{-1} (4%) on ω_e . Note that, without the core-core interaction corrective term, the FCI curve yields $R_e = 8.35 a_0$, $D_e = 1076.4 \text{ cm}^{-1}$ and $\omega_e = 51 \text{ cm}^{-1}$, confirming the relevance of the correction, as it brings the FCI curve closer to the high-quality RCCSD(T) one. The bottom of the PEC from [18], however, is 113 cm^{-1} higher (11%) than the RCCSD(T) one. This could be explained by an underestimation of the correlation energy, due to the non-correlation of the inner-shell $3s$ electrons of Ca, and to the absence of g and h functions in their basis sets. This induces a slight shift of R_e , by $0.1 a_0$, the shape of the bottom agreeing quite well with the RCCSD(T) one, with a difference of 1 cm^{-1} on the ω_e . The PEC from [19] is much deeper (330 cm^{-1} , 36%) than the RCCSD(T) curve, leading to a shorter ($0.2 a_0$) equilibrium distance, and an overall sharper curve, ω_e being 7 cm^{-1} larger (16%). Their MCSCF followed by MRCI approach, while being convenient to compute excited states, does not ensure a competitive accuracy for the ground state with respect to the RCCSD(T) approach, which might explain the present discrepancies.

The long-range behaviour of each curve is also investigated. Both of our curves show a main $1/R^6$ variation for $R \gtrsim 24 a_0$, however, the two methods yield a differ-

TABLE I: Ground state spectroscopic constants, derived by a parabolic fit of the bottom of each curve.

	$R_e [a_0]$	$D_e [\text{cm}^{-1}]$	$\omega_e [\text{cm}^{-1}]$
FCI	8.38	1065.0	52
RCCSD(T)	8.46	1034.1	50
Ref. [18]	8.56	921	49
Ref. [19]	8.26	1406	58

ent magnitude. A fit of the RCCSD(T) curve within the range $24 a_0 < R < 32 a_0$ yields $C_6 = 3505 \text{ a.u.}$, which order of magnitude is compatible with the theoretical result of reference [22] (3063 a.u.). This is quite satisfactory as a lot of efforts have been put on the choice of the basis set to correctly describe the long-range dispersion energy, as explained in appendix A 2. On contrary, a fit of the FCI curve within the same range yields $C_6 = 4170 \text{ a.u.}$, which remains in the right order of magnitude, confirming the presence of a main $1/R^6$ interaction. This deviation can mostly be attributed to the lack of high angular momentum functions, such as f and g orbitals, in the FCI basis set, limited to d orbitals. The curve from reference [18] yields a similar result to our RCCSD(T) curve, with $C_6 = 3488 \text{ a.u.}$. The long-range part of the curve from reference [19], however, could not be fitted as the provided grid is not tight enough. More generally, this kind of approach to derive the dispersion coefficients has to be used with caution. Indeed, fitting points with such $1/R^n$ non-linear functions requires a sufficiently tight grid and a large enough R range, which, applied to the long-range part of a PEC, is difficult to satisfy because of the computation time and the possible instability of the codes at such long internuclear distances.

B. PEDM & Polarisability

The Permanent Electric Dipole Moment and the static dipole polarisability of the ground state are computed with our two methods and plotted on Fig. 1 (PEDM) and Fig. 1 (polarisability).

The PEDM curves depict a very similar behaviour as a function of the internuclear distance, in particular, the values of the PEDM at the equilibrium geometry yielded by each method agree very well, i.e. -0.72 a.u. with RCCSD(T) and -0.74 a.u. with FCI. Discrepancies start to appear at quite short internuclear range, i.e. $R \lesssim 7 a_0$, which probably reflects the difference of treatment of the inner-shell electrons between the two methods. Indeed, in our FCI method, the repulsive volume effect between the ionic cores at very short range is only taken into account with a corrective term to the interaction energy, without modifying the HF orbitals, i.e. the electronic wavefunction remains unchanged, whereas in our RCCSD(T) method, the volume effect is “automatically” included in the final interaction energy, by the optimisation of the inner HF orbitals, thus modifying the final

electronic wavefunction.

The isotropic dipole polarisability, $\alpha_0 = (\alpha_{zz} + 2\alpha_{xx})/3$, and the anisotropy of the molecule, $\alpha_{zz} - \alpha_{xx}$, also show a compatible behaviour as a function of R between the two methods. The equilibrium geometry values of α_0 are 555 a.u. with FCI and 549 a.u. with RCCSD(T), i.e. a 1% deviation. The α_0 curve naturally tends to the sum of the atomic polarisabilities as R grows, while the anisotropy tends to zero, which is consistent with the fact that the RbCa molecule transforms into two spherical systems when R is large, i.e. $\alpha_{zz} = \alpha_{xx}$.

The maximum values of the isotropic polarisability and anisotropy are comparable to the one predicted for RbSr [1], confirming RbCa should bring as much capability as RbSr for manipulation with electric fields.

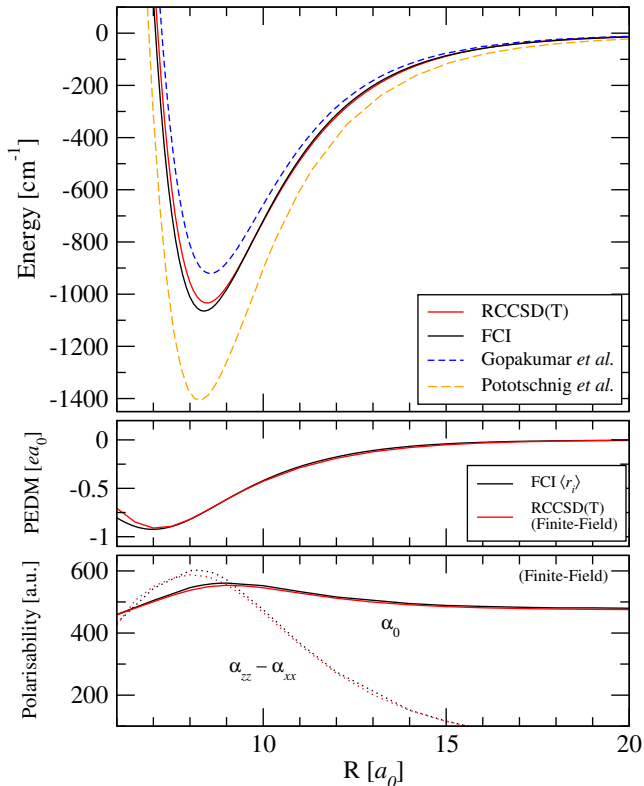


FIG. 1: RbCa ground state properties computed with FCI and RCCSD(T). (a) PEC, together with its counterpart computed by [18] and [19]. (b) Permanent Electric Dipole Moment. (c) Isotropic dipole polarisability α_0 , anisotropy of the molecule $\alpha_{zz} - \alpha_{xx}$.

III. EXCITED STATES OF RbCa

A. $2^2\Sigma^+$ symmetry

The PECs of the first five doublet Σ^+ molecular states, as well as the associated PEDMs and TEDMs, have been computed with the FCI and the EOM-CCSD methods.

The results are plotted in Figure 2, and the main spectroscopic constants are shown in Table II.

For the $2^2\Sigma^+$ state, converging to the first excited asymptote, i.e. a ground state Ca atom with an excited Rb atom to its $5p \ ^2P$ level, the agreement between the two methods is good. It can be expected as this state is located quite far below the higher excited states, hence the electronic wavefunction is quite “well-behaved”, favouring its reliable and agreeing representation by the two methods. This agreement is confirmed by the spectroscopic constants: the deviation on R_e amounts to $0.3 a_0$, the D_e agree within 3%, and the shape of the bottom of the PECs is also compatible, with a 2 cm^{-1} deviation (3%).

The compatibility of the electronic wavefunction provided by the two methods is also proven by plotting the $X \rightarrow 2^2\Sigma^+$ TEDM, and the $2^2\Sigma^+$ PEDM (Fig. 2). Since for the ground state, both methods yield very similar electronic wavefunction (see Sec. II), the TEDM and the PEDM are two tokens of the similarities and discrepancies in the related excited state wavefunction, and then should show a compatible behaviour, i.e. in a given R region, agreement (resp. discrepancy) in the PEDM should be associated with agreement (resp. discrepancy) in the TEDM. In the $2^2\Sigma^+$ case, the TEDM and PEDM show overall good agreement, in particular, the curves are very similar for $R \gtrsim 12 a_0$, while small discrepancies appear for shorter R . Regarding this behaviour, the PEDM and TEDM are compatible, while the discrepancies in the $R \lesssim 12 a_0$ are more obvious in the PEDM. This disagreement could be attributed to the interaction of the $2^2\Sigma^+$ with the $3^2\Sigma^+$, which, as can be seen on the PECs plot (fig. 2), shows discrepancies between the two methods. This interaction is more easily visualised with the corresponding PEDMs. The crossing pattern of the two PEDM curves around $R = 8.4 a_0$ confirms the existence of an avoided crossing between the corresponding PECs. The behaviour of the PEDM curves for $R \lesssim 12 a_0$ emphasises the difference of treatment of the $3^2\Sigma^+$ state electronic wavefunction, thus impacting the $2^2\Sigma^+ - 3^2\Sigma^+$ interaction, the representation of the $2^2\Sigma^+$ electronic wavefunction being then noticeably affected, so as the $2^2\Sigma^+$ state PEDM.

The asymptotic value of the $X \rightarrow 2^2\Sigma^+$ TEDM is derived, by fitting the long-range part of the curve with a $1/R^3$ -type function [23, 24]. The curve converges to 2.99 a.u. with FCI method, and to 3.00 a.u. with EOM-CCSD, compatible with the experimental values of 2.90 a.u. for the $\text{Rb}(^2S \rightarrow ^2P_{1/2})$ transition, and 2.95 a.u. for the $\text{Rb}(^2S \rightarrow ^2P_{3/2})$ transition.

The $3^2\Sigma^+$ state PEC converges to the second excited asymptote, i.e. a ground state Rb atom with an excited Ca atom to its $4s4p \ ^3P$ level, which shape is obviously different between FCI and EOM-CCSD. The FCI method predicts a more than 1300 cm^{-1} deeper curve (80%), shifting R_e to lower values, hence the smooth avoided crossing between the $3^2\Sigma^+$ and the $4^2\Sigma^+$ curves, located around $8 a_0$, is located at different positions in the two

methods. Its position corresponds to the bottom of the $4^2\Sigma^+$ curve, which agrees very well in both methods, its effect on the $3^2\Sigma^+$ curve then appears at $R > R_e$ in the FCI case, whereas in the EOM-CCSD case it appears at $R < R_e$. It should be noticed that the position the $v = 0$ level of the $3^2\Sigma^+$ state, with respect to the position of the X state $v = 0$ level is predicted to be 13088 cm^{-1} with FCI, agreeing with its experimental counterpart of 13100 cm^{-1} [19], while EOM-CCSD yields 14167 cm^{-1} .

Despite a clear discrepancy on the $3^2\Sigma^+$ state PEC between the two methods, the corresponding PEDM and $X \rightarrow 3^2\Sigma^+$ TEDM show a compatible R variation, even though a difference of magnitude occurs for $R \lesssim 15 a_0$. This confirms a similar representation of the electronic wavefunction by the two methods, and emphasises the fact that the interaction energy is not the only quantity to be looked at to check the compatibility between different calculations. The TEDM converge to zero for large internuclear distances as the $\text{Ca}(^1S \rightarrow ^3P)$ atomic dipolar transition is forbidden.

The $4^2\Sigma^+$ state dissociates to an excited $\text{Rb}(4d \ ^2D)$ atom and a ground Ca atom (third excited asymptote). The overall agreement is quite good, in particular, the two curves look rather parallel for $R \gtrsim 12 a_0$. The R_e spectroscopic constant from the two methods agree very well, with a deviation $\leq 0.1 a_0$, the FCI curve being deeper by $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ (12%), and sharper by 10 cm^{-1} on ω_e (11%). The position of the $v = 0$ level predicted by FCI is 15311 cm^{-1} , underestimating its experimental position of 15700 cm^{-1} [19] by a few hundreds of wavenumbers, while the EOM-CCSD value of 16043 cm^{-1} overestimates it.

The situation for the associated $4^2\Sigma^+$ state PEDM and the $X \rightarrow 4^2\Sigma^+$ TEDM is similar to the case of the $3^2\Sigma^+$. The R variations are compatible with the two methods, while some differences in the magnitude appear for $R \lesssim 15 a_0$.

The $5^2\Sigma^+$ state PEC, converging to an excited $\text{Rb}(6s \ ^2S)$ atom with a ground Ca atom (fourth excited asymptote), shows quite a large discrepancy for $R \lesssim 12 a_0$, while both curves remain parallel for larger internuclear distances. The curves clearly show an anti-crossing pattern with the $4^2\Sigma^+$ state around $10 a_0$. The difference of treatment between the two methods is such that, in the FCI case, it yields a well-shaped curve at the bottom, whereas in the EOM-CCSD case, the bottom of the curve is quite flat, with a depth much smaller than in the FCI case. The FCI method places the $v = 0$ level at 17382 cm^{-1} , and the EOM-CCSD method at 18252 cm^{-1} , both overestimating the experimental position of 16900 cm^{-1} [19].

In that case, the related PEDM and $X \rightarrow 5^2\Sigma^+$ TEDM show that, unlike the lower excited states discussed above, a difference between the two methods in the PEC is associated with a significant difference on the electronic wavefunction. Indeed, while the PEDM and TEDM curves remain very similar for $R \gtrsim 14 a_0$, the R variations and the magnitude disagree for shorter

R values.

For the $6^2\Sigma^+$ state PEC, converging to an excited $\text{Ca}(3d4s \ ^3D)$ atom and a ground Rb atom, the two methods place the minimum of the curve approximately at the same place. The FCI curve places the $v = 0$ level at 19693 cm^{-1} , and the EOM-CCSD curve at 19554 cm^{-1} , in fairly good agreement with the experimental determination of 20100 cm^{-1} [19]. However, since the two methods do not yield the same asymptotic energy, the EOM-CCSD curve appears deeper by several hundreds of wavenumber. With, for example, an absorption spectrum from the lowest vibrational levels of the X state, it would probably be difficult to discriminate between the two curves, as the main favourable transitions would be towards the lowest vibrational levels of the $6^2\Sigma^+$ state, following the Franck-Condon principle. This is one of the reasons why the usual spectroscopic constants (D_e , R_e , ω_e) are not the only quantities to be looked at to compare different electronic structure calculations, but also the position of the curves with respect to a given reference, e.g. the ground state.

The discrepancy observed on the $X \rightarrow 6^2\Sigma^+$ TEDM between the two methods show again a difference of treatment of the electronic wavefunction, even if the PECs do not seem such disagreeing.

The PECs obtained by Pototschnig *et al.*, using a MC-SCF followed by MRCI method, are also depicted on Figure 2 (dotted lines). In terms of shape, they show a very good agreement with our FCI curves, to a quasi- R -independent shift of a few hundreds of cm^{-1} . This agreement on the shape could be understood by the similarity between Pototschnig and coworkers' approach and our FCI approach : they rely on the diagonalisation of a CI matrix, built on a basis of determinants, obtained from the different allowed electron configurations on a given active space, and the eigenvalues of the matrix are the energies of the electronic states. The EOM-CCSD method, however, yield a given number of eigenvalues, each of them being the result of an iterative procedure.

B. $^2\Pi$ symmetry

The PECs of the doublet Π molecular states converging to the first five excited asymptotes, as well as the associated PEDMs and TEDMs, have been computed with the FCI and the EOM-CCSD methods. The results are plotted in Figure 2, and the main spectroscopic constants are shown in Table II.

For each asymptote, the situation is rather similar to the $^2\Sigma^+$ case. The $1^2\Pi$ state PEC, converging to $\text{Rb}(5p \ ^2P)$, agree very well between the two methods, confirmed by the agreement in the spectroscopic constants. The electronic wavefunction is also very similar, as it is shown by the agreement between the associated PEDM and TEDM curves. The $R \rightarrow +\infty$ extrapolation of the $X \rightarrow 1^2\Pi$ TEDM curve, following the same method as in the previous section, yields 2.99 a.u. with

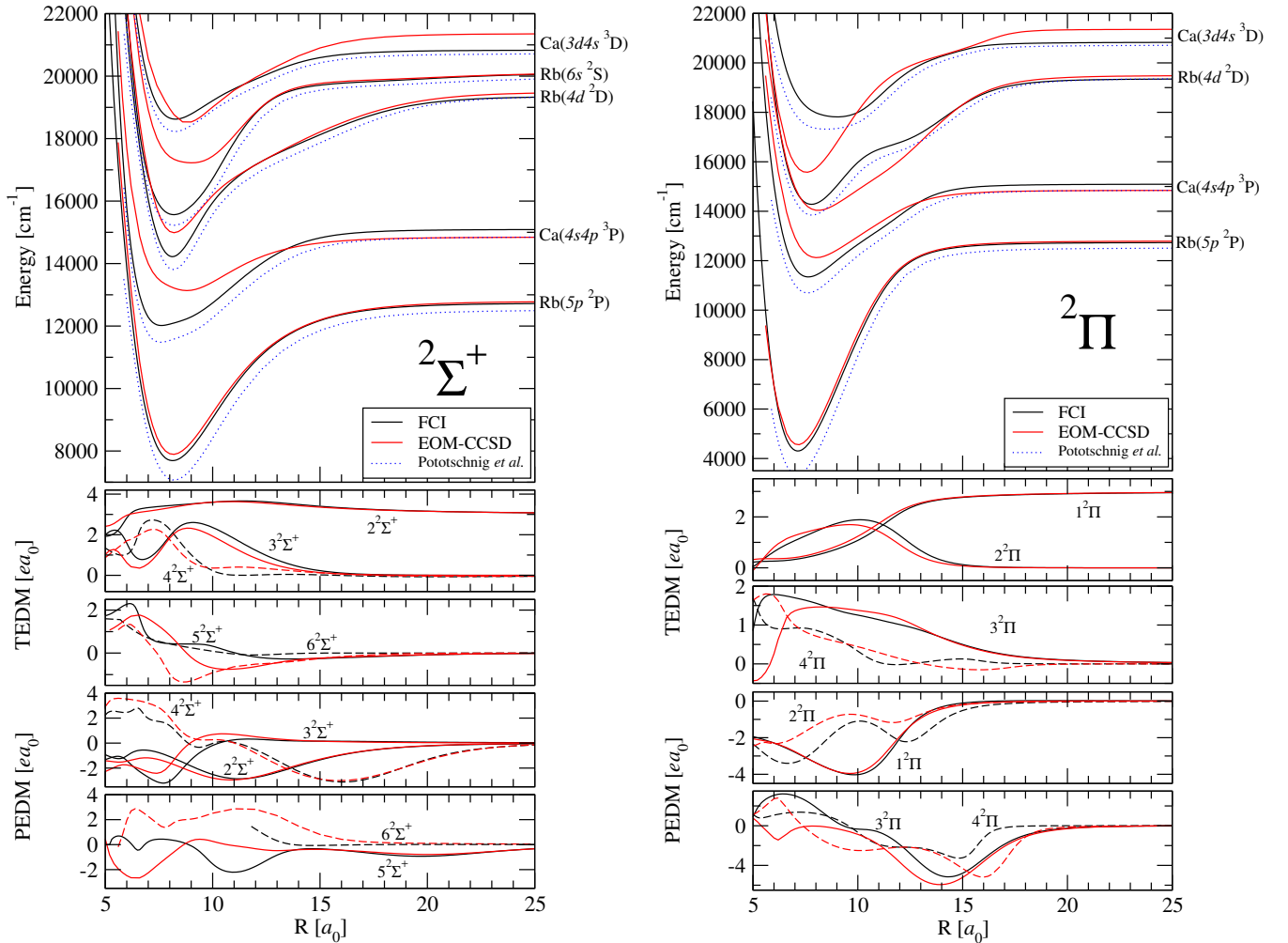


FIG. 2: $2\Sigma^+$ (left) and 2Π (right) excited states, computed with FCI (black lines) and EOM-CCSD (red lines), and the curves from reference [19] (blue dotted lines). The energy is accounted with respect to the energy of Rb + Ca in their ground state. The corresponding Transition Electric Dipole Moments (TEDMs) from the ground X state, and the Permanent Electric Dipole Moments (PEDMs) are also shown.

FCI method, and 3.00 a.u. with EOM-CCSD, compatible with the experimental values of the atomic transition.

The R variation of the $2^2\Pi$ state PEC, converging to $\text{Ca}(4s4p\ ^3P)$, is similar, however, the FCI curve is more than 1000 cm^{-1} deeper (8%), and is a little sharper, with an ω_e constant 11 cm^{-1} larger (17%). The difference on the position of the asymptote and on the depth is associated to a quite different evaluation of the position of the $v = 0$ level: FCI yields 12420 cm^{-1} and EOM-CCSD yields 13166 cm^{-1} . However, the good agreement on the associated TEDM, and the compatible R variations on the PEDM show that the electronic wavefunction is quite compatible between the two methods.

The $3^2\Pi$ state curves, converging to $\text{Rb}(5p\ ^2D)$, show a visual discrepancy for $R < 15 a_0$. Its interaction with the neighbouring $2^2\Pi$ states is treated differently by the two methods. In the FCI case, an anti-crossing pattern clearly appears around $10 a_0$, its EOM-CCSD counter-

part being not obvious on the PECs. This is associated with a relatively sharp well in the FCI case, compared to the EOM-CCSD case. The $v = 0$ level is predicted to be located at 15359 cm^{-1} by FCI, and at 15076 cm^{-1} by EOM-CCSD, underestimating by several wavenumbers the experimental value of 15700 cm^{-1} [19]. The associated PEDMs and TEDMs show a correct agreement for $R > 9 a_0$.

The PEC of the $4^2\Pi$ state, converging to $\text{Ca}(3d4s\ ^3D)$, has a strongly disagreeing shape between the two methods. In particular, the bottom of the FCI curve is quite flat, while the EOM-CCSD one has a more “well-like” shape, with a significantly shorter equilibrium geometry. The position of the $v = 0$ level given by the FCI curve is 18874 cm^{-1} , and is 16628 cm^{-1} with EOM-CCSD. The FCI result seems closer to the experimental value of 18750 cm^{-1} [19]. The related PEDM and TEDM curves do not show a good agreement, however, similarities can

be observed that cannot be observed on the PECs.

Similarly to the $^2\Sigma^+$ symmetry case, the PECs obtained by Pototschnig *et al.* (see Fig. 2, blue dotted lines) and our FCI curves are very alike, to a quasi-global shift. Given the similarity between Pototschnig and coworkers' method and our FCI method, the obtained agreement emphasises again the relevance of our corrective volume effect term for the excited states. Indeed, the authors model the Rb and Ca atoms with small ECPs and 19 explicitly correlated electrons, the volume effect is then *de facto* included in their PECs. The magnitude of the volume effect term goes from $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ to $\sim 150 \text{ cm}^{-1}$ as R decreases from $8 a_0$ to $7 a_0$, its contribution to the position of the bottom of some $^2\Pi$ states, which equilibrium distance are below $8 a_0$, is then significant, and is validated by the mentioned agreement between the two sets of curves. This agreement also validates the large ECP+CPP method to model the valence-core correlation.

C. $^4\Sigma^+$ and $^4\Pi$ symmetries

The association of a ground state Rb atom and an excited Ca atom to a triplet state, e.g. $4s4p \ ^3P$ and $3d4s \ ^3D$, that are located in our investigation domain, gives rise to the $(1,2)^4\Sigma^+$ and $(1,2)^4\Pi$ states. Their PECs are shown in Figure 3 and main spectroscopic constants in Table II.

The $1^4\Sigma^+$ and $1^4\Pi$ have a $S = 3/2$ spin character, so they cannot be computed with EOM-CCSD as excited states from the X state, but since they are the lowest states of their respective symmetry, they can be computed with RCCSD(T), thus providing good quality PECs. The asymptotic energy of those curves, corresponding to the first Ca(3P) atomic level (15263 cm^{-1}), is better reproduced using the RCCSD(T) (15251 cm^{-1}) approach than using FCI (15095 cm^{-1}), as shown in appendix A 3, but the RCCSD(T) curves have been shifted to converge to the value from FCI on figure 3, in order to show a clearer picture. Regarding these two PECs, the agreement between CC and FCI is good, pointed out by only a $0.1 a_0$ deviation on R_e , equal ω_e value for the $1^4\Sigma^+$ state, and a 3 cm^{-1} deviation on ω_e for $1^4\Pi$ (4%). Similarly to the ground state, FCI overestimates the depth of the $1^4\Pi$ curve, with D_e being 3% larger, inducing a slight shift of R_e to the smaller values. The depth of the FCI $1^4\Sigma^+$ curve, however, is 7% smaller, and still shows a shorter R_e value. This agreement confirms the reliability of our FCI approach to compute low-lying excited states.

Like in the other symmetries case, the PECs from reference [19] show a good agreement with ours in terms of shape, but a quasi-global shift is observed.

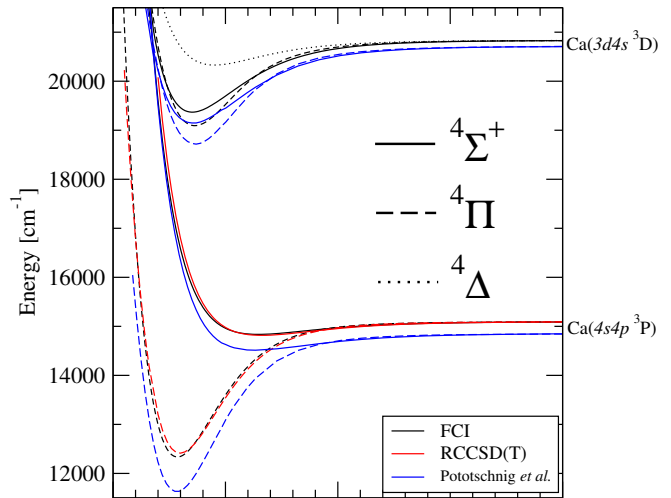


FIG. 3: $^4\Sigma^+$, $^4\Pi$, $^4\Delta$ states, computed with FCI (black lines). The lowest $^4\Sigma^+$ and $^4\Pi$, computed with RCCSD(T), are also shown (red lines), as well as the curves from reference [19] (blue lines).

TABLE II: Excited states spectroscopic constants, derived by a parabolic fit of the bottom of each curve. The studied asymptotes only contain one excited atom, each asymptote is then only referred to as its excited atom. (a) FCI ; (b) EOM-CCSD; (c) RCCSD(T). T_e : Position of $v = 0$ level of the excited electronic state, with respect to the $X, v = 0$ level. Reference [19] contains both experimental and theoretical T_e values, here, only the experimental ones are shown.

State		R_e [a_0]	D_e [cm^{-1}]	ω_e [cm^{-1}]	T_e [cm^{-1}]	Asymptote
$2^2\Sigma^+$	(a)	8.1	5046	78	8769	Rb($5p^2P$)
	(b)	8.2	4902	80	8940	
	[19]	8.2	5446	78		
$1^2\Pi$	(a)	7.1	8435	109	5396	
	(b)	7.2	8239	107	5617	
	[19]	7.1	9175	108		
$3^2\Sigma^+$	(a)	7.6	3077	61	13088	Ca($4s4p^3P$)
	(b)	8.8	1710	46	14167	
	[19]	7.6	3367	62	13100	
$1^4\Sigma^+$	(a)	11.5	259	17	15884	
	(c)	11.6	279	17	15989	
	[19]	11.3	336	19		
$2^2\Pi$	(a)	7.6	3752	77	12421	
	(c)	8.0	2721	66	13166	
	[19]	7.6	4156	79		
$1^4\Pi$	(a)	7.9	2760	75	13412	
	(c)	8.0	2682	72	13613	
	[19]	7.8	3220	77		
$4^2\Sigma^+$	(a)	8.1	5134	101	15311	Rb($4d^2D$)
	(b)	8.2	4500	91	16043	
	[19]	8.2	5551	96	15700	
$3^2\Pi$	(a)	7.8	5076	82	15359	
	(b)	8.1	5455	66	15076	
	[19]	7.8	5523	79	15700	
$1^2\Delta$	(a)	7.2	6060	102	14385	
	(b)	7.3	4404	97	16143	
	[19]	7.1	7014	100		
$5^2\Sigma^+$	(a)	8.2	3790	69	17382	Rb($6s^2S$)
	(b)	9.0	2888	39	18252	
	[19]	8.2	4739	68	16900	
$6^2\Sigma^+$	(a)	8.3	2211	61	19693	Ca($3d4s^3D$)
	(b)	8.8	2852	74	19554	
	[19]	8.2	2492	63	20100	
$2^4\Sigma^+$	(a)	8.5	1466	49	20432	
	[19]	8.5	1574	47		
$4^2\Pi$	(a)	9.0	3018	37	18874	
	(b)	7.6	5786	90	16628	
	[19]	8.5	3405	35	18750	
$2^4\Pi$	(a)	8.6	1741	57	20161	
	[19]	8.7	2001	47		
$2^2\Delta$	(a)	8.4	2421	56	19480	
	[19]	8.3	2621	58		
$1^4\Delta$	(a)	9.5	505	28	21382	
	[19]	9.3	653	28		

Appendix A: Details on quantum chemistry approaches

1. Method I : Full CI with ECP and CPP.

The two valence electrons of the neutral Calcium atom move in the field of the Ca^{2+} ionic core, which 18 electrons are modeled by a “large core” ECP [10, 11, 25]. The adjusted cutoff radii of the corresponding CPP are presented in a previous work [4]. The valence electrons are described by a Gaussian Type Orbital (GTO) basis set, namely $9s8p8d$, a modified and shortened version of the one used in [26] (see table III for the detailed exponents). While our whole study has been driven using $9s8p8d$, a few comparisons have been done using a $9s8p8d4f$ basis set, which contains four f orbitals in addition. The atomic properties yielded by both basis sets are presented in Table IV.

Similarly, The Rb atom is treated as an effective one-electron system, with an ECP modeling the 37 inner-shell electrons [10, 11, 25], the associated CPP being described in [27]. The valence electron is described by a $7s4p5d$ GTO basis set in our calculations. The effect of an extra f orbital has also been studied with a few comparisons. The atomic properties yielded by both basis sets are presented in Table V.

Therefore, the RbCa system is modeled as an effective 3-electron system. The valence-cores and core-core correlations are treated as polarisation effects, whereas the valence-valence correlation is treated as a quantum evaluation of the $1/r_{ij}$ electrostatic term between electrons.

The Permanent Electric Dipole Moment (PEDM) and Transition Electric Dipole Moment (TEDM) are computed, for each geometry of the molecule, by evaluating the matrix elements of the electronic coordinates operators between the relevant electronic states, i.e. $\langle \Lambda | r_i | \Lambda \rangle$ for the PEDM and $\langle \Lambda_f | r_i | \Lambda_i \rangle$ for the TEDMs. The static dipole polarisability is evaluated using the Finite-Field Perturbation Theory approach. For a given geometry, an electric field parallel (resp. perpendicular) to the molecular axis is applied, the second derivative of the ground state energy with respect to the field value then gives α_{zz} (resp. α_{xx}), i.e. the parallel (resp. perpendicular) component of the ground state polarisability.

2. Method II : RCCSD(T) + EOM-CCSD

The second approach relies the well known Coupled-Cluster (CC) quantum chemistry method [13] to treat electron correlation. To treat a system such as RbCa, which possess an odd number of electrons (hence the ground state configuration contains one unpaired electron), it is necessary to use the spin-restricted open-shell variant of the CC method (RCC) [28, 29]. A good compromise between computing time and accuracy lead to chose RCC with explicit Single and Double excitations, and with Triple excitations treated perturbatively,

namely the RCCSD(T) computing routine, implemented in the Molpro package [14]. RCCSD(T) is one of the most accurate *ab initio* technique to compute the ground state of a given spatial and spin symmetry, hence it allowed us to obtain the PEC of the lowest $^2\Sigma^+$ (ground), $^4\Sigma^+$, $^2\Pi$ and $^4\Pi$ states.

Here, unlike method I, a large proportion of the core electrons of the system is treated explicitly, even though the deepest electrons are treated as ECPs. The $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}$ shells (28 electrons) of Rb are modeled with a fully-relativistic ECP, commonly known as ECP28MDF, derived by Lim *et al.* [30]. The remaining $4s^24p^65s$ electrons (9) are treated explicitly, i.e. they occupy Hartree-Fock orbitals, the correlation between those electrons is then evaluated by including their possible excitation toward higher orbitals in the configuration space. This approach provides a good evaluation of the correlation between the valence electron ($5s$) and the core electrons ($4s^24p^6$), assuming the “deep core” electrons, treated as an ECP, are not sufficiently influenced by the higher ones to include a related correction. The main difference with method I is that the correlation between valence electrons and core electrons is treated as a “real” charge-charge interaction between many pairs of electrons, whereas in method I, this correlation is treated as a polarisation effect. Similarly, the $1s^22s^22p^6$ shells (10 electrons) of Ca are also modeled with a fully-relativistic ECP, namely ECP10MDF [31], and the $3s^23p^64s^2$ electrons (10) are correlated.

The RbCa is then an effective 19-electron system, where valence-valence, valence-cores and core-core correlations are accounted for by the quantum evaluation of the $1/r_{ij}$ electrostatic term between electrons, and by the distortion of the Hartree-Fock orbitals with respect to their “atomic” form.

GTOs basis sets are used to describe those electrons, that are the original uncontracted basis sets associated with the relevant ECPs, i.e. $12s12p7d$ with ECP10MDF for Ca [31], and $13s10p7d3f2g$ with ECP28MDF for Rb [30]. Preliminary tests have been done by adding to the Ca basis a set of $3f2g$ orbitals, taken from the related cc-pCV5Z set developed by Koput *et al.* [32], in order to describe the RbCa molecule with an $\ell_{\max} = 4$ basis set on both atoms. The latter have then been raised to $\ell_{\max} = 5$, by adding two h functions on each atom, which exponents have been optimised using a variational approach, i.e. by minimising the RCCSD(T) energy at the equilibrium internuclear distance. The description of mid- and long-range interactions have been improved by adding a set of *spdfgh* even tempered diffuse functions on each atom, and by adding bonding functions, i.e. a set of $3s3p2d2f1g$ orbitals, centered at the middle of the molecular bond.

The same Finite-Field approach as in the first method is driven to obtain the PEDM and the static dipole polarisability, by evaluating the first and second derivative of the RCCSD(T) energy with respect to the electric field magnitude, respectively.

The excited states were computed using the spin-restricted open-shell variant of the Equation Of Motion-Coupled Cluster method [15, 16], with Single and Double excitations included in the configuration space (EOM-CCSD), implemented in the CFOUR package [17]. For a given geometry, this method allows the calculation of the excitation energies and associated TEDMs from the ground state toward excited states that satisfy $\Delta\Lambda = \pm 1$ and $\Delta S = 0$, along with the related transition dipole moment. Therefore, it provides the excited states with symmetry ${}^2\Sigma^+$ or ${}^2\Pi$. It is, in principle, possible to obtain the transition energy from the lowest quartet states (${}^4\Sigma^+$ and ${}^4\Pi$) toward the excited quartet states, but this was not relevant in the range of energy investigated here, and the lowest quartet states computed with RCCSD(T) were sufficient.

The basis sets used to compute the excited states are a shortened version of the ones used for the ground state. In order to optimise the computing time and due to some limitations in CFOUR, bonding functions and diffuse functions were suppressed, and both atomic basis sets were limited to $\ell_{\max} = 4$.

3. Atomic Properties of Rb and Ca

Since there exist only a few experimental results on RbCa [19], the reliability of each method and associated basis sets is first tested against the known experimental results on Rb and Ca atoms. Thus, atomic energy levels and static dipole polarisabilities (using the finite field approach) of Rb and Ca are computed using both methods (Tables IV for Ca and V for Rb). For the FCI method, the effect of the f orbitals in Rb and Ca respective basis sets is investigated.

With the FCI method, the Rb atom is treated as an effective one electron system, as pointed out earlier, the computation of the atomic levels then does not involve an actual Configuration Interaction (CI) step. The ECP and CPP are adjusted [27] for the Hartree-Fock orbitals (\equiv one electron energies) to reproduce the lowest level of each angular momentum among $\ell = 0, 1, 2$, the $5s$, $5p$, $4d$ levels are then reproduced to the experimental precision. We focus on the levels until the second allowed electric dipole transition, i.e. $5s \rightarrow 6p$. The calculations have been done using the two $7s4p5d$ and $7s4p5d1f$ basis sets, and the results are gathered in Table V. Both basis sets yields the experimental position of the lowest s , p and d levels, and the first excited s and p levels, i.e. $6s$ and $6p$, show a deviation with respect to their experimental counterpart, although remaining quite small. The computed electric dipole polarisability is in very good agreement with the experimental value with both basis sets.

With the RCCSD(T) + EOM-CCSD method, the Rb atom is treated as an effective 9 electron system, all of them being correlated. In the case of excited states calculation (EOM-CCSD), the h functions of the basis set are removed to optimise the computing time, as they do

not have a significant effect on the energies ($< 1 \text{ cm}^{-1}$). Note that, unlike RCCSD(T), EOM-CCSD is not variational with respect to the size of the basis set. The results obtained for the excited levels of Rb with EOM-CCSD are show in Table V. The overall agreement on the first four excited states is relatively good, as it results from an evaluation of the correlation between 9 electrons, while in the FCI method, one-electron energies are empirically adjusted.

The Ca atom is treated as an effective two electron system, its levels are then the results of a CI calculation, unlike the Rb atom. The Ca atomic levels are then subject to the uncertainty associated to this method and to the choice of the basis set. One of the consequences is that the position of the molecular asymptotes containing an excited Ca atom is less accurate than the ones containing an excited Rb atom. The calculations have been done using the two $9s8p8d$ and $9s8p8d4f$ basis sets, and the results are gathered in Table IV. We focus only on the levels until the first allowed electric dipole transition, i.e. ${}^1S \rightarrow {}^1P$. The calculation with the $9s8p8d4f$ basis set yields a reasonably good agreement with the experimental values, comparable to the agreement obtained in an other theoretical work [26], using similar approach and basis set. As expected, reducing the basis set size by removing all the f orbital deteriorates this agreement, while remaining acceptable given the accuracy that can be expected from a CI calculation with a quite small basis set. With both basis sets, the binding energy of the ground state $4s^2{}^1S$, counted with respect to the double ionisation of Ca, is satisfactorily reproduced, even though the f orbitals obviously provide a smaller deviation from the experimental value. In both cases, the obtained static dipole polarisability is in good agreement with the corresponding experimental value, and agrees with other theoretical values obtained with different approaches [33, 34].

TABLE III: **Basis sets** used in the Full CI (FCI) et Coupled-Cluster (CC) calculations. The exponents in parenthesis are only used for test purposes and are not included in the final calculations. The exponents in *italics* are only used for ground state related calculations, i.e. the $X^2\Sigma^+$ PEC, permanent dipole moment and static polarisability.

	FCI			CC			
	Rb	Ca		Rb	Ca		
<i>s</i>	1.292561, .824992, 0.234682, 0.032072, 0.013962, 0.005750, 0.0025	3.117, 1.565, 0.646, 0.297, 0.100, 0.050, 0.025, 0.0100, 0.005		240.2168, 106.1112, 40.82235, 18.69521, 7.850894, 3.946150, 1.844039, 0.692172, 0.276767, 0.0791, 0.038890, 0.019632, 0.009910	113.083225, 44.702004, 16.203128, 7.132736, 3.108308, 1.044560, 0.413804, 0.213452, 0.069719, 0.030388, 0.017800, 0.006980		
<i>p</i>	0.128, .040097, 0.014261, 0.004850	6.204, 1.377, 0.576, 0.23, 0.1661, 0.06, 0.03, 0.015		46.59779, 20.61947, 8.545803, 3.727807, 1.626088, 0.608154, 0.211257, 0.073385, 0.025492, 0.008855	87.340764, 38.552272, 17.862285, 8.495712, 4.112383, 1.911477, 0.890658, 0.406580, 0.170604, 0.067970, 0.029681, 0.014621		
<i>d</i>	0.408807, 0.096036, 0.026807, 0.009551, 0.004	22.0, 4.717, 1.261, 0.371, 0.18, 0.08, 0.0323, 0.015		5.678, 2.845, 0.859432, 0.60815, 0.21126, 0.071, 0.02549	3.108308, 1.04456, 0.413804, 0.213452, 0.069719, 0.030388, 0.0178		
<i>f</i>	(0.1)	(0.3, 0.1, 0.027, 0.01)		2.431531, 0.7215166, 0.21126	0.7741000, 0.2580000, 0.0860000		
<i>g</i>				1.992, 0.7215166	0.3023000, 0.1012000		
<i>h</i>				<i>1.992, 0.7215166</i>	<i>0.3023000, 0.1012000</i>		

TABLE IV: **Calcium** atomic levels and static polarisability. The experimental values (NIST) of the levels are shown along with different calculated counterparts : (a) FCI without *f* orbitals (final results), (b) FCI with *f* orbitals, (c) EOM-CCSD (only levels corresponding to the molecular excited states computed in this work are shown), (d) RCCSD(T), The deviation with respect to experimental values is evaluated as $\Delta = E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}}$, and the mean deviation is shown when relevant.

	Exp.	(a)	$\Delta_{(a)}$	(b)	$\Delta_{(b)}$	(c)	$\Delta_{(c)}$	(d)	$\Delta_{(d)}$
$4s^2 (^1S)$	0	0		0		0		0	
$4s4p (^3P)$	15263	15095	-168	15081	-182	14845	-418	15251	-12
$3d4s (^3D)$	20356	20834	478	20283	-73	21360	1004	24474	4118
$3d4s (^1D)$	21850	22242	392	21623	-227				
$4s4p (^1P)$	23652	23178	-474	23150	-502				
$\langle \Delta \rangle$			378		246				
Ca^{2+}	145057.83	145007.27	51	145031.92	26				
$\alpha (4s^2 ^1S)$ [a.u.]	169(17) ^a	159		161					

^aRef. [35]

TABLE V: **Rubidium**. atomic levels and static polarisability. The experimental values (NIST) of the levels are shown along with different calculated counterparts : (a) FCI without *f* orbitals (final results), (b) FCI with *f* orbitals, (c) EOM-CCSD, (d) RCCSD(T), The deviation with respect to experimental values is evaluated as $\Delta = E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}}$, and the mean deviation is shown when relevant.

	Exp.(NIST)	(a)	$\Delta_{(a)}$	(b)	$\Delta_{(b)}$	(c)	$\Delta_{(c)}$	(d)	$\Delta_{(d)}$
$5s$	0	0		0		0		0	
$5p$	12737.35	12737.39	0.04	12737.39	0.04	12793	56	12728	-9
$4d$	19355.38	19355.28	-0.10	19355.28	-0.10	19489	134	19332	-23
$6s$	20132.51	20098.05	34.46	20098.04	-34.47	20112	-21		
$6p$	23766.75	23799.55	32.80	23799.55	32.80	23819	52		
$\langle \Delta \rangle$			16.85		16.85		66		
Rb^+	33690.81	33691.05	-0.24	33691.05	-0.24				
$\alpha (5s)$ [a.u.]	318.8(1.4) ^a	319.4		319.4					

^aRef. [36]

-
- [1] P. S. Żuchowski, R. Guérout, and O. Dulieu, *Phys. Rev. A* **90**, 012507 (2014).
- [2] R. Guérout, M. Aymar, and O. Dulieu, *Phys. Rev. A* **82**, 042508 (2010).
- [3] M. Aymar, R. Guérout, and O. Dulieu, *J. Chem. Phys.* **135**, 064305 (2011).
- [4] M. Aymar and O. Dulieu, *J. Phys. B* **45**, 215103 (2012).
- [5] W. Müller and W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **80**, 3311 (1984).
- [6] W. Müller, J. Flesch, and W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **80**, 3297 (1984).
- [7] D. Pavolini, T. Gustavsson, F. Spiegelmann, and J.-P. Daudey, *J. Phys. B* **22**, 1721 (1989).
- [8] G.-H. Jeung, *J. Mol. Spectrosc.* **182**, 113 (1997).
- [9] B. Huron, J.-P. Malrieu, and P. Rancurel, *J. Chem. Phys.* **58**, 5745 (1973).
- [10] P. Durand and J. Barthelat, *Chem. Phys. Lett.* **27**, 191 (1974).
- [11] P. Durand and J. Barthelat, *Theor. chim. Acta* **38**, 283 (1975).
- [12] M. Foucrault, P. Millié, and J. Daudey, *J. Chem. Phys.* **96**, 1257 (1992).
- [13] J. Čížek, *J. Chem. Phys.* **45**, 4256 (1966).
- [14] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, et al., *Molpro, version 2012.1, a package of ab initio programs* (2012), see <http://www.molpro.net>.
- [15] J. F. Stanton and R. J. Bartlett, *J. Chem Phys.* **98**, 7029 (1993).
- [16] A. I. Krylov, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **59**, 433 (2008), PMID: 18173379.
- [17] J. Stanton, J. Gauss, M. Harding, P. Szalay, et al., cFOUR, a quantum chemical program package. For the current version, see <http://www.cfour.de>.
- [18] G. Gopakumar, M. Abe, M. Hada, and M. Kajita, *J. Chem. Phys.* **140**, 224303 (2014).
- [19] J. V. Pototschnig, G. Krois, F. Lackner, and W. E. Ernst, *J. Mol. Spectrosc.* **310**, 126 (2015).
- [20] J. Y. Seto, R. J. LeRoy, J. Vergès, and C. Amiot, *J. Chem. Phys.* **113**, 3067 (2000).
- [21] O. Allard, C. Samuelis, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann, *Eur. Phys. J. D* **26**, 155 (2003).
- [22] J. Mitroy and M. W. J. Bromley, *Phys. Rev. A* **68**, 052714 (2003).
- [23] M. Marinescu and A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* **52**, 311 (1995).
- [24] X. Chu and A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* **66**, 024701 (2002).
- [25] A. Boutalib, J. P. Daudey, and M. E. Mouhtadi, *Chem. Phys.* **167**, 111 (1992).
- [26] T. Bouissou, G. Durand, M.-C. Heitz, and F. Spiegelman, *J. Chem. Phys.* **133**, 164317 (2010).
- [27] M. Aymar and O. Dulieu, *J. Chem. Phys.* **122**, 204302 (2005).
- [28] P. J. Knowles, C. Hampel, and H. J. Werner, *J. Chem. Phys.* **99**, 5219 (1993).
- [29] P. J. Knowles, C. Hampel, and H.-J. Werner, *The Journal of Chemical Physics* **112** (2000).
- [30] I. S. Lim, P. Schwerdtfeger, B. Metz, and H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **122**, 104103 (2005).
- [31] I. S. Lim, H. Stoll, and P. Schwerdtfeger, *J. Chem. Phys.* **124**, 034107 (2006).
- [32] J. Koput and K. A. Peterson, *J. Phys. Chem. A* **106**, 9595 (2002).
- [33] A. Derevianko, S. G. Porsev, and J. F. Babb, *At. Data Nucl. Data Tables* **96**, 323 (2010).
- [34] M. Mérawa, C. Tendero, and M. Rérat, *Chem. Phys. Lett.* **343**, 397 (2001).
- [35] T. M. Miller and B. Bederson, *Phys. Rev. A* **14**, 1572 (1976).
- [36] W. F. Holmgren, M. C. Revelle, V. P. A. Lonij, and A. D. Cronin, *Phys. Rev. A* **81**, 053607 (2010).

3.3 Quelques détails supplémentaires sur les calculs

3.3.1 Optimisation des bases pour le calcul Coupled-Cluster

Le but de nos calculs est d’obtenir les CEPs des états excités en plus de celle de l’état fondamental. Les fonctions d’onde électroniques des états excités sont susceptibles d’avoir une dépendance angulaire complexe, et d’être très étalées par rapport à la fonction d’onde de l’état fondamental. Pour offrir une bonne flexibilité à la description numérique de la fonction d’onde électronique, il est important d’avoir une base de grande taille disposant, d’une part, d’un moment cinétique ℓ maximal élevé (pour la complexité de la partie angulaire), et d’autre part, d’une variété d’exposants assurant la présence simultanée d’orbitales très localisées autour du noyau et d’orbitales très étalées (pour la partie radiale). Dans cette section, on discute donc de la manière dont on a optimisé les bases de gaussiennes présentes dans la littérature pour les atomes Rb et Ca, que l’on a utilisées pour les calculs RCCSD(T) et EOM-CCSD décrits dans l’article.

La procédure d’optimisation de la base s’appuie sur le fait suivant : dans l’état fondamental, lorsque l’on s’approche de la convergence de la base, l’énergie Hartree-Fock ainsi que l’énergie de corrélation diminuent [92, 142], autrement dit, la CEP associée présente un caractère “plus liant”. Nous avons alors choisi d’optimiser la base en choisissant un point sur la CEP de l’état fondamental $^2\Sigma^+$, préférentiellement celui correspondant à la géométrie d’équilibre, puis nous avons choisi les exposants à rajouter dans la base en optimisant variationnellement l’énergie en ce point.

3.3.1.1 Base dite $\ell_{\max} = 4$

Les 28 électrons internes de l’atome de Rb sont modélisés par le potentiel de cœur ECP28MDF¹, issu du travail de Lim *et al.* [144]. La base associée, issue du même travail, contient 13 orbitales s , 10 orbitales p , 7 orbitales d , 3 orbitales f , et 2 orbitales g , soit un moment cinétique maximal de $\ell_{\max} = 4$, et est désignée de manière compacte par $13s10p7d3f2g$.

La base de Ca, obtenue par Lim. *et al.* [145] et associée au potentiel de cœur ECP10MDF, est constituée par l’ensemble de GTO $12s12p7d$. Cette base est dans une première étape étendue en y ajoutant trois orbitales f et deux orbitales g , issues de la base de Koput *et al.* [146]. Le choix de ces orbitales est contrôlé de deux façons. D’abord, la valeur de la polarisabilité statique de l’atome de Ca est calculée grâce à la méthode EOM-CCSD pour les systèmes à couches complètes, implémentée dans le package MOLPRO, puis comparée à la valeur connue expérimentalement. On obtient une

1. Selon la nomenclature standard des ECPs : ici “28” fait référence au nombre d’électrons modélisés par l’ECP, “M” indique que l’ECP est obtenu par un ajustement multiélectrons, “DF” indique que l’ECP est construit en tenant compte des effets relativistes [143].

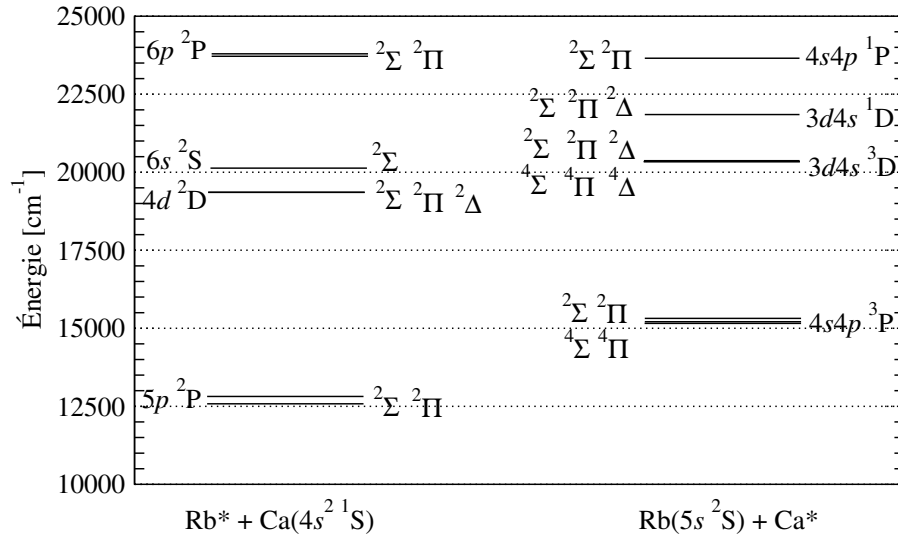


FIGURE 3.1 – Cette figure schématise, de manière compacte, la corrélation entre les états moléculaires de RbCa et les états atomiques de Rb et de Ca. La colonne de gauche regroupe les asymptotes où seul Rb est excité, tandis que celle de droite regroupe les asymptotes où seul Ca est excité. Les asymptotes sont placées selon les valeurs expérimentales officielles des niveaux atomiques [140, 141] (NIST). L’origine des énergies (axe des ordonnées) correspond aux deux atomes dans leur état fondamental : $\text{Rb}(5s\ ^2S) + \text{Ca}(4s^2\ ^1S)$.

polarisabilité statique de 154 u.a., comparée à une valeur expérimentale de 169(17) u.a. [147]. Ensuite, les deux premiers niveaux atomiques de Ca, $3s^2\ ^1S$ et $3s3p\ ^3P$, étant les niveaux fondamentaux de leurs symétries respectives (et tous deux bien représentés par une configuration électronique unique), on peut les calculer grâce à la méthode CC. La différence d’énergie entre ces deux niveaux est alors comparée à son homologue expérimental : par la méthode RCCSD(T), on obtient 15251 cm^{-1} , la valeur expérimentale étant de 15263 cm^{-1} , obtenue à partir de la position expérimentale des niveaux 3P_0 , 3P_1 et 3P_2 [140]. Le bon accord obtenu entre notre calcul et l’expérience confirme le choix des exposants pour les orbitales f et g (voir la table de l’appendice de l’article).

3.3.1.2 Base dite $\ell_{\max} = 5$

On choisit ensuite d’ajouter à la base des orbitales h très diffuses pour décrire l’état moléculaire fondamental. En particulier, pour modéliser la dynamique collisionnelle des atomes ultra-froids, il est important que leur énergie d’interaction pour de grandes distances internucléaires en $\sum_n R^{-n}$ soit décrite avec soin. L’ajout de ces orbitales améliore également l’énergie de corrélation, aboutissant à une CEP plus profonde. En ajoutant deux orbitales h sur chaque atome, dont on optimise les exposants par la méthode variationnelle décrite précédemment, la profondeur du puits de la CEP passe de $D_e = 997\text{ cm}^{-1}$ à $D_e = 1018\text{ cm}^{-1}$.

Toujours dans le but de se rapprocher de la convergence de la base, les bases utilisées pour le calcul RCCSD(T) de l'état fondamental et des énergies atomiques citées dans cette section, sont systématiquement augmentées par des orbitales diffuses qui viennent agrandir chaque base atomique. À chaque moment cinétique orbital ℓ présent dans la base on ajoute une orbitale diffuse générée automatiquement par MOLPRO, dont l'exposant est calculé par extrapolation de la variation des exposants au sein du ℓ correspondant, et dont l'étalement est grand par rapport à l'orbitale la plus étalée de chaque ℓ .

Cette grande base n'est utilisée que pour l'état fondamental. Elle n'est pas utilisée pour le calcul EOM-CC des états excités car des tests effectués avec la base $\ell_{\max} = 5$, sans orbitales diffuses additionnelles, nous ont permis de constater que l'agrandissement de la base rallonge significativement le temps de calcul (facteur 1.5 à 2), pour un effet négligeable sur les énergies d'excitation ($< 1 \text{ cm}^{-1}$) et les moments dipolaires ($< 0.5 \text{ u.a.}$).

3.3.2 Erreur de superposition de base

L'erreur de superposition de base (BSSE), telle que décrite dans le chapitre 2 a été corrigée par nos soins dans nos calculs CC, mais pas dans nos calculs FCI. En évaluant la BSSE dans les deux cas, on montre qu'elle est négligeable dans les calculs FCI. La figure 3.2 montre la BSSE évaluée pour la méthode CC et la méthode FCI. Dans le cas de la méthode CC, on voit que celle-ci prend des valeurs significatives dans la zone d'équilibre ($R_e = 8.5 a_0$) : l'erreur est de plus de 50 cm^{-1} à $R = 8 a_0$. Celle-ci devient rapidement très grande (plus de 10% de la profondeur de la CEP) à mesure que R diminue. Au contraire, dans le cas de la méthode FCI, l'erreur n'est que d'environ 15 cm^{-1} dans la zone d'équilibre, ce qui est assez faible par rapport à la profondeur du puits de potentiel $D_e = 1065 \text{ cm}^{-1}$. Lorsque R diminue jusqu'à $6 a_0$, l'erreur ne dépasse pas 25 cm^{-1} , soit 2 à 3% de la profondeur.

3.3.3 Calcul FCI : tri des états par symétrie de spin

Pour réaliser notre calcul FCI, nous utilisons le programme CIPSI (*Configuration Interaction by Perturbation of a multiconfiguration wavefunction Selected Iteratively*), initialement développé par F. Spiegelman, au Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques (Université Paul Sabatier, Toulouse). Lorsque ce programme a été écrit (dans les années 70-80), la puissance de calcul des machines de même que leur capacité mémoire nécessitaient d'être astucieux et économe. La version de CIPSI que nous avons utilisée est configurée de sorte que les états électroniques associés aux différentes symétries de spin du système sont calculés simultanément. Cela est possible grâce au fait que, au niveau d'approximation utilisé pour les calculs de chimie quantique, le Hamiltonien ne

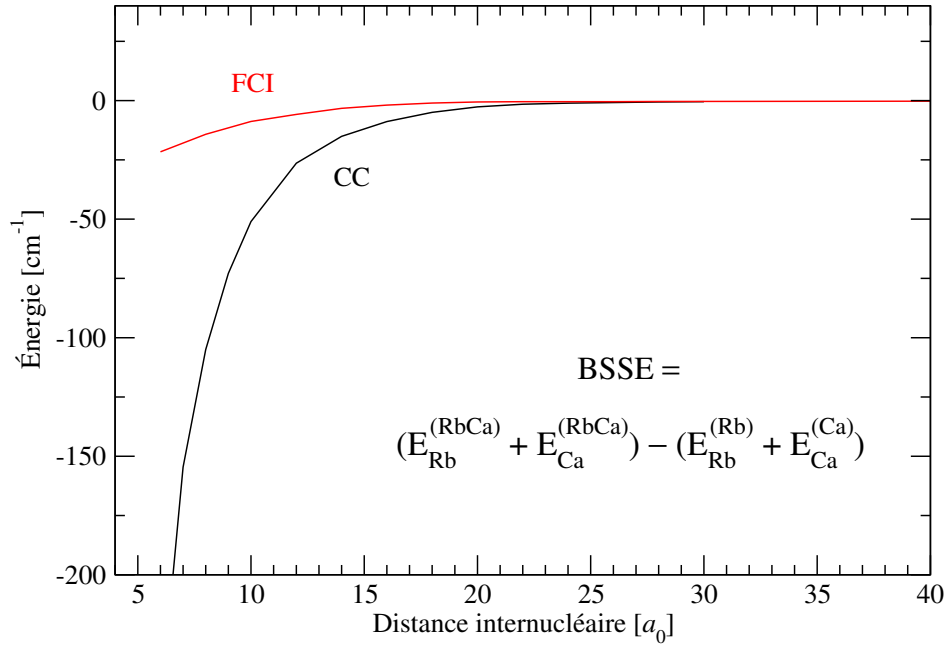


FIGURE 3.2 – Erreur de superposition de base (BSSE) évaluée pour la méthode CC et la méthode FCI.

dépend pas du spin, mais seulement de la partie spatiale des fonctions d'onde électroniques, comme nous l'avons évoqué au chapitre précédent. L'introduction du spin est cependant importante pour tenir compte de l'antisymétrie de la fonction d'onde.

Pour comprendre cela, on doit d'abord introduire la définition des intégrales à deux électrons, utilisées pour le calcul du potentiel moyen ressenti par un électron à l'étape Hartree-Fock (cf. équation 2.11), ainsi que le calcul des éléments non diagonaux de la matrice d'interaction de configuration, cf. équation 2.43. Ces intégrales correspondent à l'évaluation de l'opérateur de distance entre les électrons 1 et 2, $1/r_{12}$, entre différents produits de deux spin-orbitales. En utilisant la définition 2.6 des spin-orbitales, on définit les intégrales à deux électrons comme

$$\begin{aligned}
 \langle ij | \frac{1}{r_{12}} | kl \rangle &= \int d\vec{\rho}_1 d\vec{\rho}_2 \chi_i^*(\vec{\rho}_1) \chi_j^*(\vec{\rho}_2) r_{12}^{-1} \chi_k(\vec{\rho}_1) \chi_l(\vec{\rho}_2) \\
 &= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_j^*(\vec{r}_2) r_{12}^{-1} \psi_k(\vec{r}_1) \psi_l(\vec{r}_2) \\
 &\quad \times \int d\omega_1 d\omega_2 \sigma_i^*(\omega_1) \sigma_j^*(\omega_2) \sigma_k(\omega_1) \sigma_l(\omega_2),
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

où l'on a pu séparer l'intégration sur l'espace de l'intégration sur les coordonnées de spin, grâce à l'absence de dépendance du spin avec les coordonnées spatiales. Le second terme est alors évalué selon

$$\int d\omega \sigma_i^*(\omega) \sigma_k(\omega) = \begin{cases} \langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 & \text{si } \sigma_i = \sigma_k; \\ \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 & \text{si } \sigma_i \neq \sigma_k. \end{cases} \tag{3.2}$$

Si $|kl\rangle = |ij\rangle$, l'intégrale 3.1 représente la valeur moyenne de l'interaction coulombienne entre les électrons 1 et 2, localisés sur les orbitales spatiales ψ_i et ψ_j . Si $|kl\rangle \neq |ij\rangle$, 3.1 représente le couplage entre les deux configurations électroniques “électrons 1 et 2 dans i et j ” et “électrons 1 et 2 dans k et l ” par l'interaction coulombienne.

Prenons l'exemple d'une fonction d'onde à deux électrons, où les orbitales spatiales ψ_i et ψ_j sont peuplées. Le nombre quantique de spin peut prendre les valeurs $S = 1$ (état triplet) et $S = 0$ (état singulet). Pour la projection $M_S = 0$, commune aux deux valeurs possibles de S , la fonction d'onde s'écrit [92] (page 102)

Pour $S = 0$

$$\phi_{ij}(M_S=0)^{S=0} = \frac{1}{2}(\psi_i(\vec{r}_1)\psi_j(\vec{r}_2) + \psi_i(\vec{r}_2)\psi_j(\vec{r}_1)) \times (\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \alpha(\omega_2)\beta(\omega_1)); \quad (3.3)$$

Pour $S = 1$

$$\phi_{ij}(M_S=0)^{S=1} = \frac{1}{2}(\psi_i(\vec{r}_1)\psi_j(\vec{r}_2) - \psi_i(\vec{r}_2)\psi_j(\vec{r}_1)) \times (\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) + \alpha(\omega_2)\beta(\omega_1)). \quad (3.4)$$

En imposant $M_S = 0$ lors du calcul on voit, au travers de 3.3 et 3.4, que l'on obtient à la fois la fonction d'onde triplet et la fonction d'onde singulet, en changeant simplement le signe de la combinaison des orbitales spatiales. Quant au calcul de l'interaction entre deux fonctions d'onde singulet $\langle \phi_{ij}(M_S=0)^{S=0} | r_{12}^{-1} | \phi_{kl}(M_S=0)^{S=0} \rangle$ ou deux fonctions d'onde triplet $\langle \phi_{ij}(M_S=0)^{S=1} | r_{12}^{-1} | \phi_{kl}(M_S=0)^{S=1} \rangle$, la partie spin étant “spectatrice” de l'intégration spatiale, on voit qu'il impliquera les mêmes intégrales biélectroniques, affectées de signes différents.

Ainsi, il suffit au programme CIPSI de ne calculer qu'une seule fois ces intégrales, de les stocker, et de les combiner différemment pour obtenir les états électroniques de différents spins. Compte tenu des contraintes de matériel imposées à l'époque du développement de ce programme, cela permet d'optimiser l'utilisation de la mémoire, ainsi que le temps de calcul. Cependant, un post-traitement des données obtenues est alors nécessaire, afin de trier les états électroniques selon leur symétrie de spin, ce qui est bien entendu moins coûteux en termes de ressources machine.

Nous allons d'abord nous concentrer sur le tri singulet-triplet, valide pour les systèmes à deux électrons de valence (les dimères alcalins, par exemple), pour ensuite présenter la méthode adoptée pour distinguer les états quartets des états doublets, valide pour les systèmes à trois électrons de valence comme RbCa.

3.3.3.1 Reconnaissance des états singulets et triplets dans le cas des dimères alcalins

En remaniant les équations 3.3 et 3.4, écrites pour $M_S = 0$, on les écrit sous la forme d'une combinaison de deux déterminants de Slater

$$\phi_{ij}(M_S=0) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|i\alpha j\beta\rangle + |j\alpha i\beta\rangle), \quad (3.5)$$

$$\phi_{ij}(M_S=0) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|i\alpha j\beta\rangle - |j\alpha i\beta\rangle), \quad (3.6)$$

où l'on a utilisé la notation compacte pour les déterminants définie dans l'équation 2.2. Dans cette nouvelle écriture, la combinaison de deux déterminants à couches ouvertes de projection $M_S = 0$ par un signe + correspond à l'état singulet, tandis que leur combinaison avec le signe - correspond à l'état triplet.

On analyse alors les composantes des vecteurs propres de la matrice d'IC sur la base des déterminants des différents états électroniques d'une symétrie spatiale donnée, à la recherche des motifs associés aux équations 3.5 et 3.6. Pour illustrer cela, on prend l'exemple d'un calcul pour le dimère alcalin KRb. En terme de taille de système, KRb est proche de RbCa, à ceci près que $Z_K = 19$ et $Z_{Ca} = 20$, et l'atome de Ca possède bien entendu un électron de valence supplémentaire par rapport à K. En terme de volume de données, notre calcul FCI de la structure de KRb, traité comme une molécule à deux électrons de valence, consiste en la diagonalisation d'une matrice d'IC de 4492×4492 éléments, ce qui représente quelques minutes de calcul (pour une géométrie donnée).

Pour le calcul des états Σ de KRb, le tableau 3.2 présente un extrait de la décomposition des vecteurs propres de la matrice d'IC sur la base des déterminants, tiré des données de sortie du sous-programme de diagonalisation (bd) de la matrice d'IC. En observant les différentes colonnes, on note la présence de paires de coefficients identiques ou bien identiques au signe près, surlignés en orange dans le tableau. On reconnaît alors le motif précédemment introduit : des combinaisons par le signe + ou bien le signe - de deux déterminants voisins, permettant de distinguer singulet de triplet. On peut en déduire que chaque paire de coefficients est associée à deux déterminants de type $|i\alpha j\beta\rangle$ et $|j\alpha i\beta\rangle$, de projection $M_S = 0$.

En suivant cette conjecture, on en déduit que l'état numéro 1 est un $^1\Sigma$, l'état numéro 2 est un $^3\Sigma$, l'état numéro 3 est un $^1\Sigma$ et l'état numéro 4 est un $^3\Sigma$. Par ailleurs, dans le tableau 3.2, on a également surligné en bleu des coefficients non appariés, différents de zéro pour les états que l'on présume être $^1\Sigma$, et égaux à zéro pour les états que l'on présume être $^3\Sigma$. Ces coefficients doivent donc correspondre à des déterminants doublement occupés (deux électrons de spins opposés sur la même orbitale spatiale), ce qui corrobore notre hypothèse : un état $S = 0$ peut être développé sur des configurations doublement occupées, ce qui n'est pas le cas pour un état $S = 1$.

TABLE 3.2 – Extrait du développement des états électroniques Σ de KRb sur les base des déterminants. On utilise un code couleur pour mettre en évidence les similitudes ou différences d'un ou d'une paire de coefficient(s) d'un état à l'autre (voir le texte).

	1	2	3	4	...
1	0.844356	0.000000	-0.044656	0.000000	...
2	-0.028010	0.664636	-0.619131	0.017105	
3	-0.028010	-0.664636	-0.619131	-0.017105	
4	0.300005	-0.013869	0.007567	0.603011	
5	0.300005	0.013869	0.007567	-0.603011	
6	-0.030990	-0.022704	0.052835	0.235566	
7	-0.030990	0.022704	0.052835	-0.235566	
8	-0.240592	0.000000	-0.005107	0.000000	
9	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	
10	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	
11	-0.025103	-0.107106	-0.225039	0.027604	
12	-0.025103	0.107106	-0.225039	-0.027604	
	

Cette analyse doit être répétée pour chaque valeur de R , afin d'obtenir les courbes de potentiel triplet et singulet. Il est utile de souligner que ce critère de tri est viable dès les premiers coefficients des vecteurs propres. Dans le cadre de leur collaboration avec Fernand Spiegelman, cette procédure a été automatisée par Mireille Aymar et Olivier Dulieu, et a été validée depuis dans de nombreux travaux [84, 111, 114, 148–150].

3.3.3.2 Reconnaissance des états doublets et quartets dans les dimères alcalins–alcalino-terreux

Pour tenter de trouver une procédure de tri efficace dans ce cas, on doit travailler avec la projection $M_S = \pm 1/2$, commune à $S = 3/2$ et $S = 1/2$. Mais une fonction propre à trois électrons ne va pas présenter de motif simple comme dans le cas précédent. On choisit d'analyser alors la configuration électronique décrite par chaque déterminant figurant dans les données de sortie du sous-programme moy de CIPSI qui travaille à $M_S = -1/2$. On sait y reconnaître les déterminants qui ont deux électrons appariés sur une orbitale spatiale et un électron non apparié (déterminants doublement occupés, de type $|d\rangle$, cf. figure 3.3), et les déterminants qui ont trois électrons non appariés (déterminants simplement occupés, de type $|a\rangle$, $|b\rangle$ ou $|c\rangle$, cf. figure 3.3). On établit alors une correspondance entre la nature des déterminants (doublement ou simplement occupés) de coefficients non nuls dans un état donné, et la symétrie de spin doublet ou quartet de cet état.

On peut justifier cela de la manière suivante. Soit un déterminant vecteur propre de \vec{S}^2 et S_z , avec les valeurs propres $S = 3/2$ et $M_S = -3/2$. Ce déterminant est formé de trois électrons non appariés, dont les spins sont tous \downarrow . Pour trouver le vecteur propre

associé à $M_S = -1/2$, on applique l'opérateur échelon S_+

$$\begin{aligned} |S = 3/2 M_S = -3/2\rangle &= |i\beta j\beta k\beta\rangle; \\ S_+ |S = 3/2 M_S = -3/2\rangle &= (s_{1+} + s_{2+} + s_{3+}) |i\beta j\beta k\beta\rangle; \\ \sqrt{3} |S = 3/2 M_S = -1/2\rangle &= |i\alpha j\beta k\beta\rangle + |i\beta j\alpha k\beta\rangle + |i\beta j\beta k\alpha\rangle. \end{aligned} \quad (3.7)$$

On comprend alors que les états quartets de projection $M_S = -1/2$ ne pourront être développés que sur des déterminants simplement occupés. De plus, pour trois orbitales spatiales ψ_i , ψ_j et ψ_k occupées, la combinaison de déterminants associée à l'état $S = 3/2$, $M_S = -1/2$ contient les trois permutations circulaires possibles de $\uparrow \downarrow \downarrow$, comme illustré sur la figure 3.3. Ainsi, on devrait être en mesure de reconnaître les états quartets en

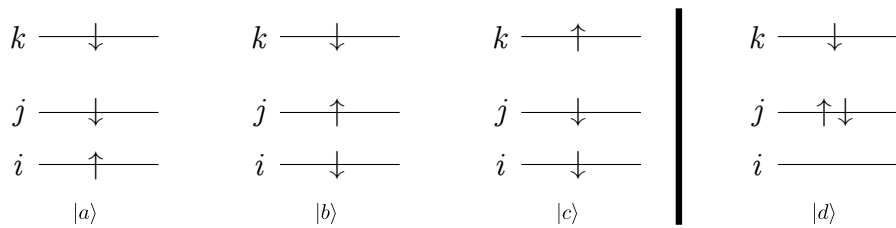


FIGURE 3.3 – Déterminants de type $|a\rangle$, $|b\rangle$ et $|c\rangle$: différentes permutations d'un déterminant $M_S = -1/2$ à couches ouvertes (simplement occupé) sur les orbitales spatiales i , j et k . Déterminants de type $|d\rangle$: exemple d'un déterminant doublement occupé, nécessairement de projection $M_S = -1/2$

remarquant qu'ils ne sont développés que sur des déterminants simplement occupés, du type $|a\rangle$, $|b\rangle$ et $|c\rangle$.

De la même manière que pour KRb, pour RbCa, on analyse les vecteurs propres issus du calcul des états Σ par CIPSI. À titre de comparaison, notre calcul FCI de la structure de RbCa implique la diagonalisation d'une matrice d'IC de 214887×214887 éléments, ce qui représente 3 à 5 heures de calcul, pour une géométrie donnée. Cela illustre que, pour un calcul FCI, passer de deux à trois électrons traités explicitement s'accompagne d'une augmentation colossale du nombre de déterminants.

Pour les états Σ de RbCa, le tableau 3.3 présente un extrait de la décomposition des vecteurs propres sur la base des déterminants. Dans cet extrait, l'état numéro 7 ne comporte que quelques coefficients non nuls (surlignés en orange). Grâce aux données de sortie de moy, on a pu vérifier que les trois déterminants correspondants sont simplement occupés, du type $|a\rangle$, $|b\rangle$ et $|c\rangle$. On a également vérifié que cela reste vrai dans la suite du vecteur propre. On peut donc raisonnablement penser que l'état numéro 7 est un état $^4\Sigma$.

Par ailleurs, l'état numéro 1 (état fondamental) est avec certitude un état $^2\Sigma$, car c'est le seul état qui peut être corrélé aux atomes séparés dans leur état fondamental $\text{Rb}(5s \ ^2S) + \text{Ca}(4s^2 \ ^1S)$. On voit qu'il possède des coefficients non nuls sur les mêmes

TABLE 3.3 – Extrait du développement des états électroniques Σ^+ de RbCa sur les base des déterminants. On utilise un code couleur pour mettre en évidence les similitudes ou différences d'un ensemble de trois coefficients d'un état à l'autre (voir le texte).

	1	2	...	7	...
1	-0.520398	-0.467686		0.000000	
2	0.538045	-0.464193		0.000000	
3	-0.103548	-0.338054		-0.000000	
4	0.112610	-0.255396		-0.429492	
5	-0.011573	-0.078532		-0.000000	
6	-0.000032	-0.005378	...	-0.000000	
7	0.216969	-0.138907		0.429492	
8	0.003152	0.005539		0.000000	
9	-0.104359	-0.116489		0.429492	
10	-0.012367	-0.003903		-0.000000	
	

déterminants que l'état numéro 7 (surlignés en orange dans le tableau 3.3), ce qui est bien entendu plausible car ces déterminants sont de projection $M_S = -1/2$. En effet, on peut, à partir du résultat de l'équation 3.7, construire une combinaison orthogonale correspondant à $|S = 1/2, M_S = -1/2\rangle$ à partir de ces déterminants de type $|a\rangle$, $|b\rangle$ et $|c\rangle$. Cependant, contrairement au cas singulet-triplet, cette combinaison ne différera pas seulement d'un signe, mais elle fera apparaître des coefficients différents devant chaque déterminant. C'est ce qu'on observe sur les coefficients surlignés en orange dans le vecteur propre numéro 1 : il n'existe pas de relation simple entre ces trois coefficients. Ensuite, dans le vecteur propre numéro 1, si l'on regarde la configuration électronique associée aux déterminants (données de sortie de moy) dont les coefficients ne sont pas surlignés dans le tableau, on voit qu'il s'agit de déterminants doublement occupés, compatibles avec la symétrie de spin $S = 1/2$. Par ailleurs, ces déterminants ont des coefficients nuls dans le vecteur propre numéro 7, probablement quartet, ce qui tend à confirmer notre déduction.

Ainsi, grâce au fichiers de sortie de CIPSI, on analyse, pour chaque état, la nature des déterminants affectés d'un coefficient non nul :

1. si le vecteur propre est exclusivement constitué de déterminants simplement occupés (de type $|a\rangle$, $|b\rangle$ et $|c\rangle$), il s'agit d'un état quartet ;
2. si le vecteur propre n'est pas exclusivement constitué de déterminants simplement occupés, et est composé en majorité de déterminants doublement occupés (de type $|d\rangle$), il s'agit d'un état doublet.

Comme on peut l'imaginer, on ne peut pas analyser à l'œil nu tous les coefficients de décomposition de tous les vecteurs propres de toutes les géométries. C'est pourquoi j'ai développé un programme FORTRAN90 qui effectue ce tri de manière automatique.

Cette approche est valide dans la zone de distances internucléaires R où la notion d'orbitales moléculaires représente une bonne description du système, en pratique jusqu'à $R \simeq 20 a_0$ dans notre cas. Lorsque R augmente et que l'on se rapproche du régime atomique, cette approche devient de moins en moins valide. On peut comprendre cela notamment car on essaye d'appliquer une description moléculaire à un système qui est plus semblable à deux atomes séparés qu'à une molécule. Ainsi, pour avoir des courbes de potentiels bien triées même pour les grandes valeurs de R , on procède par continuité des courbes : on relie les courbes triées de R_{\min} à $R = 20 a_0$ aux courbes non triées de $R = 20 a_0$ à R_{\max} , avec un critère de préservation de la continuité. Au delà de $R \simeq 20 a_0$, les courbes présentent un comportement monotone, tendant vers les asymptotes atomiques correspondantes. Cela s'explique par le fait que l'on entre dans la région où l'énergie d'interaction entre les atomes commence à être dominée par les effets de dispersion en R^{-6} . Le critère de continuité s'avère donc probant.

3.4 Perspectives

Le calcul de la structure électronique d'une molécule peut s'avérer fastidieux, mais n'est pas pour autant une fin en soi. Il ne s'agit que d'un modèle permettant de calculer des grandeurs associées à cette molécule mesurables expérimentalement, typiquement des spectres. C'est pourquoi, dans cette partie, on s'attache à l'utilisation de ces données de structure pour calculer des énergies et des forces de transition, qui peuvent être confrontées à des résultats expérimentaux, ou bien guider des expériences futures. Cela implique le calcul de l'énergie et des fonctions d'onde des niveaux de vibration liés associés à chaque état électronique d'intérêt, de même que les intégrales des moments de transition dipolaire électrique entre deux niveaux vibrationnels (éléments de matrice de transition, cf. équation 1.28).

3.4.1 Simulation du spectre d'excitation électronique d'une molécule piégée sur une gouttelette d'hélium

Dans le cas présent, le calcul de la position en énergie et de l'intensité des raies à partir de nos données de structure issues des deux méthodes peut être un moyen de conclure sur la capacité des deux jeux de CEPs à reproduire les mesures, et, le cas échéant, conclure sur la qualité d'une méthode par rapport à l'autre. Cela étant, en observant les courbes (figure 2 de l'article de la section 3.2), si les CEPs des différents états restent relativement bien séparées jusqu'à environ 12000 cm^{-1} (énergie comptée par rapport à Rb + Ca dans leur état fondamental), ce n'est assez rapidement plus le cas lorsque l'on monte vers des énergies plus élevées, où les CEPs deviennent très mélangées. Dans une telle zone, conclure sur la validité d'une CEP d'un état provenant d'une méthode ou d'une autre peut s'avérer difficile.

Dans l'équipe de W. Ernst, J. V. Pototschnig *et al.* ont mesuré des spectres d'excitation des molécules LiCa [87], RbSr [88–90] et RbCa [91]. À partir de leur données de structure électronique, obtenues par la chimie quantique, ils ont également simulé des spectres d'excitation afin de comparer les calculs avec l'expérience.

Peu de temps avant la publication de la référence [88] (RbSr), notre équipe, en collaboration avec P. S. Żuchowski, a publié des données de structure électronique sur RbSr [94], obtenues selon la méthode que nous avons suivie pour RbCa. Ayant ces données à disposition, afin d'en tester la validité face à l'expérience, nous avons utilisé le jeu de CEPs et de MTDEs obtenu par la méthode FCI pour simuler un spectre d'excitation (figure 3.4 (b)). Sur le cadre (a) de la figure, il s'agit du spectre d'excitation de RbSr ainsi que la simulation associée, directement extraits de la figure 2 de la référence [89], restreints à la zone d'énergie que nous avons simulée. Sur le cadre (b) de la figure, nous avons simulé le spectre correspondant sous forme d'histogramme représentant les énergies des raies ainsi que leurs intensités, en supposant la molécule initialement dans son état $|X^2\Sigma^+ v = 0\rangle$. Nous avons sélectionné une gamme d'énergie d'excitation allant de 11000 cm^{-1} à 16000 cm^{-1} , puis nous avons superposé le diagramme au spectre d'excitation mesuré, restreint à la zone concernée. Notre diagramme a été normalisé sur le pic attribué au niveau $v = 0$ de l'état $4^2\Sigma^+$. Dans l'expérience, les molécules se trouvent à la surface de gouttelettes d'hélium superfluide, de température de 0.37 K [89]. Sachant que cette énergie thermique correspond à 0.26 cm^{-1} , et que la constante harmonique de l'état $X^2\Sigma^+$ de RbSr est de 39 cm^{-1} [89] (valeur expérimentale en accord avec les calculs de la référence [94]), la distribution thermique de population ne s'étend pas sur des niveaux vibrationnels autres que $v = 0$. Les jeux de CEPs et MTDEs obtenus par les auteurs de [89] et les nôtres (FCI) sont en bon accord avec le spectre observé. On peut noter que notre courbe de l'état $4^2\Sigma^+$ ne diffère que d'un seul quantum de vibration par rapport à la structure vibrationnelle observée.

Cette comparaison permet de valider, pour les états excités observés, nos calculs FCI. Cela permet également de voir que, au moins dans cette zone d'énergie, on ne peut pas clairement conclure sur la moindre ou meilleure qualité d'une méthode qui traite un grand nombre d'électrons et effectue une IC tronquée [89], par rapport à une méthode qui traite peu d'électrons et effectue une IC complète. Cela étant, l'accord observé sur la figure 3.4 (b) augure du meilleur pour nos calculs sur RbCa réalisés avec la même méthode.

Les études réalisées dans le groupe de W. Ernst [89, 90] ont souligné que la prise en compte de l'interaction spin-orbite (SO) avait une incidence significative sur les spectres simulés et tendait à améliorer l'accord entre calcul et expérience. Plus précisément, le spectre de fluorescence de RbSr présenté dans ces références permet de visualiser des structures vibrationnelles, et il est montré que la prise en compte du SO permet de correctement rendre compte de ces structures. Le spectre de fluorescence en question correspond aux états corrélés à l'asymptote $\text{Sr}(5s5p \ ^3P)$, disposant d'une structure fine significative ($\Delta E_{\text{fs}}^{\text{Sr}} = 581.04 \text{ cm}^{-1}$ entre 3P_2 et 3P_0). Même si le couplage

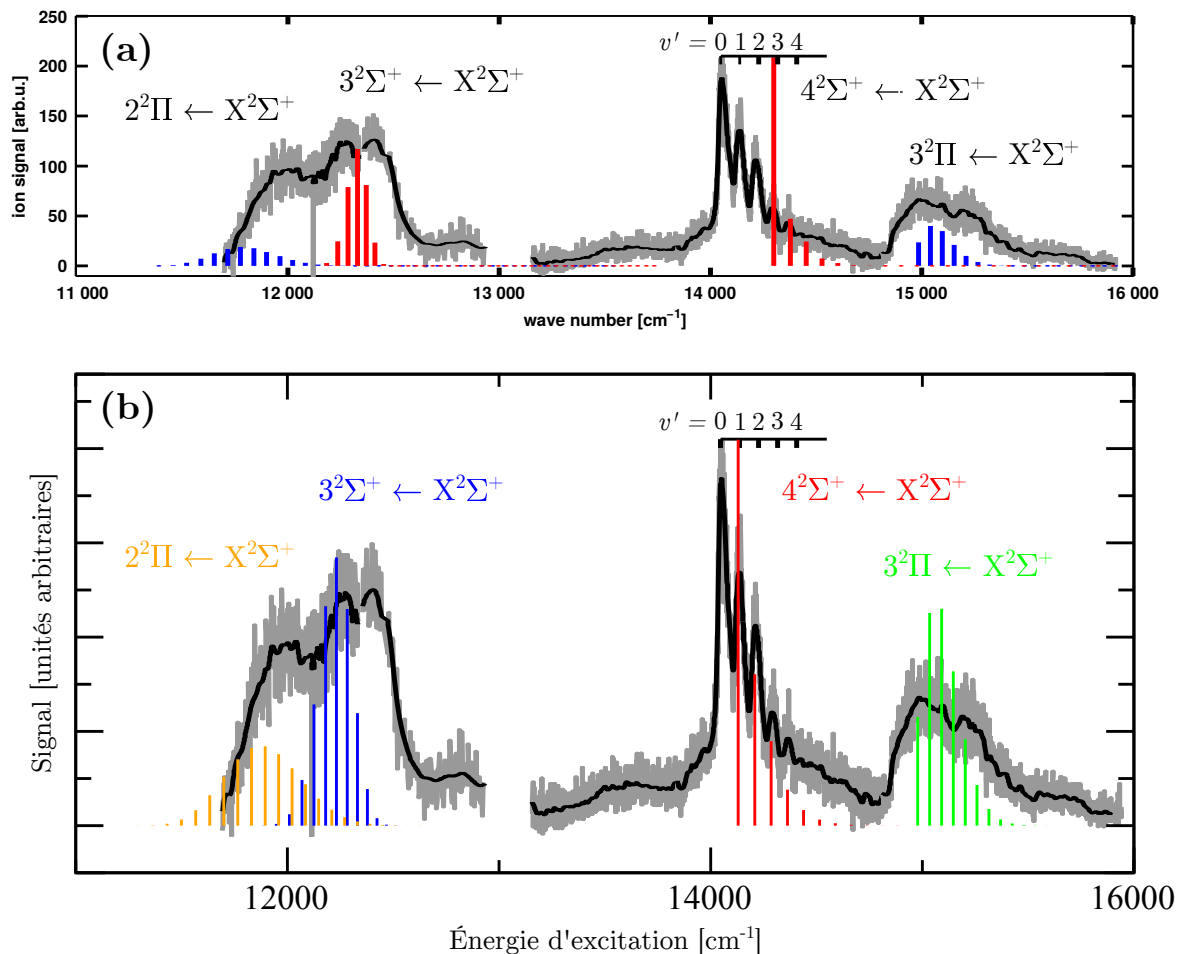


FIGURE 3.4 – Simulation de spectre d’excitation (absorption) de **RbSr**. Le cadre (a) est directement issu de la figure 2 de la référence [89], tronquée à 16000 cm^{-1} . Ce cadre contient le spectre mesuré (tracé gris) ainsi que sa moyenne (tracé noir) auxquels est superposée la simulation de spectre réalisée par ces mêmes auteurs. Le cadre (b) est extrait de la même figure et contient le spectre mesuré auquel a été superposée la simulation de spectre basée sur nos calculs FCI.

SO ne garde pas sa valeur atomique lorsque Sr interagit avec Rb, il est vraisemblable qu’il reste important. La situation étant similaire pour RbCa, c’est-à-dire, l’asymptote $\text{Ca}(4s4p\ ^3P)$ disposant d’une structure fine assez importante ($\Delta E_{\text{fs}}^{\text{Ca}} = 158.04\text{ cm}^{-1}$ entre 3P_2 et 3P_0), on peut d’ores et déjà supposer que l’inclusion du SO sera souhaitable. On peut cependant s’attendre à ce que rôle du SO dans les états corrélés à la limite $\text{Rb}(5s\ ^2S) + \text{Ca}(4s4p\ ^3P)$ soit moins critique que dans le cas de RbSr, car la structure fine de de l’état 3P de Ca est environ 4 fois inférieure à celle de Sr. Malheureusement, pour le moment, on ne peut pas conclure sur ce point. En effet, les spectres d’excitation de RbCa mesurés dans la référence [91] ne permettent pas de visualiser de structure vibrationnelle, si bien que la présence du SO dans la simulation ne présentera pas de claire amélioration ou détérioration de l’accord entre calculs et expérience sur cet aspect. Néanmoins, puisque ce spectre permet de localiser le fond des CEPs, le seul effet

du SO que l'on pourra comparer à l'expérience est le positionnement en énergie des CEPs.

L'étape qui doit suivre nos calculs de la structure de RbCa est donc, dans un premier temps, de simuler un spectre d'excitation grâce à ces données, tel que nous l'avons fait pour RbSr, puis de visualiser son accord ou désaccord avec les spectres d'excitation de la référence [91]. Dans un second temps, l'idée serait d'inclure l'interaction SO dans nos calculs. La référence [90] souligne que l'inclusion du SO par la méthode de P. S. Żuchowski *et al.* [94] aboutit à un meilleur accord avec l'expérience. Cette méthode consiste à calculer les matrices de couplage SO dans la base moléculaire à partir du couplage dans la base atomique, en gardant les éléments de matrice de couplage constants selon R . Nous devons donc calculer les CEPs du cas (c) de Hund selon cette méthode, et en visualiser l'effet sur la simulation du spectre d'excitation. L'inclusion du couplage SO est, pour nous, une nécessité pour prédire des schémas de refroidissement vers l'état fondamental absolu. En effet, le couplage SO mélange les symétries de spin, autrement dit, il mélange les états quartets et doublets. Ce type de couplage entre états de spin différents est largement utilisé dans les schémas de refroidissement des dimères d'alcalins (mélange des états singulets et triplets), comme nous le verrons dans la suite de ce manuscrit (chapitres 5, et 6). On peut donc supposer tirer parti de ce mélange pour déterminer des schémas de refroidissement dans les dimères AAt.

3.4.2 Schéma de refroidissement optique

Le type d'expérience évoqué dans la partie précédente est intéressant car c'est un moyen *direct* de produire des dimères AAt dans $|X v = 0\rangle$ à partir d'atomes à température ambiante, comme on l'a évoqué dans l'introduction de ce manuscrit. Cependant, en plus de ne pas pouvoir contrôler finement leur état quantique interne, les molécules obtenues ne forment pas un gaz libre : ces dernières restent couplées –même faiblement– aux gouttelettes d'hélium.

Dans notre quête de l'obtention de molécules RbCa ultra-froides en translation, et localisées dans leur état fondamental absolu, on s'intéresse plutôt à leur production à partir d'atomes préalablement refroidis (approche *indirecte*), tel que cela est et a été largement exploré pour les dimères alcalins. Expérimentalement, il est possible de créer des condensats de ^{87}Rb [139], ^{85}Rb [151], ainsi que de ^{40}Ca [21], ce qui constitue l'hypothèse de départ de nos travaux.

À partir de là, une possibilité serait d'associer ces atomes par magnétoassociation (MA) au moyen de résonances de Feshbach ajustées magnétiquement, une technique largement utilisée pour les dimères alcalins. Le résultat de la MA est une molécule faiblement liée dans son état électronique fondamental, qui doit ensuite être stabilisée vers son état rovibronique fondamental. Le principe de base de cette technique est de coupler un niveau collisionnel singulet ($S = 0$) avec un niveau lié triplet ($S = 1$), en

les plaçant en résonance grâce à un champ magnétique, et en tirant parti du couplage hyperfin singulet-triplet. Cela est rendu possible notamment grâce à l'existence d'un spin nucléaire dans les alcalins, ainsi que la présence d'un électron non apparié sur chaque atome, ce qui engendre deux états moléculaires : un singulet et un triplet. Cette vision ne peut être directement transposée dans le cas d'une collision entre un alcalin et un alcalino-terreux. En effet, les isotopes les plus abondants d'alcalino-terreux ne possèdent pas de spin nucléaire, et ont deux électrons appariés. L'interaction avec un alcalin engendre donc un seul état moléculaire doublet ($S = 1/2$), ce qui laisse penser que l'association par résonance de Feshbach n'est pas possible. En réalité, l'existence de telles résonances pour associer un atome alcalin avec un atome alcalino-terreux a été démontrée [123]. Cependant, les couplages mis en jeu sont beaucoup plus faibles que dans le cas des dimères alcalins. Les résonances en question seront probablement difficiles à atteindre.

Sachant cela, nous allons proposer un schéma de transfert tout optique, qui ne repose pas sur la MA mais seulement sur la collision de deux atomes ultra-froids de Rb et Ca. Dans ce qui suit, nous discutons deux possibilités de schéma de formation de molécules : soit par la collision entre Rb($5s\ ^2S$) et Ca($4s4p\ ^3P_2$) suivie d'une désexcitation spontanée en cascade vers des niveaux vibrationnels liés, soit par la collision entre Rb($5s\ ^2S$) et Ca($4s^2\ ^1S$) suivie d'une photoassociation vers un niveau lié d'un état électronique excité, puis également d'une désexcitation spontanée vers des niveaux liés.

Le première possibilité repose sur la préparation d'atomes ultra-froids de Ca dans l'état $4s4p\ ^3P_2$, combinés avec un gaz ultra-froid de Rb($5s\ ^2S$). Une telle expérience a été réalisée avec des atomes de Rb et des atomes de Sr [124], mais aussi dans le cas de Li-Yb [129]. Cet état étant triplet, les règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques interdisent sa désexcitation vers l'état fondamental 1S . Il s'agit d'un état métastable de longue durée de vie. Grâce à cette caractéristique, il est possible, au sein d'un gaz ultra-froid composé d'atomes de Rb et de Ca, d'observer des collisions entre Ca($4s4p\ ^3P_2$) et Rb($5s\ ^2S$) [152]. En regardant ensuite les états moléculaires corrélés à cette asymptote, on peut en déduire un schéma possible d'émission spontanée pendant la collision vers des niveaux liés de la molécule basé sur deux transitions. Ce schéma est présenté sur la figure 3.5. Comme le montre le modèle de SO pour RbSr dans la référence [94], les états moléculaires corrélés à l'asymptote 3P_2 contiennent une composante $2^2\Pi$. Il est donc raisonnable d'assimiler l'état collisionnel à un niveau du continuum de l'état $2^2\Pi$, à partir duquel un processus d'émission spontanée s'appuyant sur niveau de l'état $1^2\Pi$ comme intermédiaire, permettrait de descendre vers un niveau lié de l'état électronique fondamental.

Sur la base du principe de Franck-Condon, ce type de processus semble réaliste. En effet, la fonction d'onde radiale du continuum de l'état $2^2\Pi$ présente naturellement une grande probabilité de présence pour de grands R , ainsi qu'un pic de densité de probabilité au point tournant interne de la collision. Ensuite, la figure 3.5 montre qu'il existe un niveau vibrationnel intermédiaire appartenant à l'état $1^2\Pi$ dont le point tournant

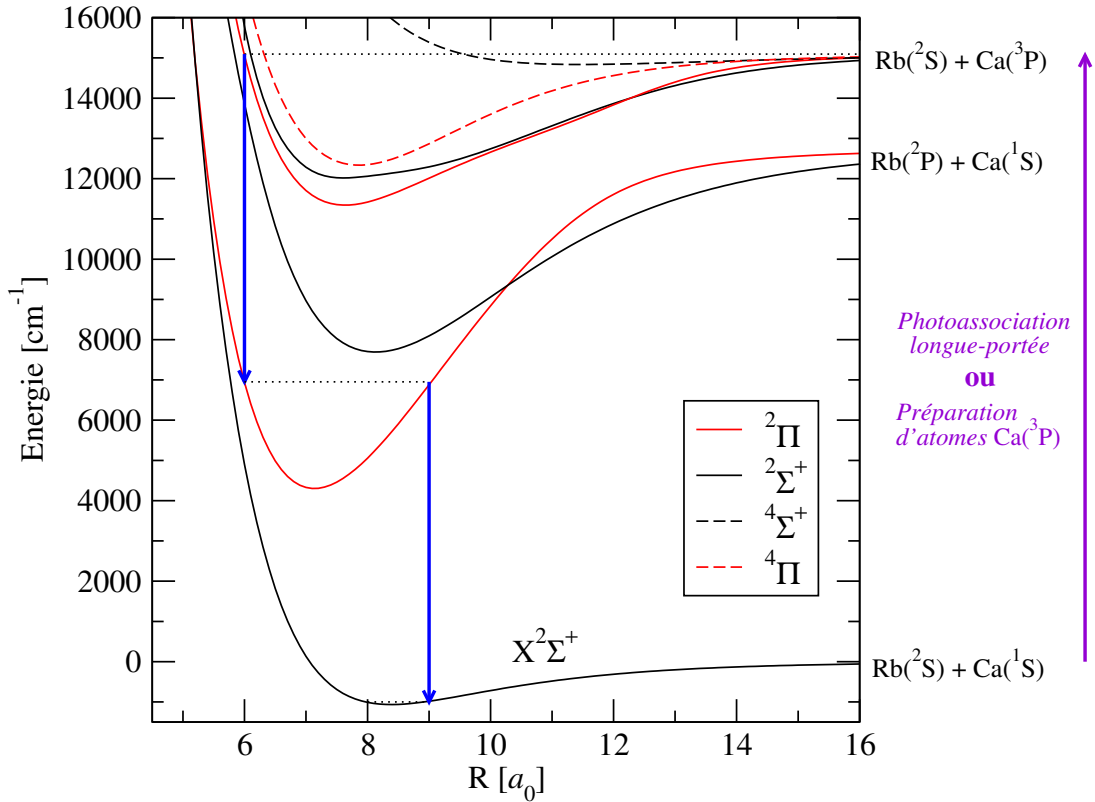


FIGURE 3.5 – Schéma de transfert optique de RbCa vers $|X^2\Sigma^+ v \simeq 0\rangle$ à partir de : soit la photoassociation à longue portée de $\text{Rb}(5s^2S) + \text{Ca}(4s^2^1S)$, soit la collision de $\text{Rb}(5s^2S) + \text{Ca}(4s4p^3P_2)$. Notons que les courbes moléculaires ne tiennent pas compte de l'interaction SO, la structure fine du niveau atomique $\text{Ca}(4s4p^3P) \Delta E_{\text{fs}}^{\text{Ca}} = 158.04 \text{ cm}^{-1}$ (étroite à l'échelle de la figure) n'est donc pas montrée.

interne est aligné avec le point tournant interne du niveau collisionnel. La configuration des différentes courbes indique que le point tournant externe de ce niveau intermédiaire n'est pas aligné avec le niveau $v = 0$ de l'état $X^2\Sigma^+$. Cela étant, des niveaux vibrationnels très liés $v > 0$ semblent être accessibles. La possibilité que la collision $\text{Rb}(5s^2S) + \text{Ca}(4s4p^3P_2)$ aboutisse spontanément à la formation de molécules RbCa mériterait d'être explorée expérimentalement.

La seconde possibilité de formation de molécules a pour point de départ des atomes Rb et Ca dans leur état fondamental. L'idée est de coupler le niveau collisionnel, correspondant à un niveau du continuum de l'état X , avec un niveau lié proche de la dissociation de l'état $2^2\Pi$. Il s'agit d'un couplage entre un état libre et un état lié, donnant ainsi le nom de *résonance de Feshbach optique* à ce processus [153–156]. Le pendant optique de la MA par résonance de Feshbach est en fait une photoassociation (PA) : expérimentalement, la transition vise un niveau lié d'un état électronique proche de l'asymptote 3P_1 pour obtenir une molécule faiblement liée. De manière similaire à l'asymptote 3P_2 , la référence [94] montre que les états moléculaires tenant compte de

l'interaction SO corrélés à l'asymptote 3P_1 contiennent une composante $2^2\Pi$, c'est pourquoi dans notre cas, on assimile le résultat de la PA à un niveau faiblement lié de l'état $2^2\Pi$. Le niveau atteint par cette transition étant proche de l'asymptote $\text{Ca}(4s4p\ ^3P_1)$, ses propriétés restent assez proches du niveau atomique correspondant, notamment concernant sa métastabilité. Cependant sa durée de vie s'en retrouvera très diminuée, car, lors de l'interaction avec l'atome de Rb la transition $\text{Ca}(^3P_1) \rightarrow \text{Ca}(^1S)$ devient autorisée puisqu'il s'agit d'une simple transition $^2\Sigma - ^2\Pi$ entre états moléculaires. De plus, l'entrée dans le régime moléculaire s'accompagne de la présence de niveaux vibrationnels de l'état $2^2\Pi$ et des autres états électroniques Σ et Π d'énergie inférieure (cf. figure 3.5) vers lesquels peut se désexciter la molécule. Malgré cela, dans des situations similaires à la nôtre, il a été montré que ces niveaux ont une relativement longue durée de vie. Dans le cas de Sr_2 , par exemple, il est possible d'utiliser de tels niveaux pour réaliser la photoassociation des atomes en préservant la cohérence quantique du système, par l'utilisation d'une seule longueur d'onde de PA (sans avoir recours à un transfert à deux photons) [156, 157]. La durée de vie de ces états intervient dans le fait que la fréquence des oscillations de Rabi de la population entre le niveau collisionnel et le niveau lié est plus grande que le taux de décroissance de l'état lié. Ainsi, un transfert de population maximal est possible avant que la population de l'état lié ne soit perdue, tout en gardant la cohérence quantique.

En partant maintenant d'un niveau faiblement lié de l'état $2^2\Pi$, que l'on appellera $|i\rangle$, on souhaite évaluer quantitativement la capacité qu'ont les molécules à emprunter le chemin de la figure 3.5 par émission spontanée pour peupler un niveau vibrationnel bas de l'état X , que l'on appellera $|f\rangle$. On appelle le niveau intermédiaire $|e\rangle$. Pour ce faire, il faut d'abord évaluer la capacité qu'ont ces niveaux à être couplés par des transitions dipolaires électriques, ce qui consiste à calculer des moments de transition, selon la définition 1.28. Dans des conditions ultra-froides, les niveaux rotationnels peuplés sont bas (énergie de rotation $< 1\text{ cm}^{-1}$, à comparer à l'écart vibrationnel typique qui est de plusieurs dizaines de cm^{-1} , cf. les valeurs de la constante harmonique ω_e , section 3.2). On peut donc considérer la rotation comme une faible perturbation qui ne modifie pas les fonctions d'onde vibrationnelles. On laisse donc la rotation de côté, celle-ci n'agissant sur les moments de transition que comme un coefficient multiplicatif. Nos calculs de chimie quantique nous ont fourni les fonctions $d(R)$ correspondant aux différentes transitions électroniques, et il ne nous reste qu'à les moyenner sur les fonctions d'ondes vibrationnelles.

La zone de la fonction d'onde du niveau $|i\rangle$ qui a le poids le plus important dans la transition $|i\rangle \rightarrow |e\rangle$ est la zone de son point tournant interne. La zone la "plus probable" (grands R) est, quant à elle, alignée avec la zone classiquement interdite de la fonction d'onde du niveau $|e\rangle$.

Par la méthode MFGH (*Mapped Fourier Grid Hamiltonian*) [158–160], dont le principe sera présenté au chapitre 5, on calcule les niveaux vibrationnels et fonctions d'ondes associées des états électroniques $2^2\Pi$, $1^2\Pi$ et $X^2\Sigma^+$. On sélectionne le dernier niveau

vibrationnel de l'état $2^2\Pi$, noté v''_{\max} , puis l'on calcule les grandeurs suivantes pour tous les niveaux vibrationnels v' de l'état $1^2\Pi$ et les niveaux v de l'état fondamental $X^2\Sigma^+$, que l'on appelle EMTs (éléments de matrice de transition)

$$d_{ei} = \langle 1^2\Pi v' | d_{1\Pi-2\Pi}(R) | 2^2\Pi v''_{\max} \rangle, \quad (3.8)$$

$$d_{fe} = \langle X^2\Sigma^+ v | d_{1\Sigma-1\Pi}(R) | 1^2\Pi v' \rangle. \quad (3.9)$$

Les résultats sont tracés sur la figure 3.6. En fonction de l'énergie de liaison des niveaux v' , repérée par rapport à l'asymptote $\text{Rb}(5s^2S) + \text{Ca}(4s4p^3P)$, on a d'abord tracé $|d_{ei}|^2$ sous la forme d'un histogramme, où chaque bâton correspond à un niveau v' , puis la grandeur $|d_{fe}|^2$ pour différentes valeurs de v , où chaque point correspond à un niveau v' .

La cadre (a) de la figure 3.6 indique que les transitions depuis $|e\rangle$ vers les états vibrationnels les plus liés de l'état X , même le niveau $v = 0$, semblent être favorables. La difficulté réside plutôt dans les transitions $|i\rangle \rightarrow |e\rangle$, qui prennent des valeurs non-négligeables seulement pour des niveaux très excités de l'état $2^2\Pi$, d'énergie de liaison inférieure à 5000 cm^{-1} . En effet, dans cette zone d'énergie, les $|\text{EMTs}|^2$ sont de l'ordre de 10^{-6} u.a.. À titre de comparaison, dans le cas de la molécule RbCs, il a été démontré que de telles forces de transition sont néanmoins efficaces expérimentalement et peuvent être utilisées dans un schéma de transfert de population [80, 81]. Ces résultats montrent que, à partir de la PA de la paire d'atomes $\text{Rb}(5s^2S) + \text{Ca}(4s^2^1S)$, la formation spontanée de molécules RbCa dans une distribution de niveaux vibrationnels autour du niveau $v = 15$ de l'état électronique fondamental est possible.

En pratique, si le schéma présenté permettait effectivement de peupler un niveau $v > 0$ de l'état X , cela représenterait certes une grande avancée vers la production de molécules ultra-froides stables et en phase gazeuse, mais le but ultime de peupler l'état fondamental absolu uniquement ne serait pas encore atteint. En ne faisant rien de plus, les molécules pourraient en principe se désexciter par émission de photons infrarouges jusqu'au niveau $v = 0$, ou bien de descendre l'échelle vibrationnelle par collisions (transférant ainsi de l'énergie de translation au gaz). À partir des molécules formées par émission spontanée, une possibilité pour atteindre le niveau $v = 0$ de manière sélective serait de développer un schéma de transfert STIRAP s'appuyant sur un niveau intermédiaire de l'état $1^2\Pi$ ou l'état $2^2\Sigma^+$. Une autre technique expérimentale consisterait à faire du pompage rovibrationnel pour accumuler la population dans le niveau $v = 0, J = 0$, comme cela a été démontré sur Cs_2 au Laboratoire Aimé Cotton [57].

3.4.3 Calcul de polarisabilité dynamique

Dans ce qui précède, on a présenté le calcul de la polarisabilité statique de RbCa dans son état fondamental, en adoptant une approche "chimie quantique". En d'autres

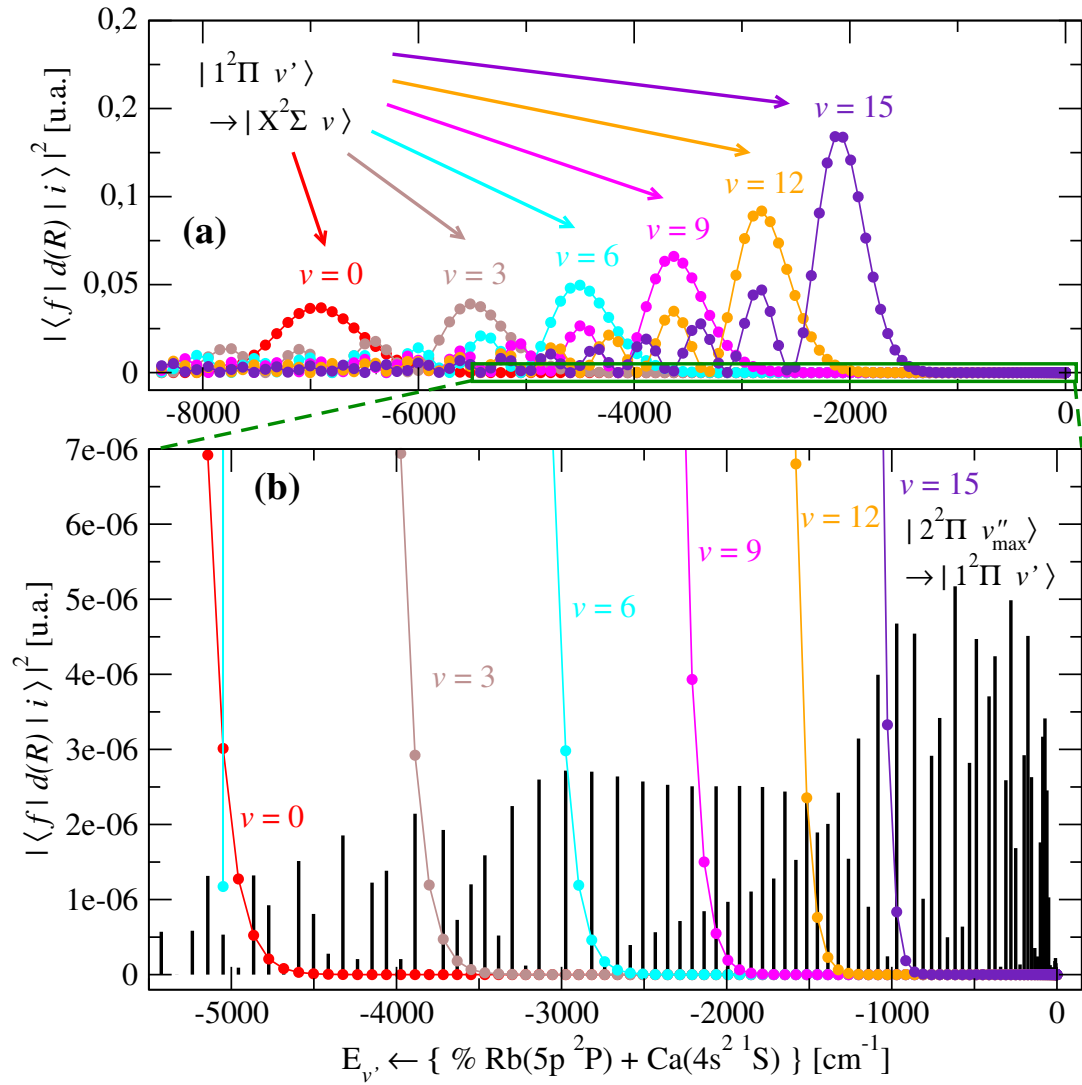


FIGURE 3.6 – À partir de molécules RbCa photoassociées dans le dernier niveau lié v''_{\max} de l'état $2^2\Pi$, les cadres (a) et (b) montrent, pour chaque niveau intermédiaire $|1^2\Pi v'\rangle$ possible, les forces des transitions $|2^2\Pi v''_{\max}\rangle \rightarrow |1^2\Pi v'\rangle$ et $|1^2\Pi v'\rangle \rightarrow |X^2\Sigma^+ v\rangle$. Le cadre (b) est un zoom du cadre (a). L'échelle des ordonnées correspond aux valeurs des $|\text{EMTs}|^2$, et l'échelle des abscisses correspond à l'énergie de liaison des niveaux v' , repérée par rapport à l'asymptote $\text{Rb}(5s^2S) + \text{Ca}(4s4p^3P)$. En bâtons noirs, on représente $|d_{ei}|^2$, l'EMT correspondant à la transition $|2^2\Pi v''_{\max}\rangle \rightarrow |1^2\Pi v'\rangle$, dont la faible intensité n'apparaît pas sur l'échelle du cadre (a). En différentes couleurs, on représente $|d_{fi}|^2$, l'EMT correspondant à la transition $|1^2\Pi v'\rangle \rightarrow |X^2\Sigma^+ v\rangle$, où l'on a associé une couleur à chaque v (rouge : $v=0$, marron : $v=3$, cyan : $v=6$, magenta : $v=9$, orange : $v=12$ et violet : $v=15$).

termes, on a évalué la déformation de la fonction d'onde électronique dans l'état fondamental sous l'action d'un champ électrique statique. Une autre manière de calculer cette grandeur est de la calculer directement selon l'équation 2.53 de la théorie des perturbations stationnaires. Cela implique bien entendu de connaître la fonction d'onde de l'état rovibronique dans lequel on souhaite connaître la polarisabilité, ainsi que la fonction d'onde de tous les états rovibroniques accessibles par les règles de sélection dipolaires électriques que l'on inclura dans la somme. Le fait d'avoir calculé les CEPs et les MTDEs rend cela possible, en tronquant judicieusement la somme. En effet, on voit dans l'équation 2.53 que plus les états sont loins en énergie de l'état pour lequel on calcule la polarisabilité, plus leur contribution sera faible.

Un calcul de théorie des perturbations dépendantes du temps nous donne une expression similaire pour la polarisabilité dynamique $\alpha(\omega)$ de la molécule sous l'action d'un champ oscillant à la pulsation ω , comme nous le verrons dans le chapitre suivant. Nous allons voir dans le chapitre suivant qu'à l'étape du piégeage des atomes ultra-froids, avant et pendant leur association, la polarisabilité dynamique est une grandeur très importante pour modéliser l'interaction des atomes et des molécules avec le piège optique dans lequel est réalisée ce type d'expérience. Un résultat préliminaire sur le calcul de la polarisabilité dynamique de la molécule RbSr à partir de nos courbes FCI [94] a également été fait et est discuté dans le chapitre suivant, section 4.5.

En supposant que l'on sait former un gaz ultra-froid de molécules RbCa stables, cette grandeur est utile pour déterminer l'amplitude de l'interaction dipôle induit–dipôle induit (ou “de Van der Waals”) en C_6/r^6 entre les deux molécules, où r désigne la distance intermoléculaire. Le coefficient de dispersion C_6 peut être calculé en évaluant la polarisabilité à fréquence imaginaire [86] (p. 152), [161] selon

$$C_6 = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty \alpha_{\text{RbCa}}(i\omega) \alpha_{\text{RbCa}}(i\omega) d\omega \quad (3.10)$$

Chapitre 4

Polarisabilité dynamique des molécules

Dans le chapitre précédent, on a présenté une méthode de calcul de polarisabilité statique, basée sur des calculs de chimie quantique, qui caractérise la réponse d'un système à un champ électrique statique. Pour aller plus loin dans la modélisation d'une molécule, il peut être utile de caractériser sa réponse à un champ électromagnétique, c'est-à-dire sa réponse à un champ électrique oscillant. C'est la polarisabilité *dynamique* qui caractérise cette réponse, qui, tout comme la polarisabilité statique, est propre à un système donné et dépend de la structure électronique de celui-ci.

Concernant la matière froide, les expériences sur les atomes et les molécules froides sont souvent réalisées dans des pièges optiques. Le piégeage vient de la force dipolaire qu'exerce un champ électromagnétique sur ces systèmes, et cette force dépend, d'une part, de l'intensité du champ, et d'autre part, de la réponse du système au champ. Avant tout calcul, on peut comprendre que, pour que le champ ait un effet mécanique sur le système, celui-ci ne doit pas être résonant avec les transitions du système, sans quoi l'énergie du champ serait convertie en énergie interne au système plutôt qu'en énergie de translation. Cette intuition se vérifie lorsqu'on écrit formellement la force dipolaire (cf. section 4.1), où l'on voit qu'elle dépend directement du gradient d'intensité du laser de piégeage de la partie réelle de la polarisabilité dynamique, qui reflète les fréquences de résonance du système.

Dans le cas plus particulier des molécules froides, il est d'usage de travailler avec pièges optiques sous forme de réseaux. En effet, le type de schéma de refroidissement que l'on étudie repose sur la création, en premier lieu, de molécules faiblement liées par magnétoassociation, qui seront ensuite optiquement transférées vers leur état fondamental absolu. La faible liaison des molécules issues de la magnétoassociation peut alors être détruite par collision avec d'autres molécules ou atomes résiduels. C'est pourquoi dans les expériences, des réseaux optiques sont utilisés, dans lesquels chaque site de piégeage est occupé par une seule molécule, évitant ainsi les collisions. De plus, même dans leur

état fondamental absolu, certaines molécules sont réactives et peuvent donc être perdues par collision inélastique, comme la molécule KRb [162] par exemple. Le réseau optique garde donc son intérêt même après le transfert vers l'état fondamental absolu. Le réseau optique peut, par ailleurs, servir de simulateur de potentiel cristallin, dans lequel les molécules piégées (polaires électriques ou polaires électriques et magnétiques) jouent le rôle d'électrons dans un solide, afin d'étudier les mécanismes qui ont lieu dans la matière condensée.

Pendant tout le mécanisme de refroidissement, on comprend donc qu'il est important de contrôler avec précision le degré de liberté de translation des molécules. Comme le piégeage dépend de la polarisabilité dynamique et que celle-ci dépend de l'état interne de la molécule, l'intensité du piégeage est, dans le cas général, différente pour les molécules faiblement liées et pour les molécules dans leur état fondamental absolu. Cela peut avoir un effet néfaste sur le refroidissement car, si le potentiel de piégeage change lors du transfert de l'état initial à l'état fondamental absolu, les molécules risquent de gagner en énergie de translation (donc en température). Pour certaines molécules, ce problème peut être résolu en choisissant judicieusement la fréquence du laser de piégeage : celle qui égalise les parties réelles des polarisabilités dans les deux états, et qui donc égalise les potentiels de piégeage, ce sont les *fréquences magiques*. De telles fréquences n'existent pas toujours pour les molécules que nous étudions, ou bien existent dans des gammes de fréquences peu convenables pour les lasers habituels. Cela est dû à spécificité de la structure électronique de chaque molécule, et sera discuté dans la suite du chapitre.

Dans ce chapitre on rappelle d'abord le formalisme et la méthode de calcul de la polarisabilité dynamique d'une molécule, puis l'on présente un article en passe d'être soumis portant sur le calcul de la polarisabilité dynamique de tous les dimères d'alcalins.

4.1 Définition de la polarisabilité dynamique

La modélisation d'un système atomique ou moléculaire comme un dipôle classique en interaction avec un champ oscillant permet de définir la polarisabilité dynamique. Sous l'action d'un champ électrique oscillant $\vec{\mathcal{E}} = \hat{e}\mathcal{E}(\vec{r}, t)$ de fréquence ω et polarisé selon la direction \hat{e} , le système présente un moment dipolaire induit $\vec{p} = \hat{e}p(\vec{r}, t)$. Les amplitudes des deux grandeurs sont reliées par

$$p(\vec{r}) = \alpha(\omega)E(\vec{r}), \quad (4.1)$$

où $\alpha(\omega)$ est la polarisabilité dynamique complexe à la fréquence ω . La partie réelle de la polarisabilité rend compte de la réponse "mécanique" du système, c'est-à-dire de l'oscillation du dipôle en phase avec le champ, tandis que la partie imaginaire rend compte de l'absorption de l'énergie du champ par le système, induisant un déphasage de l'oscillation du dipôle avec le champ. Le potentiel d'interaction entre le moment

dipolaire et le champ électrique s'écrit [163]

$$U_{\text{dip}}(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \langle \vec{p} \cdot \vec{E} \rangle_t = -\frac{1}{2\epsilon_0 c} \Re[\alpha(\omega)] I(\vec{r}), \quad (4.2)$$

où l'on a introduit l'intensité laser $I(\vec{r}) = 2\epsilon_0 c \mathcal{E}^2(\vec{r})$. Ce potentiel d'interaction ne rend compte que de l'énergie potentielle mécanique acquise par le système en interaction avec le champ, d'où la seule présence de la partie réelle de la polarisabilité dynamique. De ce potentiel dérive la *force dipolaire*

$$\vec{F}_{\text{dip}} = -\vec{\nabla} U_{\text{dip}}(\vec{r}) = \frac{1}{2\epsilon_0 c} \Re[\alpha(\omega)] \vec{\nabla} I(\vec{r}). \quad (4.3)$$

Cette expression illustre la dépendance entre la force dipolaire et d'une part, les paramètres du champ (fréquence, profil d'intensité), et d'autre part la réponse spécifique du système (fonction $\alpha(\omega)$). On peut écrire également la puissance absorbée par le système en interaction avec le champ

$$P_{\text{abs}} = \langle \dot{\vec{p}} \cdot \vec{E} \rangle_t = -\frac{\omega}{\epsilon_0 c} \Im[\alpha(\omega)] I(\vec{r}), \quad (4.4)$$

qui fait intervenir la partie imaginaire de la polarisabilité dynamique.

L'apport du théoricien dans le choix d'un laser de piégeage réside dans le calcul de $\alpha(\omega)$, qui, comme le montrent les expressions 4.2, 4.3 et 4.4, rend compte des aspects les plus importants de l'interaction entre le piège et le système piégé. L'intensité laser et son profil restent des paramètres purement expérimentaux.

4.2 Méthode de calcul

Nous avons maintenant établi le lien entre la polarisabilité dynamique et l'intensité de la force dipolaire. Comme évoqué précédemment, notre but est de déterminer la fréquence angulaire "magique" du laser de piégeage de sorte que la force dipolaire soit la même pour les molécules faiblement liées issues de la magnétoassociation ainsi qu'après leur transfert vers l'état fondamental absolu. Pour cela nous devons déterminer la polarisabilité dynamique dans ces deux états. Ensuite, en observant la partie réelle de la polarisabilité dans ces deux états, on peut conclure sur l'existence de fréquences magiques pour la molécule étudiée et, le cas échéant, les déterminer.

Un calcul de théorie des perturbations dépendantes du temps permet d'établir l'expression de la polarisabilité dynamique [121] du système dans l'état $|k\rangle$, sous l'action d'un champ électrique perturbatif de fréquence angulaire ω polarisé selon \hat{e}

$$\alpha_k(\omega) = 2 \sum_{k' \neq k} \frac{\omega_{k'k} - i\frac{\Gamma_{k'}}{2}}{(\omega_{k'k} - i\frac{\Gamma_{k'}}{2})^2 - \omega^2} \left| \langle k' | \vec{d} \cdot \hat{e} | k \rangle \right|^2, \quad (4.5)$$

où $\omega_{k'k}$ correspond à l'énergie de transition en unités atomiques (E [u.a.] = \hbar [u.a.] \times ω [u.a.] = ω [u.a.]), $\Gamma_{k'}$ la largeur naturelle du niveau $|k'\rangle$, et ω l'énergie du rayonnement en unités atomiques. La somme doit inclure tous les états $|k'\rangle$ accessibles par des transitions dipolaires électriques.

Parmi les états $|k'\rangle$, on peut distinguer ceux où un (des) électron(s) de valence est (sont) excités (énergie d'excitation ~ 10000 cm^{-1} pour un alcalin), des états où un (des) électron(s) du cœur est (sont) excités (énergie d'excitation ~ 100000 cm^{-1} pour un alcalin). Les énergies mises en jeu étant très différentes, on peut calculer séparément les deux contributions. La première, α_v , est obtenue en sommant sur les états du système neutre où l'électron de valence est excité. La deuxième, α_c , est obtenue en sommant sur les états excités du cœur ionique (c'est-à-dire le système dépourvu de ses électrons de valence). En procédant ainsi, on ne tient pas compte de l'effet de l'excitation d'un électron de cœur sur une orbitale déjà occupée par un (des) électron(s) de valence, c'est pourquoi il faut introduire un terme correctif α_{cv} . La polarisabilité dynamique est donc décomposée selon trois termes

$$\alpha = \alpha_v + \alpha_c + \alpha_{cv} \quad (4.6)$$

À l'échelle des énergies lasers utilisées (~ 10000 cm^{-1}), c'est le terme α_v qui constitue la contribution la plus importante, en témoigne l'expression 4.5, qui traduit l'apparition de résonances lorsque $\omega = \omega_{k'k}$. Plus généralement, l'équation 4.5 nous indique que, plus le laser est désaccordé par rapport aux transitions incluses dans la somme, moins leur contribution est importante. On comprend alors que le terme α_c présente une contribution faible par rapport à α_v . Quant au terme α_{cv} , sa contribution à la polarisabilité statique a été évaluée à -0.1 % de α par A. Derevianko *et al.* [164] dans le cas de l'atome de Césium. Par ailleurs M. S. Safronova *et al.* [165] ont montré que, pour tous les atomes alcalins, α_{cv} pouvait être considéré comme constant, jusqu'à $\omega \sim 12500$ cm^{-1} . Négliger α_{cv} est donc justifié dans notre cas.

Les données de structure électroniques sur lesquelles nous nous basons pour faire ces calculs sont issues de notre méthode FCI, décrite au chapitre 2. Cette approche décrit le cœur ionique au travers d'un ECP polarisable ne permettant pas de représenter ses états excités, ce qui rend le calcul de α_c impossible par cette méthode. Cependant, pour évaluer la dépendance en ω de α_c , on adopte l'approche développée par R. Vexiau [86] (page 49). En résumé, celle-ci consiste à faire la différence entre la polarisabilité dynamique issue de la référence [166], contenant les contributions α_v et α_c , et notre calcul de polarisabilité, ne contenant que la contribution α_v .

Ce qui suit ne concerne donc que le calcul de α_v , selon l'équation 4.5.

4.2.1 Polarisabilité des molécules dans l'état fondamental absolu

Jusqu'ici, pour définir la polarisabilité, nous n'avons pas fait la distinction entre atome ou molécule puisque l'expression 4.5 est valable dans les deux cas. Dans cette équation, la distinction se fait sur l'évaluation de la composante selon la direction du champ du moment dipolaire $\vec{d} \cdot \hat{e}$ entre les fonctions d'onde initiales et finales. Dans le cas d'une molécule, cette intégration se fait entre deux états rovibroniques

$$\begin{aligned} \langle k' | \vec{d} \cdot \hat{e} | k \rangle &= D_{k'k} \\ &= \sum_{p,q} (-1)^p e_{-p} \langle v' | d_q^{m'n}(R) | v \rangle \times \mathcal{C}_{pq}^{\Lambda' J' M', \Lambda J M}, \end{aligned} \quad (4.7)$$

où $D_{k'k}$ correspond à la définition 1.28. On comprend donc que cette méthode de calcul requiert les données de structure électronique présentées dans le chapitre précédent : les CEPs afin de calculer les énergies et fonctions d'onde vibrationnelles, ainsi que les MTDEs afin de calculer les forces des transitions vibrationnelles, c'est-à-dire les éléments de **matrice de transition** (EMTs).

Dans le cadre de notre étude, la polarisabilité dynamique des molécules est calculée pour un niveau rovibrationnel $|k\rangle$ appartenant à l'état électronique fondamental. Les systèmes étudiés sont des dimères alcalins dont l'état fondamental est caractérisé par $\Lambda = 0$ et $S = 0$, noté $X^1\Sigma^+$. Selon les règles de sélection dipolaires électriques $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ et $\Delta S = 0$, la somme doit comprendre tous les états électroniques excités de type $^1\Sigma^+$ et $^1\Pi$. Ainsi, dans la somme de l'équation 4.5, on peut distinguer les termes correspondant aux transitions $\Sigma - \Sigma$ (transitions parallèles) des termes correspondant aux transitions $\Sigma - \Pi$ (transitions perpendiculaires).

Dans le chapitre précédent, le seul calcul de $\langle v' | d_q^{n'n}(R) | v \rangle$ suffisait à caractériser les forces des transitions. Ici, cependant, le facteur de Hönl-London dans 4.7 doit être inclus dans la sommation de 4.5, car il affecte $D_{k'k}$ d'un facteur qui dépend de $\Lambda' - \Lambda$ et de $J' - J$. Il convient de souligner que ces facteurs ne sont non-nuls que pour les transitions qui respectent les règles de sélection $\Delta J = +1$ si $J = 0$, et $\Delta J = 0, \pm 1$ si $J \neq 0$. Ensuite, en appelant M la projection de \vec{J} selon l'axe Z du laboratoire, et en calculant analytiquement les facteurs de Hönl-London [167], on peut réécrire 4.5

$$\alpha(\omega) = \frac{2J^2 + 2J - 1 - 2M^2}{(2J + 3)(2J - 1)} \alpha_{\parallel}(\omega) + \frac{2J^2 + 2J - 2 + 2M^2}{(2J + 3)(2J - 1)} \alpha_{\perp}(\omega), \quad (4.8)$$

où l'on a défini les contributions à la polarisabilité des transitions parallèles et perpendiculaires

$$\alpha_{\parallel}(\omega) = 2 \sum_{k' \neq k} \frac{\omega_{k'k} - i \frac{\Gamma_{k'}}{2}}{\left(\omega_{k'k} - i \frac{\Gamma_{k'}}{2}\right)^2 - \omega^2} |\langle v' | d_{\Sigma\Sigma}(R) | v \rangle|^2, \quad (4.9)$$

$$\alpha_{\perp}(\omega) = 2 \sum_{k' \neq k} \frac{\omega_{k'k} - i \frac{\Gamma_{k'}}{2}}{\left(\omega_{k'k} - i \frac{\Gamma_{k'}}{2}\right)^2 - \omega^2} |\langle v' | d_{\Sigma\Pi}(R) | v \rangle|^2. \quad (4.10)$$

Le but de cette étude étant de modéliser des molécules dans leur état fondamental absolu $|X^1\Sigma^+ v = 0 J = 0\rangle$, l'équation 4.8 devient, pour $J = 0$

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{3}\alpha_{\parallel}(\omega) + \frac{2}{3}\alpha_{\perp}(\omega). \quad (4.11)$$

Dans le cadre de notre étude, le calcul de la polarisabilité dynamique consiste donc à calculer

- l'énergie et la fonction d'onde vibrationnelle du niveau $|X^1\Sigma^+ v = 0 J = 0\rangle$;
- les énergies et les fonctions d'onde des niveaux vibrationnels, y compris les niveaux du continuum des états électroniques accessibles par les règles de sélection, dont les CEPs sont modifiées par le terme de distorsion centrifuge évalué en $J = 1$ (cf. equation 1.21);
- les EMTs entre l'état de départ et les états accessibles;
- les termes associés aux transitions parallèles et perpendiculaires selon 4.9 et 4.10;
- la somme des contributions selon 4.11.

Le nombre d'états électroniques excités, ainsi que la plage de niveaux du continuum vibrationnel de chaque état inclus dans la somme, sont déterminés grâce à des tests de convergence notamment sur le nombre d'états électroniques considérés.

On souligne à nouveau le fait que, selon la méthode décrite, les états électroniques excités inclus dans la somme ne sont associés qu'à des excitations des électrons de valence, comme nous l'avons discuté au début de la section 4.2. Pour introduire la contribution du cœur ionique, on considère le fait que la liaison chimique est assurée essentiellement par les électrons de valence, l'influence de la liaison chimique sur les cœurs ioniques étant bien décrite par des effets de polarisation (cf. chapitres 2 et 3). Partant de là, on peut considérer que, du point de vue de la polarisabilité, les cœurs ioniques interagissent plus fortement avec le champ électromagnétique qu'avec le reste de la molécule. On applique alors la même approximation que dans le travail de R. Vexiau [86], selon laquelle la polarisabilité de la paire de cœurs ioniques est indépendante de la présence d'une molécule. Pour une molécule formée d'un atome A et d'un atome B , on calcule donc cette contribution par

$$\alpha_c^{\text{molécule}}(\omega) = \alpha_c^A(\omega) + \alpha_c^B(\omega), \quad (4.12)$$

où la dépendance en ω de α_c^A et α_c^B est calculée selon la méthode de la référence [86].

4.2.2 Polarisabilité des molécules faiblement liées

Dans leur état faiblement lié issu de la magnétoassociation, les molécules sont formées de deux atomes qui interagissent peu, et passent la majeure partie du temps éloignés l'un de l'autre à une distance supérieure à leurs rayons moyens respectifs. Une approximation raisonnable consiste donc à considérer ces atomes comme indépendants du point de vue de la polarisabilité, leur interaction avec le champ laser étant plus importante que leur interaction mutuelle. On peut alors écrire la polarisabilité dynamique des molécules issues de la magnétoassociation (MA) des atomes A et B comme la somme des polarisabilités atomiques

$$\alpha_{\text{MA}}^{\text{molécule}}(\omega) = \alpha_v^A(\omega) + \alpha_c^A(\omega) + \alpha_v^B(\omega) + \alpha_c^B(\omega). \quad (4.13)$$

Cette approximation sera discutée dans l'article de la section 4.4.

En utilisant l'équation 4.5, où les EMTs ne concernent maintenant que des transitions électroniques, on calcule les polarisabilités de chaque atome. Les atomes alcalins présentent une interaction **spin-orbite** (SO) non négligeable, qui engendre un écart en énergie des niveaux de structure fine allant jusqu'à plusieurs centaines de cm^{-1} , en particulier pour les premiers états excités. On repère donc les états atomiques par leur nombre quantique j , associé au moment cinétique total $\vec{\ell} + \vec{s}$, qui répond à la règle de sélection dipolaire électrique $\Delta j = 0, \pm 1$. L'état fondamental des atomes alcalins est de symétrie spatiale $\ell = 0$, avec un seul électron de valence de spin $s = 1/2$, et est donc noté $^2S_{1/2}$. Une transition dipolaire électrique le couple à des états $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$. Les EMTs de l'équation 4.5, caractérisant les transitions entre les niveaux de structure fine, sont extraits des tables de données atomiques du NIST [95, 141, 168–171].

En pratique, la somme converge avec assez peu de termes, notamment car la plage d'énergies lasers étudiée est désaccordée par rapport à la plupart des transitions vers les états de valence excités des atomes alcalins. Ainsi, nos calculs n'incluent que les transitions vers les deux premiers états 2P excités.

4.3 Polarisabilité dynamique des molécules KCs, KRb, LiCs, LiK et LiRb

À la lumière de ce qui a été dit précédemment, on comprend que cette méthode de calcul nécessite certes de disposer des données de structure électronique, mais des résultats fiables nécessitent en plus que ces données correspondent à l'état de l'art. Les données spectroscopiques de la littérature évoluant très rapidement, mon travail a

consisté à prendre la suite du travail systématique de R. Vexiau, portant sur le calcul de la polarisabilité dynamique de tous les dimères alcalins [86], en mettant à jour les résultats avec les données spectroscopiques les plus récentes. Cela a notamment permis d’inclure l’effet de l’interaction spin-orbite sur la polarisabilité dynamique, lorsque celle-ci est significative. J’ai réalisé ce travail sur les dimères KCs, KRb, LiCs, LiK et LiRb.

Notre méthode de travail consiste donc à judicieusement combiner des données issues de la spectroscopie récente à nos données obtenues par la chimie quantique. L’intérêt croissant des dernières années pour les dimères alcalins a amené de nombreux groupes expérimentaux à réaliser la spectroscopie de ces systèmes. Il en découle des CEPs de l’état fondamental et de certains états excités reproduisant avec précision les mesures.

Le travail préalable à ces calculs consiste donc à rassembler les CEPs présentes dans la littérature pour chaque molécule. Certaines de ces CEPs ne portent que sur un domaine limité de distances internucléaires, et il faut donc les connecter avec soin avec leur homologue de chimie quantique. Un autre aspect du travail préliminaire concerne la partie longue portée des CEPs, dominée par l’énergie de dispersion. Ce comportement asymptotique est représenté par l’habituel développement en termes d’interactions multipolaires, dont les termes dominants sont, pour des dimères hétéronucléaires

$$V(R) = -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}}. \quad (4.14)$$

Souvent, pour les états corrélés à l’asymptote la plus basse, des mesures de précision à température ultra-froide permettent un ajustement de ces coefficients sur l’expérience. Dans ces situations, les courbes de ces états issues de la spectroscopie et publiées dans la littérature portent sur tout le domaine de R utile. Dans les autres cas, nous utilisons des coefficients issus de calculs *ab initio*. Pour les molécules étudiées, les coefficients que nous avons utilisés proviennent du travail de M. Marinescu *et al.* [172]. À chaque asymptote est associé un jeu de coefficients C_6 , C_8 , C_{10} , conduisant à un développement valide à grande distance qui doit être connecté aux différentes courbes des états électroniques, valides dans la gamme de R associée à la liaison chimique. Cela est réalisé grâce à des interpolations par des splines cubiques, pour éviter toute discontinuité non physique. Le soin apporté à la longue portée des CEPs est nécessaire pour une bonne description des niveaux vibrationnels proches de la dissociation, qui ont une contribution non-nulle à la polarisabilité, tout comme les niveaux du continuum vibrationnel.

Pour illustrer la discussion qui suit, on prend l’exemple de KCs, dont on a tracé $\Re[\alpha]$ et $\Im[\alpha]$ sur la figure 4.1, sur les cadres (b) et (c), respectivement. On a également rappelé les CEPs des états localisés dans la zone d’énergie étudiée, dans le cadre (a). Les zones où $\Re[\alpha]$ évolue de manière monotone correspondent à des énergies laser hors résonances avec des transitions autorisées, où bien à des transitions d’intensité trop faible. Ces zones sont adaptées au piégeage car dans ce cas, l’interaction du laser avec les molécules est essentiellement mécanique, au travers de la force dipolaire, introduite

précédemment. Dans ces zones, le signe de $\Re[\alpha]$ donne la nature de l'interaction des molécules avec le faisceau laser, comme le traduit l'équation 4.2 :

- si $\Re[\alpha] > 0$, le faisceau est attractif (les molécules sont dites “high-field seeker”);
- si $\Re[\alpha] < 0$, le faisceau est répulsif (les molécules sont dites “low-field seeker”).

Les zones où $\Re[\alpha]$ oscille beaucoup et prend des valeurs importantes sont des situations de *résonances*. À de telles énergies, la laser excite des transitions de la molécule, qui absorbe alors le rayonnement, comme en témoigne également $\Im[\alpha]$, par la présence de pics de résonances. Ces énergies laser ne sont donc pas adaptées au piégeage, car dans ce cas, l'interaction du laser avec les molécules n'est pas seulement mécanique, et des molécules sont susceptibles de quitter le piège.

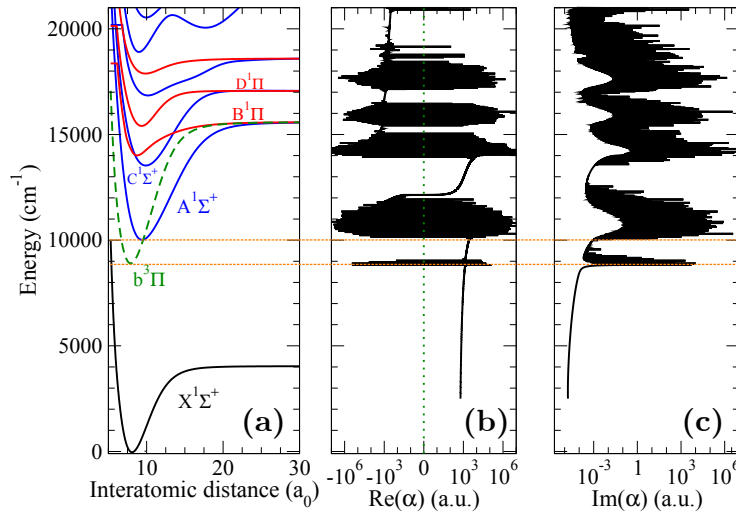


FIGURE 4.1 – Polarisabilité de KCs dans l'état $|X^1\Sigma^+ v = 0 J = 0\rangle$. (a) courbes de potentiel. Parties réelle (b) et imaginaire (c) de de la polarisabilité dynamique en fonction de l'énergie du laser de piégeage. L'origine d'énergie est prise sur le niveau $v = 0, J = 0$ de l'état fondamental. La ligne en pointillés orange située vers 9000 cm^{-1} pointe les résonances induites par les transitions interdites $X \rightarrow b$, rendues possibles grâce au couplage spin-orbite de $b^3\Pi$ avec $A^1\Sigma^+$. La ligne en pointillés orange située vers 10000 cm^{-1} pointe le commencement des résonances associées aux transitions autorisées $X \rightarrow A$.

La mise à jour des données de structure a notamment rendu possible l'inclusion de l'effet de l'interaction SO sur la polarisabilité. Les dimères alcalins, de par la présence de deux électrons de valence, ont des états électroniques triplets ou singlets (cf. figure 4.1, cadre (a)). Comme nous l'avons évoqué précédemment, l'état fondamental étant singlet, les seuls états auxquels il peut être couplé par une transition dipolaire électrique sont singlets. La prise en compte du SO modifie cet aspect car cette interaction mélange les caractères singlets et triplets. Concernant ces molécules, c'est la prise en compte du SO sur les états excités corrélés à la première asymptote excitée qui joue un rôle prépondérant. En effet, la première asymptote correspond à l'atome le plus lourd dans son premier excité, de symétrie 2P , présentant donc la plus forte interaction SO. Par ailleurs, quel que soit l'atome alcalin, la plus forte manifestation de l'interaction SO

est visible sur son premier état électronique 2P , en témoignent les écarts en énergie des niveaux de structure fine ${}^2P_{1/2}$ et ${}^2P_{3/2}$, données dans les tables de données atomiques du NIST. Sachant cela, et sachant que l'intensité de l'interaction SO décroît entre le régime atomique et le régime moléculaire, on comprend que l'effet de l'interaction SO sera moindre sur les états corrélés aux asymptotes plus élevées.

Le couplage prépondérant que nous avons pris en compte est celui qui mélange les états $A^1\Sigma^+$ et $b^3\Pi$. Par ailleurs, en comparant les EMTs depuis l'état fondamental $|X^1\Sigma^+ v = 0 J = 0\rangle$ vers les différents états excités (cf. figure 4.2), on voit que les EMTs vers les états corrélés à la première asymptote excitée constituent la contribution majeure au calcul de la polarisabilité. Cela justifie également la prise en compte du SO pour ces seuls états.

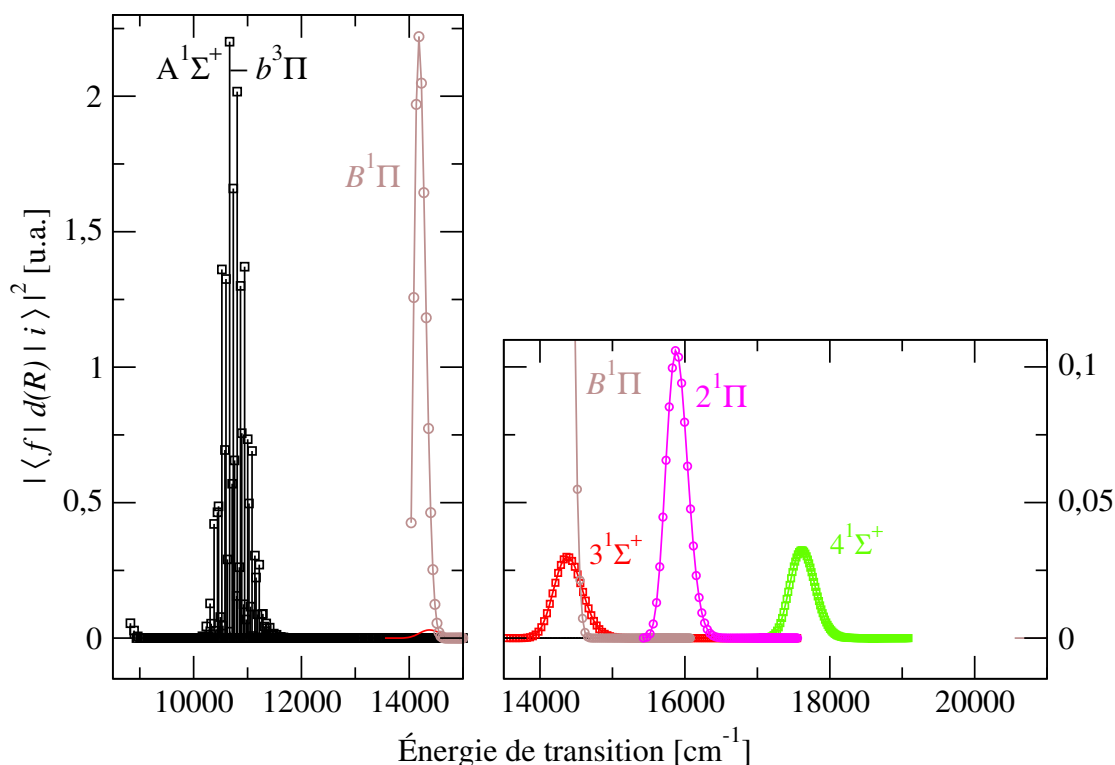


FIGURE 4.2 – Molécule KCs : éléments de matrice de transition depuis $|X^1\Sigma^+ v = 0 J = 0\rangle$ vers les différents niveaux vibrationnels des états électroniques accessibles par les règles de sélection. Les états qui contribuent majoritairement à la polarisabilité dynamique sont les états $A - b$ et B . L'échelle des ordonnées du cadre de droite est divisée par 10 par rapport à celle du cadre de gauche.

Le mélange des états $A^1\Sigma^+$ et $b^3\Pi$ fait que les niveaux vibrationnels résultants possèdent les deux caractères électroniques triplet et singulet. Ainsi, l'alignement du fond de la courbe de la CEP de l'état $b^3\Pi$ avec le fond de la courbe de l'état $X^1\Sigma^+$ induisant un bon recouvrement entre la fonction d'onde de l'état $|X^1\Sigma^+ v = 0 J = 0\rangle$ et les niveaux situés au fond de l'état $b^3\Pi$, parallèlement au fait que ces niveaux possèdent

en partie le caractère électronique $A^1\Sigma^+$, il apparaît alors des transitions autorisées singulet-singulet dans cette zone d'énergie. Comme on peut le voir sur les cadres (b) et (c) de la figure 4.1, cela se traduit par la présence de résonances dans la polarisabilité, vers 9000 cm^{-1} , interdisant le piégeage à ces énergies lasers. Sans la prise en compte de l'interaction SO, la zone de résonance n'aurait commencé que vers 10000 cm^{-1} , correspondant au fond de l'état $A^1\Sigma^+$, induisant ainsi une connaissance partiellement erronée des fréquences lasers de piégeage possibles.

La présence d'une fenêtre sans résonance entre le fond de l'état $b^3\Pi$ et le fond de l'état $A^1\Sigma^+$ dépend du système considéré. Dans le cas de KCs, on peut par exemple constater que la fenêtre qui semble être dépourvue de résonances dans $\Re[\alpha]$, ne l'est pas totalement au regard de $\Im[\alpha]$. Les petits pics qui apparaissent dans $\Im[\alpha]$ correspondent à des résonances trop peu intenses pour apparaître dans $\Re[\alpha]$. Cela dépend notamment du degré de similitude en les courbes des états $X^1\Sigma^+$ et $b^3\Pi$. Si ces deux courbes sont très parallèles, il est même possible que des résonances relativement intenses existent dans toute la zone située entre le fond du $b^3\Pi$ et le fond du $A^1\Sigma^+$. C'est le cas, par exemple, pour LiCs, comme on peut le voir sur la figure 4.3. Sur les cadres (b) et (c) de la figure, on voit qu'il n'existe pas de fenêtre dépourvue de résonance entre le fond de l'état $b^3\Pi$ et le fond de l'état $A^1\Sigma^+$.

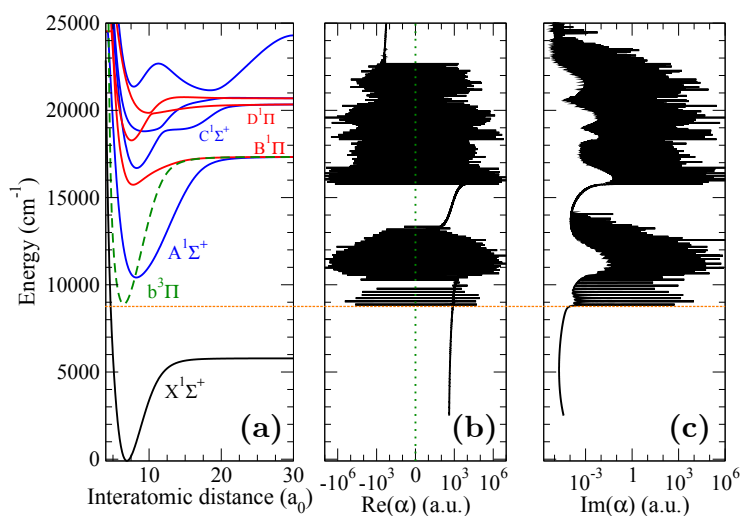


FIGURE 4.3 – Polarisabilité de LiCs dans l'état $|X^1\Sigma^+ v = 0 J = 0\rangle$. (a) courbes de potentiel. Parties réelle (b) et imaginaire (c) de de la polarisabilité dynamique en fonction de l'énergie du laser de piégeage. L'origine d'énergie est prise sur le niveau $v = 0, J = 0$ de l'état fondamental. La ligne en pointillés orange située en dessous de 9000 cm^{-1} pointe les résonances induites par les transitions interdites $X \rightarrow b$, rendues possibles grâce au couplage spin-orbite de $b^3\Pi$ avec $A^1\Sigma^+$.

L'intégralité des résultats concernant la polarisabilité dynamique et la détermination des fréquences magiques de piégeage des dimères KCs, KRb, LiCs, LiK et LiRb sont présentées dans l'article de la section suivante. La provenance des données de structure électronique utilisées y est également précisée.

4.4 Article : *Optimal frequencies to control heteronuclear alkali dimers in optical lattices*

Dans cette section, on présente un article en passe d'être soumis qui porte sur la détermination des fréquences magiques de piégeage de tous les dimères alcalins, lorsque celles-ci existent. Le calcul de polarisabilité dynamique des molécules dans leur état fondamental absolu ainsi que dans leur état faiblement lié issu de la magnétoassociation (molécules dites "de Feshbach"), selon la méthode décrite dans ce chapitre, y est discuté.

Optimal frequencies to control heteronuclear alkali dimers in optical lattices

R. Vexiau, D. Borsalino, M. Lepers, M. Aymar, O. Dulieu and N. Bouloufa-Maafa
*Laboratoire Aimé Cotton, CNRS, Université Paris-Sud,
 ENS Cachan, Bâtiment 505, 91405 Orsay, France.*

We theoretically determine optimal frequencies of optical lattices used during the transfer to their absolute ground state of initially weakly bound heteronuclear bialkali molecules. For each of the ten molecules composed of two of (${}^7\text{Li}$, ${}^{23}\text{Na}$, ${}^{39}\text{K}$, ${}^{87}\text{Rb}$, ${}^{133}\text{Cs}$) alkali atoms, dynamic polarizabilities are computed as a function of the frequency of the oscillating electric field. Using state-of-the-art molecular potential curves and electronic transition dipole moment we make an extensive investigation of both low and optical frequency regimes. In particular we discuss suitable wavelength for the trapping of the studied molecules. When they exist we determine the so called “magic frequencies” giving the same trap depth (ou plutot the same ac Stark shift and thus the same viewed trap depth) for both weakly bound and lowest bound level of the ground state. Our results should be of interest for experiments aiming to control those cold polar molecules.

INTRODUCTION

Artificial crystals of light are created by using standing wave laser fields, these so-called optical lattices play the role of periodic potentials allowing to trap quantum gases of ultracold atoms and molecules and thus to control their internal and external degrees of freedom. Such lattice-based ultracold systems are ideal to test fundamental theoretical concepts [1],[2] as well as to find applications in quantum optics and quantum computation [3] and to understand atomic and molecular physics [4],[5].

Dipolar gases composed of alkali dimers with a permanent dipole moment which vary from 0.57 to 5.59 D and thus which can be manipulated by external fields are good candidates for such studies. Even if generally those molecules do not exhibit an appropriate closed radiative cycle which prevent them to be directly laser-cooled, the pairs of alkali atoms which constitute them are nowadays very well manipulated and cooled at ultracold temperatures. The conversion of those ultracold atom pairs into a so-called Feshbach molecule (FM) in a well defined weakly-bound energy level related to a dissociation limit has been experimentally performed in many alkali-metal diatomics (LiNa [6], KRb [7], RbCs [8], LiCs [9], LiK [10], NaK [11, 12], NaRb [13], LiRb [14, 15]). The loosely bound molecules produced using this technique are very fragile against collisions and to transfer them to the most stable molecular state i.e the absolute ground state experimentalists manipulate them optically using the Stimulated Raman Adiabatic Passage (STIRAP) technique which has proven to be efficient to perform this desired transfer. Those last recent years such STIRAP transfer has been achieved for the Cs_2 [16], Rb_2 [17], KRb [18, 19], RbCs [20, 21] and NaK [12] species and still challenging for most of the other molecular species above.

It is worthwhile to notice that in all cases where the transfer was successful, it was performed in the presence of an optical lattice to prevent inelastic and reactive collisions occurring in the sample before the STIRAP process that can greatly limit the lifetime of the trapped par-

ticles as discussed in ([16, 22]) reducing the density of ground state molecules samples that can be produced. With each molecule trapped at an individual site of the optical lattice whose parameters are conveniently chosen, the molecules are shielded from collisional loss during state preparation and manipulation.

The interaction of the molecules loaded in an optical lattice with the trapping light is governed by the dynamic polarizability acquired by the molecules in the presence of the oscillating laser field of the lattice. The wavelength of the standing wave which constitute the lattice has to be conveniently chosen so that the initial state near threshold of the Feshbach molecules (FM) and the final ground molecular state involved in the STIRAP sequence are equally well trapped in the lattice. At this wavelength called “magic wavelength” [23], the light shift determined by the dynamic polarizability for the two molecular states of interest caused by the trapping light is equal.

Only few studies of the dynamic polarizability have been done on specific molecules like KRb [24], RbCs [24], Cs_2 [25] and Rb_2 [26] However the large range of species currently considered experimentally show the need of extensive studies.

In this paper we theoretically investigate the interaction of all the multitude of bi-alkali dimers composed of two of (${}^7\text{Li}$, ${}^{23}\text{Na}$, ${}^{39}\text{K}$, ${}^{87}\text{Rb}$, ${}^{133}\text{Cs}$) alkali atoms with an external oscillating electric field, we compute the corresponding both real and imaginary parts of the dynamic polarizability as a function of the frequency. Using state-of-the-art molecular potential curves and electronic transition dipole moment we make an extensive investigation of both low and optical frequency regimes. In particular we discuss suitable wavelength for the trapping of the studied molecules and we determine the so called “magic frequencies” when they exist.

This article is organized as follows: Section 1 recalls the basic definitions of the dynamic polarizability of a diatomic molecule as well as the necessary data for the calculation, in section 2 and 3 we detail the up to date molecular structure data used in our calculations and dis-

cuss specifically the contribution of the pure rotational and vibrational transitions to the dynamic polarizability. Our results are presented in Section 4 for the lowest rovibrational level of the ground state of all bi-alkali dimers under the scope followed in section 5 by the discussion on the effect of excited levels lifetimes on the calculated dynamic polarizability. In section 6 we compare our results to the corresponding theoretical and experimental values when they exist in literature. In section 7 we show our results for the FM before discussing in section 8 the frequencies which ensure the same ac Stark shifts and thus the same trapping conditions for both ground state and FM molecules and we give the magic frequencies when they exist. In section 9 we give a simple expression which parametrizes the polarizability for all vibrational levels of the ground singlet state. A table with the corresponding parameters can be found in the Supplemental Material

When appropriate atomic units (a.u.) will be used for distances (1 a.u.=0.052917721092 nm), for energies (1 a.u.= 219 474.63137) and for polarizabilities (1 a.u.= 2.54158059 D) throughout the paper.

I. FORMALISM

To compute the dynamic polarizability of a molecule in a given state, we used the same formalism than our calculation of the polarizability of Cs₂ [25] and Rb₂ [26]. Being based on a perturbation theory those calculations are valid only in a weak field regime. We recall here briefly our approach. The usual definition of the dynamic polarizability α_i of a particle in a state $|i\rangle$ perturbed by an oscillating field of frequency ω is :

$$\left| \langle f | d(R) \hat{R} \cdot \vec{\epsilon} | i \rangle \right|^2 = \left| \left\langle v_f \left| \sum_{p=0, \pm 1} d_p^{if}(R) \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_i \\ -M_f & 0 & M_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_i \\ -\Lambda_f & p & 0 \end{pmatrix} \right| v_i \right\rangle \right|^2 \quad (2)$$

where $d_p^{if}(R)$ is the matrix element in the molecular frame (xyz) of the electronic transition dipole moment at R, with $d_0^{if} = d_z^{if}$ and $d_{\pm 1}^{if} = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_x^{if} + id_y^{if})$. The angled brackets refer to the integration over the internuclear coordinate R. J_f (resp. J_i) is the total angular momentum of the final (resp. initial) state, M_f (resp. M_i) the projection on the laboratory axis and Λ_f the projection on the molecular axis.

When evaluating the 3j-symbols we can separate two kinds of contributions. For $\Sigma - \Sigma$ electronic transition only the $p = 0$ term is non-zero. This term includes d_z^{if} value of the electronic transition dipole moment along the molecular axis, hence those transitions are referred as parallel. $\Sigma - \Pi$ electronic transitions involves d_x^{if} and d_y^{if} and are referred as perpendicular. After evaluating the 3j-symbols and regrouping all the parallel contributions

$$\alpha_i(\omega) = 2 \sum_{f \neq i} \frac{\omega_{if} - i\frac{\gamma_f}{2}}{(\omega_{if} - i\frac{\gamma_f}{2})^2 - \omega^2} \left| \langle \Psi_f | \vec{d} \cdot \vec{\epsilon} | \Psi_i \rangle \right|^2 \quad (1)$$

where the sum includes every bound or free rotational, vibrational and electronic excited states with a natural width of γ_f , ω_{if} is the energy of the transition, $\vec{d} \cdot \vec{\epsilon}$ is the dipole moment, the angled bracket refers to the integration over all internal coordinates of the system. Excited states are related to the excitation of either a valence electron or a core electron, in this work we will discuss mainly the contribution of the 'valence' excited states while the weak contribution of 'core' excited states is discussed in the appendix ???. The main difference of heteronuclear molecules dynamic polarizability calculations compared to the Cesium dimer ones treated in our previous works [25, 26] comes from the contribution to the sum of transitions to rotational and vibrational levels of the ground state.

The sum is infinite however it can be reduced by taking into account selection rules. The creation of a sample of ground-state molecules relies on an adiabatic population transfer to the absolute ground state $X^1\Sigma^+, v=0$ of weakly bound molecules formed across a Feshbach resonance whose polarizability is well approximated by the one of the last ground state bound level. These two states of interest have singlet and Σ characters so then the accessible levels according to electric dipolar selection rules are from $^1\Sigma^+$ and $^1\Pi$ electronic states. In the case of a diatomic molecule in a Σ state perturbed by a linearly polarized laser, the matrix element of equation 1, can be written :

in one term α_{\parallel} and the perpendicular ones in α_{\perp} , we have :

$$\alpha(\omega) = \frac{2J^2+2J-1-2M^2}{(2J+3)(2J-1)} \alpha_{\parallel}(\omega) + \frac{2J^2+2J-2+2M^2}{(2J+3)(2J-1)} \alpha_{\perp}(\omega) \quad (3)$$

$$\alpha_{\parallel}(\omega) = 2 \sum_{f \neq i} \frac{\omega_f - i\frac{\gamma_f}{2}}{(\omega_f - i\frac{\gamma_f}{2})^2 - \omega^2} \left| \langle v_f | d_z^{if} | v_i \rangle \right|^2 \quad (4)$$

$$\alpha_{\perp}(\omega) = 2 \sum_{f \neq i} \frac{\omega_f - i\frac{\gamma_f}{2}}{(\omega_f - i\frac{\gamma_f}{2})^2 - \omega^2} \left| \langle v_f | d_x^{if} | v_i \rangle \right|^2 \quad (5)$$

Using the relation $2J^2+2J-2+2M^2 = (2J+3)(2J-1) - 2J^2 - 2J + 1 + 2M^2$, we can rewrite the polarizability with the anisotropy of the molecules $\gamma = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$:

$$\alpha(\omega) = \frac{2J^2 + 2J - 1 - 2M^2}{(2J + 3)(2J - 1)}\gamma(\omega) + \alpha_{\perp}(\omega) \quad (6)$$

Our study is focused on $J = 0$ molecules for which the formula 6 gives us the usual isotropic polarizability $\tilde{\alpha}(\omega) = \frac{1}{3}\alpha_{\parallel}(\omega) + \frac{2}{3}\alpha_{\perp}(\omega)$ independent of M and thus on the direction of the exciting field in the laboratory frame. This latest relation still holds for an excited rotational J level when all projection sublevels M are statistically populated. A point we need to emphasize is the clear distinction between the anisotropy of the molecules evaluated in the molecular frame and the isotropy of the polarizability relevant in the laboratory frame. The two notions being defined in different frames, we can have an isotropic behavior despite the anisotropy of the molecule due to its cylindrical geometry.

The calculation of $\alpha(\omega)$ requires a detailed knowledge of all the molecular states involved in the sum according to the selection rules. The first and most important point is to have a correct description of the $X^1\Sigma^+$ ground state. To this aim we relied on the extensive work done by several groups, notably Tamani, Tiemann and their coworkers (see table I), who extracted accurate potential energy curve (PEC) of the ground state from spectroscopic measurements, for all alkali heteronuclear molecules.

For the excited levels we need the PEC of all electronic states of $^1\Sigma^+$ and $^1\Pi$ symmetries as well as the related electronic transition dipole (ETDM). Similarly to the ground state, we used up to date PEC deduced from spectroscopic measurements when available and curves computed in our group by quantum chemistry methods if not. Typically for each molecule under study we include in our calculation four excited $^1\Sigma^+$ and three $^1\Pi$ states which insure the convergence of the sum in Eq. 1, though some molecules like RbCs were studied in more details including more excited states. ETDM towards higher excited states are usually weaker, combined with the energy dependence of the sum it leads to a decreasing of the contribution when the excited state is higher and higher. In fact we found in our computation that the main contribution to the sum, up to 90%, was due to the $A^1\Sigma^+$ and the $B^1\Pi$ states. For eight of the ten molecules studied here A and B states were studied spectroscopically and the related PEC were available (see table I). Moreover, while we describe the general behavior of the polarizability on a broad range (0-20000 cm^{-1}) of trapping frequencies, we focus more on infrared and optical frequencies used in experiments. Those frequencies can induce transition towards levels of the $A^1\Sigma^+$, accentuating the need to have an accurate knowledge of this state. The $A^1\Sigma^+$ is coupled by the spin-orbit (SO) interaction to the $b^3\Pi$ state which confers a small singlet character to the $b^3\Pi$ state, this explains the fact that in addition of the necessary molecular structure data which mainly concern singlet excited states, we also need the $b^3\Pi$ state PEC as well as its SO coupling to the A state, this is

particularly crucial for heavy molecules.

The energy and the wavefunction of all rovibrational levels and discrete continuum of the above excited states taken into account in the sum were computed with a mapped Fourier grid method (MFGR) using a discrete variable representation [27]. Resonant couplings with the continuum are not in the scope of this article which aims to study off resonant process so then the discretisation of the continuum is a good approximation. Finally, the latest input of the equation are ETDM which all come from quantum chemistry calculations done in our group, they are illustrated on .

For the excited levels lifetimes we took an arbitrary value of $1/\gamma_f = 10$ ns, order of magnitude of the lifetime of a deeply bound level of a $A^1\Sigma^+$ state (see for example [28]). Accurate lifetime values are needed to obtain precise absolute values of the imaginary part of the polarizability in the case of the interaction of the molecules with a resonant light which is out of the scope of this article. In our study we focus on non-resonant light for trapping purpose and thus an approximate value of each excited level lifetime is ample enough as it will be further discussed in section V.

II. UP TO DATE MOLECULAR STRUCTURE DATA

In table I we give for each molecule all the states included in the sum and the related PEC that have been used for our calculation. To get a description of weakly bound level as well as the continuum of electronic states one need an accurate determination of the long-range part of the electronic potential curves. To this aim, we took the analytical coefficient given in [29], except when the long range part was already provided in a complete RKR potential curve.

As mentioned previously, we also need the spin-orbit coupling between $b^3\Pi$ and $A^1\Sigma^+$ states as well as the PEC of the $b^3\Pi$ state. For four molecules (KCs, RbCs, NaRb and NaCs) among the ten studied we use R varying SO coupling functions determined by an extensive deperurbation work of the A/b system, for the other molecules for which this kind of study is not available, we used SO coupling functions from another molecules, rescaled to give the correct asymptotic limits, ie the atomic spin-orbit splittings at infinite internuclear distances. For example for KRb we used rescaled NaRb SO couplings, see [?] for more details.

In the case of lack of experimental data we used PEC and ETDM calculated in our group by quantum chemistry methods using the CIPSI package as explained in previous paper [30]. Briefly we take the alkaline diatomic as a two electron system moving inside two ionic core potential field. The valence-core interaction and correlation is described by a model potential. From there we first determine a basis of molecular orbital with a Hartree-Fock calculation, correlation between electron is

then taken into account by doing a full configuration interaction (FCI). Dipole moment are determined by computing the expectation value of the operator (see fig. 14). For each molecule, all the molecular data (PECs, SO and $d_{\Lambda\Lambda'}(R)$) used in our calculations are given in the additional material.

III. CONTRIBUTION TO THE DYNAMIC POLARIZABILITY OF THE PURE ROTATIONAL AND ROVIBRATIONAL TRANSITIONS

The sum in equation 1 can be separated into two parts related to two different kinds of contributions, the ones of the rovibrational transitions inside the ground state which are regrouped into one term α_g and the ones due to transitions toward higher electronic states regrouped in the term α_e . The term α_g due to the non zero permanent dipole moment of the molecule appears therefore exclusively in heteronuclear molecules. In the following paragraph we give a more detailed discussion of this term.

In the ground state, we consider separately pure rotational transitions and rovibrational ones. Transitions between two different vibrational levels have, in most cases, a negligible contribution due to the fact that vibrational wavefunctions of a same electronic state are orthogonal exhibiting then an overlap $\int \Psi_v \Psi_{v'}^* dR$ which is strictly equal to zero. The averaging of a R-dependent operator is not necessarily zero however permanent dipole moment is a slowly varying function of R compared to the variation of the wavefunctions inducing an average $\int \Psi_v d_p \Psi_{v'}^* dR$ close to zero. This approximation is valid for a strongly bound level like $v = 0$ where the R-extension of the wavefunction is small, for more vibrationally excited states the computation of the above integral is necessary and gives a non-zero result even though our calculations show that vibrational transitions always lead to contribution smaller than rotational transitions.

For the calculation of the polarizability of a molecule in a $v, J = 0$ level, there is only one rotational transition allowed, the one towards the $v, J = 1$ level. Transition dipole moment associated to this rotational transition ($X^1\Sigma^+, v, J = 0 \rightarrow X^1\Sigma^+, v, J = 1$) is quite strong, its order of magnitude can be compared for example to the most favorable transition towards the $A^1\Sigma^+$ state. However the energy of a rotational transition is of the order of 0.01 cm^{-1} while the energy of an electronic transition is of the order of several thousands cm^{-1} . The polarizability depends inversely on the difference between the squares of the transition energy and of the trapping laser energy (see Eq.1), this dependance makes important the contribution of the rotational transitions exclusive of heteronuclear molecules in the case of laser frequencies in the microwave regime ($\hbar\omega < 1000 \text{ cm}^{-1}$) while it is by far smaller in the case of infrared/optical frequencies. We have the opposite situation in terms of laser frequency domains for which the contribution of electronic transitions is important. As in our study we focus more on infrared

and optical frequencies used for optical trapping the contribution of pure rotational and rovibrational transitions in the ground state will be negligible compared to the contribution of electronic transitions.

Figure 1 shows the real part of the polarizability of a $X^1\Sigma^+, v = 0, J = 0$ RbCs molecule for low energy of the trapping laser. The polarizability shows a smooth evolution as a function of the laser frequency except when there is a resonance with a rovibrational transition inside the $X^1\Sigma^+$ state inducing a resonance pic. A pure rotational transition ($X^1\Sigma^+, v = 0, J = 0 \rightarrow X^1\Sigma^+, v' = 0, J' = 1$) pic is visible near zero energy while two smaller pics due to transitions towards vibrational level $X^1\Sigma^+, v' = 1, J' = 1$ and $X^1\Sigma^+, v' = 2, J' = 1$ are also visible. At the scale of the graph the transition towards the $X^1\Sigma^+, v' = 3, J' = 1$ level is not visible and for trapping energy higher than 150 cm^{-1} the contribution of all those vibrational transitions and of the pure rotational one are negligible.

IV. DYNAMIC POLARIZABILITY VS TRAPPING FREQUENCY

In this section we discuss the dynamic polarizability of heteronuclear molecules in a $X^1\Sigma^+; v = 0; J = 0$ level focusing more on infrared and optical frequencies for the trapping laser. Our results are displayed on the same model on panels a of figure 5 for LiNa, 6 for LiK, 7 for LiRb, 8 for LiCs, 9 for NaK, 10 for NaRb, 11 for NaCs, figure 12 for KRb, 13 for KCs and 2 for RbCs. In the following we discuss general properties of our polarizability calculations valid for all the molecules by illustrating them in the case of RbCs for convenience. One can check the validity of the general discussion for all the other molecules if no difference is pointed out.

Our results for RbCs are displayed in figures 2 where we show the real and imaginary parts of the dynamic polarizability computed every 0.02 cm^{-1} (or 600 MHz) for a range of laser energies between 0 and 20000 cm^{-1} . The middle panel shows actually $\text{sgn}(\Re(\alpha)) \times \log(|\Re(\alpha)|)$ and can be interpreted as two different figures, one showing the negative part of the real polarizabilities from -1 a.u. to $-\infty$ in logscale and one showing the positive part 1 a.u. to $+\infty$ in logscale, with the "zero" value denoting the point of adjunction between the two graphs.

We can observe three kinds of behavior labeled I, II or III in the figure depending on the frequency of the trapping laser :

- region I: off resonant laser with energy less than the energy of the transition to the bottom of the b state leads to smooth evolution of both the real and imaginary parts of the polarizability, the smallness of the imaginary part indicates the absence of absorption in this frequency region.
- region II: resonant laser leads to absorption : there is a resonant pic both in the imaginary and real

TABLE I. References for all the electronic PECs used in the calculations (SOCME \equiv Spin-Orbit Coupling Matrix Elements). For heavy molecules (RbCs, KRb, KCs) we also add the short range core-core repulsion from [31] to the quantum chemistry PECs. This term is less important for lighter molecules. For the quantum chemistry PECs of LiRb and NaRb we extrapolate the short range potentials by comparing our ground state quantum chemistry PEC to the RKR potential [32], for the other molecules this term is not included.

Molecule	$X^1\Sigma^+$ experimental state	Experimental excited states	Long Range	<i>ab initio</i> PECs (tw)	SOCME	PDMs TDMs	Notes
KCs	[33]	$A^1\Sigma^+$, $b^3\Pi$ [34], $B^1\Pi$ [35], $E^1\Sigma^+$ [36]	[29, 34, 36]	$(3, 5, 6)^1\Sigma^+$, $(2, 3)^1\Pi$	(b/A) [34]	[37] (tw)	$B^1\Pi$: RKR + <i>ab initio</i> + long range. $E^1\Sigma^+$: modified empirical PEC to converge toward the unperturbed atomic limit (4s+5d)
KRb	[38]	$A^1\Sigma^+$ [39], $b^3\Pi$ [40], $C^1\Sigma^+$ [41], $B^1\Pi$ [42], $D^1\Pi$ [43], $(3)^1\Pi$ [41]	[29]	$(4, 5)^1\Sigma^+$	(b/A) [44]	[37] (tw)	$A^1\Sigma^+$, $b^3\Pi$: spectroscopic data on a very limited range \Rightarrow shift of <i>ab initio</i> PECs to fit with data. SOCME from NaRb is used. $(1, 2)^1\Pi$, $C^1\Sigma^+$: RKR + <i>ab initio</i> + long range $(3)^1\Pi$: <i>ab initio</i> + experimental T_e
RbCs	[45]	$A^1\Sigma^+$, $b^3\Pi$ [46]	[29, 45]	$(3 - 7)^1\Sigma^+$, $(1 - 5)^1\Pi$	(b/A) [46]	[37] (tw)	
LiNa	[47]	$A^1\Sigma^+$ [48], $C^1\Sigma^+$ [49], $E^1\Sigma^+$ [50]	[29, 47]	$(5)^1\Sigma^+$, $(1, 2, 3)^1\Pi$	-	[37] (tw)	Weak SO interaction \Rightarrow not included in the calculations.
LiK	[51]	$A^1\Sigma^+$ [52], $C^1\Sigma^+$ [53], $B^1\Pi$ [53]	[29, 51]	$(4, 5)^1\Sigma^+$, $(2, 3)^1\Pi$	(b/A) [44]	[37] (tw)	Rescaled SOCME from NaRb is used. $A^1\Sigma^+$, $C^1\Sigma^+$, $B^1\Pi$: RKR + <i>ab initio</i> + long range
LiRb	[54]	$B^1\Pi$ [55], $C^1\Sigma^+$ [55], $D^1\Pi$ [55]	[29, 54, 55]	$(2, 4, 5)^1\Sigma^+$, $(3)^1\Pi$	(b/A) [44]	[37] (tw)	SOCME from NaRb is used
LiCs	[56]	$B^1\Pi$ [57]	[29, 56, 57]	$(2 - 5)^1\Sigma^+$, $(2, 3)^1\Pi$	(b/A) [58]	[37] (tw)	SOCME from NaCs is used
NaK	[59]	$b^3\Pi$ [60], $B^1\Pi$ [61], $C^1\Sigma^+$ [62], $D^1\Pi$, $d^3\Pi$ [63]	[29, 59, 63]	$(2, 4, 5)^1\Sigma^+$, $(2 - 4)^1\Pi$	(d/D) [63], (b/A) [44]	[64]	Rescaled SOCME from NaRb for (b/A) is used (qualitative agreement 6% with <i>ab initio</i> from Manna1999)
NaRb	[65]	$A^1\Sigma^+$, $b^3\Pi$ [44], $B^1\Pi$ [66], $C^1\Sigma^+$ [67], $D^1\Pi$ [68], $(4)^1\Pi$ [69]	[29, 44, 65-68]	$(4 - 5)^1\Sigma^+$, $(3, 5)^1\Pi$	(b/A) [44]	[64]	
NaCs	[70]	$A^1\Sigma^+$, $b^3\Pi$ [58], $B^1\Pi$ [71], $(3)^1\Pi$ [72]	[29, 70-72]	$(3, 4, 5)^1\Sigma^+$, $(2, 4, 5)^1\Pi$	(b/A) [58]	[64]	

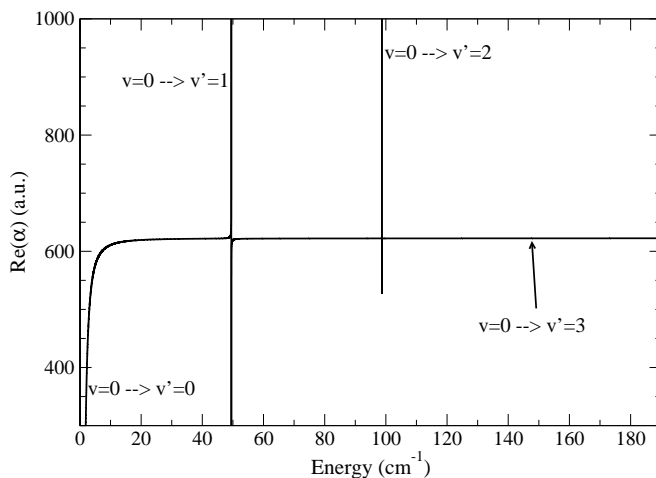


FIG. 1. Real part of the dynamic polarizabilities (black curve) and α_e contribution (dashed red curve) of a $X^1\Sigma^+$, $v = 0$, $J = 0$ RbCs molecule as a function of the energy of the laser.

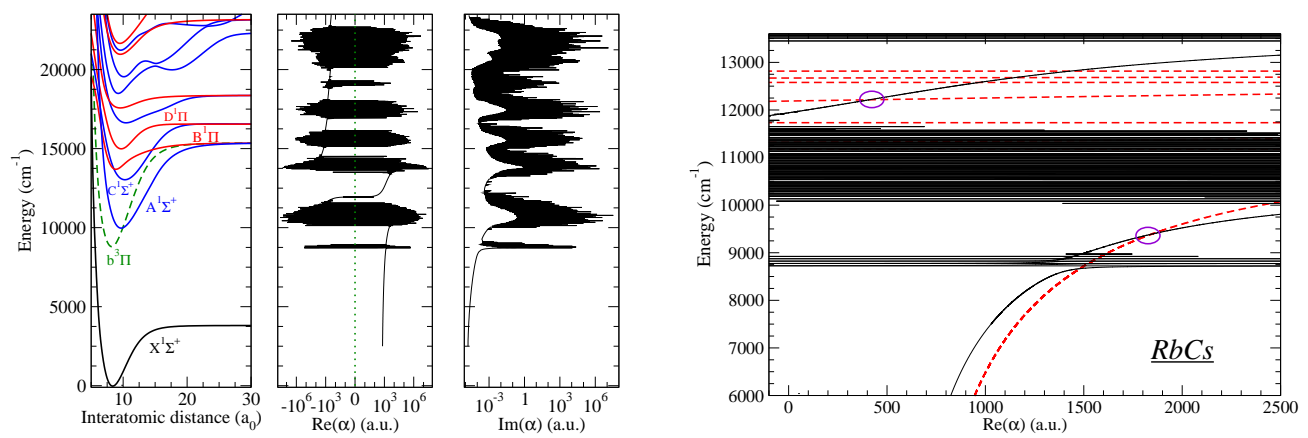


FIG. 2. RbCs: (left figure) Potential energy curves of RbCs as a function of the internuclear distance (left panel). Real part of the polarizability of a $X^1\Sigma^+, v = 0$ RbCs molecule (middle panel) and imaginary part of the polarizability of a $X^1\Sigma^+, v = 0$ RbCs molecule (right panel) as a function of the energy of the laser. (Right figure) zoom on the real part of the polarizability and comparison with the sum of the atomic polarizability Rb and Cs (red dashed curve). Purple circle point out the magic frequencies.

parts of the polarizability whose amplitude depends on the transition dipole moment as well as on the lifetime of the level. As we took an arbitrary fixed lifetime the absolute value of the calculated polarizability at a resonance is not relevant even if relative intensity of the pics gives an indication of the relative strength of the different transitions dipole moment.

- region III: Laser frequency where the resonant behavior is suppressed due to bad Frank-Condon factors. This leads to a smooth variation of the real part of the polarizability and a small imaginary part.

An important criterium for the choice of the lattice frequency is the sign of the corresponding real part of the polarizability which indeed can be positive or negative. The relation between the polarizability and the potential well seen by the molecules in the optical lattice being $U(r) \propto \alpha I$, with I the intensity of the trapping laser, for positive values the molecules will be trapped at maximum laser intensity and the dipole potential is attractive while for negative values they will be trapped at minimum laser intensity where the dipole potential is repulsive. For a two level system we have the well known result that the polarizability is positive for a red detuned laser compared to the transition of the two levels and negative for a blue detuned one. For a multi-level system the problem is more complex because resonances can compensate each other in the sum of 1) making no obvious the choice of the appropriate frequency of the lattice light. Though the general behavior that can be seen in figure 2 is as follows : The real part of the polarizability is positive if the laser is red detuned towards major contributor levels and negative if blue detuned. Our calculations showed that those main contributors were levels from $A^1\Sigma^+$ and $B^1\Pi$ states, so the polarizability will be negative right after levels (having good FC with the initial level) of the $A^1\Sigma^+$ state and positive right before the levels of the $B^1\Pi$ state. In between it will be continuously varying and at one frequency a perfect compensation will lead to a null polarizability.

It is worthwhile to notice as shown in RbCs that the deepest levels from the $b^3\Pi$ state have enough singlet character and significantly strong Franck-Condon factor to be accessible from the initial ground level inducing a resonant behavior towards those mainly triplet levels. However there is an optical window around 9000 cm^{-1} including the laser energy corresponding to 1060 nm wavelength which is largely used by experimentalists to generate optical lattices located in the $b^3\Pi$ state below the bottom of the $A^1\Sigma^+$ where the contribution of individual resonances all cancel out, so that the trapping of the molecules can be successful, in agreement with the observations in Cs_2 reported in our paper [25]. This is not an universal result, some molecules do not show this additional non resonant domain.

V. EFFECT ON THE DYNAMIC POLARIZABILITY OF THE EXCITED LEVELS LIFETIME

To expand on our reasoning for taking an arbitrary fixed lifetime we compare several calculations featuring different lifetime values, (0.1, 1, 10, 100) *ns*. Figure 3 shows the result of those calculations centered around the energy of one allowed electronic transition chosen arbitrarily. As we can see on the real part of the dynamic polarizability the amplitude of the resonance is proportional to the lifetime while the difference between the different curves quickly vanish outside of the resonance. For more than 0.1 cm^{-1} away from the resonance, the real part of the polarizability is in a good approximation independent of the lifetime, which justify a posteriori our choice to do our study with an arbitrary value. The imaginary part of the polarizability is however inversely proportional to the lifetime outside of resonance which supports our belief that our calculated imaginary parts of the polarizability should not be understood as giving absolute value of the absorption rate but allows only to give a rough idea of the general behavior indicating frequencies inducing excitation, frequency intervals of low absorption and frequency intervals of high absorption. Note that we also analyzed the difference between the 10 *ns* curve and a calculation with a 1 *s* long live state (relevant for pure rotational transition), we found that the real polarizability was independent of the lifetime value even 0.001 cm^{-1} away from resonance.

VI. COMPARAISON WITH OTHER THEORETICAL AND EXPERIMENTAL DETERMINATIONS

To test the validity and the precision of our calculations we compare our dynamic polarizability values to the few data published in the litterature. The formalism described in this paper was also used to calculate the static polarizabilities, for these latest a detailed comparison to available data in litterature using a different formalism was done in our recent paper [73] .

To our knowledge the work reported here is the first systematic study of dynamic polarizabilities of heteronuclear bi-alkali molecules, in table II we have compiled all the experimental and theoretical determinations we have found in the literature and compared them to our calculated values. Among all the molecules, KRb is the most studied one for which extensive experiments and calculations have been made [24, 75] which allow to extract the dynamic polarizability of the molecule in its absolute ground state for an optical lattice of wavelength 1090 nm . The computations were done using a complete calculation similar to our work but relying completely on quantum chemistry molecular data since all the PEC needed for the calculation have been computed using quantum chemistry methods. This dynamic polarizability has also

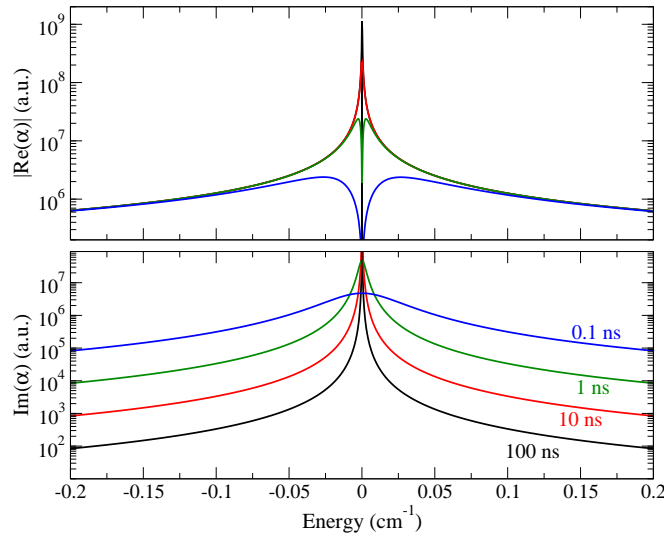


FIG. 3. Real part (top panel) and imaginary part (bottom panel) of the polarizability of a $X^1\Sigma^+, v = 0, J = 0$ Cs_2 molecule as a function of the absolute difference between the energy of the laser and an electronic transition. Calculations were made with a fixed excited level lifetime of 0.1 ns (blue curve), 1 ns (green curve), 10 ns (red curve), 100 ns (black curve).

TABLE II. comparison.

Molecule	frequency (cm^{-1})	“polarisation”	polarizability ($\times 10^{-5} \text{ MHz}/(\text{W}/\text{cm}^2)$)	
K R b	1090 nm	isotope	4.2 [74]	
			5.1 (tw)	
	1064 nm	parallel	4.8 [75]	
		perpendicular	10.0(3) [76]	
Cs_2	1064.5 nm	isotope	12 [76]	
		perpendicular	10.0 (tw)	
Rb_2	830.4	isotope	3.3(1) [76]	
			2.0 [76]	
	1064.5 nm	isotope	2.8 (tw)	
		parallel	2.42 α_{Cs} (priv. comm.)	
	1064.5 nm	isotope	2.49 α_{Cs} (tw)	
			perpendicular	2.809 [26]
			parallel	4.106 (tw)
			perpendicular	16.08 \pm 0.67 [26]
			14.75 (tw)	
			41.7 \pm 4.2 [77]	
			35.2 \pm 5.6 [77]	
			34.97 (tw)	
			4.2 \pm 1.9 [77]	
			4.7 \pm 0.5 [77]	
			4.75 (tw)	

been measured by comparing it to the value of the polarizability of the Feshbach molecule. They’ve found a value of $0.85 \alpha_{\text{Feshbach}}$ which gives, taking the sum of the atomic polarizability for α_{Feshbach} (see next section), a value of $4.8 \times 10^{-5} \text{ MHz}/(\text{W}/\text{cm}^2)$ to compare with our determination of $5.1 \times 10^{-5} \text{ MHz}/(\text{W}/\text{cm}^2)$. The same experimental group made another measurement using a 1064 nm trap laser [76], in this case the lattice was not an isotropic 3D-lattice but a 1D-lattice, a configuration which allowed to tilt the axis of the laser from the quantification axis defined by the magnetic field axis present in the experiment. To explore the anisotropic dependence of the polarizability, measurements were made for various tilting angle, the relevant results for our present

discussion are the parallel and the perpendicular parts of the polarizability measurements in addition of the isotropic polarizability. Those experimental values are in good agreement with our calculated ones as shown in table II.

Kotochigova and coworker [24, 78] have also computed dynamic polarizabilities for a broad range of frequencies for both K**R**b and **RbCs** molecules. Although we don’t have other specific values than those displayed in the table II to compare to, our results show a good qualitative agreement with their calculation.

Even if our present study focus on heteronuclear molecules we report in this section on another relevant experiment which concerns the Cs_2 molecules [79]. In that paper we reported the difference between the experimental value and our theoretical calculation which was stated to be 18 %, however it has been shown recently that the difference was not due to a lack of accuracy of our calculation. Indeed our calculation was done in the rotational ground state $J = 0$ while the measurement was made for molecules in the rotational level $J = 2$. At the time it was believed that due to the geometry of the 3D lattice only the isotropic part of the polarizability (equal to the $J = 0$ value) was accessible experimentally justifying why a direct comparison of the experimental value and the theoretical one was made. A new measurement for molecule in $J = 0$ invalidated this assumption, indeed, the new measured value of $2.42 \alpha_{\text{Cs}}$, α_{Cs} being the polarizability of the Cesium atom is very close to our theoretical value of $2.49 \alpha_{\text{Cs}}$, it is not understood yet why in the first experiment they obtain an anisotropic behavior despite working with an isotropic trap.

Another relevant study can be found in [26] where experimental determination of polarizabilities for Rb_2

molecules in the $a^3\Sigma_u^+, v = 0$ state are compared to our theoretical predictions using the same formalism developed here. As shown in the table, for a trapping wavelength of 1064.5 nm our calculation is in a very good agreement with two of the three measured values i.e. the isotropic and the perpendicular polarizabilities. The discrepancy on the parallel polarizability can be easily explained : the trapping frequency used is close to resonances due to parallel transitions ($\Sigma - \Sigma$), towards the first $^3\Sigma_g^+$ excited state, the parallel polarizability at this frequency is thus very sensitive to the description of the levels of this $(1)^3\Sigma_g^+$ state however in our calculation we used a quantum chemistry calculated PEC for this latest state so then our results are not very accurate so close to resonances. In our table we also report the measured value for a trapping wavelength of 830.4 nm issued from an earlier less accurate experiment which shows a rough agreement with our calculated value. Further discussions on the precision of our results concerning Rb_2 can be found in our previous work [26].

VII. DYNAMIC POLARIZABILITY OF FESHBACH MOLECULES

We remind here that the goal of the experimental scheme is to efficiently transfer FM to the absolute ground state with an efficiency determined by the overlap amount between the wavefunction of the external motion of the initial state and of the final one, reducing the mismatch is done by reducing the difference between the depth of the lattice trap seen by the molecule in the initial Feshbach state and the one seen in the final state $X^1\Sigma^+, v = 0, J = 0$. We study here the difference between the two depths, which are proportional to the real part of the polarizability of the molecule depending on the frequency of the lasers creating the lattice.

The polarizability of a $X^1\Sigma^+, v = 0; J = 0$ molecule was analyzed in in the previous section, in the present section we focus more on the polarizability of FM that it is legitimate to characterize to a good approximation as being the last vibrational level of the ground state lying just below the dissociation limit $ns_{1/2} + ns_{1/2}$. At such internuclear distances the molecule can be described in a good approximation as a system of two isolated atoms with the atom-atom interaction taken as a perturbation. At first order an external field act on each atom independently of its partner, the molecular polarizability is then well approximated by taking the sum of the two atomic polarizabilities. In the following paragraph we will present our tests made on a weakly bound singlet level as an example but the result is the same whether the FM is more of singlet or triplet character.

To present our result we need to know the atomic polarizability for each alkaline atom. Those values are obtained using the same formalism than for molecules, however for atoms the sum in eq. 1 is over all electronic excitations. As input data for the sum we took the transition

dipole moments and transition energies from the NIST database []. At infrared frequencies the main contribution by far comes from the first $ns_{1/2} - np_{1/2}$ and $ns_{1/2} - np_{3/2}$ atomic transitions, transition dipole moments towards $(n+1)p$ levels were also taken into account for Cs, Rb, Na and Li.

The result of our analysis is illustrated in the case of NaK molecule. Electronic potential and transition dipole moment included in the sum to calculate the so called "molecular" polarizability of the FM in the highest lying vibrational level of the X state are the same than those used to study the $X^1\Sigma^+, v = 0; J = 0$ level polarizability. We show on figure 4 the real part of the "molecular" polarizability (black curve) and compare it to the sum of the Na and K atomic polarizabilities (red curve). We can see that outside of exact resonances due to molecular excitations visible in the black curve, the two determinations are close to each other. The difference between the two is roughly of 3 %, a small discrepancy which comes probably from the limited precision of the molecular input data that were available. Indeed we used for the nearby $B^1\Pi$ state a Hund's case (a) PEC but we know that for weakly bound levels of this state which have large transition dipole moments with the initial Feshbach level, the SO couplings can't be neglected and a Hund's case (c) representation would be needed to have more accurate description.

The resonances visible in the "molecular" calculation illustrate the limitation of the atom-pair approximation for the FM. For an optimal trapping experiment we have to make sure that the lattice laser will not interact resonantly with the Feshbach molecule thus we have to avoid the using of trapping energies resonant with molecular transitions. The allowed transitions, and thus the position of the resonances, will be different if one look at a singlet FM instead of a triplet one even if outside those resonances these two polarizabilities coincide and are well approximated the an atom-pair calculated values.

VIII. MAGIC FREQUENCIES : OPTIMAL TRAPPING CONDITIONS

We now search for magic frequencies which insure the equality of the FM polarizability considered as a pair of non-interacting atoms, and the one of molecules in the $X^1\Sigma^+, v = 0, J = 0$ level, these two latest quantities are displayed over a broad range of frequencies on panels b of figure 5 for LiNa, 6 for LiK, 7 for LiRb, 8 for LiCs, 9 for NaK, 10 for NaRb, 11 for NaCs, figure 12 for KRb, 13 for KCs and 2 for RbCs. Focusing mainly on the dynamic polarizabilities near infrared or optical frequencies which are experimentally accessible, we see that outside of resonances far from the bottom of the b state, dynamic polarizabilities at infrared frequencies are all positives and have the same order of magnitude over a large energy region. For several molecules (RbCs, KCs, KRb, NaK, LiCs) we note the existence of a particular

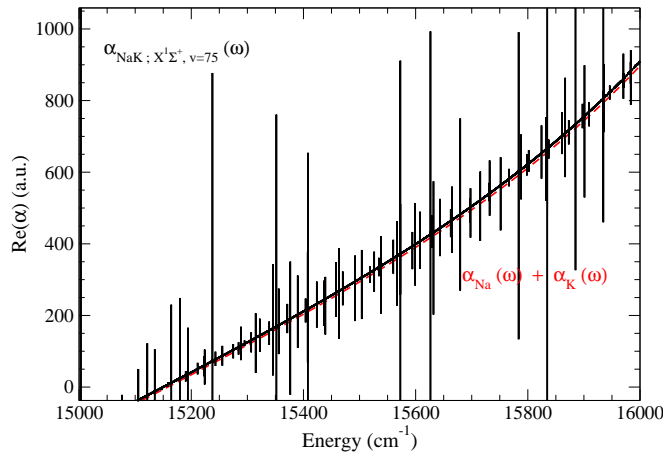


FIG. 4. Real part of the polarizability of the last bound vibrational level $v = 75$ of the $X^1\Sigma^+$ state in NaK (black curve) and sum of the real part of the atomic polarizability of Na and K (red curve) as a function of the energy of the laser.

frequency where the polarizabilities are equal, this is the so called “magic frequencies” ensuring a perfect overlap of the wavefunctions of the external motion and thus an optimal transfer. The magic frequencies outside of resonances, when they exist, are given for each molecule in table III.

Around magic frequencies the polarizability of the molecule is smoothly varying. As an indication we compute in table III the difference between the ground level polarizability and the FM one when the laser is detuned by 5 cm^{-1} from the magic frequency. The loss of efficiency due to these 0.1 % difference should be negligible compared to other limitation of the experimental setup, allowing experimentalists to freely choose an available laser wavelength near the magic frequency without a significant loss in the efficiency of the trapping and thus of the transfer.

During the experiments it is easier to use the same laser for the trapping of the atoms before their association into FM and for the trapping of the formed molecules. This implementation is problematic for NaK and LiCs molecules, indeed for these two cases at the determined magic frequency the polarizability of the K atom in case of NaK (resp. the Cs atom in case of LiCs) is negative, the corresponding lattice push away the atoms. Thus, it is impossible to use this magic frequency to trap efficiently simultaneously atoms, FM and absolute ground state molecules. If the implementation of two different lattices, one to prepare the formation of the molecules and then one to transfer them to the ground state, is not possible, those molecules should be considered as having no workable magic frequencies.

For molecules with no magic frequencies (NaCs, NaRb, LiRb, LiK, LiNa), we propose two alternatives in order to successfully trap the molecules during the STIRAP

process, related to two different kinds of wavelengths for the trapping laser :

- Infrared wavelengths corresponding to frequencies far away from any resonances which ensure a very low absorption rate and a long lifetime for the molecules. The FM and the ground state molecules polarizabilities are not equal leading to a limitation in the efficiency of the transfer process. However as shown in our recent paper [26] a ground level polarizability 2.5 greater than the FM one still allows for an acceptable transfer efficiency although not optimal.
- Optical or near infrared wavelength satisfying the magic conditions but firstly not retained and not included in our table due to their vicinity to resonances inducing non negligible absorption rate which limits the lifetime of the molecules in the trap to a few ms. This alternative was tested in Cs_2 [25] where the FM were firstly transferred towards the $X, v = 73$ level with a high efficiency even if the lifetime of the sample was only of 19 ms [25]. The accurate determination of a magic frequency so close to resonances prior to the trapping experiment relies on the precision of the position of the considered resonances which must thus be determined with a spectroscopic precision.

An alternative solution to circumvent the lack of magic frequency is to add an additional control mechanism during the STIRAP process which consists in adjusting the depth of the trap coherently during the transfer to keep it unchanged for the FM and for the ground state molecules. The depth being proportional to the product (polarizability \times intensity), to work at any given non resonant trapping frequency, we can vary the intensity alongside the polarizability to ensure a constant product at any time. To illustrate this proposal we consider LiK

TABLE III. Magic frequencies for heteronuclear alkali molecules and polarizability at the magic frequency. Only frequencies outside of resonant band are given. The sensibility is the difference between ground state and Feshbach polarizability at an arbitrarily value of 5 cm^{-1} above the magic frequencies.

Molecule	magic frequency ω_0 (cm^{-1})	polarizability $\alpha(\omega_0)$ ($\times 10^{-5} \text{ MHz}/(\text{W}/\text{cm}^2)$)	variation (%)	$\alpha(\omega = 1064.5 \text{ nm})$ ($\times 10^{-5} \text{ MHz}/(\text{W}/\text{cm}^2)$)	$\alpha(\omega = 1550 \text{ nm})$ ($\times 10^{-5} \text{ MHz}/(\text{W}/\text{cm}^2)$)	$\alpha_{mol}/\alpha_{Fesh}(\omega = 1550 \text{ nm})$ ratio
RbCs	9390 and 12214	8.645 and 1.923	0.11 and -14.4	8.667	4.082	0.874
KCs	9639 and 12394	9.047 and 1.421	0.14 and -10.7	7.783	3.760	0.842
KRb	10287	7.760	0.12	5.385	3.188	0.846
NaCs	-	-	-	4.379	2.586	0.725
NaRb	-	-	-	3.158	2.207	0.768
NaK	15739	2.527	-0.46	2.812	2.024	0.760
LiCs	13832	1.388	-1.8	4.272*	2.374	0.656
LiRb	-	-	-	3.044	2.045	0.700
LiK	-	-	-	2.584	1.844	0.680
LiNa	-	-	-	1.582	1.275	0.702

molecules trapped by an infrared laser at 1550 nm wavelength and evaluate how does the laser intensity evolve during the transfer to compensate the mismatch of initial and final polarizabilities. At this aim the intensity of the laser should be increased of about 47 % on the duration of the STIRAP estimated to roughly few μs [20]. It should be interesting to study the experimental feasibility of such a method.

IX. EFFECTIVE POLARIZABILITY

The above results allowed the computation of thousands of dynamic polarizabilities for the ten heteronuclear molecules in their absolute ground level for a frequency range which extends from 0 to 25000 cm^{-1} with a step of 0.02 cm^{-1} (or 600 MHz). While we have all the necessary input parameters to obtain the dynamic polarizability for any vibrational level of the ground state, the number of relevant polarizabilities would be too big to build an exhaustive table even if it is added to the paper as supplementary material. When one is looking only for a quick estimation it is useful to have an analytical expression with only a few parameters to calculate those polarizabilities. Such expression gives also some further insight on the polarizability, indeed a striking proof that the sum in Eq.1 depends mainly on a small subset of all allowed transition is that the polarizability can be well approximated by using only a few effective transitions instead of the infinite summation. The approximate polarizability is then given by:

$$\alpha_{eff}(\hbar\omega) = \frac{2 * \hbar\omega_{\Sigma}}{(\hbar\omega_{\Sigma})^2 - (\hbar\omega)^2} d_{\Sigma}^2 + \frac{2 * \hbar\omega_{\Pi}}{(\hbar\omega_{\Pi})^2 - (\hbar\omega)^2} d_{\Pi}^2 + \alpha_c \quad (7)$$

where $\hbar\omega_{\Sigma}$ and d_{Σ} (resp. $\hbar\omega_{\Pi}$ and d_{Π}) represents an effective transition energy and an effective dipole moment towards the first excited Σ (resp. Π) states which are the main electronic excited states which contribute to the sum. The binding energy (resp. transition dipole moment) represent an average of the energy (resp. transition dipole moment) of levels with good Franck-Condon factors with the ground level $X^1\Sigma^+, v$. As the vibrational

wavefunction of the initial level greatly vary with v , we can thus expect the effective values to be v -dependent. To reduce the complexity of the expression, the electronic states with low contribution are neglected.

This expression also include the core polarizability α_c which is also represented by effective transitions as mentioned previously (see appendix), this core contribution is isolated in the expression as its energy dependence is significantly different from the main contributions due to valence electron excitation.

While our work on Rb_2 [26] showed the mentioned v -dependence and that the expression works only outside of resonance domain, we believe this effective polarizability can be useful to experimentalists to get a fairly accurate quick estimation of polarizabilities for any vibrational level of the ground state. Prior to the fitting procedure we did the full numerical calculation of the polarizability of each vibrational level of the ground state and then fitted the corresponding the polarizability curve and extracted the effective parameters. The results allowing to calculate the dynamic polarizability outside resonances in a frequency range which extends from 0 to 20000 cm^{-1} are given in table IV for each molecule in its absolute ground state ($X^1\Sigma^+, v = 0, J = 0$) alongside the energy domains for which the effective approach can't be used. Outside of those energies the analytic effective polarizabilities can reproduce the numerical values with an accuracy of around 1 %. Similarly, the effective parameters corresponding to all vibrational levels of the ground state are summarized in tables given in the supplementary material.

The $C^1\Sigma^+$ and $D^1\Pi$ states, correlated to a $n's + np$ asymptote, have a strong transition dipole moment towards the ground state. One could then think about taking those states into account in the effective polarizability, ie using Eq.7 with four effective transitions. However the $C^1\Sigma^+$ and $D^1\Pi$ states are slightly higher in energy than the $A^1\Sigma^+$ and $B^1\Pi$ states, thus have a smaller contribution at optical lattice frequencies considered in this work. The analysis our fit accuracy confirms that, when considering optical lattices energies below the first excited asymptote, adding further effective transitions in Eq.7 is not needed.

A particular feature of heteronuclear molecules is the presence of $X^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ transitions due to the permanent dipole moment. As mentioned in section III those transitions have negligible contributions at infrared frequencies. Though, to avoid any numerical problem, polarizabilities with frequencies below $1\,000\text{ cm}^{-1}$ were excluded from the fit.

In table IV, note that for certain molecules no excluded energy domain was given for the $b^3\Pi$ state. For NaCs, NaRb and LiCs the energy gap between those triplet levels and singlet levels from the $A^1\Sigma^+$ state with favorable Franck-Condon towards the ground state was too small. Therefore it was not possible to give a separate “b” energy domain and “A” energy domain. For LiNa the spin-orbit interaction is very weak and was not included in the calculation, thus no triplet levels were present.

Additionally we note that the comparison between the full numerical results and the effective polarizability was less satisfactory for some molecules than for others. We tried to use additional effective transition in our expression to represent the contribution of the b, C or D states. Although it was improving the fit results, the effective transition energy obtained, above $60\,000\text{ cm}^{-1}$, had no physical meaning. We believe the effective polarizability obtained with table IV should still be useful for experimentalist, the accuracy compared to the pure numerical results being around 2 % in the worst case.

Finally the extension of the vibrational wavefunction of the $X^1\Sigma^+, v = 0$ level is so small that transition dipole moment from this level are close to electronic transition dipole moment taken at the equilibrium distance R_e of the ground state. We have checked that those $d(R_e)$ values are close to the effective transition dipole moment d_{eff} obtained from the fit. The comparison is highlighted in table V.

X. CONCLUSION

We have used accurate molecular structure data to calculate dynamic polarizabilities acquired by the ten heteronuclear molecules composed of two of (^7Li , ^{23}Na , ^{39}K , ^{87}Rb , ^{133}Cs) alkali atoms in their absolute ground state when they interact with an oscillating laser field. The precise knowledge of the dynamical polarizability enables to determine best frequencies for an optical lattice which optimize the transfer of trapped molecules from an initial Feshbach state down to the lowest rovibrational level of the ground state. For some molecules (RbCs, KCs, KRb, NaK and LiCs) it exists what is called “magic frequency” where the related dynamic polarizabilities are close enough together that the molecules are not excited into high motional modes of the lattice during the transfer. For NaK and LiCs, this magic frequency is in the vicinity of a resonance with the possibility that the trapping laser excites the molecule which thus escape from the trap, the success of the trapping relies on the precision of the knowledge of the resonance

energy and in the ability of the experiments to maintain the magic frequency of the laser used for the transfer far enough from this resonance.

For some molecules (NaCs, NaRb, LiRb, LiK and LiNa) such magic frequencies do not exist and we propose few alternatives to circumvent this drawback. Furthermore, we have used a simple analytical expression introduced in our recent work [26] to parametrize the dynamical polarizabilities, by fitting this expression to the numerical results, we have extracted effective parameters, which can be used to reproduce with a good accuracy the polarizability for all vibrational levels of the ground state $X^1\Sigma^+; v; J = 0$ of all the ten studied molecules. The comparison of our calculated polarizabilities with the existing experimental values for some molecules like Cs_2 , Rb_2 and KRb highlights the quality and the precision of our work and allows to be confident in our predictive values for the ground state polarizabilities of molecules not yet determined experimentally. This work gives confident guidelines to the choice of the frequencies of the optical lattices used to control the ultracold bialkali-molecules during their transfer to the absolute ground state.

TABLE IV. effective transition energy and dipole moment for heteronuclear bialkali molecules in their absolute ground state $X^1\Sigma^+, v = 0, J = 0$) obtained by fitting the effective parameters of Eq.7 . For each molecule the range of frequencies excluded from the fit are given.

*: for RbCs α is near 0 at $\hbar\omega = 11956\text{cm}^{-1}$ giving an abnormally high rms. Excluding the near zero values from the fit give similar effective parameter with an rms of 0,67.

Molecule	Σ state		Π state		Energies excluded (cm^{-1})			R.M.S.(%)
	$\hbar\omega_\Sigma$ (cm^{-1})	d_Σ (a.u)	$\hbar\omega_\Pi$ (cm^{-1})	d_Π (a.u)	$b^3\Pi$ resonances	$A^1\Sigma$ resonances	$B^1\Pi$ resonances	
RbCs	10694.77	2.68	13854.92	3.082681	8574.19-9123.21	9886.05-12030.45	> 13215.42	0.466
KCs	10758.38	2.62	14225.92	2.985014	8675.89-9314.17	9940.45-12326.32	> 13635.89	0.404
KRb	11583.60	2.58	15069.77	2.897811	9584.94-10115.96	10767.00-13325.37	> 14318.42	0.428
NaCs	11450.68	2.32	15681.56	2.632332		10069.66-13419.82	> 15013.11	1.755
NaRb	12725.97	2.33	16891.66	2.609681		11156.77-14890.54	> 16276.57	1.083
NaK	13081.82	2.29	17394.59	2.570704		11403.28-15341.92	> 16798.50	1.167
LiCs	11107.34	2.23	16073.20	2.435655		8717.98-13663.63	> 15637.97	1.777
LiRb	12326.08	2.26	17237.94	2.423021		9938.34-15210.24	> 16837.77	1.316
LiK	12918.45	2.22	17783.19	2.405647	10281.32-11397.07	11880.73-16416.37	> 17305.20	1.019
LiNa	14862.75	2.00	20475.26	2.248280	(see text)	14033.41-18589.43	> 19929.10	1.979

TABLE V. Comparison between effective transition dipole moment and electronic transition dipole moment between the ground state X and A (respectively B) state at the ground state $X^1\Sigma^+$ equilibrium distance for heteronuclear bialkali molecules.

Molecule	Σ state			Π state		
	d_{eff} (a.u.)	$d(R_e)$ (a.u.)	$\Delta d/d$ (%)	d_{eff} (a.u.)	$d(R_e)$ (a.u.)	$\Delta d/d$ (%)
RbCs	2.68	2.64	1.5	3.08	2.97	3.7
KCs	2.62	2.58	1.6	2.99	2.88	3.8
KRb	2.58	2.56	0.8	2.90	2.92	-0.7
NaCs	2.32	2.22	4.5	2.63	2.39	10.0
NaRb	2.33	2.24	4.0	2.61	2.45	6.5
NaK	2.29	2.20	4.1	2.57	2.41	6.6
LiCs	2.23	2.16	3.2	2.44	2.37	3.0
LiRb	2.26	2.20	2.7	2.42	2.44	-0.8
LiK	2.22	2.15	3.3	2.41	2.43	-0.8
LiNa	2.00	1.96	2.0	2.25	2.27	-0.9

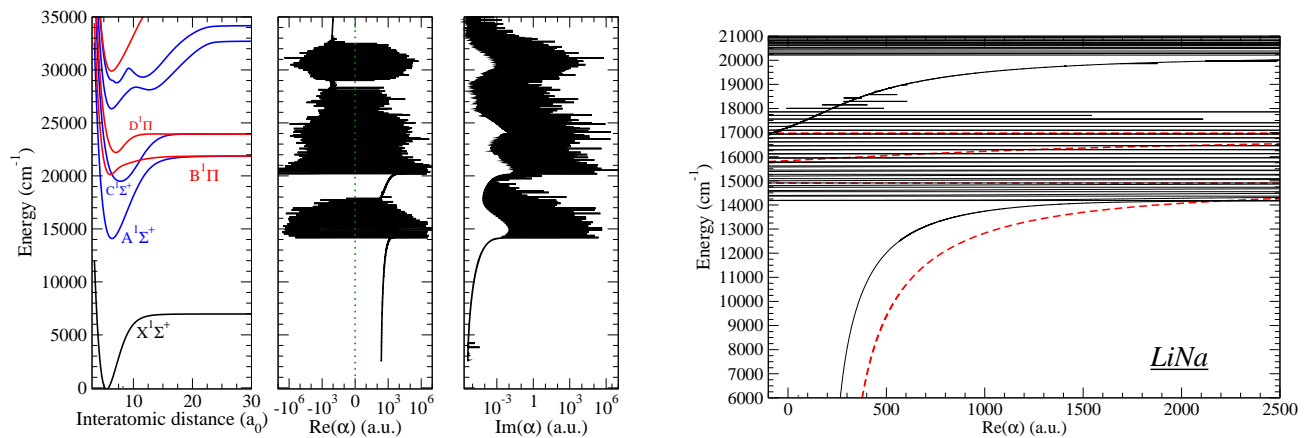


FIG. 5. LiNa: (left figure) Potential energy curves of LiNa as a function of the internuclear distance (left panel). Real part of the polarizability of a $X^1\Sigma^+$, $v = 0$ LiNa molecule (middle panel) and imaginary part of the polarizability of a $X^1\Sigma^+$, $v = 0$ LiNa molecule (right panel) as a function of the energy of the laser. (Right figure) zoom on the real part of the polarizability and comparison with the sum of the atomic polarizability Li and Na (red dashed curve). Purple circle point out the magic frequencies.

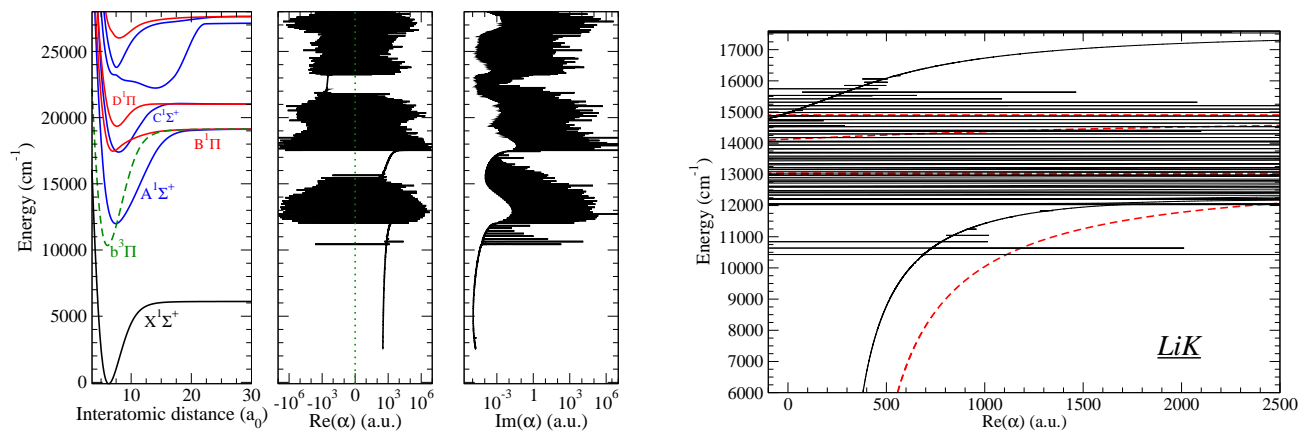


FIG. 6. LiK: (left figure) Potential energy curves of LiK as a function of the internuclear distance (left panel). Real part of the polarizability of a $X^1\Sigma^+$, $v = 0$ LiK molecule (middle panel) and imaginary part of the polarizability of a $X^1\Sigma^+$, $v = 0$ LiK molecule (right panel) as a function of the energy of the laser. (Right figure) zoom on the real part of the polarizability and comparison with the sum of the atomic polarizability Li and K (red dashed curve). Purple circle point out the magic frequencies.

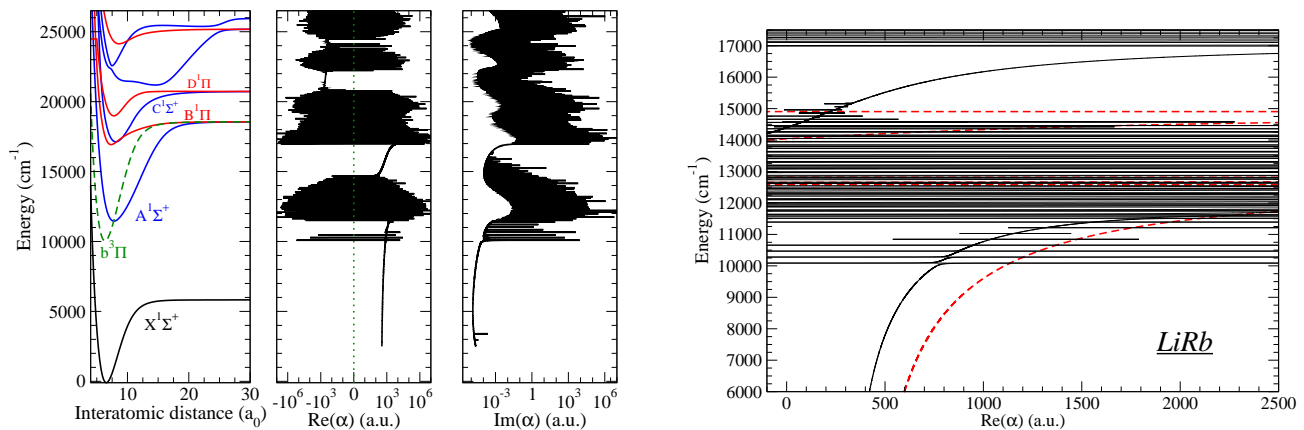


FIG. 7. LiRb: (left figure) Potential energy curves of LiRb as a function of the internuclear distance (left panel). Real part of the polarizability of a $X^1\Sigma^+, v = 0$ LiRb molecule (middle panel) and imaginary part of the polarizability of a $X^1\Sigma^+, v = 0$ LiRb molecule (right panel) as a function of the energy of the laser. (Right figure) zoom on the real part of the polarizability and comparison with the sum of the atomic polarizability Li and Rb (red dashed curve). Purple circle point out the magic frequencies.

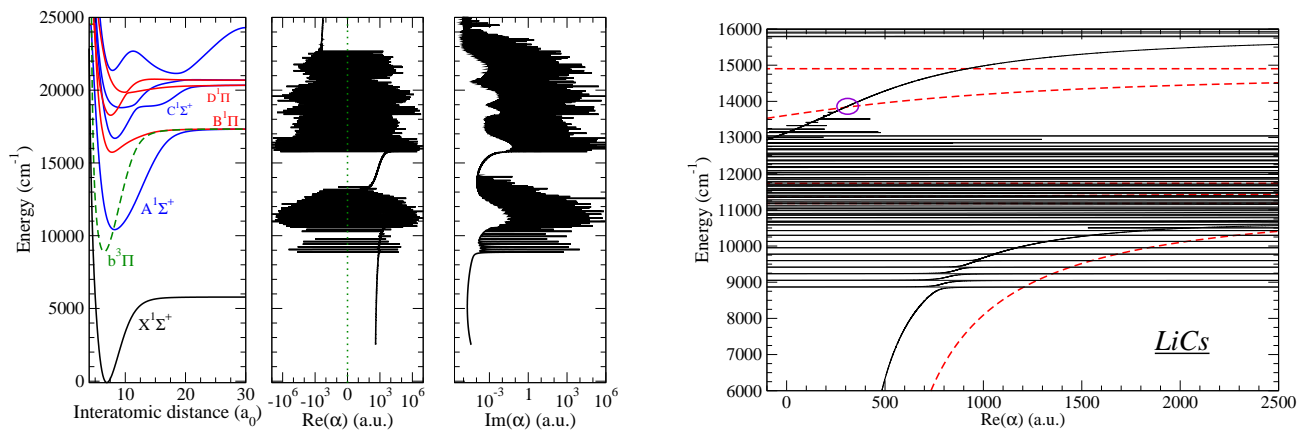


FIG. 8. LiCs: (left figure) Potential energy curves of LiCs as a function of the internuclear distance (left panel). Real part of the polarizability of a $X^1\Sigma^+, v = 0$ LiCs molecule (middle panel) and imaginary part of the polarizability of a $X^1\Sigma^+, v = 0$ LiCs molecule (right panel) as a function of the energy of the laser. (Right figure) zoom on the real part of the polarizability and comparison with the sum of the atomic polarizability Li and Cs (red dashed curve). Purple circle point out the magic frequencies.

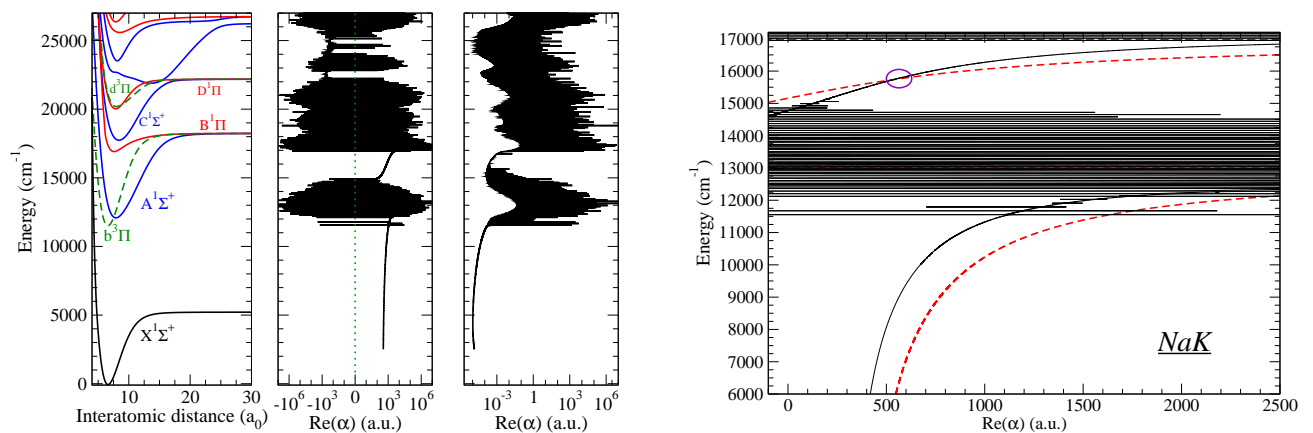


FIG. 9. NaK : (left figure) Potential energy curves of NaK as a function of the internuclear distance (left panel). Real part of the polarizability of a $X^1\Sigma^+$, $v = 0$ NaK molecule (middle panel) and imaginary part of the polarizability of a $X^1\Sigma^+$, $v = 0$ NaK molecule (right panel) as a function of the energy of the laser. (Right figure) zoom on the real part of the polarizability and comparison with the sum of the atomic polarizability Na and K (red dashed curve). Purple circle point out the magic frequencies.

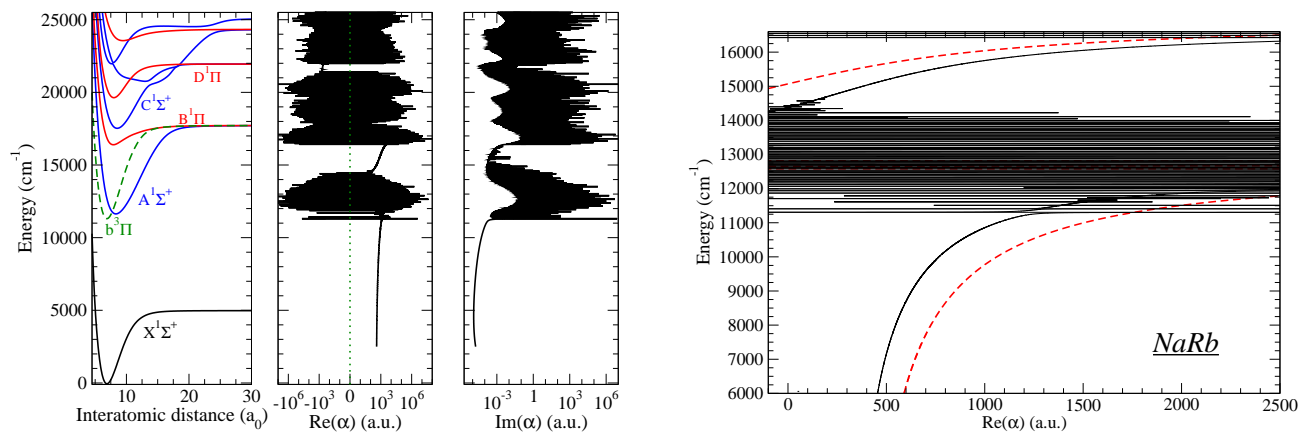


FIG. 10. NaRb : (left figure) Potential energy curves of NaRb as a function of the internuclear distance (left panel). Real part of the polarizability of a $X^1\Sigma^+$, $v = 0$ NaRb molecule (middle panel) and imaginary part of the polarizability of a $X^1\Sigma^+$, $v = 0$ NaRb molecule (right panel) as a function of the energy of the laser. (Right figure) zoom on the real part of the polarizability and comparison with the sum of the atomic polarizability Na and Rb (red dashed curve). Purple circle point out the magic frequencies.

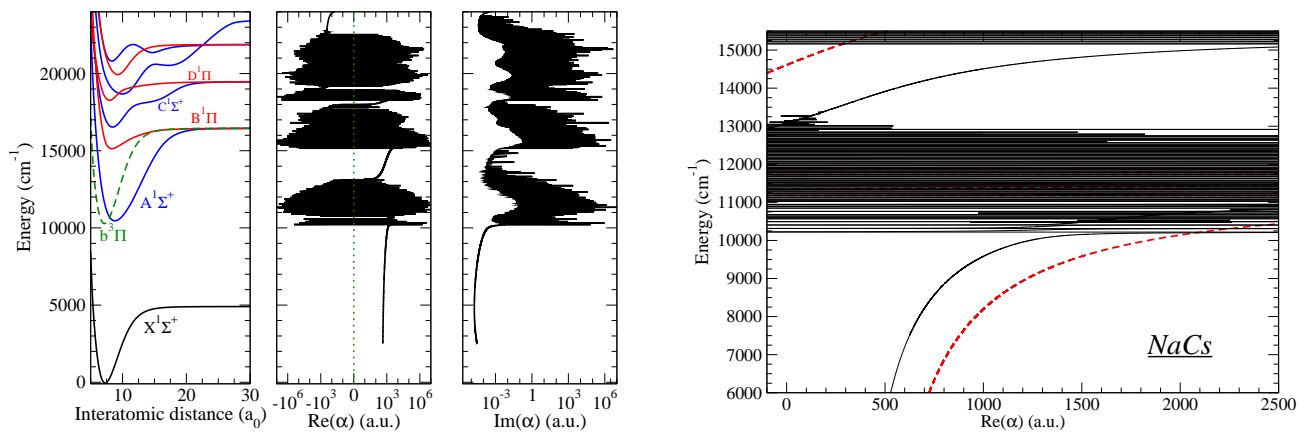


FIG. 11. NaCs: (left figure) Potential energy curves of NaCs as a function of the internuclear distance (left panel). Real part of the polarizability of a $X^1\Sigma^+, v = 0$ NaCs molecule (middle panel) and imaginary part of the polarizability of a $X^1\Sigma^+, v = 0$ NaCs molecule (right panel) as a function of the energy of the laser. (Right figure) zoom on the real part of the polarizability and comparison with the sum of the atomic polarizability Na and Cs (red dashed curve). Purple circle point out the magic frequencies.

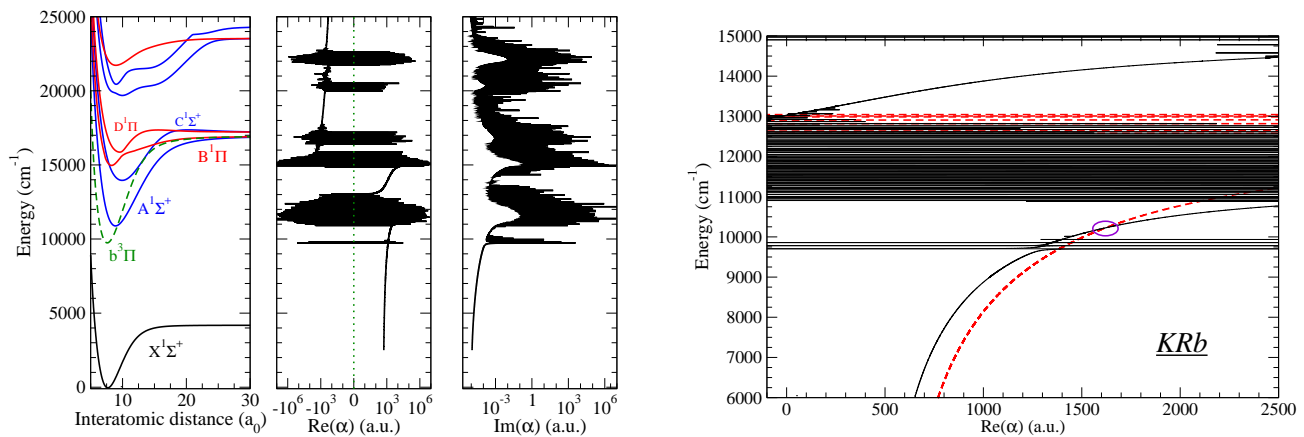


FIG. 12. KRb: (left figure) Potential energy curves of KRb as a function of the internuclear distance (left panel). Real part of the polarizability of a $X^1\Sigma^+, v = 0$ KRb molecule (middle panel) and imaginary part of the polarizability of a $X^1\Sigma^+, v = 0$ KRb molecule (right panel) as a function of the energy of the laser. (Right figure) zoom on the real part of the polarizability and comparison with the sum of the atomic polarizability K and Rb (red dashed curve). Purple circle point out the magic frequencies.

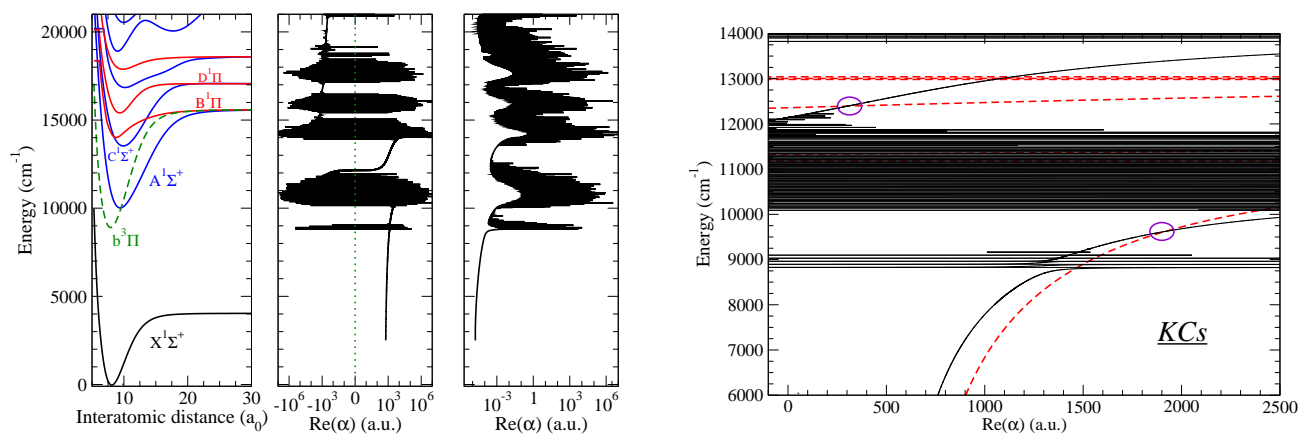


FIG. 13. KCs: (left figure) Potential energy curves of KCs as a function of the internuclear distance (left panel). Real part of the polarizability of a $X^1\Sigma^+, v=0$ KCs molecule (middle panel) and imaginary part of the polarizability of a $X^1\Sigma^+, v=0$ KCs molecule (right panel) as a function of the energy of the laser. (Right figure) zoom on the real part of the polarizability and comparison with the sum of the atomic polarizability K and Cs (red dashed curve). Purple circle point out the magic frequencies.

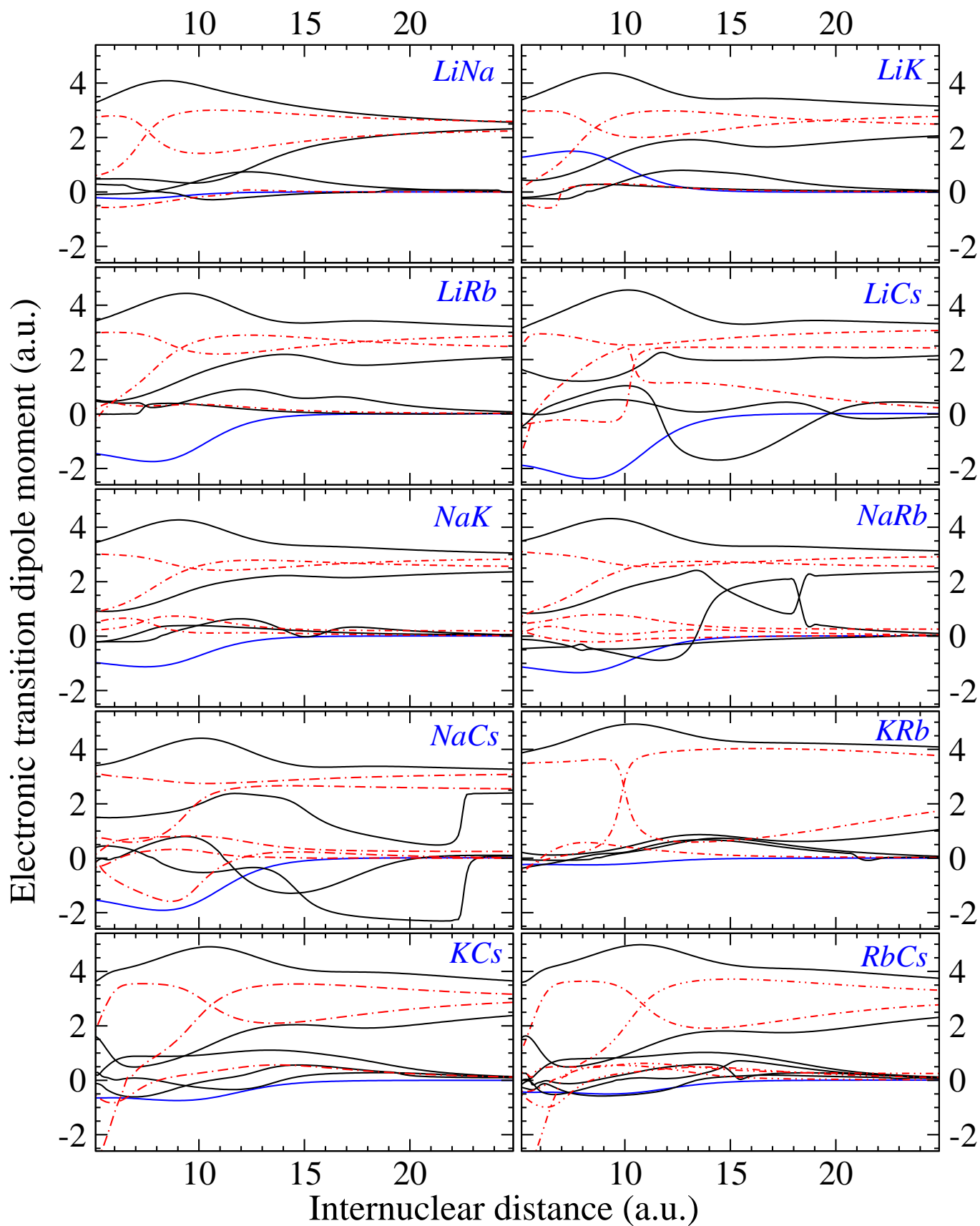


FIG. 14. Electronic dipole moment from the initial $X^1\Sigma^+$ state for the ten heteronuclear molecules included in the calculation. For each molecule the permanent dipole moment (blue solid line), transition towards Σ^+ states (black solid lines) end towards Π states (dashed red lines) are showed. Datas used can be found in the supplementary material.

Appendix A: core polarizability

The structure mentioned above for both atoms and molecules concern allowed excitation of valence electron. In the sum of Eq.1 we must also add transitions due to excitation of core electrons. In this work we took a molecular core contribution α_c equal to the sum of the ionic polarizability of the two particule : $\alpha_c(AB) \approx \alpha_c(A) + \alpha_c(B)$. A description of the method we use to obtain the ionic polarizability is given in [26]. Briefly we

compared our polarizability computation done on each atomic species (Cs, Rb, K) to the very accurate atomic determination made by Derevianko & al. [80]. From the differences, we could extract effective parameters that allow us to reproduce Derevianko & al. results. The empirical ionic polarizabilities obtained this way are described by one or two effective transitions. Note that the polarizabilities of Na^+ and Li^+ were too small to be obtained by this procedure and were thus neglected in our work.

-
- [1] B. Paredes, A. Widera, V. Murg, O. Mandel, S. Fölling, I. Cirac, G. V. Shlyapnikov, T. W. Hänsch, and I. Bloch, *Nature* **429**, 277 (2004).
- [2] I. Bloch, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **38**, S629 (2005).
- [3] I. Bloch, *Phys. World* **17**, 25 (2004).
- [4] T. Rom, T. Best, O. Mandel, A. Widera, M. Greiner, T. W. Hänsch, and I. Bloch, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 073002 (2004).
- [5] R. Grimm, M. Weidemüller, and Y. B. Ovchinnikov, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **42**, 95 (2000).
- [6] C. A. Stan, M. W. Zwierlein, C. H. Schunck, S. M. F. Raupach, and W. Ketterle, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 143001 (2004).
- [7] S. Inouye, J. Goldwin, M. L. Olsen, C. Ticknor, J. L. Bohn, and D. S. Jin, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 183201 (2004).
- [8] K. Pilch, A. D. Lange, A. Prantner, G. Kerner, F. Ferlaino, H.-C. Nägerl, and R. Grimm, *Phys. Rev. A* **79**, 042718 (2009).
- [9] M. Repp, R. Pires, J. Ulmanis, R. Heck, E. D. Kuhnle, and M. Weidemüller, *Phys. Rev. A* **87**, 010701(R) (2013).
- [10] E. Wille, F. M. Spiegelhalder, G. Kerner, D. Naik, A. Trenkwalder, G. Hendl, F. Schreck, R. Grimm, T. G. Tiecke, J. T. M. Walraven, S. J. J. M. F. Kokkelmans, E. Tiesinga, and P. S. Julienne, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 053201 (2008).
- [11] C.-H. Wu, J. W. Park, P. Ahmadi, S. Will, and M. W. Zwierlein, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 085301 (2012).
- [12] J. Park and al., **114**, 205302 (2015).
- [13] F. Wang, D. Xiong, X. Li, D. Wang, and E. Tiemann, *Phys. Rev. A* **87**, 050702 (2013).
- [14] B. Deh, C. Marzok, C. Zimmermann, and P. W. Courteille, *Phys. Rev. A* **77**, 010701 (2008).
- [15] C. Marzok, B. Deh, C. Zimmermann, P. W. Courteille, E. Tiemann, Y. V. Vanne, and A. Saenz, *Phys. Rev. A* **79**, 012717 (2009).
- [16] J. G. Danzl, E. Haller, M. Gustavsson, M. J. Mark, R. Hart, N. Bouloufa, O. Dulieu, H. Ritsch, and H.-C. Nägerl, *Science* **321**, 1062 (2008).
- [17] F. Lang, K. Winkler, C. Strauss, R. Grimm, and J. H. Denschlag, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 133005 (2008).
- [18] J. J. Zirbel, K.-K. Ni, S. Ospelkaus, T. L. Nicholson, M. L. Olsen, P. S. Julienne, C. E. Wieman, J. Ye, and D. S. Jin, *Phys. Rev. A* **78**, 013416 (2008).
- [19] K.-K. Ni, S. Ospelkaus, M. H. G. de Miranda, A. Peer, B. Neyenhuis, J. J. Zirbel, S. Kotochigova, P. S. Julienne, D. S. Jin, and J. Ye, *Science* **322**, 231 (2008).
- [20] T. Takekoshi, L. Reichsöllner, A. Schindewolf, J. M. Hutson, C. R. Le Sueur, O. Dulieu, F. Ferlaino, R. Grimm, and H.-C. Nägerl, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 205301 (2014).
- [21] P. K. Molony, P. D. Gregory, Z. Ji, B. Lu, M. P. Köppinger, C. R. Le Sueur, C. L. Blackley, J. M. Hutson, and S. L. Cornish, *ArXiv e-prints* (2014), arXiv:1409.1485 [physics.atom-ph].
- [22] A. Chotia, B. Neyenhuis, S. A. Moses, B. Yan, J. P. Covey, M. Foss-Feig, A. M. Rey, D. S. Jin, and J. Ye, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 080405 (2012).
- [23] H. Katori, T. Ido, and M. Kuwata-Gonokami, *J. Phys. Soc. Jpn.* **8**, 2479 (1999).
- [24] S. Kotochigova and E. Tiesinga, *Phys. Rev. A* **73**, 041405(R) (2006).
- [25] R. Vexiau, N. Bouloufa, M. Aymar, J. G. Danzl, M. J. Mark, H. C. Nägerl, and O. Dulieu, *Eur. Phys. J. D* **65**, 243 (2011).
- [26] M. Deiß, B. Drews, J. H. Denschlag, N. Bouloufa-Maafa, R. Vexiau, and O. Dulieu, *New Journal of Physics* **17**, 065019 (2015).
- [27] V. Kokouline, O. Dulieu, R. Kosloff, and F. Masnou-Seeuws, *J. Chem. Phys.* **110**, 9865 (1999).
- [28] M. Debatin, T. Takekoshi, R. Rameshan, L. Reichsöllner, F. Ferlaino, R. Grimm, R. Vexiau, N. Bouloufa, O. Dulieu, and H.-C. Nägerl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 18926 (2011).
- [29] M. Marinescu and H. R. Sadeghpour, *Phys. Rev. A* **59**, 390 (1999).
- [30] M. Aymar and O. Dulieu, *J. Chem. Phys.* **125**, 047101 (2006).
- [31] G.-H. Jeung, *J. Mol. Spectrosc.* **182**, 113 (1997).
- [32] D. Borsalino, B. Londoño Florèz, R. Vexiau, O. Dulieu, N. Bouloufa-Maafa, and E. Luc-Koenig, *Phys. Rev. A* **90**, 033413 (2014).
- [33] R. Ferber, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, H. Knöckel, E. Tiemann, and A. Pashov, *Phys. Rev. A* **80**, 062501 (2009).
- [34] A. Kruzins, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, E. A. Pazyuk, and A. V. Stolyarov, *Phys. Rev. A* **81**, 042509 (2010).
- [35] I. Birzniece, O. Nikolayeva, M. Tamanis, and R. Ferber, *J. Chem. Phys.* **136**, 064304 (2012).
- [36] L. Busevica, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, V. V. Meshkov, E. A. Pazyuk, and A. V. Stolyarov, *J. Chem. Phys.* **134**, 104307 (2011).
- [37] M. Aymar and O. Dulieu, *J. Chem. Phys.* **122**, 204302 (2005).
- [38] A. Pashov, O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, H. Knöckel, and E. Tiemann, *Phys. Rev. A* **76**, 022511 (2007).

- [39] J.-T. Kim, Y. Lee, B. Kim, D. Wang, P. L. Gould, E. E. Eyler, and W. C. Stwalley, *J. Chem. Phys.* **137**, 244301 (2012).
- [40] J.-T. Kim, Y. Lee, B. Kim, D. Wang, W. C. Stwalley, P. L. Gould, and E. E. Eyler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 18755 (2011).
- [41] C. Amiot, O. Dulieu, and J. Vergès, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2316 (1999).
- [42] S. Kasahara, C. Fujiwara, N. Okada, H. Katô, and M. Baba, *J. Chem. Phys.* **111**, 8857 (1999).
- [43] C. Amiot and J. Vergès, *J. Chem. Phys.* **112**, 7068 (2000).
- [44] O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, E. A. Pazyuk, A. Zaitsevskii, A. V. Stolyarov, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann, *Phys. Rev. A* **75**, 042503 (2007).
- [45] O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, H. Knöckel, and E. Tiemann, *Phys. Rev. A* **83**, 052519 (2011).
- [46] O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, T. Bergeman, S. Kotochigova, A. V. Stolyarov, A. de Faria Nogueira, and C. E. Fellows, *Phys. Rev. A* **81**, 042511 (2010).
- [47] C. E. Fellows, *J. Chem. Phys.* **94**, 5855 (1991).
- [48] C. E. Fellows, *J. Mol. Spectrosc.* **136**, 369 (1989).
- [49] C. E. Fellows, J. Vergès, and C. Amiot, *J. Chem. Phys.* **93**, 6281 (1990).
- [50] N. H. Bang, W. Jastrzebski, and P. Kowalczyk, *J. Mol. Spectrosc.* **233**, 290 (2005).
- [51] E. Tiemann, H. Knöckel, P. Kowalczyk, W. Jastrzebski, A. Pashov, H. Salami, and A. J. Ross, *Phys. Rev. A* **79**, 042716 (2009).
- [52] A. Grochola, J. Szczepkowski, W. Jastrzebski, and P. Kowalczyk, *Chem. Phys. Lett.* **535**, 17 (2012).
- [53] W. Jastrzebski, P. Kowalczyk, and A. Pashov, *J. Mol. Spectrosc.* **209**, 50 (2001).
- [54] M. Ivanova, A. Stein, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann, *J. Chem. Phys.* **134**, 024321 (2011).
- [55] M. Ivanova, A. Stein, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann, *J. Chem. Phys.* **138**, 094315 (2013).
- [56] P. Staunum, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann, *Phys. Rev. A* **75**, 042513 (2007).
- [57] A. Grochola, A. Pashov, J. Deiglmayr, M. Repp, E. Tiemann, R. Wester, and M. Weidemüller, *J. Chem. Phys.* **131**, 054304 (2009).
- [58] J. Zaharova, M. Tamanis, R. Ferber, A. N. Drozdova, E. A. Pazyuk, and A. V. Stolyarov, *Phys. Rev. A* **79**, 012508 (2009).
- [59] A. Gerdes, M. Hobein, H. Knöckel, and E. Tiemann, *Eur. Phys. J. D* **49**, 67 (2008).
- [60] A. J. Ross, C. Effantin, J. d’Incan, and R. F. Barrow, *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* **19**, 1449 (1986).
- [61] S. Kasahara, M. Baba, and H. Katô, *J. Chem. Phys.* **94**, 7713 (1991).
- [62] A. J. Ross, P. Crozet, I. Russier-Antoine, A. Grochola, P. Kowalczyk, W. Jastrzebski, and P. Kertyka, *J. Mol. Spectrosc.* **226**, 95 (2004).
- [63] A. Adohi-Krou, W. Jastrzebski, P. Kowalczyk, A. V. Stolyarov, and A. J. Ross, *J. Mol. Spectrosc.* **250**, 27 (2008).
- [64] M. Aymar and O. Dulieu, *Mol. Phys.* **105**, 1733 (2007).
- [65] O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann, *Phys. Rev. A* **69**, 042503 (2004).
- [66] A. Pashov, W. Jastrzebski, P. Kertyka, and P. Kowalczyk, *J. Chem. Phys.* **124**, 204308 (2006).
- [67] W. Jastrzebski, P. Kertyka, P. Kowalczyk, O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann, *Eur. Phys. J. D* **36**, 57 (2005).
- [68] O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann, *Eur. Phys. J. D* **36**, 49 (2005).
- [69] N. H. Bang, A. Grochola, W. Jastrzebski, and P. Kowalczyk, *Optical Materials* **31**, 527 (2009).
- [70] O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann, *Eur. Phys. J. D* **31**, 205 (2004).
- [71] J. Zaharova, O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann, *J. Chem. Phys.* **127**, 224302 (2007).
- [72] O. Docenko, M. Tamanis, J. Zaharova, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann, *J. Chem. Phys.* **124**, 174310 (2006).
- [73] R. Vexiau, M. Lepers, M. Aymar, N. Bouloufa-Maafa, and O. Dulieu, *J. Chem. Phys.* **142**, 214303 (2015).
- [74] S. Kotochigova, E. Tiesinga, and P. S. Julienne, *New Journal of Physics* **11**, 055043 (2009).
- [75] S. Ospelkaus, K.-K. Ni, M. H. G. de Miranda, B. Neyenhuis, D. Wang, S. Kotochigova, P. S. Julienne, D. S. Jin, and J. Ye, *Faraday Discuss.* **142**, 351 (2009).
- [76] B. Neyenhuis, B. Yan, S. A. Moses, J. P. Covey, A. Chotia, A. Petrov, S. Kotochigova, J. Ye, and D. S. Jin, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 230403 (2012).
- [77] M. Deiß, B. Drews, B. Deissler, and J. Hecker Denschlag, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 233004 (2014).
- [78] S. Kotochigova, *New Journal of Physics* **12**, 073041 (2010).
- [79] J. G. Danzl, *Ultracold Rovibronic Ground-State Molecules*, Ph.D. thesis, Fakultät für Mathematik, Informatik und Physik der Universität Innsbruck (2010).
- [80] A. Derevianko, S. G. Porsev, and J. F. Babb, *AT. Data Nucl. Data* **96**, 323 (2010).

4.5 Polarisabilité dynamique de RbSr

L'extension de ces calculs aux dimères alcalino-terreux a initiée par un calcul préliminaire de la polarisabilité dynamique de la molécule RbSr dans son état $|X^2\Sigma^+ v=0\rangle$, montré dans la figure 4.4. Les états électroniques inclus dans la somme 4.5 (issus de nos données de structure [94]) sont : les états $1^2\Sigma^+$ à $5^2\Sigma^+$ et les états $1^2\Pi$ à $4^2\Pi$ ¹ On évalue la convergence de la somme en comparant la valeur $\Re\{\alpha(\omega=0)\} = 444$ u.a. obtenue par ce calcul avec la valeur de la polarisabilité statique à $R = R_e$ issue du calcul coupled-cluster correspondant, qui est de $\alpha_0 \simeq 590$ u.a. [94], soit un écart de 25 %. Cela nous indique que la somme n'est pas convergée, et que des états excités supplémentaires doivent y être inclus.

Grâce à la procédure de tri automatique (cf. chapitre 3, section 3.3.3), des calculs *Full CI* de la structure de RbCa ont pu être extraits 10 états $^2\Sigma^+$ et 7 états $^2\Pi$. La suite du travail consisterait donc à utiliser ces états pour calculer la polarisabilité dynamique selon l'expression 4.5 et en vérifier la convergence. On peut souligner que la méthode FCI se prête avantageusement à ce type calcul, car elle fournit un relativement grand nombre d'états excités en un seul calcul, avec la même précision. Il ne faut cependant pas perdre de vue que, pour ce qui est des états excités de RbCa présentés dans ce manuscrit, les bases de gaussiennes utilisées par FCI se limitent aux orbitales d , ce qui induit une description de moins en moins fidèle à la réalité à mesure que l'on monte dans les états excités.

Dans ce chapitre, on a souligné l'importance de la polarisabilité dynamique pour des expériences de matière froide en piège optique. En particulier, les travaux décrits dans les chapitres suivants concernent des expériences réalisées dans des réseaux optiques. Si ce qui suit ne concerne que la manipulation des niveaux internes des molécules ultra-froides, on ne perd pas pour autant de vue la modélisation du piégeage, nécessaire pour ce type d'expérience.

1. Il s'agit des états et moments de transition dipolaire électrique qui ont pu être extraits de notre calcul *Full CI*. Notons que ces données ont été extraites alors que la procédure de tri automatique des états doublets et quartets (cf. chapitre 3, section 3.3.3) n'existait pas encore, rendant la tâche plus difficile.

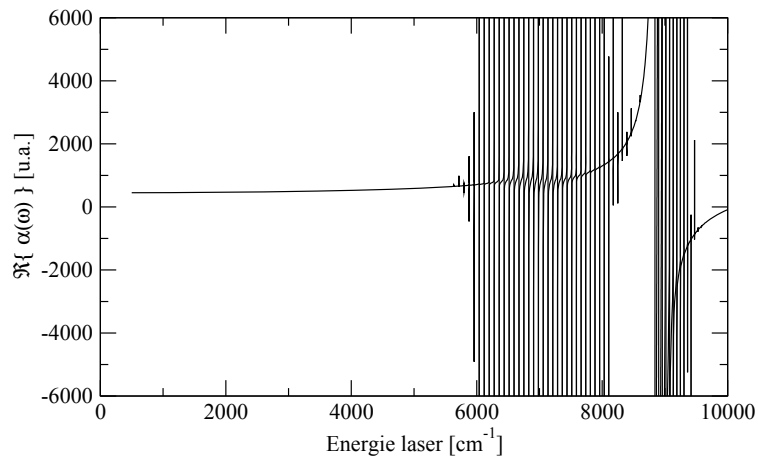


FIGURE 4.4 – Partie réelle de la polarisabilité dynamique de RbSr.

Chapitre 5

Contrôle cohérent de l'état interne —Processus STIRAP. Application à KRb et KCs

5.1 La technique expérimentale STIRAP

5.1.1 Présentation

Chacune de nos études sur le formation d'une espèce moléculaire donnée froide dans tous ses degrés de liberté a pour point de départ la possibilité de photoassocier ou de magnétoassocier les paires d'atomes ultra-froids correspondants pour former des molécules ultra-froides en translation, mais possédant une énergie interne élevée. Comme évoqué plus haut, cette association doit être suivie d'un processus de stabilisation visant à dissiper l'énergie interne des molécules. Autrement dit, il s'agit de transférer leur population depuis un niveau à faible énergie de liaison $|i\rangle$ à un niveau à grande énergie de liaison $|f\rangle$, de préférence le niveau fondamental absolu (électronique, vibrationnel et rotationnel). Le plus souvent, une transition optique directe entre ces deux niveaux n'est pas réalisable, soit pour des raisons de recouvrement insuffisant des fonctions d'onde radiales, soit parce que les deux niveaux appartiennent à des états électroniques non couplés par une transition dipolaire électrique.

Pour pallier ce problème, une solution possible est de recourir à un niveau relais $|e\rangle$ appartenant à un état électronique moléculaire excité, dont la symétrie électronique et le recouvrement avec les fonctions d'onde des états $|i\rangle$ et $|f\rangle$ permettent des transitions suffisamment intenses avec ces derniers. Ces trois niveaux $|i\rangle$, $|f\rangle$ et $|e\rangle$ forment un système à trois niveaux de type “ Λ ” (cf. Figure 5.1). Dans un tel cas, il existe plusieurs façons de transférer la population du niveau initial vers le niveau final, comme, par exemple le pompage par émission stimulée (SEP, pour Stimulated Emission Pumping

[173]). Il s'agit d'une absorption stimulée $|i\rangle \rightarrow |e\rangle$ suivie d'une émission stimulée $|e\rangle \rightarrow |f\rangle$. Cependant, ce processus étant incohérent, il n'est capable de transférer au maximum que 50% de la population initiale vers le niveau $|e\rangle$, puis ensuite au maximum 50% de la population de ce niveau vers le niveau $|f\rangle$, c'est-à-dire 25% seulement de la population initiale. De plus, selon la durée de vie de l'état $|e\rangle$, des pertes par émission spontanée vers d'autres niveaux sont possibles.

C'est pourquoi, dans ce manuscrit, on se concentre sur un autre moyen optique pour transférer la population : le passage adiabatique Raman stimulé, plus connu sous le nom de STImulated Raman Adiabatic Passage (STIRAP [174]), très largement utilisé par les équipes expérimentales travaillant sur les molécules ultra-froides, comme par exemple l'équipe de H.-C. Nägerl à Innsbruck (Autriche), avec qui nous collaborons, ou encore les groupes de J. Ye au JILA à Boulder (USA), et J. Hecker Denschlag à Ulm (Allemagne). Pour les expérimentateurs, il s'agit un outil puissant, car il préserve la cohérence du système quantique, et est capable de transférer jusqu'à 100% de la population initiale vers le niveau final. En effet, l'un des atouts majeurs du STIRAP par rapport au SEP est que, bien que les deux s'appuient sur un niveau relais, le STIRAP peut transférer la population de $|i\rangle$ à $|f\rangle$ sans peupler le niveau relais $|e\rangle$, évitant ainsi les éventuelles pertes par émission spontanée. En d'autres termes, il s'agit d'un outil de *contrôle* très précis de l'état d'un système quantique complexe. Au-delà de la physique atomique et moléculaire, cette technique trouve des applications dans différents domaines où le principe de transfert adiabatique est utile, par exemple pour le stockage d'information dans un cristal [175] ou encore en optique quantique [176, 177].

La réalisation du schéma STIRAP repose sur l'interaction du système avec deux impulsions laser correspondant aux deux transitions $|i\rangle \rightarrow |e\rangle$ (transition "*pump*") et $|e\rangle \rightarrow |f\rangle$ (transition "*dump*"), agencées temporellement de façon judicieuse. Sur une échelle temporelle, l'impulsion *dump* doit arriver avant l'impulsion *pump*, avec un recouvrement temporel bien contrôlé entre les impulsions. L'impulsion *dump* couple les niveaux $|f\rangle$ et $|e\rangle$, et avant que celle-ci ne s'éteigne, l'impulsion *pump* est appliquée, couplant les niveaux $|i\rangle$ et $|e\rangle$. On comprend alors que les niveaux $|i\rangle$ et $|f\rangle$ sont ainsi mélangés, ce qui permet à la population de transiter entre ces deux niveaux. La force de ces couplages dépend d'une part de l'intensité des impulsions lasers, et d'autre part du moment dipolaire de transition entre les niveaux, grandeur intrinsèque à chaque molécule liée à sa structure électronique.

Le fil conducteur des études réalisées sur les molécules KRb et KCs présentées dans la suite repose sur la recherche d'un schéma de transfert STIRAP d'efficacité optimale. On montrera dans la section suivante qu'il est possible de déterminer un tel schéma en se basant sur la seule structure électronique de la molécule concernée, plus précisément en étudiant les moments de transition entre les niveaux $|i\rangle \rightarrow |e\rangle$ et $|f\rangle \rightarrow |e\rangle$, sans connaître les détails d'un montage expérimental donné (intensités laser, etc.).

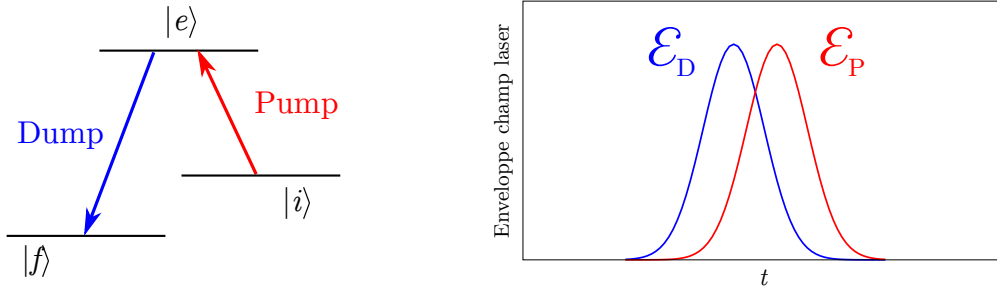


FIGURE 5.1 – Gauche : Système à trois niveaux en Λ . Droite : Agencement temporel des impulsions laser permettant l'implémentation du STIRAP. Les quantités $\mathcal{E}_P(t)$ et $\mathcal{E}_D(t)$ désignent les enveloppes temporelles des champs électromagnétiques des transitions *pump* et *dump*, respectivement.

5.1.2 Critère théorique d'optimisation d'un schéma STIRAP

Dans cette sous-section, on explique l'origine du critère théorique d'optimisation qui a guidé nos déterminations des schémas de transfert les plus efficaces, grâce à quelques aspects théoriques du processus STIRAP, présentés plus en détails dans l'article de revue de K. Bergmann *et al.* [178]. On commence par définir les fréquences de Rabi associées à chaque transition. Ces grandeurs représentent les énergies d'interaction dipôle–champ rapportées à une fréquence, et s'écrivent

$$\Omega_P(t) = \frac{d_{ei}\mathcal{E}_P(t)}{\hbar} \quad , \quad \Omega_D(t) = \frac{d_{fe}\mathcal{E}_D(t)}{\hbar}, \quad (5.1)$$

avec d_{ei} et d_{fe} les moments de transition dipolaire électrique entre les niveaux concernés. Le rapport de ces fréquences définit l'angle de mélange Θ , tel que

$$\tan \Theta = \frac{\Omega_P(t)}{\Omega_D(t)}. \quad (5.2)$$

Dans une situation de résonance à 2 photons, c'est-à-dire quand la différence entre les énergies de transition *pump* et *dump* est égale à l'écart en énergie entre $|i\rangle$ et $|f\rangle$, le Hamiltonien dépendant du temps $H(t)$ décrivant le système {molécule + rayonnement} s'écrit

$$H(t) = \begin{pmatrix} 0 & \Omega_P(t) & 0 \\ \Omega_P(t) & 2\Delta_P & \Omega_D(t) \\ 0 & \Omega_D(t) & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.3)$$

où Δ_P est le désaccord du laser avec la transition *pump*. Le Hamiltonien $H(t)$ possède, à tout instant, les valeurs propres et vecteurs propres suivants

$$\frac{E_+}{\hbar} = \Delta_P + \sqrt{\Delta_P^2 + \Omega_P^2 + \Omega_D^2} \quad |a^+\rangle = \sin \Theta \sin \Phi |i\rangle + \cos \Phi |e\rangle + \cos \Theta \sin \Phi |f\rangle, \quad (5.4)$$

$$E_0 = 0 \quad |a^0\rangle = \cos \Theta |i\rangle - \sin \Theta |f\rangle, \quad (5.5)$$

$$\frac{E_-}{\hbar} = \Delta_P - \sqrt{\Delta_P^2 + \Omega_P^2 + \Omega_D^2} \quad |a^-\rangle = \sin \Theta \cos \Phi |i\rangle - \sin \Phi |e\rangle + \cos \Theta \cos \Phi |f\rangle, \quad (5.6)$$

avec Φ une fonction des fréquences de Rabi et des désaccords des transitions *pump* et *dump* par rapport à leur transition respective. La définition exacte de Φ n'est cependant pas nécessaire pour la suite. En effet, seul l'état propre $|a^0\rangle$ présente un intérêt pour le STIRAP, car sa projection sur les états du système isolé ne contient que des composantes sur les états initial et final. De plus, en faisant varier Θ de 0 à $\pi/2$, $|a^0\rangle$ varie de $|i\rangle$ à $-|f\rangle$. Afin de réaliser le transfert de population souhaité, la solution consiste à faire varier les fréquences de Rabi de sorte à aligner le vecteur propre du système {molécule + rayonnement} au vecteur propre du système isolé que l'on souhaite (c'est-à-dire $|i\rangle$ au début de l'interaction, puis $|f\rangle$ à la fin), en s'assurant, tout au long de l'interaction, que la population suit l'état propre $|a^0\rangle$ *adiabatiquement*. Cela impose certaines conditions sur l'amplitude des fréquences de Rabi et leur évolution temporelle. Ces conditions découlent de la considération suivante : au cours de l'interaction, les couplages non-adiabatiques entre $|a^0\rangle$ et $|a^\pm\rangle$ doivent être négligeables, car un couplage non-nul avec ces états impliquent une population non-nulle dans l'état $|e\rangle$ (cf. eq. 5.4, 5.6).

Formellement, ces couplages non-adiabatiques sont les éléments non diagonaux de la matrice de $H(t)$. L'équation de Schrödinger dépendante du temps permet de les écrire

$$\langle a^\pm | H(t) | a^0 \rangle = \langle a^\pm | i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | a^0 \rangle = i\hbar \langle a^\pm | \dot{a}^0 \rangle. \quad (5.7)$$

Ces couplages sont considérés comme faibles lorsqu'ils sont très inférieurs à l'écart énergétique entre les états propres de $H(t)$. On peut donc écrire le critère d'adiabaticité à tout instant comme

$$|\langle a^\pm | \dot{a}^0 \rangle| \ll |E_\pm - E_0| / \hbar, \quad (5.8)$$

avec E_\pm et E_0 les énergies des états $|a^\pm\rangle$ et $|a^0\rangle$, respectivement. Les équations 5.4, 5.5 et 5.6 permettent de transformer le membre de gauche de l'équation 5.8 comme $|\dot{\Theta} \sin \Phi|$, dont on déduit une borne supérieure en supposant $\sin \Phi = 1$. Pour le membre de droite, on obtient une borne inférieure en posant $\Delta_P = 0$, qui devient alors $\Omega_{\text{eff}} \equiv \sqrt{\Omega_P^2 + \Omega_D^2}$. Le condition d'adiabaticité peut alors se réécrire

$$|\dot{\Theta}| \ll \Omega_{\text{eff}} \quad (5.9)$$

Si cette inégalité est satisfaite pendant la durée de l'interaction, alors le processus STIRAP permet un transfert de population proche de 100%.

Maintenant, attachons-nous à la manière de satisfaire cette inégalité. Le membre de gauche indique, comme évoqué précédemment, et selon la définition de Θ , que la variation temporelle relative des fréquences de Rabi joue un rôle important. Cette variation est caractérisée par deux paramètres : le délai \mathcal{T} entre les impulsions, ainsi que le rapport $\mathcal{R} = \Omega_D^{\text{max}} / \Omega_P^{\text{max}}$ des valeurs maximales des fréquences de Rabi. Dans la figure 5.2, les résultats de quelques simulations des deux membres de l'inégalité sont tracés. Pour cela, des impulsions de forme gaussienne ont été utilisées, pour quatre jeux de paramètres $(\mathcal{T}, \mathcal{R})$.

Même si notre travail théorique ne permet pas d'établir de recommandations concernant \mathcal{T} , il est important de discuter du choix de ce paramètre satisfaisant au mieux la condition 5.9 pour comprendre le principe du transfert STIRAP. Pour cela, supposons d'abord $\mathcal{R} = 1$, correspondant aux cadres (a) et (c) de la figure 5.2. Le membre de gauche de l'équation 5.9 est maximal lorsque les fréquences de Rabi sont égales ($\Theta = \pi/4$), par ailleurs, le membre de droite, de par sa définition, s'agrandit à cet instant lorsque les impulsions se rapprochent (\mathcal{T} diminue). *A priori*, pour éloigner le plus possible $|\dot{\Theta}|$ de Ω_{eff} , il faudrait donc diminuer \mathcal{T} le plus possible, c'est-à-dire superposer les impulsions, auquel cas on se retrouverait dans un cas similaire au SEP, où les lasers *pump* et *dump* fonctionnent en même temps, menant à un transfert de population inférieur ou égal à 25%. La montée de $\Omega_D(t)$ jusqu'à sa valeur maximale joue un rôle important, car, comme l'atteste la définition du vecteur propre $|a^0\rangle$ (equation 5.5), que l'on peut récrire

$$|a^0\rangle = \frac{\Omega_D(t)}{\Omega_{\text{eff}}(t)}|i\rangle - \frac{\Omega_P(t)}{\Omega_{\text{eff}}(t)}|f\rangle, \quad (5.10)$$

la projection de l'état non perturbé $|i\rangle$ sur l'état habillé $|a^0\rangle$ est maximale lorsque $\Omega_D(t) \gg \Omega_P(t)$. Sachant cela, il semble qu'augmenter fortement \mathcal{T} serait un bon choix, car cela assurerait $\Omega_P(t) = 0$ lors de la montée de $\Omega_D(t)$. Cependant, le cadre (a) de la figure 5.2 montre qu'un tel choix ne satisfait pas la condition d'adiabaticité 5.9 : $|\dot{\Theta}|$ (membre de gauche) atteint sa valeur maximale tandis que Ω_{eff} (membre de droite) tombe en dessous de sa valeur maximale. Un bon choix pour \mathcal{T} serait donc tel que présenté sur le cadre (c) de la figure 5.2 : un délai suffisamment long pour que la montée de $\Omega_D(t)$ s'effectue alors que $\Omega_P(t) \ll \Omega_D(t)$, mais à la fois suffisamment court pour que Ω_{eff} soit maximal à l'instant où $\Theta = \pi/4$.

On fait maintenant varier \mathcal{R} avec les mêmes valeurs de \mathcal{T} que précédemment. Les cadres (b) et (d) de la figure 5.2 correspondent aux résultats des deux simulations réalisées. Dans le cas (b), on a diminué la valeur maximale de Ω_P en gardant un relativement grand délai, et l'on aboutit à une situation qui ne satisfait pas du tout la condition d'adiabaticité. Dans le cas (d), en diminuant la valeur maximale de Ω_P , on aboutit à une situation peu satisfaisante concernant la condition d'adiabaticité. On pourrait imaginer faire varier \mathcal{T} afin de se rapprocher d'une situation où $|\dot{\Theta}|$ est effectivement inférieur à Ω_{eff} , mais cela risquerait de détériorer la partie montante de Ω_D , car on n'aurait plus $\Omega_P(t) \ll \Omega_D(t)$.

Il semble donc qu'il existe deux paramètres caractérisant l'arrangement temporel des impulsions *pump* et *dump* et que l'on peut ajuster pour optimiser le transfert STIRAP. Les simulations semblent montrer que choisir un rapport \mathcal{R} éloigné de 1 n'est pas optimal, de plus, cet argument est confirmé par les expérimentateurs, qui s'accordent pour dire qu'il est plus convenable de travailler avec des lasers d'intensités semblables, notamment pour mieux contrôler le recouvrement des impulsions.

Ainsi, en supposant qu'un choix expérimental éclairé de \mathcal{T} ait été effectué, notre travail théorique intervient sur l'obtention de $\mathcal{R} = 1$. D'après la définition des fréquences

de Rabi (eq. 5.1), cela repose sur

$$d_{ei}\mathcal{E}_P^{\max} = d_{fe}\mathcal{E}_D^{\max}, \quad (5.11)$$

où \mathcal{E}_P^{\max} et \mathcal{E}_D^{\max} représentent les valeurs des champs laser au sommet des impulsions. En supposant les intensités laser semblables, on a $\mathcal{E}_P^{\max} \simeq \mathcal{E}_D^{\max}$, c'est pourquoi, pour satisfaire 5.11, il faut agir sur d_{ei} et d_{fe} (dans la mesure du possible) afin de satisfaire

$$d_{ei} \simeq d_{fe}. \quad (5.12)$$

L'égalité stricte dans 5.12 n'est pas nécessaire (et est en pratique quasiment impossible à atteindre), dans la mesure où l'égalité stricte dans 5.11 peut être atteinte en ajustant les intensités laser dans la mesure de la faisabilité expérimentale. L'atout majeur de ce critère d'efficacité est qu'il est indépendant du montage expérimental, et dépend seulement du système moléculaire étudié.

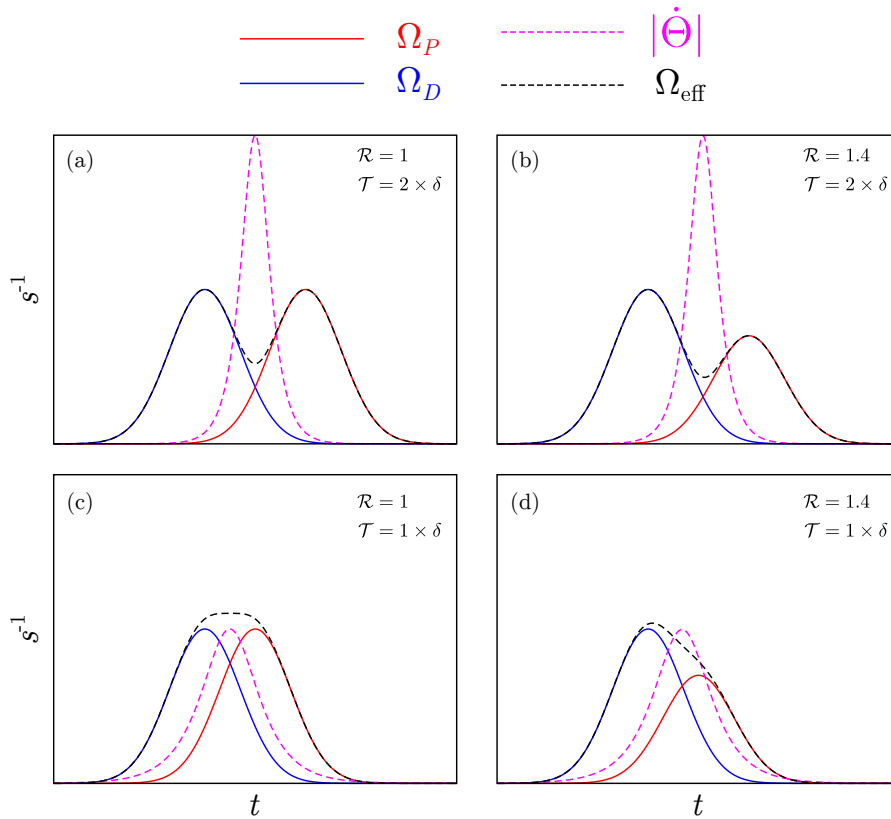


FIGURE 5.2 – Allure des membres de l'équation 5.9 (condition d'adiabaticité) selon différentes valeurs de $\mathcal{R} = \Omega_D^{\max}/\Omega_P^{\max}$ et du délai \mathcal{T} entre les impulsions. Le délai est indiqué en unités de demi-largeur à $1/e$ des impulsions (δ). Les impulsions *pump* et *dump* ont la même demi-largeur. N.B. : En pratique, les expériences montrent que les schémas STIRAP que nous étudions comportent des impulsions dont la largeur temporelle est de l'ordre de $10 \mu\text{s}$ (voir la référence [82], par exemple).

C'est ici qu'intervient mon travail théorique. En effet, pour optimiser le schéma STIRAP selon le critère 5.12, sachant que les niveaux $|i\rangle$ et $|f\rangle$ sont connus, le seul degré de liberté restant réside dans le choix du niveau $|e\rangle$. Chaque molécule possédant sa structure électronique propre, les travaux présentés sur KRb et KCs consistent à étudier de façon systématique, pour chaque niveau $|e\rangle$ éligible, les moments de transition $|i\rangle \rightarrow |e\rangle$ et $|e\rangle \rightarrow |f\rangle$. Mon travail consiste donc, en connaissant la structure électronique de la molécule concernée, à déterminer un niveau $|e\rangle$ qui optimise l'efficacité du schéma de transfert STIRAP.

5.1.3 Implémentation expérimentale

La méthode STIRAP a déjà été appliquée pour transférer vers l'état fondamental absolu les molécules $^{40}\text{K}^{87}\text{Rb}$ par l'équipe de J. Ye (Boulder, Colorado) [71, 77], Cs_2 [78, 79], $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ par l'équipe de H.-C. Nägerl à Innsbruck (Autriche) [80, 81] et l'équipe de S. L. Cornish à Durham (Royaume-Uni) [82], plus récemment $^{23}\text{Na}^{40}\text{K}$ dans l'équipe de M. W. Zwierlein à Cambridge (États-Unis) [83], ainsi que $^{87}\text{Rb}_2$ dans l'état rovibrationnel fondamental triplet par l'équipe de J. Hecker Denschlag à Innsbruck [179]. Les caractéristiques de ces expériences sont résumées dans le tableau 5.1. Pour ces différents travaux, une efficacité de transfert de 50% à 90% est atteinte, et l'on voit que les meilleures efficacités ne sont pas forcément corrélées à une parfaite égalité des pics des fréquences de Rabi (rapport $\mathcal{R} \neq 1$), ce qui ne tend pas à confirmer notre critère théorique. Cependant, les articles expérimentaux cités dans le tableau 5.1 soulèvent un point important : l'égalité des fréquences de Rabi n'est pas la seule condition pour garantir une grande efficacité. En effet, des paramètres expérimentaux tels que l'alignement, ou la stabilité en fréquence des laser (la théorie du schéma STIRAP présentée précédemment suppose des lasers cohérents temporellement), ont eu aussi un impact critique sur l'efficacité. Ces aspects sont explorés dans l'étude menée par l'équipe de S. L. Cornish [180], d'où est déduit un critère d'efficacité impliquant la durée de recouvrement des impulsions (reliée au délai \mathcal{T}), ainsi que la largeur en fréquence des lasers. Nos prédictions théoriques ne permettent pas de donner des recommandations sur ces aspects expérimentaux, mais notre critère d'optimisation reste une indication capitale pour un expérimentateur : en effet cela représente tout le travail en amont sur la connaissance de la structure électronique de la molécule concernée, et permet de connaître les capacités de transfert optique (moments de transition dipolaire électrique d_{ei} et d_{fi}) que permettent les niveaux d'énergie de la molécule. Notre contribution consiste à donner une plage de niveaux d'énergie $|e\rangle$ possibles dont les moments de transition d_{ei} et d_{fi} répondent au critère théorique décrit dans la section 5.1.2 et permettent donc une implémentation d'un schéma STIRAP efficace. Cette information permet ensuite à l'expérimentateur d'optimiser les paramètres expérimentaux en fonction de cela, et d'obtenir la meilleure efficacité possible compte tenu des spécificités du système moléculaire.

TABLE 5.1 – Paramètres expérimentaux pertinents des différentes expériences de molécules froides impliquant un schéma STIRAP rapportées dans la littérature. Les valeurs indiquées en *italique* ont été obtenues par nos soins à partir des autres données. Les différentes grandeurs sont : les fréquences de Rabi *pump* et *dump* $\Omega_P/2\pi$ et $\Omega_D/2\pi$, indiquées en **MHz** ; les intensités laser I_P et I_D , indiquées en **mW** ; les fréquences de Rabi normalisées Ω'_P et Ω'_D , indiquées en **kHz.(mW.cm⁻²)^{-1/2}** ; les moments de transition dipolaire électrique, indiqués en **ea₀** ; et l'efficacité STIRAP (Eff.), indiquée en %. Les nombres entre parenthèses correspondent aux puissances de dix. Notons que tous ces schémas correspondent à un transfert vers l'état électronique fondamental singulet $X^1\Sigma^+$, sauf celui de Rb₂ qui concerne le transfert vers l'état fondamental triplet $a^3\Sigma^+$

	$\Omega_P/2\pi$	I_P	$\Omega'_P/2\pi$	d_{ei}	$\Omega_D/2\pi$	I_D	$\Omega'_D/2\pi$	d_{fi}	Eff.
KRb [71, 77]	4	-	-	0.004	7	6	-	0.012	90
RbCs [80, 81]	0.77	~ 20	0.84	7.6(-4)	2.3	~ 20	2.76	2.5(-3)	90
RbCs [82]	0.18	16	-	2.5(-4)	0.21	7	-	4.5(-4)	50
Cs ₂ [78]	3	26	2	1.8(-3)	6	5	11	9.9(-3)	80
Cs ₂ [79]	~ 1 - 4	-	-	-	~ 1 - 4	-	-	-	-
Rb ₂ [179]	0.7	-	1.3e3	1.17	10	-	9.5e4	86	90

Par ailleurs, la seule recherche de niveaux qui satisfait $d_{ei} \simeq d_{fi}$ n'est pas suffisante, car comme cela est évoqué dans l'article de revue de K. Bergmann ([178], p. 5), l'adiabaticité du transfert n'est optimale que lorsque le couplage optique entre $|i\rangle$ et $|e\rangle$ ainsi qu'entre $|f\rangle$ et $|i\rangle$ est suffisamment fort. Pour quantifier cela, nous nous basons sur les valeurs expérimentales des fréquences de Rabi issues des travaux cités dans le tableau 5.1 qui ont mené à un transfert efficace.

Les différentes publications regroupées dans le tableau indiquent tout ou partie des informations suivantes, permettant de caractériser les forces des transitions des schémas STIRAP :

- La valeur maximale des fréquences de Rabi $\Omega^{\max} = d/\hbar\sqrt{2I^{\max}/\varepsilon_0c} \equiv \Omega$, qui a la dimension d'une fréquence angulaire ;
- La valeur maximale des fréquences de Rabi normalisées $\Omega^{\max}/\sqrt{I^{\max}} \equiv \Omega'$, qui a la dimension d'une fréquence angulaire par unité d'intensité lumineuse, exprimée en énergie par unité de surface ;
- La valeur des moments de transition dipolaire électrique d_{ei} et d_{fi} .

Comme nous travaillons avec d_{ei} et d_{fi} , nous nous employons, lorsque ces données ne sont pas fournies dans les publications, à convertir les fréquences de Rabi indiquées en moments de transition, selon

$$d [\text{C.m}] = \hbar\Omega\sqrt{\frac{\varepsilon_0c}{2I^{\max}}}, \quad (5.13)$$

$$d [\text{C.m}] = \hbar\Omega'\sqrt{\frac{\varepsilon_0c}{2}}, \quad (5.14)$$

où l'intensité I est reliée au champ électrique \mathcal{E} par

$$I [\text{W.cm}^{-2}] = \frac{\varepsilon_0 c \mathcal{E}^2}{2}. \quad (5.15)$$

À partir de ces différentes données, une possibilité est de regarder l'ordre de grandeur des valeurs minimales des d_{ei} et d_{fi} , et de s'en servir comme borne inférieure dans notre recherche de niveaux $|e\rangle$, permettant d'assurer la faisabilité du schéma STIRAP. Cela est justifié par le fait que les fréquences de Rabi observées expérimentalement sont toutes de l'ordre de $2\pi \times 1$ MHz, avec des intensités laser semblables, et des diamètres de faisceau similaires $w_0 \sim 40 \mu\text{m}$ (ce qui permet de définir l'intensité par unité de surface, équation 5.15). Ainsi, l'influence du laser dans les fréquences de Rabi Ω_P et Ω_D est quasiment équivalente dans ces expériences, ce qui rend la comparaison directe des d_{ei} et d_{fi} pertinente.

Notre démarche consiste donc à utiliser un critère objectif, indépendant des spécificités de chaque expérience, pour notre recherche de schémas de transfert optimaux de molécules. On applique cette démarche pour les molécules $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$, $^{40}\text{K}^{87}\text{Rb}$, $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$, ainsi que pour $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$ et $^{40}\text{K}^{133}\text{Cs}$ (cf. chapitre 6).

5.2 Schéma de transfert optique vers l'état fondamental absolu des dimères alcalins KRb et KCs : description qualitative

5.2.1 Les états initial et final

Dans la partie précédente, les niveaux $|i\rangle$, $|e\rangle$ et $|f\rangle$ correspondent à des niveaux moléculaires, c'est-à-dire qu'ils ont un caractère électronique, vibrationnel et rotationnel. Le modèle que nous proposons pour KRb et KCs correspond à des conditions expérimentales réelles. En particulier, nous considérons que les molécules faiblement liées (état $|i\rangle$) sont issues de la magnétoassociation des atomes ultra-froids au travers d'une résonance de Feshbach permettant de peupler un niveau lié dont le caractère électronique majoritaire correspond à un spin $S = 1$ (triplet). C'est le cas de l'expérience sur KRb (Boulder, USA) [71, 77], de l'expérience sur RbCs (Innsbrück et Durham) [80–82], ainsi que de l'expérience en cours sur KCs (équipe de H.-C. Nägerl à Innsbrück) [181, 182] pour laquelle nous modélisons le transfert STIRAP. L'état $|i\rangle$ est donc considéré comme étant le dernier niveau vibrationnel lié de l'état électronique triplet $a^3\Sigma^+$, convergeant vers deux atomes dans leur état fondamental.

Par ailleurs, pour tous les dimères alcalins hétéronucléaires, notre modèle assimile l'état fondamental absolu cible $|f\rangle$ au niveau rovibrationnel fondamental ($v = 0, J = 0$)

sans structure fine de l'état électronique singulet ($S = 0$) $X^1\Sigma^+$. Notons qu'expérimentalement, les lasers sont suffisamment fins pour viser un niveau hyperfin unique. La transition directe $|a^3\Sigma^+, v_{max}, J\rangle \rightarrow |X^1\Sigma^+, v = 0, J = 0\rangle$ est interdite par la règle de sélection sur les transitions dipolaires électriques $\Delta S = 0$. Il est donc nécessaire de trouver un état $|e\rangle$ qui puisse être couplé optiquement à la fois à $|i\rangle$ et $|f\rangle$, c'est-à-dire un niveau rovibrationnel d'un état électronique dont le caractère est un mélange de triplet et de singulet. Ainsi, la partie triplet de ce niveau est responsable de la transition *pump*, et la partie singulet de la transition *dump*.

5.2.2 L'état intermédiaire : intervention du couplage spin-orbite

La structure électronique des atomes alcalins est telle que leur premier état excité (niveau p) présente une interaction spin-orbite (SO) significative, induisant une séparation des niveaux de structure fine allant d'une fraction de cm^{-1} à plusieurs centaines de cm^{-1} , cette progression étant associée à une masse croissante de l'atome étudié. Dans notre cas, c'est sur la structure fine des atomes de Rb et de Cs que repose nos schémas de transfert, qui est de $\Delta E_{fs} = 237.6 \text{ cm}^{-1}$ pour l'état $5p$ de Rb, et de $\Delta E_{fs} = 554.1 \text{ cm}^{-1}$ pour l'état $6p$ de Cs [95]. Cette interaction a pour effet de mélanger les projections de spin de l'électron de valence. Lorsqu'un atome alcalin p se rapproche d'un autre atome (tel qu'un autre atome alcalin dans son état fondamental s), l'intensité de cette interaction varie avec la distance internucléaire, et, de manière analogue au cas atomique, a pour effet de mélanger les caractères singulet et triplet. Ainsi, pour des dimères d'alcalins tels que KRb et KCs, les états électroniques excités tendant vers la première asymptote excitée ($ns + n'p$) sont de bons candidats pour réaliser le transfert souhaité, comme le montre l'exemple de KCs sur la figure 5.3. C'est parmi les niveaux vibrationnels de ces états électroniques que l'on cherche des niveaux $|e\rangle$ possibles.

5.3 Modélisation quantitative du transfert : les outils nécessaires

5.3.1 Les courbes d'énergie potentielle et leur construction

Une telle modélisation nécessite de connaître la structure électronique de la molécule, à savoir les courbes d'énergie potentielle (CEPs), ainsi que les moments de transition dipolaire électrique (MTDEs) $d(R)$ entre états électroniques. Pour les systèmes étudiés dans ce travail, l'ensemble de ces données a été calculé dans mon équipe par M. Aymar et ses collaborateurs, selon la méthode II présentée au chapitre 2. Cependant, puisque l'on souhaite présenter un modèle le plus prédictif possible, on s'appuie aussi sur des données de structure électronique présentes dans la littérature, issues

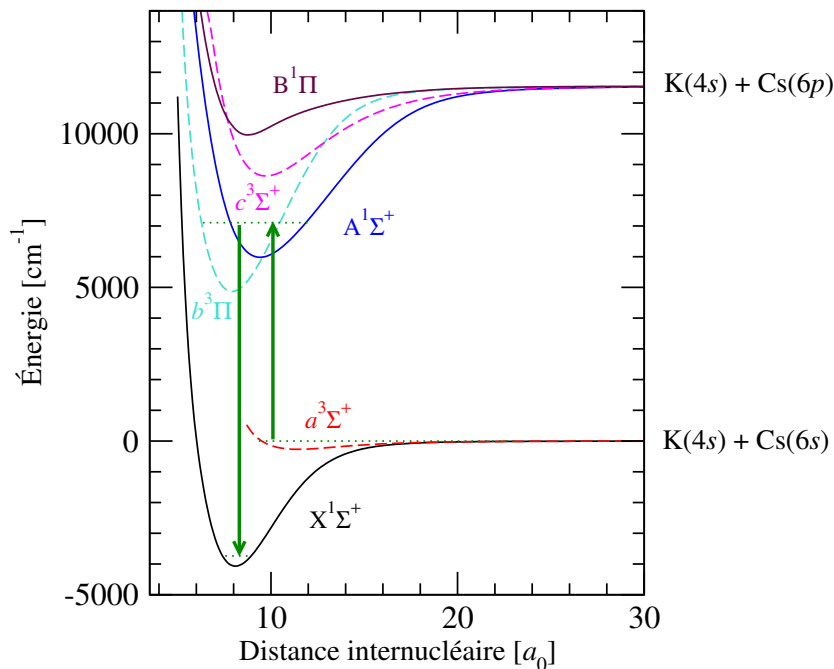


FIGURE 5.3 – Représentation schématique d'un schéma de transfert STIRAP depuis un niveau faiblement lié de caractère électronique triplet (état $a^3\Sigma^+$), vers l'état rovibronique fondamental de caractère électronique singulet (état $X^1\Sigma^+$), utilisant les états excités corrélés à la première asymptote excitée, couplés par l'interaction spin-orbite. Exemple avec les courbes des états électroniques de KCs, issues de notre article 6.4

d'études spectroscopiques menées dans une zone d'énergie donnée. Certaines études donnent des CEPs reproduisant avec précision les données mesurées, comme c'est le cas pour les états électroniques fondamentaux singulet $X^1\Sigma^+$ et triplet $a^3\Sigma^+$ de KRb et KCs, permettant ainsi de modéliser avec précision la position en énergie et la fonction d'onde vibrationnelle radiale des états $|i\rangle$ et $|f\rangle$.

Le cas des états électroniques excités auxquels nous nous intéressons est cependant plus délicat. Comme discuté précédemment, le caractère de spin de ces états excités est triplet ou singulet. Or, de prime abord, il est difficile de réaliser la spectroscopie des états triplets car, avant d'interagir avec un quelconque laser, les molécules vont plus naturellement se trouver dans une distribution thermique de niveaux rovibrationnels de leur état électronique fondamental singulet. La mesure de niveaux correspondant aux états électroniques triplets va donc reposer sur le couplage SO. C'est pourquoi, tant pour KRb que KCs, il n'existe pas, dans la littérature, d'étude spectroscopique portant sur *tout* le domaine d'énergie relatif aux états convergeant vers la limite $ns + n'p$, c'est-à-dire du fond de l'état le plus bas (en l'occurrence $b^3\Pi$) jusqu'à la limite de dissociation, et ayant permis de construire des CEPs pour les quatre états excités sur tout le domaine de distance internucléaire utile. Les études spectroscopiques portent généralement sur un domaine d'énergie donné plus ou moins étendu, donnant lieu ou non à la construction d'une CEP, comme nous le verrons plus en détail par la suite. Ce type de travail est

bien entendu très délicat car il s'agit d'attribuer chaque raie à un niveau rovibrationnel d'un état électronique, sachant que dans une telle configuration d'états électroniques, le spectre peut être très perturbé.

Les études spectroscopiques peuvent être classées selon trois cas de figure :

1. Les études qui donnent la position en énergie des niveaux mesurés mais, ne donnent pas de CEPs.
2. Les études qui concernent un état électronique individuel, et donnent une CEP associée à cet état. Ces courbes tiennent compte du déplacement des niveaux d'énergie lié à l'interaction SO de manière effective : ce sont des courbes des états cas (c) de Hund (dans notre cas particulier, où l'interaction SO est dominante). Le seul calcul des niveaux vibrationnels liés correspondant à la courbe de potentiel donne la position des niveaux expérimentaux. C'est le cas des courbes RKR (pour Rydberg-Klein-Rees, du nom des inventeurs de cette méthode) [183–185].
3. Les études qui réalisent une “déperturbation” (voir par exemple référence [186]). Les courbes qui en sont issues sont obtenues par ajustement simultané de plusieurs CEPs, ainsi que de leur(s) fonction(s) de couplage dépendante(s) de R , pour reproduire les niveaux mesurés. Cette approche fournit un point de vue purement “cas (a)”, qui permet d'obtenir les coefficients de décomposition des états moléculaires du cas (c) sur la base des états du cas (a) de Hund. Dans ce cas, le calcul des états rovibrationnels liés se fait sur un potentiel dit multi-voies, c'est-à-dire sur les CEPs mélangées par leur fonction de couplage.

Le cas de figure n°3 est idéal pour nos travaux, car la décomposition sur la base du cas (a) est un aspect très important pour notre modélisation. En effet, les états $|i\rangle$ et $|f\rangle$ correspondent à des états électroniques de type “cas (a)”, or le calcul de probabilités de transition entre différents états nécessite de se placer dans une base commune à tous les états impliqués. Cette base doit obligatoirement être celle du cas (a), car nos calculs de chimie quantique sont réalisés selon ce cas. Les MTDEs caractérisent donc les transitions entre les états du cas (a). Le cas de figure n°3 se présente, par exemple, avec KCs, où il existe dans la littérature des études spectroscopiques exhaustives du couple d'états $b^3\Pi_0-A^1\Sigma^+$, aboutissant à des CEPs sur une grande plage de distances internucléaires, ainsi que les fonctions de couplage SO associées, comme nous le verrons plus en détail par la suite.

Le cas de figure n°2 se présente pour l'état $B^1\Pi$ de KRb et KCs, ainsi que l'état $c^3\Sigma^+$ de KRb. Les courbes déduites de la spectroscopie sont des courbes du cas (c) de Hund, et il n'est *a priori* pas possible de connaître la décomposition des états du cas (c) sur la base de ces états du cas (a). Pour pallier partiellement ce problème, on procède par une méthode empirique : on applique un décalage en énergie sur ces courbes (tout en gardant la bon comportement asymptotique) qui “simule” des courbes du cas (a), de sorte qu'à partir de ces courbes et du couplage SO correspondant (soit venant de la valeur atomique correspondante, soit venant de calculs de chimie quantique issus de publiés dans la littérature), on obtienne les courbes expérimentales initiales, qui

reproduisent la position des niveaux d'énergie mesurés. De cette manière, on approche les coefficients de décomposition des états du cas (c) en termes d'états du cas (a).

Dans la cas de figure n°2, les CEPs déduites des mesures concernent souvent une plage de distance R plus ou moins limitée autour de la distance d'équilibre. La construction d'une CEP utilisable pour nos modèles nous oblige donc à connecter cette partie de courbe expérimentale à son analogue venant de nos calculs de chimie quantique, par l'utilisation de splines cubiques.

Le cas de figure n°1 se présente pour KRb par exemple, système pour lequel les études spectroscopiques existantes n'ont pas encore permis la construction des courbes des états $b^3\Pi$ et $A^1\Sigma^+$. En présence d'une telle configuration, la seule possibilité est d'utiliser nos courbes de chimie quantique et de leur appliquer des décalages en énergie ou en R , afin de reproduire autant que possible les niveaux mesurés dans une zone particulière d'énergie.

Tout ce qui précède concerne la partie "chimique" des états électroniques, autrement dit la partie la plus liante. La fonction d'onde de l'état $|i\rangle$ possède une densité de probabilité de présence à longue portée importante, et chacune de nos CEPs doit également disposer d'un comportement asymptotique réaliste. C'est pourquoi, quelle que soit leur origine (chimie quantique, spectroscopie), nos courbes sont connectées (pour $R \gtrsim 20 a_0$ à $30 a_0$), par l'intermédiaire de splines cubiques, au développement multipolaire correspondant en C_n/R^n . Les coefficients C_n sont tous issus des calculs de M. Marinescu *et al.* [172], sauf pour les CEPs des états $X^1\Sigma^+$ et $a^3\Sigma^+$, pour lesquelles la mesure de niveaux très proches de la limite de dissociation a permis déterminer ces coefficients.

Tout le soin apporté à la construction des CEPs est nécessaire pour réaliser un modèle qui soit autant prédictif que possible en terme d'énergies de transition. Cependant, il faut être conscient que, sans spectroscopie préalable, il n'est pas possible de prévoir avec précision la position en énergie d'un niveau $|e\rangle$ bien déterminé qui soit optimal pour le STIRAP. Le modèle identifie plutôt les zones d'énergie les plus favorables, ainsi que la variation d'efficacité que l'on s'attend à observer lorsqu'on explore les différentes zones d'énergie susceptibles de contenir de bons niveaux $|e\rangle$. Selon les trois cas de figure présentés précédemment, on estime la précision de nos prédictions comme suit :

1. Plusieurs cm^{-1} dans une zone d'énergie étudiée très réduite, puis jusqu'à plusieurs dizaines de cm^{-1} en s'éloignant de cette zone.
2. De $<1 \text{ cm}^{-1}$ à $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ dans la zone d'énergie étudiée. Contrairement au cas précédent, ici, on a l'information sur le positionnement "absolu" de la CEP par rapport à l'état fondamental, donc, si la CEP de chimie quantique connectée de part et d'autre de la courbe expérimentale a la bonne forme, il est possible que l'erreur en dehors de la zone d'énergie étudiée ne diverge pas.
3. $\sim 0.01 \text{ cm}^{-1}$ (soit la précision spectroscopique) dans la zone d'énergie étudiée, avec une décomposition fiable des états du cas (c) en termes d'états du cas (a).

Ainsi, nous verrons que dans le cas de KCs, on peut déterminer des schémas de transfert de manière prédictive, s'appuyant une zone d'énergie bien connue spectroscopiquement. Dans le cas de KRb, on ne peut pas déterminer de schéma de transfert avec autant de précision, même si, grâce aux différentes études spectroscopiques, on peut atteindre une précision raisonnable. Le détail des schémas en question ainsi que leur efficacité de transfert sont discutés dans le chapitre 6.

Rappelons enfin que la spectroscopie de RbCa et RbSr est pour le moment très peu développée, tant pour l'état fondamental que les états excités, ce qui a limité, comme on l'a vu au chapitre précédent, la précision de notre investigation sur les transitions possibles dans ces systèmes.

5.3.2 Traitement du mouvement nucléaire d'une molécule diatomique

Après avoir résolu l'équation du mouvement électronique, première étape de l'approximation de Born-Oppenheimer, il est maintenant nécessaire de résoudre l'équation du mouvement des noyaux pour obtenir les propriétés rovibrationnelles de la molécule.

5.3.2.1 États fondamentaux, cas (a) de Hund

On se place d'abord dans le cas (a) de Hund. L'énergie électrostatique est dominante dans le Hamiltonien électronique, et les moments cinétiques \vec{L} et \vec{S} ne sont pas couplés. De plus, le Hamiltonien électronique n'agissant pas sur le spin, les états électroniques peuvent être repérés dans la base $|\Lambda, S, \Sigma\rangle$, avec S la valeur propre de \vec{S}^2 , associé au moment cinétique de spin et Λ la valeur propre de L_z , projection sur l'axe internucléaire du moment cinétique orbital \vec{L} . La notation spectroscopique conventionnelle du cas (a) de Hund désigne un état électronique par la notation $^{2S+1}\Lambda_{|\Omega|}^p$, avec $\Omega = \Lambda + \Sigma$, et $p = \pm 1$ la parité de la fonction d'onde électronique par symétrie planaire contenant l'axe internucléaire. L'indice $|\Omega|$ peut être omis dans certains cas où les états de différents $|\Omega|$ sont dégénérés.

Ce niveau d'approximation est valide pour les états $X^1\Sigma^+$ et $a^3\Sigma^+$ des systèmes que nous étudions, premièrement car l'interaction SO est absente, la projection du moment cinétique orbital des électrons étant nulle ($\Lambda = 0$), et deuxièmement car les niveaux rotationnels que nous considérons étant bas, tous les couplages liés à la rotation peuvent être négligés.

L'équation de Schrödinger du mouvement de vibration des noyaux est alors donnée par l'équation 1.21, dans laquelle le terme $V_n(R)$ est le potentiel d'interaction associé à l'état électronique n du cas (a) de Hund. La résolution de l'équation 1.21 est effectuée numériquement, par une méthode de grille à pas variable, dont quelques aspects sont

présentés ensuite (5.3.3). En remplaçant $V_n(R)$ par les CEPs de $X^1\Sigma^+$ puis de $a^3\Sigma^+$, on obtient tous les niveaux vibrationnels et les fonctions radiales associées à ces états électroniques, nous permettant de modéliser les états $|i\rangle$ et $|f\rangle$.

5.3.2.2 États excités, cas (c) de Hund

Les états électroniques excités parmi lesquels on cherche un bon niveau $|e\rangle$ présentent un important couplage SO : dans le Hamiltonien électronique, le terme de couplage SO du même ordre de grandeur, ou supérieur au terme d'interaction électrostatique. L'opérateur de couplage $W_{\text{SO}} \propto \vec{L} \cdot \vec{S}$ doit alors être intégré au Hamiltonien, et ne peut pas être traité comme une perturbation. Les moment cinétiques \vec{L} et \vec{S} sont couplés et leurs projections respectives Λ et Σ sur l'axe internucléaire ne sont plus définies individuellement. Seule la somme de leur projections $|\Omega| = |\Lambda + \Sigma|$ est bien définie. En d'autres termes, $H_e + W_{\text{SO}}$ n'est pas diagonal dans la base du cas (a). Cependant, comme la base du cas (a) est adaptée à la description des niveaux $|i\rangle$ et $|f\rangle$, il nous est utile, pour les états excités tendant vers $ns + n'p$, d'écrire $H_e + W_{\text{SO}}$ dans la base du cas (a), afin que $|i\rangle$, $|e\rangle$ et $|f\rangle$ soient décrits dans la même base. Cela fait apparaître des couplages entre les états du cas (a), comme nous allons le voir.

Dans sa forme effective (tous électrons), l'opérateur de couplage SO s'écrit

$$W_{\text{SO}} = A(R)\vec{L} \cdot \vec{S} = A(R) \left(L_z S_z + \frac{L_+ S_- + L_- S_+}{2} \right), \quad (5.16)$$

où $A(R)$ est la constante de couplage SO qui tend vers $\Delta E_{\text{fs}}/3$ quand $R \rightarrow \infty$, et dont la variation en R dans le régime moléculaire dépend des états entre lesquels l'opérateur est évalué. Cet opérateur couple les états du cas (a) de même projection $\Omega = 0$. Sous la forme 5.16, on voit immédiatement que les états du cas (a) de projections $\Lambda \neq 0$ et $\Sigma \neq 0$ sont déplacés en énergie (couplage dit "diagonal") par le premier terme. Ensuite, les états différents tels que $\Delta\Lambda = -\Delta\Sigma = \pm 1$ sont couplés par les deux autres termes non-diagonaux de W_{SO} . Par ailleurs, sous sa forme monoélectronique (somme des $a_i \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i$), cet opérateur couple également les états différents tels que $\Delta S = \pm 1$ (toujours avec $\Delta\Lambda = -\Delta\Sigma = \pm 1$) [93].

Pour les états auxquels nous nous intéressons, le couplage par W_{SO} des états du cas (a) pour donner les états du cas (c) est représenté schématiquement dans la figure 5.4

On va maintenant écrire quels sont les éléments de matrice de W_{SO} entre les états du cas (a), pour chaque état du cas (c) de projection $|\Omega| = 0, 1, 2$, en suivant le formalisme bien établi de la référence [187]. L'état $b^3\Pi$ est le seul dont $|\Omega|$ peut prendre la valeur 2, il n'est donc couplé à aucun autre état du cas (a), mais subit cependant un déplacement en énergie (terme diagonal de W_{SO}).

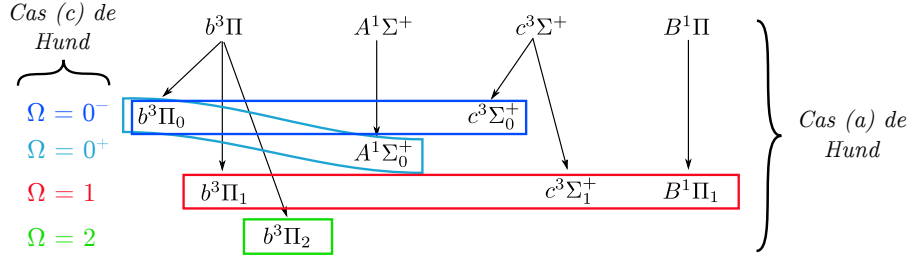


FIGURE 5.4 – États moléculaires du cas (c) de Hund associés à l'asymptote $ns + n'p$ d'un dimère d'alcalins. Les cadres indiquent qualitativement le décomposition des états “cas (c)” sur les états “cas (a)”.

États $\Omega = 0$ Pour la projection $\Omega = 0$, les états susceptibles d'être couplés sont $b^3\Pi_0$, $A^1\Sigma_0^+$ et $c^3\Sigma_0^+$. On évalue W_{SO} dans le sous-espace correspondant à ces états électroniques.

Dans la base du cas (a) $|\Lambda, S, \Sigma\rangle$, ces états correspondent aux vecteur propres

$$\begin{aligned} b^3\Pi_0 &\longrightarrow | + 1 1 - 1 \rangle \\ &\quad | - 1 1 + 1 \rangle; \\ A^1\Sigma_0^+ &\longrightarrow | 0 0 0 \rangle \equiv | A \rangle; \\ c^3\Sigma_0^+ &\longrightarrow | 0 1 0 \rangle \equiv | c_0 \rangle. \end{aligned}$$

Sous cette forme, l'état $b^3\Pi_0$ n'est pas un état propre de la symétrie planaire (σ_v), mais on peut l'écrire sous la forme d'une combinaison de ses vecteurs propres de sorte qu'il soit symétrique ou antisymétrique par σ_v

$$| b^3\Pi_{0\pm} \rangle \equiv | b_{0\pm} \rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (| + 1 1 - 1 \rangle \mp | - 1 1 + 1 \rangle). \quad (5.17)$$

Ainsi, on a $\sigma_v | b^3\Pi_{0\pm} \rangle = \pm | b^3\Pi_{0\pm} \rangle$. On écrit maintenant la matrice de W_{SO} dans la base $\{| b_{0+} \rangle, | b_{0-} \rangle, | A \rangle, | c_0 \rangle\}$. Pour alléger les notations, on suppose $A(R) = \mathcal{A}_{\text{SO}} = C_{\text{ste}}$.

$$W_{\text{SO}} \equiv \mathcal{A}_{\text{SO}} \times \begin{array}{c} | b_{0+} \rangle \\ | b_{0-} \rangle \\ | A \rangle \\ | c_0 \rangle \end{array} \begin{pmatrix} | b_{0+} \rangle & | b_{0-} \rangle & | A \rangle & | c_0 \rangle \\ -1 & 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & -1 & 0 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.18)$$

Avec cette écriture, on peut distinguer deux types d'états de cas (c) de projection $\Omega = 0$:

- Les états $\Omega = 0^+$, qui couplent les états $b^3\Pi_{0+}$ et $A^1\Sigma_0^+$ du cas (a).
- Les états $\Omega = 0^-$, qui couplent les états $b^3\Pi_{0-}$ et $c^3\Sigma_0^+$ du cas (a).

Leurs matrices de couplage sont alors

$$\begin{aligned}
 W_{\text{SO}}^{\Omega=0^+} &\equiv \mathcal{A}_{\text{SO}} \times & W_{\text{SO}}^{\Omega=0^-} &\equiv \mathcal{A}_{\text{SO}} \times \\
 &\begin{array}{cc} |b_{0+}\rangle & |A\rangle \\ |b_{0+}\rangle & \begin{pmatrix} -1 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \\ |A\rangle & \end{array} & & \begin{array}{cc} |b_{0-}\rangle & |c_0\rangle \\ |b_{0-}\rangle & \begin{pmatrix} -1 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \\ |c_0\rangle & \end{array} \quad (5.19)
 \end{aligned}$$

L'introduction d'un coefficient \mathcal{A}_{SO} global à chaque matrice correspond à l'approximation selon laquelle l'intensité du couplage SO reste constante entre le régime atomique et le régime moléculaire, et facilite la lecture des matrices de couplage. En réalité, chaque élément de matrice prend une valeur spécifique à chaque paire d'états couplés. Ces valeurs peuvent être évaluées par des méthodes de chimie quantique, et, quand la spectroscopie le permet, sont ensuite ajustées dans un modèle de déperturbation pour reproduire les mesures. Cela a été fait, par exemple, dans le cas de KCs, lors de l'étude spectroscopique des états $\Omega = 0^+$, comme nous le verrons dans le chapitre 6, section 6.4.

États $|\Omega| = 1$ Les états $|\Omega| = 1$ sont issus du couplage des états $b^3\Pi_1$, $c^3\Sigma_1^+$ et $B^1\Pi_1$. Ces états ont le point commun suivant : le produit de leur projection Λ par leur projection Σ est nul, ce qui fait que le couplage SO diagonal est nul pour chacun de ces états ($\langle \Lambda 1 \Sigma | L_z S_z | \Lambda 1 \Sigma \rangle = 0$). Les vecteurs propres associés à ces états sont

$$\begin{aligned}
 b^3\Pi_1 &\longrightarrow | + 1 1 0 \rangle \\
 &\qquad\qquad\qquad | - 1 1 0 \rangle \\
 c^3\Sigma_1^+ &\longrightarrow | 0 1 + 1 \rangle \\
 &\qquad\qquad\qquad | 0 1 - 1 \rangle \\
 B^1\Pi_1 &\longrightarrow | + 1 0 0 \rangle \\
 &\qquad\qquad\qquad | - 1 0 0 \rangle
 \end{aligned}$$

On réalise des combinaisons symétriques et antisymétriques par rapport à σ_v de ces vecteurs propres

$$|b_{1\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (| + 1 1 0 \rangle \pm | - 1 1 0 \rangle) \quad (5.20)$$

$$|c_{1\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (| 0 1 + 1 \rangle \pm | 0 1 - 1 \rangle) \quad (5.21)$$

$$|B_{1\mp}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (| + 1 0 0 \rangle \pm | - 1 0 0 \rangle) \quad (5.22)$$

Dans cette base, la matrice de couplage SO s'écrit

$$W_{\text{SO}}^{\Omega=1} \equiv \mathcal{A}_{\text{SO}} \times \begin{array}{c} |b_{1\pm}\rangle \\ |c_{1\pm}\rangle \\ |B_{1\mp}\rangle \end{array} \begin{pmatrix} |b_{1\pm}\rangle & |c_{1\pm}\rangle & |B_{1\mp}\rangle \\ 0 & \pm 1 & 1 \\ \pm 1 & 0 & \mp 1 \\ 1 & \mp 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.23)$$

Tout comme dans le cas précédent, les valeurs que prend \mathcal{A}_{SO} selon l'élément de matrice peuvent être calculés par une approche de chimie quantique. Pour KCs et KRb, il n'existe pas d'étude de déperturbation ayant permis de les déterminer expérimentalement. Cependant, J. T. Kim *et al.* les ont calculées pour KCs *ab initio* [188], et nous les avons utilisées pour notre étude.

Couplage rotationnel On s'écarte maintenant de l'approximation de Born-Oppenheimer, ce qui signifie que l'on ne considère plus les mouvements électronique et nucléaire comme étant parfaitement indépendants. Cela revient à reprendre l'équation 1.18 en tenant compte du dernier terme, négligé jusqu'ici, d'où on réécrit la partie rotationnelle de T_N comme [93]

$$T_{\text{rot}} = \frac{1}{2\mu R^2} \left[(J^2 - J_z^2) + (L^2 - L_z^2) + (S^2 - S_z^2) \right. \\ \left. + (L_+ S_- + L_- S_+) - (J_+ L_- + J_- L_+) - (J_+ S_- + J_- S_+) \right]. \quad (5.24)$$

Cette expression fait apparaître les termes diagonaux de T_{rot} sur la première ligne de 5.24, et les termes de couplages sur la seconde ligne. Le premier terme de la seconde ligne fait apparaître des couplages de type SO, tels que décrits précédemment. Le deuxième terme fait apparaître des couplages entre l'orbite des électrons et la rotation de la molécule. Les états couplés répondent à $\Delta\Omega = \Delta\Lambda = \pm 1$ et $\Delta\Sigma = 0$. Le dernier terme correspond au couplage entre le spin des électrons et la rotation de la molécule (interaction SR). Il couple les états tels que $\Delta\Omega = \Delta\Sigma = \pm 1$ et $\Delta\Lambda = 0$. Autrement dit, les différentes projections $|\Omega\rangle$ d'un état du cas (a) de Hund sont mélangées.

Lorsque l'on tient compte de ces couplages parmi les états $\Omega = 0^+$, la base $\{ |b_{0+}\rangle, |A\rangle \}$ des états du cas (a) de Hund n'est plus suffisante, car l'interaction SR couple $|b_{0+}\rangle$ avec $|b_1\rangle$, et $|b_1\rangle$ avec $|b_2\rangle$. En rajoutant $|b_1\rangle$ avec $|b_2\rangle$ à la base, la matrice de

couplage s'écrit

$$W_{\text{SO}}^{\Omega=0^+} + T_{\text{rot}} \equiv \begin{array}{c} |b_2\rangle \\ |b_1\rangle \\ |b_{0+}\rangle \\ |A\rangle \end{array} \begin{pmatrix} |b_2\rangle & |b_1\rangle & |b_{0+}\rangle & |A\rangle \\ \mathcal{A}_{\text{SO}} & -B\sqrt{2(X-2)} & 0 & 0 \\ -B\sqrt{2(X-2)} & 0 & -B\sqrt{2X} & 0 \\ 0 & -B\sqrt{2X} & -\mathcal{A}_{\text{SO}} & \sqrt{2}\mathcal{A}_{\text{SO}} \\ 0 & 0 & \sqrt{2}\mathcal{A}_{\text{SO}} & 0 \end{pmatrix} \quad (5.25)$$

Où l'on a défini $B = 1/2\mu R^2$ et $X = J(J+1)$.

Dans le cas des dimères alcalins, nous nous basons sur des études spectroscopiques qui explorent des zones d'énergies où les niveaux vibrationnels ont les caractères électroniques $\Omega = 0^+$ et $\Omega = 1$. Dans ces zones, le caractère électronique des niveaux $\Omega = 0^+$ est un mélange équilibré entre $b^3\Pi_0^+$ et $A^1\Sigma_0^+$, tandis que les niveaux $\Omega = 1$ présentent un caractère essentiellement $b^3\Pi_1$. Cela s'explique par le fait que les zones observées se situent plus bas que le fond des états $c^3\Sigma^+$ et $B^1\Pi$ (cf. 5.3). Leur influence sur les états $\Omega = 1$ est donc faible. C'est pourquoi les spectroscopistes choisissent un modèle de couplage, auquel nous nous tenons, qui tient compte de manière effective de l'influence des états $c^3\Sigma^+$ et $B^1\Pi$ sur les niveaux observés. Ce modèle consiste à modifier la matrice de couplage 5.25 de la manière suivante :

$$W_{\text{SO}}^{\Omega=0^+} + T_{\text{rot}} \equiv \begin{array}{c} |b_2\rangle \\ |b_1\rangle \\ |b_{0+}\rangle \\ |A\rangle \end{array} \begin{pmatrix} |b_2\rangle & |b_1\rangle & |b_{0+}\rangle & |A\rangle \\ \mathcal{A}_{\text{SO}}^+(R) & -B\sqrt{2(X-2)} & 0 & 0 \\ -B\sqrt{2(X-2)} & 0 & -B\sqrt{2X} & -\zeta_{Ab_1}B\sqrt{2X} \\ 0 & -B\sqrt{2X} & -\mathcal{A}_{\text{SO}}^-(R) & \sqrt{2}\zeta_{\text{SO}}^{Ab_0}(R) \\ 0 & -\zeta_{Ab_1}B\sqrt{2X} & \sqrt{2}\zeta_{\text{SO}}^{Ab_0}(R) & 0 \end{pmatrix} \quad (5.26)$$

Dans cette nouvelle matrice, les éléments de matrice diagonaux de $\langle b_2 | W_{\text{SO}} | b_2 \rangle$ et $\langle b_{0+} | W_{\text{SO}} | b_{0+} \rangle$ ont été différenciés, ce qui traduit le couplage SO entre $b^3\Pi$ et $B^1\Pi$. Par ailleurs, l'élément de matrice de couplage entre $|A\rangle$ et $|b_1\rangle$ représente le couplage orbite-rotation entre $|A\rangle$ et $|B_1\rangle$, ce dernier étant couplé par SO à l'état $|b_1\rangle$, d'où l'appellation de couplage SO indirect. La variation en R a également été introduite. Ces différents éléments de matrice sont des paramètres ajustés par les spectroscopistes afin de reproduire les mesures. C'est ce qu'on appelle une étude de "déperturbation" : on modélise les mesures, qui contiennent évidemment les effets des différents couplages, sur la base des états non perturbés du cas (a) de Hund.

5.3.2.3 Potentiel multi-voies

On aborde maintenant le formalisme utilisé pour décrire les niveaux vibrationnels des états électroniques du cas (c) sur une base d'états du cas (a).

Reprenons l'équation de Schrödinger du mouvement nucléaire 1.21, et supposons que nous voulions la résoudre pour deux potentiels différents, $V_1(R)$ et $V_2(R)$. En la résolvant individuellement pour chaque potentiel, on obtient les énergies propres et les fonctions d'ondes vibrationnelles associées, que l'on note $\{E_{v_1}, |\phi_{v_1}\rangle\}$ et $\{E_{v_2}, |\phi_{v_2}\rangle\}$, où v_1 et v_2 repèrent les niveaux vibrationnels liés des potentiels $V_1(R)$ et $V_2(R)$, respectivement.

On pourrait aussi résoudre l'équation pour les deux potentiels simultanément, en écrivant le Hamiltonien du mouvement de vibration comme

$$H = \begin{pmatrix} T_c & 0 \\ 0 & T_c \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_1(R) & 0 \\ 0 & V_2(R) \end{pmatrix} \quad (5.27)$$

avec T_c l'opérateur d'énergie cinétique. Si l'on suppose une représentation matricielle des opérateurs T_c et $V_{1,2}(R)$, on dit que H est *diagonal par blocs* : aucun élément de matrice ne couple les blocs $T_c + V_1(R)$ et $T_c + V_2(R)$. Les valeurs propres E_v de ce nouvel Hamiltonien sont donc simplement l'union des valeurs propres E_{v_1} et E_{v_2} . Les états propres associés sont $\{|\phi'_{v_1}\rangle\} \cup \{|\phi'_{v_2}\rangle\}$, où $|\phi_{v_1}\rangle$ (resp. $|\phi_{v_2}\rangle$) est devenu $|\phi'_{v_1}\rangle$ (resp. $|\phi'_{v_2}\rangle$) pour s'adapter à la dimension de l'espace de H . Les vecteurs propres de H s'écrivent alors

$$|\phi_v\rangle = c_1|\phi'_{v_1}\rangle + c_2|\phi'_{v_2}\rangle \quad (5.28)$$

Avec

$$(c_1, c_2) \begin{cases} c_1 = 0 \text{ et } c_2 = 1 \\ c_1 = 1 \text{ et } c_2 = 0 \end{cases}$$

Autrement dit, un état d'énergie E_v est soit issu du potentiel $V_1(R)$, soit du potentiel $V_2(R)$, mais jamais les deux en même temps.

Maintenant, plaçons nous dans le cas où les potentiels sont couplés, on a alors

$$H = \begin{pmatrix} T_c & 0 \\ 0 & T_c \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_1(R) & W_{12}(R) \\ W_{12}(R) & V_2(R) \end{pmatrix} \quad (5.29)$$

La matrice de H n'est plus diagonale par blocs, et il faut donc diagonaliser la matrice entière. Ses valeurs propres seront différentes de $\{E_{v_1}\} \cup \{E_{v_2}\}$, et les vecteurs propres

sont des combinaisons des vecteurs propres du cas non couplé, selon

$$\begin{aligned} |\phi_v\rangle &= c_1|\phi'_{v_1}\rangle + c_2|\phi'_{v_2}\rangle & (5.30) \\ \text{Avec } (c_1, c_2) &\in ([0, 1], [0, 1]) \\ \text{et } \langle\phi_v|\phi_v\rangle &= |c_1|^2 + |c_2|^2 = 1 \end{aligned}$$

Les coefficients c_1 et c_2 donnent la décomposition de l'état $|\phi_v\rangle$ sur les voies 1 et 2, associée aux potentiels $V_1(R)$ et $V_2(R)$, respectivement. Cette approche est généralisable à n voies, et si l'on effectue cette résolution avec les matrices de couplage W_{SO} présentées précédemment et les potentiels couplés correspondants, on obtient, en négligeant les couplages non-adiabatiques en R , les énergies et fonctions d'onde vibrationnelles du cas (c) de Hund, ainsi que leur décomposition sur les états du cas (a). Dans notre cas, les coefficients c_i donnent alors les poids des parties triplet et singulet d'un potentiel niveau $|e\rangle$ de caractère $\Omega = 0^+$ ou $|\Omega| = 1$, qui pondèrent directement les forces des transitions $|i\rangle \rightarrow |e\rangle$ et $|e\rangle \rightarrow |f\rangle$.

5.3.3 Calcul des niveaux vibrationnels par la méthode MFGH

L'équation de Schrödinger 1.21 décrivant le mouvement de vibration au sein d'un seul potentiel électronique ou bien plusieurs potentiels électroniques couplés (Hamiltonien de type 5.29) est résolue numériquement par une méthode de type FGH (Fourier Grid Hamiltonian) [189]. Cette méthode repose sur la discrétisation de la fonction d'onde sur une grille (méthode de collocation).

Le principe de la méthode FGH est le suivant : dans sa représentation matricielle, un Hamiltonien "monovoie" de la forme $T_c + V(R)$ possède, dans l'espace des positions, un terme diagonal qu'est l'opérateur d'énergie potentielle (V est défini pour chaque R), et un terme non-diagonal qu'est le terme d'énergie cinétique (T_c). Dans l'espace des impulsions, en revanche, le terme d'énergie cinétique est diagonal tandis que le terme d'énergie potentielle ne l'est pas. Dans l'espace des positions, on note la fonction d'onde $\phi_v(R)$, et dans l'espace des impulsions on la note $\tilde{\phi}_v(p)$, les deux étant reliées par une transformée de Fourier.

Pour les calculs que nous souhaitons faire, c'est la fonction d'onde dans l'espace des positions qui présente un intérêt, car elle caractérise la distribution spatiale des noyaux des molécules au cours de leur vibration. Le Hamiltonien monovoie est donc construit comme une matrice sur une base adaptée à l'espace des positions, dans laquelle la matrice de l'opérateur d'énergie potentielle ne contient que des termes diagonaux V_{ii} , chaque terme correspondant à la valeur de l'énergie potentielle au $i^{\text{ème}}$ point de la grille spatiale. La matrice de l'opérateur d'énergie cinétique contient des termes diagonaux T_{ii} et non diagonaux T_{ij} . Si le calcul des V_{ii} est plutôt aisé, car il s'agit d'interpoler la courbe $V(R)$ (donnée de chimie quantique ou spectroscopique) sur la grille choisie, le calcul des T_{ii} et T_{ij} n'est *a priori* pas trivial. L'approche FGH permet cependant un calcul

analytique de ces termes. La généralisation de cela à un Hamiltonien multivoies implique l'intervention d'opérateur(s) de couplage $W(R)$, également défini(s) pour chaque R , et dont la (les) matrice(s) dans l'espace des positions est (sont) donc diagonale(s). L'allure de la matrice d'un Hamiltonien de la forme 5.29 est la suivante :

$$H = \begin{pmatrix} \begin{bmatrix} T_{ij} \\ 0 \end{bmatrix} & 0 \\ 0 & \begin{bmatrix} T_{ij} \end{bmatrix} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \begin{bmatrix} \ddots & 0 \\ V_{1,ii} & \ddots \\ 0 & W_{12,ii} \\ \ddots & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} \ddots & 0 \\ W_{12,ii} & \ddots \\ 0 & 0 \\ \ddots & 0 \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} \ddots & 0 \\ W_{12,ii} & \ddots \\ 0 & V_{2,ii} \\ \ddots & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} \ddots & 0 \\ 0 & V_{2,ii} \\ \ddots & 0 \\ 0 & \ddots \end{bmatrix} \end{pmatrix}, \quad (5.31)$$

où chaque bloc est une matrice $q \times q$, avec q le nombre de points de la grille spatiale. La diagonalisation de cette matrice donne les énergies propres vibrationnelles E_v , les vecteurs propres associés correspondent alors aux fonctions d'onde vibrationnelles $\phi_v(R)$, échantillonnées sur la grille spatiale choisie.

Le problème qui se pose lorsqu'on souhaite étudier des niveaux vibrationnels très excités d'un potentiel donné (par exemple le niveau $|i\rangle$ du schéma de transfert) avec une approche de grille, est que, dans la partie la plus liante du potentiel, la longueur d'onde de De Broglie locale est petite (sachant que $\lambda \propto (E_v - V(R))^{-1/2}$), d'où une fonction d'onde qui oscille beaucoup, tandis que λ devient significativement plus grande en s'approchant du point tournant externe ($E_v - V(R)$ tend vers zéro), d'où une fonction d'onde qui oscille beaucoup moins. Pour décrire correctement la fonction d'onde, il faudrait donc une grille suffisamment fine pour rendre compte des oscillations de la partie liante, grille qui serait plus dense que nécessaire dans la zone du point tournant externe, augmentant ainsi le temps de calcul. Considérant cela, la méthode FGH a été améliorée [158–160, 190, 191] en procédant au *mapping* de la grille (méthode **MFGH**) : à chaque position R , le pas ΔR de la grille est adapté en fonction de la valeur de λ . Cette méthode permet de définir une grille à pas variable, suffisamment dense dans la zone liante pour décrire les oscillations rapides de la fonction d'onde, et devenant moins dense en s'approchant du point tournant externe.

Cette approche matricielle permet, en une seule diagonalisation, d'obtenir tous les niveaux et fonctions d'onde vibrationnelles d'un potentiel donné ou de plusieurs potentiels couplés. De plus, cette approche n'impose pas de limite concernant le nombre de potentiels couplés que l'on peut inclure dans le Hamiltonien, si ce n'est la limitation due à la mémoire de la machine, car bien entendu, l'ajout de plusieurs potentiels couplés au sein d'un calcul augmente la taille de la matrice.

5.3.4 Intensité des transitions STIRAP : éléments de matrices de transition dipolaire électrique

L'étape essentielle à la détermination d'un schéma STIRAP efficace est la détermination des différentes forces de transition en l'état $|i\rangle$ et tous les états $|e\rangle$ possibles, et entre tous les états $|e\rangle$ possibles et l'état $|f\rangle$. Pour ce faire, on calcule les éléments de **matrice de transition** (EMTs) entre niveaux vibrationnels seulement (premier facteur de l'équation 1.29)

$$d_{ei} = \langle v_e | d_{ei}(R) | v_i \rangle, \quad (5.32)$$

$$d_{fe} = \langle v_f | d_{fe}(R) | v_e \rangle. \quad (5.33)$$

On fait le choix de laisser la partie rotationnelle de côté dans un premier temps car le modèle ne présume pas des détails du niveau initial $|i\rangle$. Ce niveau est issu d'une résonance de Feshbach, situation dans laquelle le nombre quantique de rotation J n'est pas un bon nombre quantique (les différents J sont mélangés). Cependant, il est possible, en modélisant le niveau de structure hyperfine qui est réellement peuplé à la suite de la magnétoassociation dans la base adéquate, d'en déduire le nombre quantique J dont le poids dans la fonction d'onde est majoritaire. En ce sens, notre modèle est indépendant de l'expérience considérée, autrement dit, du choix de la résonance de Feshbach. Il s'agit donc de résultats génériques, auxquels il faut appliquer les coefficients de Hönl-London une fois le niveau de rotation initial connu.

Le niveau visé $|f\rangle$ dans les schémas que nous modélisons est le niveau $v = 0, J = 0$ de l'état électronique fondamental, ce qui impose $J = 1$ pour le niveau $|e\rangle$ par les règles de sélection. De la même façon, cela impose $J = 0, 1$ ou 2 pour le niveau $|i\rangle$. Les résultats présentés par la suite peuvent donc être affectés *a posteriori* des coefficients de Hönl-London correspondants, rassemblés de manière exhaustive dans la publication de notre équipe en collaboration avec l'équipe de H.-C. Nägerl à Innsbruck [80], portant sur l'étude du transfert STIRAP de la molécule RbCs. On peut souligner que, dans le cas où le niveau $|i\rangle$ correspond à $J = 0$, d_{ei} et d_{fe} doivent être affectés des mêmes coefficients, ce qui revient à multiplier nos résultats par un facteur global, et conserve donc les valeurs relatives de d_{ei} et d_{fe} .

Par ailleurs, comme évoqué précédemment, nos résultats sont indépendants des intensités laser correspondantes. Ces EMTs sont équivalents à la fréquence de Rabi normalisée, définie comme $\Omega'_{fi} = \Omega_{fi}/\sqrt{I^{\max}}$, avec I^{\max} l'intensité maximale de l'impulsion.

En se basant sur ces grandeurs plutôt que sur les coefficients de Franck-Condon ($= \langle v' | v \rangle$), on soulignera dans le chapitre 6 que l'on aboutit à une situation plus proche de la réalité, car pour les systèmes que nous étudions, la grandeur $d_{n'n}(R)$ entre les états électroniques impliqués varie sensiblement selon R .

5.4 Les différents types de schémas de transfert STIRAP possibles

Les états électroniques que l'on a choisis comme étant de bons intermédiaires pour le transfert de $|i\rangle$, appartenant à l'état électronique triplet $a^3\Sigma^+$, vers $|f\rangle$, appartenant à l'état électronique singulet $X^1\Sigma^+$, sont ceux qui sont corrélés à la première asymptote excitée $ns + n'p$, car l'existence d'une interaction SO importante au sein de ces états mélange les caractères de spin triplet et singulet. Les différents mélanges sont représentés schématiquement sur la figure 5.4 de la section précédente.

Dans cette section, on évoque les différents schémas de transfert possibles se basant sur ces états excités, qui seront discutés plus en détails dans le chapitre 6. Ils sont notamment caractérisés par la projection $|\Omega|$ des états intermédiaires du cas (c). La description quantitative de ces schémas pour les molécules KRb et KCs est présentée dans les articles du chapitre 6.

Étant donnée la composition des états du cas (c) en termes d'états du cas (a), on voit que les états électroniques susceptibles d'être de bons intermédiaires entre $a^3\Sigma^+$ et $X^1\Sigma^+$ sont les états $\Omega = 0^+$ et $\Omega = 1$, car chacun contient un (des) état(s) triplet(s), atteignables par une transition dipolaire électrique depuis $a^3\Sigma^+$, et un (des) état(s) singulet(s), desquels on peut atteindre $X^1\Sigma^+$. Par la suite, on désigne les deux chemins correspondants par $A - b_0$ et $B - b - c$ respectivement, faisant référence aux états électroniques "cas (a)" mis en jeu.

Comme nous l'avons vu précédemment, le couplage spin-rotation vient perturber ce qui précède. Ici, de par la spécificité de la structure interne des molécules étudiées, et du fait que les niveaux de rotation impliqués soient assez bas (quelques quanta de vibration), ce couplage reste faible par rapport au couplage SO, mais sa prise en compte est, comme nous le verrons par la suite, d'une importance capitale. Cette interaction a pour effet de mélanger les différentes composantes Ω de l'état $b^3\Pi$.

À cette interaction SR, se rajoute l'interaction SO indirecte de l'état $A^1\Sigma_0^+$ avec l'état $b^3\Pi_1$, selon un coefficient dépendant du niveau rotationnel (terme $-\zeta_{Ab_1}B\sqrt{2X}$ de l'équation 5.26). Ce couplage est également très faible, du même ordre de grandeur que le couplage SR, mais constitue un aspect très important pour la modélisation de ces états électroniques excités. Ainsi, au sein de ce complexe d'états électroniques, il existe des niveaux rovibrationnels dont le caractère électronique est un mélange de $A^1\Sigma_0^+$, $b^3\Pi_0$ et de $b^3\Pi_1$. Ces niveaux sont également de potentiels niveaux $|e\rangle$, car, disposant d'une composante triplet et d'un composante singulet, ils peuvent être atteints par des transitions optiques depuis et vers les niveaux $|i\rangle$ et $|f\rangle$. Par la suite, on désigne ce chemin de transfert vers l'état fondamental absolu par $A - b_1$.

En se concentrant sur les états excités convergeant vers la première limite excitée, on voit donc que les niveaux $|e\rangle$ possibles sont à choisir parmi trois catégories de couplage singulet-triplet :

- $A - b_0$ reposant principalement sur l'interaction SO, responsable de la présence d'états moléculaires $\Omega = 0^+$;
- $B - b - c$ reposant principalement sur l'interaction SO, responsable de la présence d'états moléculaires $\Omega = 1$;
- $A - b_1$ reposant à la fois sur l'interaction SO et sur le couplage des électrons avec le mouvement des noyaux, induisant un faible mélange entre $\Omega = 0^+$ et $\Omega = 1$.

Chacun de ces chemins est caractérisé par la valeur des EMTs correspondants depuis $|i\rangle$ vers $|e\rangle$ et de $|e\rangle$ vers $|f\rangle$, exprimant l'efficacité du schéma STIRAP.

Lorsqu'il s'agit de modéliser ou de réaliser un transfert vers l'état fondamental absolu, le choix parmi ces trois chemins est également conditionné par la connaissance de la structure interne du système moléculaire dans les zones d'énergie en question. En effet, il est plus facile de modéliser le transfert pour des niveaux $|e\rangle$ se trouvant dans une zone étudiée spectroscopiquement, car dans ce cas, la position des niveaux rovibrationnels est bien connue. Au contraire, dans des zones d'énergie où les seules données sont issues de courbes de potentiel calculées par la chimie quantique, la position des niveaux est beaucoup plus incertaine.

Comme nous calculons d_{ei} et d_{fe} pour tous les niveaux $|e\rangle$ possibles, cela offre une vision globale des possibilités de transfert pour un schéma de couplage donné (niveaux $\Omega = 0^+$ ou $|\Omega| = 1$). On distingue immédiatement quelles zones d'énergie ne seront pas favorables au transfert, et par ailleurs, on obtient l'information sur la variation des EMTs lorsqu'on explore les niveaux $|e\rangle$ possibles. Pour KRb par exemple, comme cela est discuté au chapitre 6, section 6.3, on complète l'expérience grâce à cette vision globale : on verra qu'un expérimentateur pourrait, s'il disposait des bonnes longueurs d'onde laser, se déplacer vers des schémas de transfert *a priori* plus efficaces que ceux déjà réalisés.

En analysant les différents chemins possibles ($A - b_0$, $A - b_1$, $B - b - c$), et grâce aux EMTs minimaux que l'on a discutés dans la section 5.1.3, on réalise également un comparatif des efficacités auxquelles on peut s'attendre selon le chemin. Cela permet de voir qu'un chemin qui peut être efficace pour une molécule peut s'avérer irréalisable pour une autre.

Nos études sur KRb et KCs présentées dans le chapitre suivant reposent donc sur l'analyse de ces aspects afin de déterminer les schémas de transferts optimaux.

Chapitre 6

Transfert de molécules KRb et KCs faiblement liées vers leur état fondamental absolu

6.1 Les molécules KRb et KCs : petite "biographie"

Pour quelles raisons les dimères d'alcalins KRb et KCs intéressent-ils les chercheurs de la communauté des molécules froides ?

KRb a été utilisée dans les expériences pionnières de refroidissement des dimères alcalins hétéronucléaires : c'est la première à avoir été formée, grâce à un processus STIRAP, dans un état quantique unique, à savoir son état fondamental absolu [71, 77], et elle a été étudiée par de nombreux groupes dans le monde [192]. Son caractère polaire électrique la place au centre des études sur l'anisotropie de l'interaction à longue portée dipôle-dipôle, dont l'observation est rendue possible grâce au refroidissement [36]. Cependant, les collisions KRb + KRb sont réactives [162], ce qui pose des difficultés pour maintenir la stabilité de l'échantillon. Notamment, cela impose de travailler dans un réseau optique, afin de contrôler ces collisions et d'éviter les pertes par la réaction $\text{KRb} + \text{KRb} \rightarrow \text{K}_2 + \text{Rb}_2$.

Au contraire, la molécule KCs est beaucoup moins étudiée. Pour le moment, elle n'a pas été formée dans son état fondamental absolu en régime ultra-froid, même si ce but est poursuivi par l'équipe de H.-C. Nägerl à Innsbruck. Bien que moins étudiée, cette espèce présente certains atouts par rapport à KRb. Son moment dipolaire permanent dans l'état fondamental atteint 1.92 Debye (contre 0.5 Debye pour KRb), ce qui augmente son énergie d'interaction avec un champ électrique d'alignement. Dans le cas d'une expérience portant sur l'observation de l'interaction dipôle-dipôle, son effet serait *a priori* plus fort dans un gaz ultra-froid de KCs que de KRb. Par ailleurs, contrairement aux collisions KRb + KRb, les collisions entre molécules KCs dans leur

état fondamental absolu ne sont pas réactives [162], ce qui permettrait, par exemple, de s'affranchir de la nécessité d'un réseau optique pour la création d'un gaz quantique dégénéré, comme cela a été réalisé pour NaK [83].

Bien que KRb soit très étudiée, il n'existe pour le moment pas de spectroscopie complète concernant les états électroniques convergeant vers la limite $K(4s) + Rb(5p)$. À l'aide de nos données de chimie quantique et de la spectroscopie partielle de ces états, nous avons essayé d'apporter une vue globale de cette zone d'énergie, qui, pour les dimères alcalins, reste une zone très intéressante pour le transfert vers l'état fondamental absolu. Bien entendu, comme cette vision globale repose sur une délicate combinaison entre les données spectroscopiques et les CEPs issues de nos calculs de chimie quantique, la précision sur la position des niveaux est donc également irrégulière. Pour KCs, la spectroscopie qui a été réalisée sur les états $\Omega = 0^+$ offre une vision globale de ces états dans la zone de R la plus liante, et rend même compte des faibles couplages rotationnels avec les états correspondant à des projections Ω différentes. Cependant, contrairement à KRb, assez peu de spectroscopie des états correspondant à $|\Omega| = 1$ ($b^3\Pi$, $c^3\Sigma^+$ et $B^1\Pi$) a été réalisée. Nos prédictions concernant les niveaux $|\Omega| = 1$ s'appuient donc essentiellement sur nos calculs de chimie quantique, sauf pour la courbe de l'état $b^3\Pi$, issue de l'étude spectroscopique de déperturbation des états $\Omega = 0^+$, ainsi que pour le fond de la courbe de l'état $B^1\Pi$, issue d'une étude spectroscopique ayant abouti à une CEP extraite de l'expérience. Pour ces niveaux, on ne prédit donc pas un schéma basé sur la position de niveaux d'énergie à la précision spectroscopique, mais plutôt les forces de transition (EMTs) auxquelles on s'attend dans la zone d'énergie correspondante.

6.2 Éléments déterminants pour le choix d'un schéma STIRAP

Il n'existe pas un schéma de transfert efficace unique, c'est pourquoi, parmi la diversité des schémas possibles, on retient le schéma efficace impliquant des niveaux d'énergie localisés dans les zones les mieux connues spectroscopiquement.

Ainsi, l'on verra en détail par la suite que, dans le cas de KRb, la spectroscopie des états qui constituent le schéma de couplage $\Omega = 0^+$ ($b^3\Pi$ et $A^1\Sigma^+$) est assez peu connue. De plus, le calcul des EMTs nous montrera alors que le chemin de transfert $A - b_0$ n'offre *a priori* pas une bonne efficacité. En revanche, la spectroscopie des états qui constituent le schéma de couplage $|\Omega| = 1$ ($b^3\Pi$, $c^3\Sigma^+$ et $B^1\Pi$) est mieux connue (bien que disparate), et le calcul des EMTs montrera qu'un chemin de type $B - b - c$ s'avère plus efficace. Ainsi, pour transférer KRb vers l'état fondamental absolu, le choix "de raison" consiste à utiliser les états $B - b - c$.

A contrario, pour KCs, la spectroscopie des états $\Omega = 0^+$ est mieux connue, tandis que celle des états $|\Omega| = 1$ l'est assez peu. Tout comme dans KRb, le calcul des EMTs

démontrera une bonne efficacité de transfert dans le cas d'un chemin $B-b-c$. Cependant la spectroscopie de ces états est assez peu connue. Dans le cas d'un chemin $A-b_0$, l'efficacité est prévue bien meilleure que dans le cas de KRb. De plus, les valeurs obtenues pour le chemin $A-b_0$ sont similaires à celles calculées pour RbCs dans mon équipe (selon la même approche), dont la collaboration avec l'équipe expérimentale de H.-C. Nägerl (Innsbrück, Autriche) a montré la faisabilité expérimentale du transfert de RbCs par $A-b_0$ [80].

Cela étant, dans une publication de 2014 [81], l'équipe d'Innsbrück relève la moindre efficacité du chemin $A-b_0$ par rapport au chemin $A-b_1$. Les auteurs expliquent l'origine de cela dans la structure hyperfine des niveaux de type $A-b_1$, plus large que pour les niveaux $A-b_0$, et par conséquent mieux résolue par les lasers. Notre modèle n'inclut pas encore la structure hyperfine des niveaux d'énergie moléculaires. Néanmoins, dans le cas de RbCs, la modélisation du schéma de transfert par les niveaux $A-b_1$ grâce aux données spectroscopiques de l'étude des états $\Omega = 0^+$ de la référence [193] (qui rend compte des faibles couplages rotationnels entre $A^1\Sigma_0^+$ et $b^3\Pi_1$) permet de prédire son efficacité. Ce contexte pour RbCs a guidé notre étude sur la molécule KCs, pour laquelle il existe également des études spectroscopiques précises des états $\Omega = 0^+$ rendant compte des couplages $A-b_1$, ce qui nous a permis de prédire la faisabilité d'un tel schéma. Ainsi, par analogie avec RbCs, le choix de raison pour transférer KCs vers son état fondamental absolu consisterait à utiliser le chemin $A-b_1$.

La connaissance de la spectroscopie et la valeur absolue des EMTs sont deux éléments qui doivent être intégrés dans la détermination de schémas de transfert efficaces pour KRb et KCs, et sont discutés en détail dans la suite de ce chapitre. Préconiser l'un des chemins $A-b_0$, $A-b_1$ ou $B-b-c$ repose sur la valeur des EMTs, mais aussi sur la précision avec laquelle on modélise la position des niveaux. On verra notamment qu'il est toujours plus judicieux de préconiser un niveau $|e\rangle$ se trouvant dans une zone connue.

Pour ces trois chemins possibles, la situation pour les molécules KRb, KCs et RbCs est résumée dans le tableau 6.1.

6.3 Article : *Efficient optical schemes to create ultracold KRb molecules in their rovibronic ground state*



Efficient optical schemes to create ultracold KRb molecules in their rovibronic ground state

D. Borsalino,¹ B. Londoño-Florèz,² R. Vexiau,^{1,3} O. Dulieu,¹ N. Bouloufa-Maafa,^{1,4,*} and E. Luc-Koenig¹

¹Laboratoire Aimé Cotton, CNRS, Université Paris-Sud, ENS Cachan, Bâtiment 505, 91405 Orsay-Cedex, France

²Departamento de Física, Universidad del Valle, Calle 13 N 100-00, Cali, Colombia

³Institut de Physique de Rennes, Université Rennes 1, Rennes, France

⁴UFR de Physique, Université de Cergy-Pontoise, France

(Received 4 August 2014; published 15 September 2014)

In ongoing experiments ultracold molecules are first created in a weakly bound level of their electronic ground-state manifold, requiring further manipulation with optical fields to transfer them in their absolute ground state. We performed a detailed theoretical analysis of the spectroscopic properties of potassium rubidium diatomic to determine efficient routes for this purpose via stimulated Raman adiabatic passage. We used state-of-the-art molecular potentials, spin-orbit coupling and transition dipole moment to perform our calculations. The dependence of spin-orbit couplings with internuclear distance are of crucial importance as the relevant transitions mainly occur in the chemical bond domain. Two main mechanisms involving a different pair of excited electronic states are modeled and compared for the various isotopologues $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$, $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$, $^{40}\text{K}^{87}\text{Rb}$, and $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$, starting from the uppermost levels of their lowest triplet state $a^3\Sigma^+$ towards the lowest vibrational level of their ground state $X^1\Sigma^+$. The present model confirms the experimental findings. In addition, it predicts a transfer scheme which involves more efficient transitions.

DOI: [10.1103/PhysRevA.90.033413](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.90.033413)

PACS number(s): 37.10.Vz, 33.20.-t, 37.10.Mn, 34.20.-b

I. INTRODUCTION

The ability to create in the laboratory samples of dilute atomic gases at ultracold temperatures ($T = E/k_B \ll 1$ mK), where atoms are almost at standstill, represents one of the most fascinating recent developments of atomic physics. Such systems offer long observation time so that measurements with unprecedented precision are achievable. The combined effects of ultralow temperatures (down to the nK scale) and of relatively high number density (up to 10^{14} atoms/cm³) lead to the spectacular observation of quantum degeneracy in ultracold atomic gases of bosons [1–3] and fermions [4].

In such gases, the existence of long-range anisotropic interactions between the atoms induced by the existence of an intrinsic magnetic dipole moment (nowadays referred to as dipolar gases) is expected to reveal novel physical phenomena [5,6]. The first manifestation of these effects has been demonstrated in experiments dealing with ultracold magnetic atoms like chromium [7,8], erbium [9], or dysprosium [10]. Similar anisotropic interactions are also expected between particles exhibiting an intrinsic permanent electric dipole moment (PEDM), which is a feature of many molecules. This explains the continuously growing interest for achieving a dense sample of ultracold polar molecules [11–13] like diatomic molecules composed of two different alkali-metal atoms which possess a PEDM ranging typically between 0.5 D (for LiNa, KRb) and up to 5.5 D (for LiCs) [14] at the equilibrium distance of their electronic ground state $X^1\Sigma^+$. Such polar molecules are also proposed as attractive candidates for precision measurements like the tests of fundamental theories through the search for the PEDM of the electron [15–19], for parity violation [20], for measurements of fundamental constants [21,22] and of their time variation [23], for quantum information devices [24,25], and for the

emergence of a novel ultracold chemistry dominated by quantum effects [26].

Despite the first observation of ultracold Cs₂ molecules in 1998 [27], the formation of ultracold polar molecules in a single quantum state as the initial step for further experimental investigations is still challenging. Due to their complicated internal structure, they cannot be directly laser-cooled just like atoms as they do not exhibit an appropriate closed radiative cycle (except in a few exceptional cases [28–31]). Photoassociation (PA) [32–34], namely, the absorption by an ultracold atom pair of a photon with an appropriate energy, followed by radiative stabilization (RS), has proven very efficient to create sizable samples of ultracold heteronuclear alkali-metal diatomics like KRb [35–37], RbCs [38–40], LiCs [41,42], NaCs [43], and LiRb [44]. In general, the main drawback of such an approach is that the RS step yields molecules in a broad distribution of rovibrational levels in the ground electronic state. To overcome this issue, it was suggested to use a second laser to stimulate the emission down to a specific ground-state level either via a dump pulse (in RbCs, [39]) or to achieve a coherent stimulated rapid adiabatic passage (STIRAP [45,46]) step (in KRb, [47]).

Alternatively, the tunability of Fano-Feshbach resonances (FFRs) with magnetic field [48–50] is routinely used to convert pairs of ultracold atoms into a so-called Feshbach molecule in a well-defined weakly bound energy level related to a dissociation limit defined by a given combination of hyperfine levels of the separated atoms. Interspecies FFRs have been observed in many alkali-metal diatomics (LiNa [51], KRb [52], RbCs [53], LiCs [54,55], LiK [56], NaK [57], NaRb [58], LiRb [59,60]). Such a magnetoassociation (MA) process has proven tremendously efficient to deliver dense samples of ultracold polar molecules in a single quantum level (with KRb [61], LiK [62], RbCs [63,64], NaK [57], NaLi [65]). Thus, it provides the ideal initial step for a coherent transfer via STIRAP of the population down to a single energy level—preferably the lowest one—of the molecular ground state. So far, such a transfer has been

*nadia.bouloufa@u-psud.fr

achieved for the Cs₂ [66], Rb₂ [67], KRb [61,68], RbCs [69] species, while a similar goal is currently pursued for most of the other molecular species above. The efficiency of the transfer requires the identification of a two-step Raman transition such that, besides usual angular momenta selection rules for electric dipole allowed transitions, the radial wave function of the intermediate excited level has a favorable overlap with those of the initial state (the Feshbach molecule) and the final one (the lowest level of the ground state).

The purpose of the present paper is to investigate the efficiency of the STIRAP schemes represented in Fig. 1 for several experimentally relevant isotopologues of KRb initially formed in one of the uppermost levels of the lowest metastable triplet state $a^3\Sigma^+$. These schemes involve as the intermediate step a pair of excited molecular states coupled by spin-orbit interaction combining the singlet and triplet characters: (a) the $B^1\Pi$ and $c^3\Sigma^+$ states, and (b) the $b^3\Pi$ and $A^1\Sigma^+$ states (hereafter referred to as the $[B-c]$ and the $[b-A]$ STIRAP

schemes, respectively). The experiments of Refs. [61,68] rely on the STIRAP scheme of Fig. 1(e). It is shown that as envisioned in the experiments, the $[B-c]$ STIRAP scheme is generally more efficient than the $[b-A]$ scheme, while this statement may not necessarily be true for all heteronuclear alkali-metal diatomics. The obtained results should guide further experimental investigations to locate various ranges of favorable wavelengths to perform a complete conversion into ground-state molecules of molecules formed by FFR or PA.

The paper is organized as follows. We first recall the main features of the STIRAP calculations in Sec. II based on the mapped Fourier grid Hamiltonian (MFGH) approach [70] for the computation of vibrational energy levels and wave functions. Then in Sec. III we collect all published molecular spectroscopic data for the relevant KRb potential energy curves (PECs) [71–76], combined with up-to-date *ab initio* data for PECs and/or transition electric dipole moments (TEDMs) [77–83] and spin-orbit couplings (SOCs) [77]. Thus,

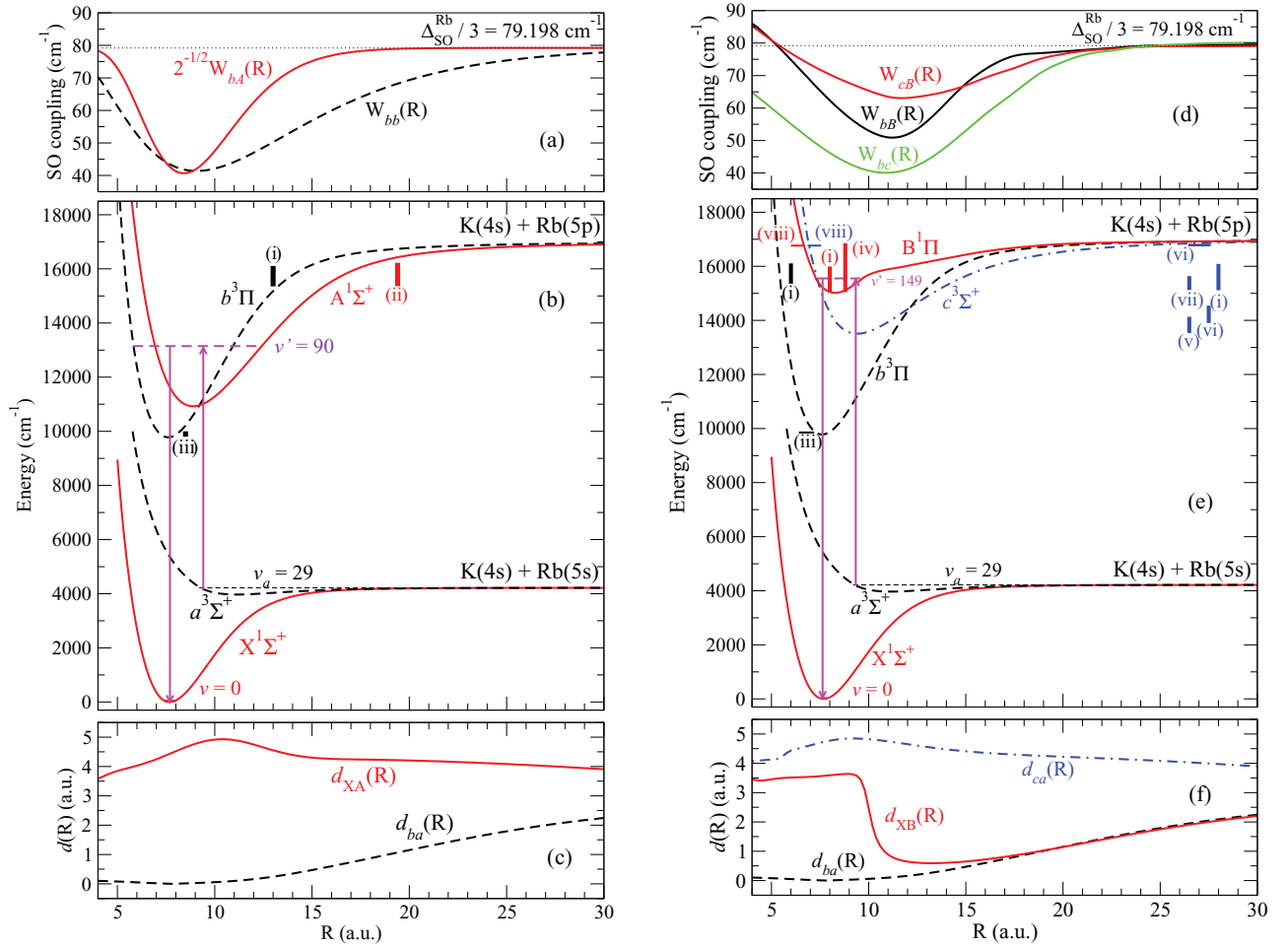


FIG. 1. (Color online) Optimal STIRAP schemes for $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ and relevant molecular data. (Left panels) The $[b-A]$ scheme; (right panels) the $[B-c]$ scheme. (a),(d) R -dependent diagonal and off-diagonal spin-orbit matrix elements coupling the $b^3\Pi$ and $A^1\Sigma^+$ states of panel (b) and the $B^1\Pi$, $c^3\Sigma^+$, and $b^3\Pi$ states of panel (e). (c),(f) Relevant TEDMs for the considered STIRAP schemes. The bibliography for these data is indicated in the text. The optimal intermediate levels for each scheme are reported and connected with upward and downward arrows to the initial $v_a = 29$ level of the $a^3\Sigma^+$ state and to the $v = 0$ level of the $X^1\Sigma^+$ state. The current range of spectroscopic knowledge is indicated with indexed vertical colored bars drawn close to the related PEC: (i) [97]; (ii) [86]; (iii) [31]; (iv) [73]; (v) [75]; (vi) [87]; (vii) [88]; (viii) [37] (see Table I).

we provide an up-to-date description of the KRb molecule which represents a useful database for further investigations. Section IV focuses on the $[b-A]$ STIRAP scheme. There are currently no published experimental results on this scheme, so we restrict our study to the two bosonic isotopologues $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ and $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$. We found that around 9100 cm^{-1} for the pump pulse and $13\,300\text{ cm}^{-1}$ for the dump pulse—assuming the same laser intensities—Rabi frequencies are of the same order of magnitude ensuring the efficiency of STIRAP to transfer the population from a Feshbach state down to the $v = 0$ ground-state level. Nevertheless, those are quite weak and should require large laser intensities. Section V models the $[B-c]$ STIRAP scheme which has been implemented experimentally for the $^{40}\text{K}^{87}\text{Rb}$ and $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$ isotopologues. Our study reveals that a broad range of frequencies, namely, between 9800 and $11\,700\text{ cm}^{-1}$ for the pump step and between $14\,000$ and $15\,900\text{ cm}^{-1}$ for the dump step, thus confirming the experimental findings of Refs. [31,61]. The Rabi frequencies are found to be about 10^4 to 10^5 larger than for the $[b-A]$ scheme. Moreover, the combination of the spectroscopic information collected in Refs. [61,84,85] allowed us to predict a new set of optimal vibrational levels for the $[B-c]$ STIRAP scheme. We discuss the huge difference between the $[b-A]$ and the $[B-c]$ schemes on the basis of the peculiar feature of the KRb electronic structure, which may not be reproducible for the other heteronuclear alkali-metal diatomic species.

When appropriate, the atomic unit of length ($1 a_0 = 0.052\,917\,721\,092\text{ nm}$) and of electric dipole moment ($1\text{ a.u.} = 2.541\,580\,59\text{ D}$) is used.

II. MODEL FOR STIRAP WITH KRb MOLECULES

A. STIRAP basics

The STIRAP technique has been extensively discussed [45,46]. In a three-level system in Λ configuration, it allows a coherent transfer of the population between an initial level $|i\rangle$ and a final level $|g\rangle$ which cannot be directly coupled by a laser field. The trick consists of coupling these levels to an intermediate level $|e\rangle$ with a pump and a dump laser pulse of frequency $\omega_{i,e}$ [$\omega_{e,g}$] and a time-dependent Rabi frequency $\bar{\Omega}_{i,e}(t)$ [$\bar{\Omega}_{e,g}(t)$]. When the two-photon Raman resonance condition is fulfilled, one of the instantaneous eigenstates of the system, the *dark* level, is a coherent superposition of $|i\rangle$ and $|g\rangle$ only, so that the population can be transferred without loss due to spontaneous emission of the—usually short-lived— $|e\rangle$ level. To achieve the full population transfer, the two laser pulses must have a well-defined phase relation with no fluctuations, implemented through a counterintuitive time sequence where the dump pulse overlaps the pump pulse but starts before it. Moreover the maximum value of the two Rabi frequencies should be equal to allow for the adiabatic following of the dark state. In a diatomic molecule like KRb, the Rabi frequency for a transition between two levels $|j\rangle$ and $|j'\rangle$ is expressed as

$$\bar{\Omega}_{jj'} = \langle j|\vec{d}(R) \cdot \vec{E}_0|j'\rangle/\hbar,$$

where $\vec{d}(R)$ is the R -dependent TEDM and \vec{E}_0 the time-dependent electric field with maximum amplitude \vec{E}_0 .

Determining the most efficient STIRAP transfer scheme for a given pair of levels $|i\rangle$ and $|g\rangle$ consists of finding the $|e\rangle$ level for which the Rabi frequencies $\bar{\Omega}_{i,e}(t)$ and $\bar{\Omega}_{e,g}(t)$ are sufficiently large and of the same order of magnitude. Let us emphasize, that it is possible to vary independently the intensities of the pump and dump laser pulses to reach the strict equality between the two Rabi frequencies.

Let us emphasize that we applied several approximations in our model, most of them depending on the chosen experimental conditions, and which are not crucial for our purpose. First, the polarizations of the pump and dump lasers are not considered. Consequently, the rotation $\vec{\ell}$ of the molecular axis in the laboratory frame is disregarded, as well as the relevant Hönl-London factors in the related matrix elements. Furthermore, the STIRAP processes depicted in Fig. 1 rely on a pump transition taking place mainly around the inner turning point of the $a^3\Sigma^+$ state where the perturbation of the nodal structure of radial wave functions induced by the hyperfine or Zeeman couplings with the $X^1\Sigma^+$ state is negligible.

B. The choice of the initial levels in KRb

In the following the final level will always be the $v = 0$ vibrational level of the $X^1\Sigma^+$ ground state of KRb, i.e., $|g\rangle \equiv |X, v = 0\rangle$. The initial level depends on the association process chosen to form the molecules from laser-cooled atoms, resulting in different optimal schemes for the STIRAP transfer.

Ni *et al.* [61] successfully achieved the conversion of cold atom pairs from a dense gas of ^{40}K fermions and ^{87}Rb bosons into $^{40}\text{K}^{87}\text{Rb}$ $|X, v = 0\rangle$ fermionic molecules through MA followed by a STIRAP step. The vibrational wave function of the Feshbach molecule, with typical binding energy of a few hundred kHz, has been identified as being very close to that of the level $|a^3\Sigma^+; v_a = 30\rangle$ [77,87,89]. This Feshbach molecule is also denoted by $\bar{v}_a = -2$, where the vibrational quantum number \bar{v}_a is counted downward from the dissociation limit. Furthermore, these Feshbach molecules have been converted via a highly efficient (84%) STIRAP step into $\bar{v}_a = -3$ molecules bound by more than 10 GHz [87,90]. Therefore, according to the approximations described above, we will consider as initial levels the uppermost levels of the $a^3\Sigma^+$ state, namely, $|i\rangle = |a, v_a = 29\rangle$, $|a, v_a = 30\rangle$, and $|a, v_a = 31\rangle$. They correspond to $\bar{v}_a = -3, -2$, and -1 , respectively, except for $^{41}\text{K}^{85}\text{R}$, which possesses 33 bound levels in the a state due to its large scattering length.

In a different experiment, Aikawa *et al.* created $a^3\Sigma^+$ $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$ bosonic molecules in $v_a \sim 20\text{--}25$ levels by PA followed by radiative decay [88]. The population is generally distributed over a large number of rotational and hyperfine levels, but the hyperfine mixing is less significant for such levels bound by $\sim 15\text{ cm}^{-1}$. We also consider the initial state $|i\rangle = |a, v_a = 21\rangle$ as representative of this case.

In the Supplemental Material attached to the present paper [91], the energy levels and squared transition matrix elements for the STIRAP schemes with $|i\rangle = |a, v_a = 20\text{--}31\rangle$ are reported for the most commonly studied isotopologues $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$, $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$, $^{40}\text{K}^{87}\text{Rb}$, and $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$. Data concerning other v_a values or isotopologues are available on request.

C. The choice of the intermediate levels in KRb and their modeling

The $|e\rangle$ levels must belong to an electronic state with mixed triplet and singlet characters, connected to the $|i\rangle = |a, v_a = 20-30\rangle$ and $|g\rangle = |X, v = 0\rangle$ levels through electric dipole transitions with large matrix elements, i.e., large TEDM and good Franck-Condon factors (FCFs). As stated above, we investigate two STIRAP schemes, based on two different sets of intermediate excited electronic states coupled by spin-orbit interaction (Fig. 1). The $[b-A]$ scheme relies on the $b^3\Pi$ and $A^1\Sigma^+$ coupled states leading to a pair of $\Omega = 0^+$ states in Hund's case c notation, correlated to the $K(4^2S_{1/2}) + Rb(5^2P_{1/2,3/2})$ dissociation limits. The notation Ω denotes the absolute value of the projection of the total electronic angular momentum on the molecular axis. This case has been considered in the first theoretical searches [92,93] for reliable STIRAP schemes. The $[B-c]$ scheme actually involves three coupled molecular states, namely $B^1\Pi$, $c^3\Sigma^+$, and $b^3\Pi$, inducing states of $\Omega = 1$ symmetry dissociating to the same asymptotes $K(4^2S_{1/2}) + Rb(5^2P_{1/2,3/2})$. The successful experiment of Ref. [61] proceeded through this scheme. We restrict our investigations up to moderately excited levels to avoid exploring complex and dense spectra in the upper range of the corresponding PECs.

D. The spin-orbit coupling matrices

The structure of the matrix representation of the spin-orbit operator \hat{W}_{so}^{Ω} coupling the $b^3\Pi$ and $A^1\Sigma^+$ states for $\Omega = 0^+$ and the $B^1\Pi$, $c^3\Sigma^+$, and $b^3\Pi$ states for $\Omega = 1$ are displayed, for instance, in Ref. [94], where the constant SOCs related to the Rb fine structure splitting $\Delta_{so}^{Rb} = 237.594 \text{ cm}^{-1}$ are here replaced by R -dependent functions displayed in Figs. 1(c) and 1(e) and specified in Sec. III B.

We thus have for $\Omega = 0^+$

$$\hat{W}_{so}^0 = \begin{array}{c} |b\rangle \\ |A\rangle \end{array} \begin{pmatrix} -W_{bb}(R) & W_{bA}(R) \\ W_{bA}(R) & 0 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

and for $\Omega = 1$

$$\hat{W}_{so}^1 = \begin{array}{c} |c\rangle \\ |b\rangle \\ |B\rangle \end{array} \begin{pmatrix} 0 & W_{cb}(R) & W_{cB}(R) \\ W_{cb}(R) & 0 & -W_{bB}(R) \\ W_{cB}(R) & -W_{bB}(R) & 0 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

E. Calculation of vibrational wave functions

The vibrational levels of the $X^1\Sigma^+$ and $a^3\Sigma^+$ electronic states are described in a single-channel picture ($N = 1$), with the Hamiltonian $\hat{H}_{X,a} = \hat{T} + \hat{V}_{X,a}(R)$, where \hat{T} is the nuclear kinetic-energy operator and $\hat{V}_X(R)$ and $\hat{V}_a(R)$ the Born-Oppenheimer potentials for these states.

The vibrational levels of the coupled $\Omega = 0^+$ and $\Omega = 1$ electronic states are extracted from a two-channel ($N = 2$) and a three-channel ($N = 3$) representation. The Hamiltonian of the system is then $\hat{H}_{\Omega} = \hat{T} + \hat{V}_{\Omega}(R) + \hat{W}_{so}^{\Omega}(R)$. In this expression the matrix representation of \hat{V} is diagonal and contains the PECs for the b and A states ($\Omega = 0$) and for the B , c , and b states ($\Omega = 1$).

The eigenvalues and eigenvectors of $\hat{H}_{X,a}$ and \hat{H}_{Ω} are calculated by expressing them with the MFGH method, based on a spatial grid with a step adjusted to the local de Broglie wavelength with a scaling parameter $\beta = 0.4$ (see Refs. [70,95] for more details), extending from $R_{\min} = 5a_0$ to $R_{\max} = 300a_0$, and containing up to $N_G = 566$ grid points. We have checked that the chosen value of R_{\max} is sufficiently large to allow the correct description of the uppermost bound level of the $a^3\Sigma^+$ state, in particular for the $^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}$ isotopologue with the largest positive scattering length $a_L = 349.8a_0$ [76], i.e., with the last bound level very close to the dissociation limit with a large R extension. Our calculated binding energy for this level agrees within a few percent with the value $-0.000275 \text{ cm}^{-1}$ predicted by the quantum defect theory (QDT) law or Ref. [96] for a $1/R^6$ long-range potential.

The representation of the Hamiltonians thus involves squared matrices of $N \times N_G$ order, which, after diagonalization, yield energies $E(v'_{\Omega})$ and radial wave functions for the vibrational levels of the system. Energy levels of the coupled states are labeled with a *global* index v'_{Ω} increasing with decreasing binding energy, and have a mixed b and A character (for $\Omega = 0^+$) and B , c , and b character (for $\Omega = 1$). The eigenfunctions for a given Ω value are expressed as linear combinations of the related coupled electronic states $|j\rangle$ weighted by radial wave functions $\psi_j^{\Omega v'_{\Omega}}(R)$ according to

$$|\Omega; v'_{\Omega}\rangle = \sum_{j=1}^N \frac{1}{R} \psi_j^{\Omega v'_{\Omega}}(R) |j\rangle, \quad (3)$$

with the normalization condition

$$\sum_{j=1}^N \int_0^{\infty} |\psi_j^{\Omega v'_{\Omega}}(R)|^2 dR \equiv \sum_{j=1}^N \varpi_j^{\Omega v'_{\Omega}} = 1. \quad (4)$$

In the following we sometimes use a different index $v_{\Omega}^{(j)}$ (with $j = b, A, B, c, b$) to refer to a level with a prevailing “ j ” character assigned through the largest weight $\varpi_j^{\Omega v'_{\Omega}}$ in the expansion of Eqs. (3) and (4) (see, for instance, Table I, and Sec. III C). This assignment may be completed by considering the rotational constant

$$\begin{aligned} B_{\Omega v'_{\Omega}} &= \langle \Omega; v'_{\Omega} | \hbar^2 / (2\mu R^2) | \Omega; v'_{\Omega} \rangle \\ &= \sum_{j=1}^N \int_0^{\infty} \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} |\psi_j^{\Omega v'_{\Omega}}(R)|^2 dR \end{aligned} \quad (5)$$

and the energy spacing between neighboring levels

$$\Delta G(v_{\Omega}^{(j)}) = E(v_{\Omega}^{(j)} + 1) - E(v_{\Omega}^{(j)}). \quad (6)$$

F. Transition matrix elements

The Rabi frequency for the pump (dump) transition is proportional to the TME which involves the vibrational functions $\varphi_a^{v_a}$ (φ_X^v) of the $a^3\Sigma^+$ ($X^1\Sigma^+$) state and the triplet (singlet) part of the coupled wave function of the intermediate level $|\Omega; v'_{\Omega}\rangle$ [Eq. (3)]

$$\begin{aligned} d_{j,a}^{v'_{\Omega} v_a} &= \langle \Omega; v'_{\Omega} | \hat{d}_{j,a} | a; v_a \rangle \\ &= \int_0^{\infty} \psi_j^{\Omega v'_{\Omega}}(R) d_{j,a}(R) \varphi_a^{v_a}(R) dR \end{aligned} \quad (7a)$$

TABLE I. Available spectroscopic data for the excited electronic states of various KRb isotopologues correlated to the $K(4s) + Rb(5p)$ dissociation limit (also depicted in Fig. 1). The studied energy range is given with respect to the minimum of the ground electronic state $X^1\Sigma^+$ with the related range of assigned vibrational quantum numbers $v_{\Omega}^{(j)}$. The root mean square deviation (rms) Δ_{rms} between experimental and calculated level energies is also reported.

Electronic state	Isotopologue	Energy range (cm ⁻¹)	Δ_{rms} (cm ⁻¹)
$A^1\Sigma_{\Omega=0^+}^+$	³⁹ K ⁸⁵ Rb	$15\,363.43 \leq E_{v_{0^+}^A} \leq 16\,224.36$	3.26
	[86]	$93 \leq v_{0^+}^A \leq 122$	
$b^3\Pi_{\Omega=0^+}$	³⁹ K ⁸⁵ Rb	$15\,526.69 \leq E_{v_{0^+}^b} \leq 16\,037.76$	3.00
	[97]	$91 \leq v_{0^+}^b \leq 104$	
$c^3\Sigma_{\Omega=1}^+$	³⁹ K ⁸⁵ Rb	$13\,531.42 \leq E_{v_1^c} \leq 14\,132.73$	0.384
	[75]	$0 \leq v_1^c \leq 13$	
	⁴⁰ K ⁸⁷ Rb	$13\,903.17 \leq E_{v_1^c} \leq 14\,545.01$	3.17
	[87]	$8 \leq v_1^c \leq 23$	
	³⁹ K ⁸⁵ Rb	$15\,116.18 \leq E_{v_1^c} \leq 16\,087.40$	7.33
[97]	$38 \leq v_1^c \leq 71^a$		
$b^3\Pi_{\Omega=1}$	⁴¹ K ⁸⁷ Rb	$15\,124.50 \leq E_{v_1^c} \leq 15\,636.13$	5.52
	[88]	$39 \leq v_1^c \leq 55$	
$b^3\Pi_{\Omega=1}$	³⁹ K ⁸⁵ Rb	$15\,355.10 \leq E_{v_1^b} \leq 16\,107.34$	2.06
	[97]	$87 \leq v_1^b \leq 106$	
$B^1\Pi_{\Omega=1}$	³⁹ K ⁸⁵ Rb	$15\,043.19 \leq E_{v_1^B} \leq 16\,854.67$	4.6
	[73]	$0 \leq v_1^B \leq 31^b$	
	³⁹ K ⁸⁵ Rb	$15\,043.05 \leq E_{v_1^B} \leq 15\,993.45$	4.25
	[97]	$0 \leq v_1^B \leq 20$	

^aOur vibrational assignment v_1^c differs by four units from the one of Ref. [97].

^bLevels with $v_B \leq 25$ only are included in the rms (see text).

$$d_{Xj_s}^{vv'} = \langle X; v_X | \hat{d}_{Xj_s} | \Omega; v'_{\Omega} \rangle = \int_0^{\infty} \varphi_X^v(R) d_{Xj_s}(R) \psi_{j_s}^{\Omega v'_{\Omega}}(R) dR, \quad (7b)$$

where the indexes j_t and j_s refer to the triplet and singlet electronic states coupled in a given Ω symmetry, and $d_{j_t a}(R)$ and $d_{Xj_s}(R)$ are the R -dependent TEDM for the pump and dump transitions. For $\Omega = 0^+$ we have $j_t = b$ and $j_s = A$, while for $\Omega = 1$ we have $j_t = b$ or c , and $j_s = B$. The squared matrix elements $|d_{j_t a}^{v'_{\Omega} v_a}|^2$ and $|d_{Xj_s}^{v'_{\Omega} v_{\Omega}}|^2$ determine the efficiency of the STIRAP process and are systematically calculated in Secs. IV and V for both STIRAP schemes above.

III. MOLECULAR STRUCTURE AND SPECTROSCOPIC DATA FOR KRb

In the following, we build a representation of the KRb potential curves from a combination of available spectroscopic data (collected in Table I) and results from accurate *ab initio* calculations. We display in Table II a summary of the piecewise construction of these PECs, explained in details in Secs. III A and III C. In addition, TEDMs and SO couplings are taken from several sources based on *ab initio* calculations (Secs. III B and III D). All the molecular data used in our calculations are given in the Supplemental Material attached to the present paper [91].

A. Building the potential energy curves piecewise

The $X^1\Sigma^+$ and $a^3\Sigma^+$ electronic states of the ³⁹K⁸⁵Rb and ³⁹K⁸⁷Rb molecules have been extensively studied experimentally by various spectroscopic techniques [71,74]. Numerous perturbations due to the hyperfine structure (HFS) were observed for levels lying close to the $K(4s) + Rb(5s)$ dissociation limit. More recently, several Feshbach resonances have been measured in cold ⁴⁰K⁸⁷Rb molecules [99]. We use here the X and PECs which have been derived from a coupled-channel model [76], yielding an accurate analytical form valid for any combination of K and Rb isotopes, and over all internuclear distances from $5a_0$ up to $4000a_0$. In the following, the origin of energies is taken at the minimum of the $X^1\Sigma^+$ potential. The $K(4s) + Rb(5s)$ dissociation limit is then located at 4217.822 cm^{-1} [100].

The excited electronic states converging toward the $K(4^2S) + Rb(5^2P_J)$ dissociation limits (the $J = 1/2$ limit being located at $16\,796.8 \text{ cm}^{-1}$ [100]) are strongly perturbed by the large spin-orbit interaction resulting in complicated spectra. Thus, experimental spectroscopic data are fragmentary and mainly concern the high energy range $13\,000\text{--}16\,500 \text{ cm}^{-1}$. However, a Rydberg-Klein-Rees (RKR) potential curve for the bottom of the $B^1\Pi$ [72,73] and the $c^3\Sigma^+$ [75] wells have been derived by standard spectroscopic analysis. It is worthwhile to mention that the recent production of ultracold molecules by MA [87] or PA [86,88,97] provided information on more excited vibrational levels with $\Omega = 0^+$ and $\Omega = 1$ symmetries.

TABLE II. Piecewise PECs used in our calculations, built from experimental and *ab initio* data. *Ab initio* may be globally shifted either in energy by Δ_j^0 ($j = A, b, B$) to minimize the rms deviation between calculated and experimental energies of the vibrational levels (see Table I), in energy by Δ_c^1 and in distance by $\Delta_{R,c}^1$ (for $c^3\Sigma^+$) to match the experimental energy minimum and equilibrium distance of the PEC, or by Δ_B^1 (for $B^1\Pi$) to account for the difference between the minima of the calculated $B^1\Pi$ and the fourth $\Omega = 1$ PEC. The asymptotic part is described by a multipolar expansion in (C_n/R^n) ($n = 6, 8$). A cubic spline interpolation is used between two successive nonadjacent R domains.

$X^1\Sigma^+$		Experiment [76]		
$a^3\Sigma^+$		Experiment [76]		
$b^3\Pi$		$R \leq 19.8a_0$ <i>ab initio</i> [83] $\Delta_b^0 = -17.5 \text{ cm}^{-1}$		$R \geq 25.0a_0$ R^{-n} expansion [98]
$A^1\Sigma^+$		$R \leq 25.0a_0$ <i>ab initio</i> [83] $\Delta_A^0 = +10.0 \text{ cm}^{-1}$		$R \geq 35.0a_0$ R^{-n} expansion [98]
$c^3\Sigma^+$	$R < 7.85a_0$ <i>ab initio</i> [83] $\Delta_c^1 = -22.2 \text{ cm}^{-1}$ $\Delta_{R,c}^1 = +0.053a_0$	$7.85a_0 \leq R \leq 11.65a_0$ experiment [75]	$11.65a_0 < R \leq 30a_0$ <i>ab initio</i> [83] $\Delta_c^1 = -22.2 \text{ cm}^{-1}$ $\Delta_{R,c}^1 = +0.053a_0$	$R \geq 40a_0$ R^{-n} expansion [98]
$B^1\Pi$	$R < 6.8a_0$ <i>ab initio</i> [83] $\Delta_B^1 = -8.2 \text{ cm}^{-1}$	$6.8a_0 \leq R \leq 19.1a_0$ experiment [72,73] $\Delta_B^1 = -8.2 \text{ cm}^{-1}$	$19.1a_0 < R \leq 20.0a_0$ <i>ab initio</i> [83] $\Delta_B^1 = -8.2 \text{ cm}^{-1}$ $R \leq 21.7a_0$	$R \geq 30.0a_0$ R^{-n} expansion [98] $R \geq 27.9a_0$

The spectral windows experimentally investigated for different KRb isotopologues are summarized in Table I and depicted in Fig. 1. Note that the two lowest levels $v_{0+}^{(b)} = 0, 1$ located around 9800 cm^{-1} have been observed only very recently [31] and have not been incorporated in the present work.

Due to the lack of experimental data, accurate *ab initio* calculations are necessary to complete the construction of the PECs for the excited states. In the present work, we construct piece by piece the PECs at small and intermediate interatomic distance by combining the RKR potentials above with the accurate PECs computed in our group [83]. Our approach employs large effective core potentials and core polarization potentials accounting for the K^+ and Rb^+ ionic cores and is based on full configuration interaction for the two valence electrons built from a large Gaussian basis sets [14,101]. The repulsive energy between the Rb^+ and K^+ cores,

$$V_{cc}(R) = 720.125 \exp(-2.10793 R)$$

(in a.u.) [102,103], is added to the calculated PECs. Finally, all the PECs are connected through a spline interpolation to an asymptotic expansion $-C_6/R^6 - C_8/R^8$ where the C_6 and C_8 coefficients are taken from Ref. [98]. Details on the piecewise construction of the PECs are displayed in Table II.

B. Spin-orbit interaction

The matrix elements of the \hat{W}_{so}^0 and \hat{W}_{so}^1 defined in Sec. II D are represented in Figs. 1(a) and 1(d). At large internuclear distance, they are expressed in terms of the spin-orbit constant of the Rb atom $A/2 = \Delta_{SO}^{Rb}/3 = 79.198 \text{ cm}^{-1}$.

For $\Omega = 0^+$ [Eq. (1)], there is no available spectroscopic nor theoretical determination of the diagonal $W_{bb}(R)$ and off-diagonal $W_{bA}(R)$ couplings. Thus, we used those of the NaRb molecule [104] also involving Rb and therefore correctly describing at large R distances the splitting between the

$K(4^2S) + Rb(5^2P_J)$ asymptotes. We assumed that as Na is the nearest alkali metal of K, the couplings at small R are similar in NaRb and KRb.

For $\Omega = 1$ [Eq. (2)], the off-diagonal elements $W_{cb}(R)$, $W_{cB}(R)$, and $W_{bB}(R)$ are taken from the *ab initio* calculations of Ref. [77].

C. Adjustment of the potential energy curves

The diagonalization of the Hamiltonian of Sec. II E including the above PECs and couplings yields energy levels v_{Ω}^{\prime} and their composition in terms of electronic states.

For $\Omega = 0^+$, the resulting levels v_{0+}^{\prime} are ascribed to the series of perturbed levels arising either from $A^1\Sigma^+$ (if $\varpi_A^{0^+v_{0+}^{\prime}} > 1/2$) or from $b^3\Pi$ ($\varpi_b^{0^+v_{0+}^{\prime}} > 1/2$) and are labeled with the index $v_{0+}^{(A)}$ or $v_{0+}^{(b)}$, respectively. The energy spacing between neighboring levels of a given series $\Delta G(v_{0+}^{(A)})$ and $\Delta G(v_{0+}^{(b)})$ [Eq. (6)] is in good agreement with the experimental results of Ref. [86] in the former case and of Ref. [97] in the latter case for the $^{39}K^{85}Rb$ molecule, justifying the $v_{0+}^{(A)}$ and $v_{0+}^{(b)}$ assignments. Before connecting them to their asymptotic limit, we shifted the *ab initio* $A^1\Sigma^+$ or $b^3\Pi$ PECs by Δ_A^0 and Δ_b^0 in order to minimize the residuals between the calculated and experimental energies of the perturbed levels. A cubic spline interpolation is used to connect two adjacent domains at small, intermediate, and asymptotic range. The obtained rms for the residuals amounts to about 3 cm^{-1} for the studied range of levels (see Table I).

The $b^3\Pi$ PEC determined above is then used for the $\Omega = 1$ case. The RKR curve of the $c^3\Sigma^+$ state [75] is matched to our *ab initio* curve at short and intermediate distances after shifting it in energy by $\Delta_c^1 = -22.2 \text{ cm}^{-1}$ and in distance by $\Delta_{R,c}^1 = 0.053a_0$ to match the experimental spectroscopic constants.

The case of the $B^1\Pi$ state is slightly more involved. We use the RKR potential [72,73] given over a wide range of distances and energies and we connect it at small and intermediate R to the *ab initio* potential. An energy shift $\Delta_B^1 = -8.2 \text{ cm}^{-1}$ is applied to *both* the RKR and the *ab initio* curves for $R \leq 21.7a_0$ in order to minimize the rms between calculated energies and experimental energies measured in Ref. [97] for $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$. Shifting the RKR curve of Refs. [72,73] is actually not surprising. Indeed, this RKR curve is extracted from observed $B^1\Pi$ levels extending from the bottom of the potential ($T_e = 15\,012.493 \text{ cm}^{-1}$) up to levels lying $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ above the $\text{K}(4^2S) + \text{Rb}(5^2P_{1/2})$ dissociation limit at $16\,796.8 \text{ cm}^{-1}$. The PEC is therefore assigned to the fourth $\Omega = 1$ state [hereafter denoted 4(1)] correlated to the $\text{K}(4^2S) + \text{Rb}(5^2P_{3/2})$ limit at $17\,034.4 \text{ cm}^{-1}$. Due to the strong SOC the calculated 4(1) curve is shifted upwards compared to the isolated $B^1\Pi$ PEC. The downward shift Δ_B^1 of the RKR curve thus approximately compensates this effect and our model correctly reproduces the $B^1\Pi$ levels with $v'_B \leq 25$ observed in Refs. [73,97], with an rms of about 4 cm^{-1} . In addition, the *ab initio* calculations reveal that there is an anticrossing between the $B^1\Pi$ and $(2)^1\Pi$ PECs around $9.5a_0$ and around $15\,550 \text{ cm}^{-1}$. Our model does not take into account this feature. Thus, we consider that our description of the $\Omega = 1$ states is valid only for vibrational levels with energy smaller than the anticrossing energy location.

The assignment of the $|\Omega = 1; v'_1\rangle$ levels resulting from the interaction between the $b^3\Pi$, $c^3\Sigma^+$, and $B^1\Pi$ states, in terms of $v_1^{(B)}$, $v_1^{(c)}$, and $v_1^{(b)}$ labels is sometimes delicate. For instance, the weights $\varpi_j^{v'_1}$ ($j = B, c, b$) may be almost equal for strongly coupled levels. This assignment is also constrained by the necessity to avoid large irregularities in the level spacing or in the rotational constants. Table I displays the rms between calculated and experimental energies for levels assigned to the three $\Omega = 1$ states in various isotopologues: $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ [73,86,97], $^{40}\text{K}^{87}\text{Rb}$ [87], and $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$ [88].

D. Transition electric dipole moments

The TEDMs $d_{XA}(R)$ and $d_{XB}(R)$ between singlet states and $d_{ba}(R)$ and $d_{ca}(R)$ between triplet states are obtained from our *ab initio* calculations [83] and are displayed in Figs. 1(c) and 1(f). The rapid decrease of $d_{XB}(R)$ at $R \sim 5a_0$ is due to the avoided crossing between the $B^1\Pi$ potential and the next $(2)^1\Pi$ potential. This pattern is in agreement with the results of Leininger *et al.* [79], while the variation reported by Kotochigova [77] is smoother and occurs over a broader R domain $7.5a_0 < R < 12.5a_0$. We emphasize that in the considered energy range, smaller than $16\,300 \text{ cm}^{-1}$, the relevant parts of the potential wells of the excited PECs do not extend beyond $R = 20a_0$, so that such a difference in the TDMs should lead to different results for the optimal STIRAP transitions. Note also that $d_{ca}(R)$ is larger than $d_{ba}(R)$ by more than a factor 400, so that the $[B-c]$ STIRAP scheme is expected to be more favorable than the $[b-A]$ one.

IV. THE $[b-A]$ STIRAP SCHEME WITH $\Omega = 0^+$ LEVELS

Owing to the lack of experimental data for this scheme, we restrict our study to the most abundant bosonic species

$^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ and to the bosonic $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ species, which is currently widely investigated. Also, we only discuss the STIRAP schemes starting from the $v_a = 29$ level (with a binding energy of $0.270 \text{ cm}^{-1} = 8.084 \text{ GHz}$) and the $v_a = 31$ level (with a binding energy of $0.005\,64 \text{ cm}^{-1} = 169 \text{ MHz}$). We recall that level energies are generally given with respect to the bottom of the $X^1\Sigma^+$ PEC, unless otherwise stated.

First we can invoke simple arguments based on the Franck-Condon (FC) principle to easily locate favorable intermediate levels allowing the implementation of a STIRAP scheme. The $A^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi$ PECs cross each other at $R \sim 9.1a_0$. From usual intuition, efficient transitions are expected to occur toward levels v'_{0^+} with an energy close to the crossing location, where strong triplet-singlet mixing takes place, thus enhancing transition probabilities with both the initial v'_a levels and the $v = 0$ level [92,93]. Furthermore, as suggested in Fig. 1(b), an efficient pump transition is expected to occur mainly at the inner turning point of the $a^3\Sigma^+$ PEC at $R_a = 9.273a_0$, populating 0^+ levels with a turning point around R_a . This leads to the selection of the $v'_{0^+} = 19$ level at the energy $11\,031.70 \text{ cm}^{-1}$ [or a binding energy of 5910 cm^{-1} with respect to the $\text{K}(4s) + \text{Rb}(5p)$ limit]. This level lies about 73 cm^{-1} above the $[b-A]$ crossing and indeed presents an almost equal singlet-triplet mixing. However, a look at Fig. 1(c) reveals that the TEDM $d_{ba}(R)$ almost vanishes for $R \leq 15a_0$, i.e., in a range covering the $b^3\Pi$ well. This feature induces transition matrix elements for the pump and dump transitions which differ by a huge 2×10^{-6} factor ($|d_{ba}^{19,31}|^2 \sim 1.7 \times 10^{-8}$ and $|d_{XA}^{0,19}|^2 \sim 8.3 \times 10^{-3}$), thus preventing any implementation of an efficient STIRAP scheme. We come back to this peculiar feature of KRb in the Concluding Remarks.

A. Transition matrix elements in the 0^+ symmetry

The FC principle being invalid for selecting an efficient STIRAP scheme, it is necessary to perform a systematic search for possible STIRAP schemes looking at any intermediate level v'_{0^+} . Using the data of Sec. III we computed their binding energies and the corresponding excitation energies, their mixing weights [Eq. (3)], and their squared TMEs [Eqs. (7a) and (7b)] for the pump and dump transitions. All these results are reported in the Supplemental Material attached to this paper for the $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ and $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ isotopologues [91].

The squared TMEs are displayed in Fig. 2 for the $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ species, on a doubly scaled graph with both the pump and the dump transition energies. We recall that these energies are evaluated by neglecting any HFS, which is a reasonable assumption for the present purpose. The general trends of the variation are similar for all isotopologues not shown here.

The change of the initial level from $v_a = 31$ to $v_a = 29$ simply results in a global increase of the squared TMEs by a factor of about 10. Indeed, the magnitude of the TMEs is mainly determined by the short-range part of the v_a wave functions, only differing by a normalization factor for these levels close to the dissociation limit. It should be noted also that including the hyperfine interaction would bring, in principle, another scaling factor depending on the amount of triplet state in the chosen initial level (for instance, the one of the Feshbach molecule). Thus, we assume here that for the sake

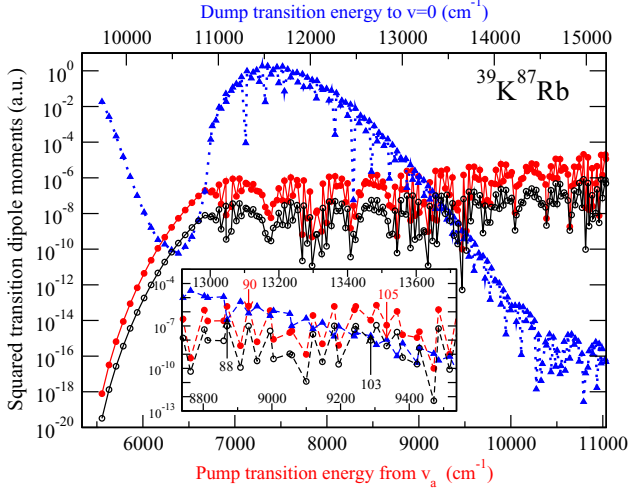


FIG. 2. (Color online) Computed squared matrix elements $|d_{ba}^{v'_0+ v_a}|^2$ as a function of pump transition energy (bottom horizontal axis) and $|d_{XA}^{v'_0+}|^2$ as a function of dump transition energy (top horizontal axis) of the $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ TEDM relevant for the $[b-A]$ STIRAP scheme through $\Omega = 0^+$ intermediate levels v'_0+ . The pump transition starts from the $v_a = 29$ (solid red circles) and $v_a = 31$ (open black circles) levels of $a^3\Sigma^+$, towards vibrational levels v'_0+ of the $A^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi$ coupled states located well below the $\text{K}(4^2S_{1/2}) + \text{Rb}(5^2P_{1/2})$ limit. The dump transition (blue triangles) starts from those levels to end into the $v = 0$ level of the $X^1\Sigma^+$ ground state. The inset enlarges the most favorable region where both matrix elements are nearly equal. The intermediate levels $v'_0+ = 88$ and $v'_0+ = 103$ (reached from $v_a = 31$) and $v'_0+ = 90$ and $v'_0+ = 105$ (reached from $v_a = 29$) correspond to optimal efficiency. The pump transition frequency toward $v'_0+ = 103$ and $v'_0+ = 105$ are close to the one of a 1064-nm laser.

of experimental efficiency the initial wave function has a pure triplet character.

For pump transition energies below 7000 cm^{-1} , only low-lying levels in the $b^3\Pi$ well can be reached from the uppermost $a^3\Sigma^+$, but their radial wave functions are located at distances smaller than R_a so that the overlap with v_a wave functions is negligible. Above $E_{\text{pump}} = 7000 \text{ cm}^{-1}$, the transition enters the zone of the avoided crossing. The combination of reasonable wave-function overlap, mixed $b-A$ character of the 0^+ levels, and still weak TEDM results in squared TMEs reaching a range of 10^{-6} – 10^{-5} a.u., with a slow increase when increasing energies. The oscillatory pattern of the squared TMEs is induced by the interference between the radial wave functions involved in the TME integral [Eq. (7)], as well as the alternate main triplet or singlet weight of the 0^+ levels.

Figure 1(b) shows that the $X^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi$ PECs are surprisingly similar, which induces a fairly diagonal FC matrix for such a spin-forbidden transitions. Besides, the $v'_0+ = 0$ level, readily assigned to $v_{0+}^{(b)} = 0$, contains a few percent of singlet character with a wave function very similar in shape to the one of the triplet component. This results in a surprisingly high squared TME of about 0.01 a.u., enhanced also by the high value of the d_{XA} function [about 4.5 a.u.; see Fig. 1(c)]

in the related R range. Note that this peculiar feature, together with the long radiative lifetime (several μs) of the $v_{0+}^{(b)} = 0$ level (which cannot decay to any of the $a^3\Sigma^+$ levels which lie in a different R domain, while the TEDM is very low, as already stated), is at the core of the proposal for a narrow-line laser cooling of $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$ molecules in the rovibrational ground level [31].

For $v'_0+ > 0$ levels, the squared TMEs for the dump transition decrease with the spatial overlap between the final $v = 0$ wave function and the v'_0+ ones. They increase again when reaching the region of the $[A-b]$ crossing (around $E_{\text{dump}} = 11000 \text{ cm}^{-1}$) as the v'_0+ levels acquire a strong singlet component. Their magnitude culminates at about 2 a.u. around $E_{\text{dump}} = 11500 \text{ cm}^{-1}$, thus being 10^6 larger than the squared TMEs for the pump transitions.

B. Identification of the optimal 0^+ levels for STIRAP

Figure 2 shows that the squared TMEs of the pump and dump transitions cross each other in two energy regions. A first sharp crossing occurs for $v'_0+ = 15$ ($v_{0+}^{(b)} = 15$) for $E_{\text{pump}} = 6675.1 \text{ cm}^{-1}$ and $E_{\text{dump}} = 10854.9 \text{ cm}^{-1}$, with a quite weak squared TME of about 10^{-7} a.u. A somewhat more favorable region is shown in the inset of Fig. 2, where a compromise between the low magnitude of the $d_{ba}(R)$ function and the weak spatial overlap between the $v = 0$ and the singlet component of the v'_0+ wave functions is reached. The detailed information on the most favorable STIRAP process for the $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ and $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ species is given in Table III. For convenience, both the excitation energy and the binding energy with respect to $\text{K}(4s) + \text{Rb}(5p)$ are reported in the table. The latter energy can readily be related to the $\text{K}(4^2S_{1/2}) + \text{Rb}(5^2P_{1/2})$ limit by subtracting $(2/3)\Delta_{\text{so}}^{\text{Rb}} = 158.398 \text{ cm}^{-1}$.

We selected two optimal 0^+ levels in $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$, namely, $v'_0+ = 90$ and $v'_0+ = 105$ for implementing a STIRAP scheme. The latter has a main singlet character and involves a pump transition energy close to the one offered by a conventional laser at 1064 nm, but with weak squared TMEs of about 10^{-8} a.u. The former level, with a main triplet character, has squared TMEs, with the $v_a = 29$ level and the $v = 0$ level about 100 times larger, and should definitely be recommended in this situation. The table confirms that similar conclusions can be drawn for the other level $v_a = 31$ and the other isotopologue $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$. Obviously, other combinations of levels could be identified using the Supplemental Material [91], providing that the chosen laser intensities for the pump and dump transitions compensate the difference in the squared TMEs (as has been experimentally demonstrated, for instance, for the $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ molecule [105]).

V. THE $[B-c]$ STIRAP SCHEME WITH $\Omega = 1$ LEVELS

The theoretical model is expected to be more accurate in this case due to the large amount of available spectroscopic data concerning the $c^3\Sigma^+$ and $B^1\Pi$ coupled states visible in Fig. 1 [31,37,72,73,75,86–88,97], which allowed us to improve the quality of the PECs (Sec. III C). Note that this is the motivation for naming the presently investigated STIRAP scheme by the labels of these two states. In addition, only little spectroscopic information is available for the $b^3\Pi$

TABLE III. Summary of the characteristics of the optimal transitions for the $[b-A]$ STIRAP scheme through $\Omega = 0^+$ intermediate levels v'_{0^+} in $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ and $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$. Pump transition from $v_a = 29, 31$ $a^3\Sigma^+$ levels are considered. The dump transition ends at $v = 0$ of the $X^1\Sigma^+$ state. Both binding energy E_{bind} [relative to the $\text{K}(4s) + \text{Rb}(5p)$ dissociation limit], and excitation energy E_{exc} (relative to the minimum of the $X^1\Sigma^+$ potential well) of the v'_{0^+} levels are given, with the weight of the A and b components [Eq. (3)]. The energies E_{pump} and E_{dump} and the related squared transition dipole moments $|d_{ba}^{v'_{0^+}v_a}|^2$ and $|d_{XA}^{v'_{0^+}v}|^2$ of the pump and dump transitions are also reported. Numbers in parentheses hold for powers of 10.

Initial level	$^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$		$^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$			
	31	29	31	29		
Intermediate level						
v'_{0^+}	99	90	88	103	90	105
E_{bind} (cm^{-1})	3544.8	3795.2	3868.2	3450.1	3805.7	3403.4
E_{exc} (cm^{-1})	13 410.4	13 160.0	13 087.0	13 505.1	13 149.5	13 551.8
$\varpi_b^{0^+v'_{0^+}}$	0.928	0.903	0.926	0.092	0.921	0.058
$\varpi_A^{0^+v'_{0^+}}$	0.072	0.097	0.074	0.908	0.079	0.942
Pump transition						
E_{pump} (cm^{-1})	9192.5	8942.4	8869.2	9287.3	8932.0	9334.2
$ d_{ba}^{v'_{0^+}v_a} ^2$ (a.u.)	7.7 (−8)	1.2 (−6)	9.9 (−8)	9.74 (−9)	1.35 (−6)	5.54 (−8)
Dump transition						
E_{dump} (cm^{-1})	13 372.5	13 122.2	13 049.3	13 467.4	13 111.8	13 514.0
$ d_{XA}^{v'_{0^+}v} ^2$ (a.u.)	2.3 (−8)	7.5 (−7)	2.75 (−7)	2.0 (−8)	8.0 (−7)	1.1 (−8)

state [31,84]. Figure 1(f) also shows that large TMEs are anticipated for both the pump and the dump transitions as both relevant TEDMs $d_{ca}(R)$ and $d_{XB}(R)$ amount to several atomic units in the region of the inner turning point of the $a^3\Sigma^+$ state and of the bottom of the $B^1\Pi$ and $X^1\Sigma^+$ PECs.

In contrast with the previous case, several attempts to implement the desired STIRAP transfer relying on $\Omega = 1$ levels have been achieved. The first successful experiment concerns the fermionic $^{40}\text{K}^{87}\text{Rb}$ species created by MA through a Feshbach resonance in a level that can be assigned to a good approximation to the $v_a = 30$ (or $\bar{v}_a = -2$) $a^3\Sigma^+$ level. In a second step, the molecules were transferred to $v = 0$ with an efficiency larger than 90% [61,87,106]. The chosen intermediate level was the $v_1^{(c)} = 23$ (coupled) level of the $c^3\Sigma_1^+$ at $14\,544.8\text{ cm}^{-1}$.

A recent proposal [88] starts from the $v_a = 21$ $a^3\Sigma^+$ level bound by -15.90 cm^{-1} below the $\text{K}(4s) + \text{Rb}(5s)$ limit in the bosonic $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$ molecule. This level is initially populated by PA followed by spontaneous emission. The spectroscopic properties (including HFS) of $\Omega = 1$ coupled levels with a strong $c^3\Sigma^+$ character ($39 \leq v_1^{(c)} \leq 55$) lying in the $15\,124.9\text{--}15\,636.6\text{ cm}^{-1}$ energy range were carefully analyzed, revealing TMEs large enough for being intermediate levels of a STIRAP scheme.

An optimal STIRAP pathway in $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ has been identified with a purely spectroscopic investigation, i.e., by combining two independent spectra probing the same excited states reached from both v_a $a^3\Sigma^+$ levels and from the $v = 0$ $X^1\Sigma^+$ level [84]. Let us note that such an approach does not provide the mixture of B , c , and b character of the excited level [85]. Thus, starting from $v_a = 21$, the $v_1^{(B)} = 7, 8$ excited levels are good candidates for an efficient STIRAP transfer.

In the present section, STIRAP schemes starting from $v_a = 21$ and $v_a = 29$ levels and using intermediate $\Omega = 1$ levels are

systematically modeled for the species of experimental interest $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$, $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$, $^{40}\text{K}^{87}\text{Rb}$, and $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$.

A. Transition matrix elements in the $\Omega = 1$ symmetry

The TMEs for the pump transitions from $v_a = 29$ and for the dump transition to $v = 0$ are displayed in Fig. 3(a) for the $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$ isotopologue. At the pump step, both $b^3\Pi$ and $c^3\Sigma^+$ components of the intermediate level can be excited and the corresponding TMEs are separately drawn. For pump transition energies below $\sim 9300\text{ cm}^{-1}$, corresponding to the bottom of the $c^3\Sigma^+$ PEC, the TMEs $|d_{ba}^{v_1^{(c)}v_a}|^2$ (black trace) are almost identical to the results for $|d_{ba}^{v'_{0^+}v_a}|^2$ in Fig. 2. The $|d_{ca}^{v_1^{(c)}v_a}|^2$ curve (red trace) follows a similar variation, as the $c^3\Sigma^+$ component of these levels is small (with a weight smaller than 0.0015), and similar to the one of the $b^3\Pi$ component. However, it is still larger than $|d_{ba}^{v_1^{(c)}v_a}|^2$ due to the $d_{ca}(R)$ larger than $d_{ba}(R)$ by about two orders of magnitude. Above $\sim 9300\text{ cm}^{-1}$, the $|d_{ca}^{v_1^{(c)}v_a}|^2$ TMEs suddenly increase as the $c^3\Sigma^+$ levels are reached, resulting in a large spatial overlap of the vibrational wave functions. The $|d_{ba}^{v_1^{(c)}v_a}|^2$ TMEs remain at the same level because the $b^3\Pi$ vibrational wave functions are more and more oscillatory. As for $\Omega = 0^+$, these curves are strongly oscillating according to the alternate main character ($j_i = b$ or c) of the corresponding levels.

The first points of $|d_{BX}^{v_1^{(c)}0}|^2$ are very similar to those reported in Fig. 2. Then the TMEs are negligible, revealing a very small admixture of B character in the $v_1^{(c)}$ levels until $E_{\text{dump}} \sim 13\,500\text{ cm}^{-1}$, corresponding to the lowest $v_1^{(c)}$ levels. A strong coupling is then induced by the large spin-orbit interaction taking place at the crossing between the $B^1\Pi$ and $c^3\Sigma^+$ curves around $7.3a_0$. In addition, the TEDM is large, $d_{XB}(R) \sim 3.5a_0$,

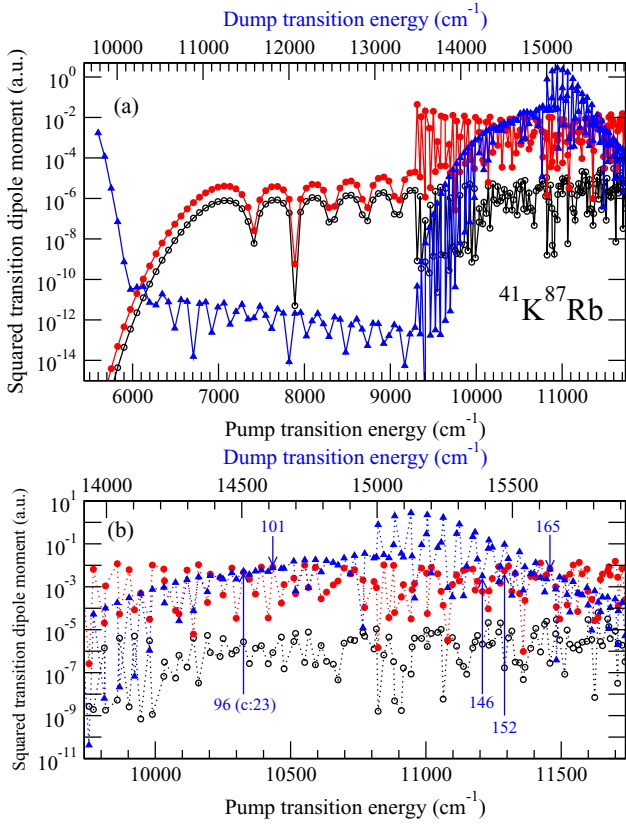


FIG. 3. (Color online) (a) Computed squared matrix elements $|d_{j_i v_a}^{v_i v_a}|^2$ as a function of pump transition energy (bottom horizontal axis) and $|d_{XB}^{v_i v_a}|^2$ as a function of dump transition energy (top horizontal axis) of the $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$ TEDM relevant for the $[B-c]$ STIRAP scheme through $\Omega = 1$ excited states. The pump transition starts from the $v_a = 29$ level of $a^3\Sigma^+$, towards vibrational levels v_1' of the $B^1\Pi$, $c^3\Sigma^+$, and $b^3\Pi$ coupled states located well below the $\text{K}(4^2S_{1/2}) + \text{Rb}(5^2P_{1/2})$ limit. The curves for $j_i = c$ (red solid circles) and $j_i = b$ (open black circles) are displayed. The dump transition (blue triangles) starts from those levels to end at the $v = 0$ level of the $X^1\Sigma^+$ ground state. (b) Magnification of the region of the most favorable intermediate coupled levels. The $v_1' = 101$ and $v_1' = 165$ are the optimal intermediate levels predicted by our calculations. The level $v_1' = 96$ (assigned to $v_1^c = 23$) is analogous to the one used in the experiment of Ref. [61] with Feshbach $^{40}\text{K}^{87}\text{Rb}$ molecules. The $v_1' = 146$ and $v_1' = 152$ levels exhibit a strong mixture of $v_1^B \approx 7-8$ and $v_1^c \approx 48-50$ and could result in optimal STIRAP transfer in $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ [84].

in this range of distances [Fig. 1(f)]. The lowest $B^1\Pi$ levels $v_1^{(B)}$ are reached when $E_{\text{dump}} \sim 15000 \text{ cm}^{-1}$, leading to a further increase of $|d_{BX}^{v_1^0}|^2$ by two orders of magnitude for several coupled levels ($v_1' = 120, 124, 127, 132, 136$), assigned to $v_1^{(B)} = 0, 1, 2, 3, 4$. The decrease for higher dump energies above $\sim 15700 \text{ cm}^{-1}$ is not significant because the avoided crossing between the $B^1\Pi$ PEC and the next $(2)^1\Pi$ PEC (not represented in Fig. 1) is not included in our model. Note that this avoided crossing results in a huge drop of the $d_{XB}(R)$ down to small magnitude beyond this distance.

The identification of an optimal intermediate level for the STIRAP scheme will then concern levels with mainly c and B character, chosen in the pump and dump energy range depicted in Fig. 3(b). In the following, we focus our study on three cases. We first look for the optimal intermediate levels starting with molecules initially in the $v_a = 29$ level. Then we analyze the experimental predictions for optimal STIRAP predicted in $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ for molecules produced through PA in the $v_a = 21$ level [84] and extend these “spectroscopic” predictions to other KRb molecules. Finally, we discuss the efficiency of a STIRAP process transferring $v_a = 29$ molecules into $v = 0$ through the optimal intermediate level of the second case above.

B. Identification of the optimal intermediate $\Omega = 1$ levels for STIRAP

The characteristic of such levels are summarized in Table IV for the $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ and $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ isotopologues and in Table V for the $^{40}\text{K}^{87}\text{Rb}$ and $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$ isotopologues. As previously stated, two initial $a^3\Sigma^+$ levels are considered, $v_a = 21, 29$. In addition, we report in Table VI the levels which are involved in the available experimental results, which we tentatively characterize through our theoretical model.

Starting from $v_a = 29$, two sets of optimal levels are identified for the four molecules. First the levels $v_1' \sim 100$ are located in the $E_{\text{dump}} \sim 14625-14675 \text{ cm}^{-1}$ range—below the minimum of the $B^1\Pi$ PEC—and are assigned to $v_1^{(c)} = 25$ or 26 with a dominant $c^3\Sigma^+$ character. An equivalent efficiency of the STIRAP process is predicted if it relies on the intermediate levels $v_1' \sim 162-165$ around $E_{\text{dump}} \sim 15670 \text{ cm}^{-1}$, now above the $B^1\Pi$ minimum, presenting a strong mixture of c and B character, but for which a tentative assignment to $v_1^{(c)}$ levels is proposed.

It is worthwhile to note that our predicted level $v_1' = 99$ in $^{40}\text{K}^{87}\text{Rb}$ results in a STIRAP scheme very similar to the one used in Ref. [61]. In this experiment, the intermediate level $v_1^{(c)} = 23$ has been used to transform Feshbach molecules from $v_a = 30$ (or $\bar{v}_a = -2$) into $v = 0$ ground-state molecules. This assignment is provided by the theoretical analysis of Ref. [77] based on another set of *ab initio* potentials from Ref. [81], which also calculated a squared TME for the dump transition in very good agreement with the measured value. In our model this level is assigned to $v_1' = 95$ and presents a balanced mixture of b and c states (see Table VI). Clearly, the description of the strongly mixed $v' = 95$ level is very sensitive to the details in the PECs, preventing a more detailed interpretation of the observations. We ensured, however, that using our v_1' intermediate level to transfer $^{40}\text{K}^{87}\text{Rb}$ molecules from the $v_a = 30$ (or $\bar{v}_a = -2$) level leads to well-balanced TMEs of $|d_{ca}^{v_1' v_a}|^2 = 0.002 \text{ a.u.}$ and $|d_{BX}^{v_1' 0}|^2 = 0.0048 \text{ a.u.}$ (and a negligible $|d_{ba}^{v_1' v_a}|^2 = 5 \times 10^{-7} \text{ a.u.}$)

As a test of our model, we report in Table VI the characteristics of the intermediate levels predicted by our calculations for the STIRAP scheme determined from the spectroscopic analysis of Refs. [84,85]. Starting from $v_a = 21$, the intermediate levels are assigned to $v_1^{(B)} = 7, 8$, strongly mixed to neighboring $v^{(c)}$ and $v^{(b)}$ levels, resulting in a set of four levels $v' = 145, 146, 149$, and 150 (indexed by α, β, γ , and δ) in the table. We see that our calculated weights justify such an assignment. Their calculated energies are in

TABLE IV. Summary of the characteristics of the optimal transitions for the [B-c] STIRAP scheme through $\Omega = 1$ intermediate levels v'_1 in $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ and $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$. Pump transition from $a^3\Sigma^+$ levels $v_a = 29$ (simulating a Feshbach molecule) and $v_a = 21$ (populated by PA in Ref. [84]) are considered. The dump transition ends at $v = 0$ of the $X^1\Sigma^+$ state. Both binding energy E_{bind} [relative to the $\text{K}(4s) + \text{Rb}(5p)$ dissociation limit] and excitation energy E_{exc} (relative to the minimum of the $X^1\Sigma^+$ potential well) of the v'_1 levels are given, with the weight of the B, c, and b components [Eq. (3)]. The energies E_{pump} and E_{dump} and the related squared transition dipole moments of the pump and dump transitions are also reported. The intermediate levels $v_1^{(c)} = 48$ and $v_1^{(B)} = 8$ correspond the pump transition proposed in Ref. [84] for $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$, starting from $v_a = 21$. The same scheme also holds for $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ with $v_1^{(c)} = 44$ and $v_1^{(B)} = 8$. These levels are found to be suitable for a STIRAP transfer when starting from $v_a = 29$. Numbers in parentheses hold for powers of 10.

Initial level	$^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$						$^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$					
	2 9			2 1			2 9			2 1		
Intermediate level												
v'_1	100	162	145	149	145	149	98	162	145	149	145	149
$v_1^{(c)}$	26	55	48		48		26	59	44		44	
$v_1^{(B)}$				8		8				8		8
$E_{\text{bind}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	2280.6	1272.8	1501.1	1441.6	1501.1	1441.6	2329.7	1278.0	1505.7	1446.5	1505.7	1446.5
$E_{\text{exc}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	14 674.6	15 682.4	15 454.1	15 513.6	15 454.1	15 513.6	14 625.5	15 677.2	15 449.4	15 508.6	15 449.4	15 508.6
$\sigma_b^{1v'_1}$	0.271	0.071	0.040	0.042	0.040	0.042	0.314	0.170	0.061	0.161	0.061	0.161
$\sigma_c^{1v'_1}$	0.726	0.566	0.584	0.463	0.584	0.463	0.683	0.416	0.651	0.532	0.651	0.532
$\sigma_B^{1v'_1}$	0.003	0.363	0.376	0.495	0.376	0.495	0.003	0.413	0.288	0.307	0.288	0.307
Pump transition												
$E_{\text{pump}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	10 457.0	11 464.8	11 236.5	11 296.0	11 251.1	11 310.6	10 407.9	11 459.6	11 231.9	11 291.1	11 246.8	11 306.0
$ d_{ca}^{v'_1 v_a} ^2 \text{ (a.u.)}$	6.29(-3)	6.19(-3)	1.73(-3)	2.64(-3)	4.17(-2)	6.37(-2)	5.62(-3)	4.73(-3)	1.44(-3)	3.57(-3)	4.66(-2)	8.36(-2)
$ d_{ba}^{v'_1 v_a} ^2 \text{ (a.u.)}$	5.23(-7)	6.31(-8)	5.46(-7)	1.43(-9)	3.01(-7)	4.74(-6)	5.78(-7)	1.99(-6)	1.40(-6)	2.75(-6)	6.11(-6)	9.18(-6)
Dump transition												
$E_{\text{dump}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	14 636.7	15 644.5	15 416.2	15 475.8	15 416.2	15 475.8	14 587.8	15 639.5	15 411.7	15 470.9	15 411.7	15 470.9
$ d_{BX}^{v'_1 v} ^2 \text{ (a.u.)}$	7.93(-3)	6.58(-3)	1.08(-1)	6.80(-2)	1.08(-1)	6.80(-2)	7.30(-3)	6.10(-3)	7.39(-2)	3.64(-2)	7.39(-2)	3.64(-2)

good agreement with the experimental ones, especially for the levels α ($v^{(c)} = 44$) and γ ($v^{(B)} = 8$) with theoretical energy higher than the experimental ones by only 1.07 and 1.70 cm^{-1} , respectively. The calculated TMEs confirm that these four levels are suitable for implementing an efficient

STIRAP, while it is hard to reproduce the experimentally determined TMEs. These levels lie in an energy domain only 220 to 250 cm^{-1} below the upper optimal energy domain identified with our model. In Tables IV and V we extended the modeling of this scheme for the four isotopologues, starting

TABLE V. Same as Table IV for the $^{40}\text{K}^{87}\text{Rb}$ and $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$ isotopologues.

Initial level	$^{40}\text{K}^{87}\text{Rb}$						$^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$					
	2 9			2 1			2 9			2 1		
Intermediate level												
v'_1	99	164	146	151	146	151	101	165	146	152	146	152
$v_1^{(c)}$	25	55	47		47		26	56	48		48	
$v_1^{(B)}$				8		8				8		8
$E_{\text{bind}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	2327.9	1269.0	1513.6	1440.9	1513.6	1440.9	2303.5	1279.5	1529.2	1447.2	1529.2	1447.2
$E_{\text{exc}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	14 627.3	15 686.2	15 441.5	15 514.3	15 441.5	15 514.3	14 651.7	15 675.7	15 426.0	15 508.0	15 426.0	15 508.0
$\sigma_b^{1v'_1}$	0.413	0.212	0.421	0.099	0.421	0.099	0.262	0.051	0.088	0.057	0.088	0.057
$\sigma_c^{1v'_1}$	0.586	0.558	0.509	0.431	0.509	0.431	0.735	0.669	0.810	0.378	0.810	0.378
$\sigma_B^{1v'_1}$	0.002	0.230	0.070	0.470	0.070	0.470	0.003	0.279	0.102	0.565	0.102	0.565
Pump transition												
$E_{\text{pump}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	10 409.8	11 468.7	11 224.1	11 296.8	11 239.6	11 312.4	10 434.3	11 458.3	11 208.6	11 290.6	11 224.8	11 306.8
$ d_{ca}^{v'_1 v_a} ^2 \text{ (a.u.)}$	4.32(-3)	5.46(-3)	9.76(-4)	5.26(-3)	5.30(-2)	4.41(-2)	8.26(-3)	6.84(-3)	6.02(-4)	5.51(-3)	6.79(-2)	2.43(-2)
$ d_{ba}^{v'_1 v_a} ^2 \text{ (a.u.)}$	1.3(-6)	7.94(-6)	2.6(-6)	2.46(-6)	6.55(-5)	1.15(-6)	8.65(-7)	2.76(-7)	2.1(-6)	1.7(-7)	1.8(-6)	9.0(-6)
Dump transition												
$E_{\text{dump}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	14 589.9	15 648.8	15 404.1	15 476.9	15 404.1	15 476.9	14 614.6	15 638.6	15 388.9	15 470.9	15 388.9	15 470.9
$ d_{BX}^{v'_1 v} ^2 \text{ (a.u.)}$	4.84(-3)	5.1(-3)	1.4(-2)	7.7(-2)	1.4(-2)	7.7(-2)	7.64(-3)	6.54(-3)	3.2(-3)	9.4(-2)	3.2(-3)	9.4(-2)

TABLE VI. Energies of the coupled $\Omega = 1$ levels v'_1 assigned from the present model and involved in the experimentally investigated STIRAP processes. The experimental assignment in terms of levels of the c or B state is given, together the calculated weights $\varpi_b^{1v'_1}$, $\varpi_B^{1v'_1}$, and $\varpi_c^{1v'_1}$. The calculated squared TMEs for the pump and dump transitions are reported and compared to the experimental data. Two isotopologues are addressed: the $^{40}\text{K}^{87}\text{Rb}$ one for which an optimal STIRAP process has been successfully achieved [61] (the estimate provided by Ref. [77] for the dump transition in $^{40}\text{K}^{87}\text{Rb}$ is also reported); the $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ one for which optimal STIRAP processes have been predicted in [84] relying on the intermediate level α , β , γ , or δ (see text). For these levels the product of the intensities of the pump and dump transitions is the largest. Numbers in parentheses hold for powers of 10.

Initial level	Ref.	Exp. assigned level	Calc. v'_1	Energy (cm $^{-1}$)	$\varpi_b^{1v'_1}$	$\varpi_B^{1v'_1}$	$\varpi_c^{1v'_1}$	$ d_{ca}^{v'_1 v_a} ^2$ (a.u.)	$ d_{BX}^{v'_1 v} ^2$ (a.u.)
$^{40}\text{K}^{87}\text{Rb}$ $v_a = 30$	This work		95	14 540.21	0.478	0.002	0.520	6.0(−4)	3.1(−3)
	Exp. [61]	$v_1^{(c)} = 23$		14 545.01				2.5(−5)	1.44(−4)
	Theor. [77]				0.210	0.002	0.788		3.24 (−4)
$^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ $v_a = 21$	This work		145	15 454.07	0.040	0.376	0.584	0.0417	0.1078
	Exp. [84,97]	$\alpha : v_1^{(c)} = 44$		15 452.99				1.1	0.6
	This work		146	15 466.78	0.038	0.521	0.441	0.0347	0.1510
	Exp. [84,97]	$\beta : v_1^{(B)} = 7$		15 459.55				1.9	0.5
	This work		149	15 513.61	0.042	0.495	0.463	0.0637	0.0680
	Exp. [84,97]	$\gamma : v_1^{(B)} = 8$		15 511.90				1.4	0.8
	This work		150	15 524.84	0.354	0.244	0.402	0.0520	0.0367
	Exp. [84,97]	$\delta : v_1^{(c)} = 46$		15 520.21				0.7	0.9

from $v_a = 21$ and involving the analogous α and γ levels with calculated energies close to the experimental ones. Results for levels lying in this favorable energy domain, for example, for the β and δ levels, are available in the Supplemental Material attached to the present paper [91]. This demonstrates that this favorable STIRAP scheme is general and can be applied to all KRb isotopologues.

Finally, we predict that the above intermediate levels α and γ are also suitable for transferring $v_a = 29$ molecules into $v = 0$ ground-state molecules for all isotopologues. Their characteristics are reported in Table IV for $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ and $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ ($v'_1 = 145, 149$) and in Table V for $^{40}\text{K}^{87}\text{Rb}$ and $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$ ($v'_1 = 146, 151$ and $v'_1 = 146, 152$, respectively).

VI. CONCLUDING REMARKS

Experimental results are often obtained before a complete theoretical modeling of the physical system under study is available. This is undoubtedly the case for the demonstration of the first STIRAP transfer scheme achieved on ultracold KRb Feshbach molecules by Ni *et al.* [61], relying on a partial knowledge of the KRb molecular structure. By collecting all the available spectroscopic and theoretical data on this molecule, the present paper delivers a complete view of the current knowledge of the KRb spectroscopy. This study confirms the results of Ref. [61], that is the efficiency of the [B-c] scheme used by the authors to set up their STIRAP transfer. The additional knowledge brought by Kim *et al.* [84] allowed us to predict a STIRAP scheme relying on molecular transitions which is expected to be 100 times more intense than the one used in Ref. [61].

Moreover, our results confirm the superiority of the [B-c] STIRAP scheme compared to the [b-A] STIRAP scheme

which was previously used in Cs $_2$ [66] and explored later on RbCs by the same group [69,105]. Despite favorable FC factors for the pump step of the [b-A] scheme, the TEDM for the upward $a^3\Sigma^+ \rightarrow b^3\Pi$ transition around the inner turning point of the $a^3\Sigma^+$ potential (located at $R_a \sim 9$ a.u.) is surprisingly small, i.e., 0.028 a.u. [83]. This induces a very weak pump transition most often strongly imbalanced with the downward $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Sigma^+$ transition of the [b-A] scheme. However, such a situation is probably not applicable to the entire series of heteronuclear alkali-metal diatomics. Indeed, as reported in Ref. [107], the electronic transition dipole moment for the same transition in NaK, NaRb, and NaCs amounts to about 0.85 a.u. at the same internuclear distance of 9 a.u., which still corresponds to the inner turning point of the $a^3\Sigma^+$ potential curve. Therefore, for these molecules, the [b-A] STIRAP scheme is expected to rely on upward vibrational transitions which are about 1000 times stronger than for KRb. Such a result should be of interest for the ongoing experiments with these molecules [57,58].

ACKNOWLEDGMENTS

We are indebted to Professor G. Modugno and Dr. S. Chauduri from the LENS, Università di Firenze, for sharing with us their interest in producing and manipulating bosonic $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ molecules in 3D optical lattices, which is at the origin of the present study. We thank M. Aymar for fruitful discussions about potential curves and electronic dipole transition moments. Laboratoire Aimé Cotton is “unité propre UPR 3321 du CNRS associé à l’Université Paris-Sud,” member of “Fédération Lumière Matière” (LUMAT, FR2764) and the “Institut Francilien de Recherche sur les Atomes Froids” (IFRAF).

- [1] M. Anderson, J. Ensher, M. Matthews, C. Wieman, and E. Cornell, *Science* **269**, 198 (1995).
- [2] K. B. Davis, M. O. Mewes, M. R. Andrews, N. J. van Druten, D. S. Durfee, D. M. Kurn, and W. Ketterle, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3969 (1995).
- [3] C. C. Bradley, C. A. Sackett, J. J. Tollett, and R. G. Hulet, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1687 (1995).
- [4] B. DeMarco and D. S. Jin, *Science* **285**, 1703 (1999).
- [5] M. A. Baranov, *Phys. Rep.* **464**, 71 (2008).
- [6] T. Lahaye, C. Menotti, L. Santos, M. Lewenstein, and T. Pfau, *Rep. Prog. Phys.* **72**, 126401 (2009).
- [7] J. Stuhler, A. Griesmaier, T. Koch, M. Fattori, T. Pfau, S. Giovanazzi, P. Pedri, and L. Santos, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 150406 (2005).
- [8] G. Bismut, B. Laburthe-Tolra, E. Maréchal, P. Pedri, O. Gorceix, and L. Vernac, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 155302 (2012).
- [9] K. Aikawa, A. Frisch, M. Mark, S. Baier, A. Rietzler, R. Grimm, and F. Ferlaino, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 210401 (2012).
- [10] M. Lu, N. Q. Burdick, S. H. Youn, and B. L. Lev, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 190401 (2011).
- [11] L. D. Carr and J. Ye, *New J. Phys.* **11**, 055009 (2009).
- [12] O. Dulieu and C. Gabbanini, *Rep. Prog. Phys.* **72**, 086401 (2009).
- [13] D. Jin and J. Ye, *Chem. Rev.* **112**, 4801 (2012).
- [14] M. Aymar and O. Dulieu, *J. Chem. Phys.* **122**, 204302 (2005).
- [15] D. DeMille, F. Bay, S. Bickman, D. Kawall, D. Krause, Jr., S. E. Maxwell, and L. R. Hunter, *Phys. Rev. A* **61**, 052507 (2000).
- [16] J. J. Hudson, B. E. Sauer, M. R. Tarbutt, and E. A. Hinds, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 023003 (2002).
- [17] D. M. Kara, I. J. Smallman, J. J. Hudson, B. E. Sauer, M. R. Tarbutt, and E. A. Hinds, *New J. Phys.* **14**, 103051 (2012).
- [18] S. Eckel, P. Hamilton, E. Kirilov, H. W. Smith, and D. DeMille, *Phys. Rev. A* **87**, 052130 (2013).
- [19] The ACME Collaboration, J. Baron, W. C. Campbell, D. DeMille, J. M. Doyle, G. Gabrielse, Y. V. Gurevich, P. W. Hess, N. R. Hutzler, E. Kirilov, I. Kozyryev *et al.*, *Science* **343**, 269 (2014).
- [20] E. A. Hinds and P. G. H. Sandars, *Phys. Rev. A* **21**, 480 (1980).
- [21] S. Schiller and V. Korobov, *Phys. Rev. A* **71**, 032505 (2005).
- [22] V. I. Korobov, L. Hilico, and J.-P. Karr, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 103003 (2014).
- [23] C. Chin, V. V. Flambaum, and M. G. Kozlov, *New J. Phys.* **11**, 055048 (2009).
- [24] D. DeMille, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 067901 (2002).
- [25] S. Yelin, R. Côté, and D. DeMille, *Quantum Information Processing with Ultracold Polar Molecules* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2009), p. 629.
- [26] R. V. Krems, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 4079 (2008).
- [27] A. Fioretti, D. Comparat, A. Crubellier, O. Dulieu, F. Masnou-Séuws, and P. Pillet, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4402 (1998).
- [28] E. S. Shuman, J. F. Barry, and D. DeMille, *Nature (London)* **467**, 820 (2010).
- [29] J. F. Barry, E. S. Shuman, E. B. Norrgard, and D. DeMille, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 103002 (2012).
- [30] M. T. Hummon, M. Yeo, B. K. Stuhl, A. L. Collopy, Y. Xia, and J. Ye, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 143001 (2013).
- [31] J. Kobayashi, K. Aikawa, K. Oasa, and S. Inouye, *Phys. Rev. A* **89**, 021401 (2014).
- [32] H. R. Thorsheim, J. Weiner, and P. S. Julienne, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2420 (1987).
- [33] W. Stwalley and H. Wang, *J. Mol. Spectrosc.* **195**, 194 (1999).
- [34] K. M. Jones, E. Tiesinga, P. D. Lett, and P. S. Julienne, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 483 (2006).
- [35] D. Wang, J. Qi, M. F. Stone, O. Nikolayeva, B. Hattaway, S. D. Gensemer, H. Wang, W. T. Zemke, P. L. Gould, E. E. Eyler *et al.*, *Eur. Phys. J. D* **31**, 165 (2004).
- [36] M. W. Mancini, G. D. Telles, A. R. L. Caires, V. S. Bagnato, and L. G. Marcassa, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 133203 (2004).
- [37] J. Banerjee, D. Rahmlow, R. Carollo, M. Bellos, E. E. Eyler, P. L. Gould, and W. C. Stwalley, *Phys. Rev. A* **86**, 053428 (2012).
- [38] A. J. Kerman, J. M. Sage, S. Sainis, T. Bergeman, and D. DeMille, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 153001 (2004).
- [39] J. M. Sage, S. Sainis, T. Bergeman, and D. DeMille, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 203001 (2005).
- [40] C. Gabbanini and O. Dulieu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 18905 (2011).
- [41] S. D. Kraft, P. Staunum, J. Lange, L. Vogel, R. Wester, and M. Weidemüller, *J. Phys. B* **39**, S993 (2006).
- [42] J. Deiglmayr, M. Aymar, R. Wester, M. Weidemüller, and O. Dulieu, *J. Chem. Phys.* **129**, 064309 (2008).
- [43] C. Haimberger, J. Kleinert, M. Bhattacharya, and N. F. Bigelow, *Phys. Rev. A* **70**, 021402(R) (2004).
- [44] S. Dutta, D. S. Elliott, and Y. P. Chen, *Europhys. Lett.* **104**, 63001 (2013).
- [45] K. Bergmann, H. Theuer, and B. W. Shore, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1003 (1998).
- [46] N. V. Vitanov, M. Fleischhauer, B. W. Shore, and W. Bergemann, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **46**, 55 (2001).
- [47] K. Aikawa, D. Akamatsu, M. Hayashi, K. Oasa, J. Kobayashi, P. Naidon, T. Kishimoto, M. Ueda, and S. Inouye, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 203001 (2010).
- [48] E. Tiesinga, B. J. Verhaar, and H. T. C. Stoof, *Phys. Rev. A* **47**, 4114 (1993).
- [49] T. Köhler, K. Góral, and P. S. Julienne, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 1311 (2006).
- [50] C. Chin, R. Grimm, P. Julienne, and E. Tiesinga, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1225 (2010).
- [51] C. A. Stan, M. W. Zwierlein, C. H. Schunck, S. M. F. Raupach, and W. Ketterle, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 143001 (2004).
- [52] S. Inouye, J. Goldwin, M. L. Olsen, C. Ticknor, J. L. Bohn, and D. S. Jin, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 183201 (2004).
- [53] K. Pilch, A. D. Lange, A. Prantner, G. Kerner, F. Ferlaino, H.-C. Nägerl, and R. Grimm, *Phys. Rev. A* **79**, 042718 (2009).
- [54] M. Repp, R. Pires, J. Ulmanis, R. Heck, E. D. Kuhnle, M. Weidemüller, and E. Tiemann, *Phys. Rev. A* **87**, 010701(R) (2013).
- [55] H.-W. Cho, D. J. McCarron, M. P. Köppinger, D. L. Jenkin, K. L. Butler, P. S. Julienne, C. L. Blackley, C. R. Le Sueur, J. M. Hutson, and S. L. Cornish, *Phys. Rev. A* **87**, 010703 (2013).
- [56] E. Wille, F. M. Spiegelhalder, G. Kerner, D. Naik, A. Trenkwalder, G. Hendl, F. Schreck, R. Grimm, T. G. Tiecke, J. T. M. Walraven *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 053201 (2008).

- [57] C.-H. Wu, J. W. Park, P. Ahmadi, S. Will, and M. W. Zwierlein, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 085301 (2012).
- [58] F. Wang, D. Xiong, X. Li, D. Wang, and E. Tiemann, *Phys. Rev. A* **87**, 050702 (2013).
- [59] B. Deh, C. Marzok, C. Zimmermann, and P. W. Courteille, *Phys. Rev. A* **77**, 010701 (2008).
- [60] C. Marzok, B. Deh, C. Zimmermann, P. W. Courteille, E. Tiemann, Y. V. Vanne, and A. Saenz, *Phys. Rev. A* **79**, 012717 (2009).
- [61] K.-K. Ni, S. Ospelkaus, M. H. G. de Miranda, A. Peer, B. Neyenhuis, J. J. Zirbel, S. Kotochigova, P. S. Julienne, D. S. Jin, and J. Ye, *Science* **322**, 231 (2008).
- [62] A.-C. Voigt, M. Taghlieber, L. Costa, T. Aoki, W. Wieser, T. W. Hänsch, and K. Dieckmann, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 020405 (2009).
- [63] T. Takekoshi, M. Debatin, R. Rameshan, F. Ferlaino, R. Grimm, H.-C. Naegerl, C. Le Sueur, J. Hutson, P. Julienne, S. Kotochigova, and E. Tiemann, *Phys. Rev. A* **85**, 032506 (2012).
- [64] M. P. Köppinger, D. J. McCarron, D. L. Jenkin, P. K. Molony, H.-W. Cho, S. L. Cornish, C. R. Le Sueur, C. L. Blackley, and J. M. Hutson, *Phys. Rev. A* **89**, 033604 (2014).
- [65] M.-S. Heo, T. T. Wang, C. A. Christensen, T. M. Rvachov, D. A. Cotta, J.-H. Choi, Y.-R. Lee, and W. Ketterle, *Phys. Rev. A* **86**, 021602 (2012).
- [66] J. G. Danzl, E. Haller, M. Gustavsson, M. J. Mark, R. Hart, N. Bouloufa, O. Dulieu, H. Ritsch, and H.-C. Nägerl, *Science* **321**, 1062 (2008).
- [67] F. Lang, K. Winkler, C. Strauss, R. Grimm, and J. Hecker Denschlag, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 133005 (2008).
- [68] J. J. Zirbel, K.-K. Ni, S. Ospelkaus, T. L. Nicholson, M. L. Olsen, P. S. Julienne, C. E. Wieman, J. Ye, and D. S. Jin, *Phys. Rev. A* **78**, 013416 (2008).
- [69] T. Takekoshi, L. Reichsöllner, A. Schindewolf, J. M. Hutson, C. R. L. Sueur, O. Dulieu, F. Ferlaino, R. Grimm, and H.-C. Nägerl, *arXiv:1405.6037*.
- [70] V. Kokoouline, O. Dulieu, R. Kosloff, and F. Masnou-Seeuws, *J. Chem. Phys.* **110**, 9865 (1999).
- [71] A. J. Ross, C. Effantin, P. Crozet, and E. Boursey, *J. Phys. B* **23**, L247 (1990).
- [72] N. Okada, S. Kasahara, T. Ebi, M. Baba, and H. Katô, *J. Chem. Phys.* **105**, 3458 (1996).
- [73] S. Kasahara, C. Fujiwara, N. Okada, H. Katô, and M. Baba, *J. Chem. Phys.* **111**, 8857 (1999).
- [74] C. Amiot and J. Vergès, *J. Chem. Phys.* **112**, 7068 (2000).
- [75] C. Amiot and J. Vergès, *J. Mol. Spectrosc.* **203**, 126 (2000).
- [76] A. Pashov, O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, H. Knöckel, and E. Tiemann, *Phys. Rev. A* **76**, 022511 (2007).
- [77] S. Kotochigova, E. Tiesinga, and P. S. Julienne, *New J. Phys.* **11**, 055043 (2009).
- [78] A. Yiannopoulou, T. Leininger, A. M. Lyyra, and G.-H. Jeung, *Int. J. Quant. Chem.* **57**, 575 (1996).
- [79] T. Leininger, H. Stoll, and G.-H. Jeung, *J. Chem. Phys.* **106**, 2541 (1997).
- [80] S. Park, Y. J. Choi, Y. S. Lee, and G.-H. Jeung, *Chem. Phys.* **257**, 135 (2000).
- [81] S. Rousseau, A. R. Allouche, and M. Aubert-Frécon, *J. Mol. Spectrosc.* **203**, 235 (2000).
- [82] S. Kotochigova, P. S. Julienne, and E. Tiesinga, *Phys. Rev. A* **68**, 022501 (2003).
- [83] R. Beuc, M. Movre, T. Ban, G. Pichler, M. Aymar, O. Dulieu, and W. E. Ernst, *J. Phys. B* **39**, S1191 (2006).
- [84] J.-T. Kim, Y. Lee, B. Kim, D. Wang, W. C. Stwalley, P. L. Gould, and E. E. Eyler, *Phys. Rev. A* **84**, 062511 (2011).
- [85] W. C. Stwalley, M. Bellos, J. Banerjee, and M. Bermudez, *Mol. Phys.* **110**, 1739 (2012).
- [86] J. T. Kim, Y. Lee, B. Kim, D. Wang, P. L. Gould, E. E. Eyler, and W. C. Stwalley, *J. Chem. Phys.* **137**, 024301 (2012).
- [87] K.-K. Ni, Ph.D. thesis, University of Colorado, 2009, available at <http://jila.colorado.edu/~jin/publications/pdf/KangKuenThesis.pdf>
- [88] K. Aikawa, Ph.D. thesis, The University of Tokyo, Japan, 2011, available at http://ultracold.t.u-tokyo.ac.jp/inouyeLAB/publications/2011_Aikawa_PhD.pdf
- [89] P. S. Julienne, *Faraday Discuss.* **142**, 361 (2009).
- [90] S. Ospelkaus, A. Peer, K.-K. Ni, J. J. Zirbel, B. Neyenhuis, S. Kotochigova, P. S. Julienne, J. Ye, and D. S. Jin, *Nat. Phys.* **4**, 622 (2008).
- [91] See Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevA.90.033413> for the energy levels and squared transition matrix elements for the STIRAP schemes with $|i\rangle = |a, v_a = 20-31\rangle$ for the most commonly studied isotopologues $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$, $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$, $^{40}\text{K}^{87}\text{Rb}$, and $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$.
- [92] M. Tschernack and N. P. Bigelow, *Phys. Rev. A* **75**, 055401 (2007).
- [93] W. C. Stwalley, *Eur. Phys. J. D* **31**, 221 (2004).
- [94] R. Beuc, M. Movre, V. Horvatic, C. Vadla, O. Dulieu, and M. Aymar, *Phys. Rev. A* **75**, 032512 (2007).
- [95] K. Willner, O. Dulieu, and F. Masnou-Seeuws, *J. Chem. Phys.* **120**, 548 (2004).
- [96] B. Gao, E. Tiesinga, C. J. Williams, and P. S. Julienne, *J. Phys. B* **37**, 4273 (2004).
- [97] J. T. Kim, Y. Lee, B. Kim, D. Wang, W. C. Stwalley, P. L. Gould, and E. Eyler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 18755 (2011).
- [98] M. Marinescu and H. R. Sadeghpour, *Phys. Rev. A* **59**, 390 (1999).
- [99] F. Ferlaino, C. D'Errico, G. Roati, M. Zaccanti, M. Inguscio, G. Modugno, and A. Simoni, *Phys. Rev. A* **74**, 039903 (2006).
- [100] D. Wang, J. T. Kim, C. Ashbaugh, E. E. Eyler, P. L. Gould, and W. C. Stwalley, *Phys. Rev. A* **75**, 032511 (2007).
- [101] M. Aymar and O. Dulieu, *J. Chem. Phys.* **125**, 047101 (2006).
- [102] G.-H. Jeung, *J. Mol. Spectrosc.* **182**, 113 (1997).
- [103] S. Azizi, Ph.D. thesis, Université Paris-Sud (France), 2006.
- [104] O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, E. A. Pazyuk, A. Zaitsevskii, A. V. Stolyarov, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann, *Phys. Rev. A* **75**, 042503 (2007).
- [105] M. Debatin, T. Takekoshi, R. Rameshan, L. Reichsoellner, F. Ferlaino, R. Grimm, R. Vexiau, N. Bouloufa, O. Dulieu, and H.-C. Naegerl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 18926 (2011).
- [106] S. Ospelkaus, K.-K. Ni, G. Quéméner, B. Neyenhuis, D. Wang, M. H. G. deMiranda, J. L. Bohn, J. Ye, and D. S. Jin, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 030402 (2010).
- [107] M. Aymar and O. Dulieu, *Mol. Phys.* **105**, 1733 (2007).

6.4 Article : *Prospects for the formation of ultra-cold polar ground state KCs molecules via an optical process*

Prospects for the formation of ultracold polar ground state KCs molecules via an optical process

D. Borsalino¹

¹Laboratoire Aimé Cotton, CNRS/Université Paris-Sud/ENS Cachan, Orsay Cedex, France

R. Vexiau¹

¹Laboratoire Aimé Cotton, CNRS/Université Paris-Sud/ENS Cachan, Orsay Cedex, France

M. Aymar¹

¹Laboratoire Aimé Cotton, CNRS/Université Paris-Sud/ENS Cachan, Orsay Cedex, France

E. Luc-Koenig¹

¹Laboratoire Aimé Cotton, CNRS/Université Paris-Sud/ENS Cachan, Orsay Cedex, France

O. Dulieu¹

¹Laboratoire Aimé Cotton, CNRS/Université Paris-Sud/ENS Cachan, Orsay Cedex, France

E-mail: olivier.dulieu@u-psud.fr

N. Bouloufa-Maafa^{1,3}

¹Laboratoire Aimé Cotton, CNRS/Université Paris-Sud/ENS Cachan, Orsay Cedex, France

³ UFR de Physique, Université de Cergy-Pontoise, France

Abstract. Heteronuclear alkali-metal dimers represent the class of molecules of choice for creating samples of ultracold molecules exhibiting an intrinsic large permanent electric dipole moment. Among them, the KCs molecule, with a permanent dipole moment of 1.92 Debye still remains to be observed in ultracold conditions. Based on spectroscopic studies available in the literature completed by accurate quantum chemistry calculations, we propose several optical coherent schemes to create ultracold bosonic and fermionic KCs molecules in their absolute rovibrational ground level, starting from a weakly bound level of their electronic ground state manifold. The processes rely on the existence of convenient electronically excited states allowing an efficient stimulated Raman adiabatic transfer of the level population.

1
2
3 *Prospects for the formation of ultracold polar ground state KCs molecules via an optical process*²
4

5 PACS numbers: 33.20.-t,37.10.Mn,37.10.Vz,34.20.-b
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Prospects for the formation of ultracold polar ground state KCs molecules via an optical process³

1. Introduction

Dilute atomic and molecular gases at ultracold temperatures ($T = E/k_B \ll 1$ millikelvin) offer the fascinating opportunity of long observation time allowing for measurements with unprecedented accuracy. For instance, due to their extremely low relative velocity in such gases, particles have their maximal presence probability at large mutual distances R , well beyond the range of electron exchange. Therefore the dynamics of ultracold gases is dominated by their weak long-range (van der Waals) interaction varying as R^{-6} , which is isotropic for identical particles in free space with spherical symmetry (like atoms, or molecules with vanishing total angular momentum). Once the particles are immersed in an external magnetic or electric field, their intrinsic properties (permanent magnetic or electric dipole moment) induce the anisotropy of their long-range interaction, which can now vary as R^{-3} and depends on the relative orientation of their molecular axis, or of their angular momentum [1, 2]. Manifestations of anisotropic interactions have already been observed experimentally with ultracold quantum degenerate gases of magnetic atoms [3, 4, 5, 6], and during ultracold collisions between KRb polar molecules (*i.e.* possessing a permanent electric dipole moment in their own frame) [7, 8]. Such so-called ultracold dipolar gases are expected to reveal novel physical phenomena for instance in the context of quantum degeneracy where hamiltonians involved in condensed matter physics could be simulated with the opportunity for controlling the interaction between particles with external fields (see for instance the review papers of Refs.[9, 10]). As for molecules, the recent review articles of Refs.[11, 12] provide in-depth presentations of theory and experiments of collisions and reactions with ultracold molecules, emphasizing on their implications in the development of the new research area of ultracold chemistry dominated by quantum mechanical effects [13].

Despite amazing experimental progress, the main challenge for experimentalists dealing with ultracold molecules is still their formation as a gaseous sample with sufficient number density and with a good control of their internal state. An overview of the various methodologies to create ultracold neutral molecules and of their potential opportunities and applications is available in several review articles [14, 15, 16], and we will not cover them here. In brief, there are two classes of approaches to obtain ultracold ground state molecules: (i) manipulating pre-existing polar diatomic or polyatomic molecules with external magnetic or electric fields to design slow molecular beams [17, 18, 19], and for some specific polar species, cooling diatomic molecules with laser [20, 21, 22, 23, 24]; (ii) associating a pair of ultracold atoms into an ultracold molecule using laser photoassociation (PA) toward an electronic excited state followed by radiative emission (RE) to the ground state [25, 26], or magnetoassociation (MA) [27] in a weakly bound level of the electronic ground state manifold via magnetically tunable Feshbach resonances [28], with a subsequent stimulated radiative transfer (SRT) process to populate the lowest molecular bound level of the ground state.

We focus for the rest of this paper on the latter option (MA+SRT), which has

Prospects for the formation of ultracold polar ground state KCs molecules via an optical process

been successfully demonstrated experimentally in a still limited number of cases with homonuclear molecules like Cs_2 [29] and Rb_2 [30], and heteronuclear molecules like KRb [31] and RbCs [32, 33]. This is a quite general method for the class of alkali-metal diatomic molecules which all possess a wealth of Feshbach resonances (see Ref.[34] for KCs isotopologues). The population transfer toward the lowest bound level of the ground state is achieved via the well-known coherent process of stimulated Raman Adiabatic Passage (STIRAP, [35, 36, 37]). The efficiency of the transfer relies on the identification of a pair of so-called pump and dump electric dipole allowed transitions with comparable Rabi frequencies, and thus on the detailed knowledge of the spectroscopy of the molecule of interest. In a previous paper [38], hereafter referred to as paper I, we modeled the STIRAP approach for the bosonic and fermionic KRb molecules. Using up-to-date spectroscopic data, we analyzed the efficiency of several transition schemes over the entire range of accessible laser frequencies determined by the excited electronic states, and we confirmed the suitability of the experimentally chosen scheme for KRb . We also investigated STIRAP efficiency on a limited range of frequencies for RbCs [39, 32].

Our study concerns the formation of ultracold bosonic $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$ and fermionic $^{40}\text{K}^{133}\text{Cs}$ polar molecules in their absolute ground state by STIRAP, which has not yet been achieved experimentally. The present investigation aims at guiding ongoing experiments in the choice of their laser set-up to implement the STIRAP scheme. Its main outcome is that the most efficient STIRAP schemes do not generally correspond to the intuitive picture delivered by the Franck-Condon principle describing the strongest molecular transitions in terms limited to the spatial overlap of vibrational wave functions. The KCs species exhibits several specific properties which contrast with the KRb one studied in paper I. It possesses an intrinsic permanent electric dipole moment (PEDM) of 1.92 D almost 4 times larger than the KRb one [40]. The potential well depth of the KCs molecular ground state being larger than the Cs_2 one, but smaller than the K_2 one, the KCs molecule is stable in its lowest ground state level against ultracold collisions with surrounding Cs atoms and other KCs molecules [41], but not with surrounding K atoms. These features will represent a decisive advantage for their further manipulation to create for instance a quantum degenerate molecular gas without the request of trapping molecules inside an optical lattice. Moreover, the KCs spectroscopy has been already quite well investigated experimentally for the $X^1\Sigma^+$ ground state and the lowest triplet state $a^3\Sigma^+$ [42, 43], and for several excited states [44, 45, 46, 47, 48, 49]. The spectrum of KCs Feshbach resonances based on these results has also been modeled in detail [34].

The present paper is organized as follows. We first recall in Section 2 the basic principle of STIRAP, and we characterize the initial, and final molecular electronic states chosen for the implementation of STIRAP in ^{39}KCs and in ^{40}KCs (the index for the Cs mass will be omitted in the rest of the paper). The choice of the intermediate state for STIRAP is discussed in Section 3, emphasizing on the necessary knowledge of the requested molecular structure data, *i.e.* potential energy curves (PECs), transition electric dipole moments (TEDMs) and spin-orbit couplings (SOCs). Three transition

Prospects for the formation of ultracold polar ground state KCs molecules via an optical process⁵

paths for STIRAP in KCs relying on different kinds of couplings between molecular levels are identified and their efficiencies are compared among each other (Section 4). Experimental prospects are discussed in Section 5 in the perspective of the extension of such studies to other alkali-metal polar diatomic species.

When appropriate, the atomic unit of length ($1 a_0 = 0.052917721092$ nm) and of dipole moment ($1 \text{ a.u.} \equiv e a_0 = 2.541 580 59$ D) will be used.

2. Model for STIRAP with KCs molecules

The STIRAP principle has been proposed by Bergmann *et al.*[35, 36] and further discussed for instance in Ref.[37] in the context of coherent photoassociation of ultracold atoms. We also presented a summary in paper I and we only recall here a few aspects which are relevant for the present study.

The central idea of STIRAP is to adiabatically transfer the population of a quantum system from an initial state $|i\rangle$ to a well-defined final state $|g\rangle$ via an intermediate excited state $|e\rangle$, in such a way that the $|e\rangle$ state is actually not populated. This is achieved by cleverly shaping two laser pulses overlapping in time inducing the $|i\rangle \rightarrow |e\rangle$ (pump) transition and the $|e\rangle \rightarrow |g\rangle$ (dump) transition. The Hamiltonian of the system dressed by the pulses admits a "dark" eigenstate which cannot radiatively decay and insures the transfer from $|i\rangle$ to $|g\rangle$ without loss of population. One can show that the optimal efficiency of the transfer is reached when one finds a level $|e\rangle$ such as the amplitude of the time-dependent Rabi frequencies

$$\bar{\Omega}_{ei} = \langle e | \vec{d} \cdot \vec{E}_{\text{pump}} | i \rangle / \hbar; \bar{\Omega}_{ge} = \langle g | \vec{d} \cdot \vec{E}_{\text{dump}} | e \rangle / \hbar \quad (1)$$

for the pump and dump transitions are equal. In Eq.(1) $\vec{d}(R)$ is the electronic transition dipole moment function (TEDM), and E_{pump} (resp. E_{dump}) is the amplitude of the laser field driving the pump (resp. dump) transition, associated to an intensity I_{pump} (resp I_{dump}). This equality is achieved either with equal TEDM matrix elements for the pump and dump transitions assuming equal intensities for both pulses which is often convenient in experimental setups, or by slight adjustments of the laser intensities within the experimental feasibility to approach the strict equality of the Rabi frequencies.

Here $|g\rangle$ is the lowest level $v_X = 0$ of the $X^1\Sigma^+$ electronic ground state of KCs, and $|i\rangle$ is a weakly-bound level of the $X^1\Sigma^+$ and $a^3\Sigma^+$ state manifolds (hereafter referred to as the X and a states) coupled by the hyperfine interaction. Figures 1 and 2 display two possible choices of excited electronic state for the intermediate state $|e\rangle$ that are discussed below.

The weakly-bound initial state $|i\rangle$ results from the magnetoassociation of a pair of ultracold ^{39}K (or ^{40}K) and Cs atoms by tuning an external magnetic field onto a Feshbach resonance of the pair. Such a so-called Feshbach molecule is populated in a high-lying rovibrational level with a combination of triplet ($S = 1$) and singlet ($S = 0$) characters. The mixing coefficients depend on the choice of the Feshbach resonance, experimentally investigated in Ref.[43] and accurately modeled in Ref.[34]. For a molecular system,

Prospects for the formation of ultracold polar ground state KCs molecules via an optical process

there is an additional requirement for STIRAP to work, that the radial wavefunctions of the $|i\rangle$ and $|e\rangle$ on one hand, and of the $|e\rangle$ and $|g\rangle$ levels on the other hand should overlap each other in a region where the TEDMs are not vanishingly small. As it can be seen from Figs. 1a and 2a, this is well achieved if the $|i\rangle$ levels contains a significant component on the $a^3\Sigma^+$ state which has an inner classical turning point in the suitable range of R . Just like in paper I, the first hypothesis of our model is to choose $|i\rangle$ with a pure triplet character, so that one can describe it with a radial wavefunction belonging to the single $a^3\Sigma^+$ PEC with approximately the same binding energy as the one of the Feshbach molecule bound level. This is the case of the uppermost $a^3\Sigma^+$ level assigned to $v_a = 35$ with a binding energy of about 0.05 GHz at zero magnetic field, which possesses a triplet character up to 95% [43]. Note, however, that a pump transition starting from a pure singlet level would, in principle, be possible (see the dashed arrows in Fig. 1a) but is not discussed further here.

Such an assumption is reasonable, as even if there is a significant singlet component in the chosen level, the nodal structure of the triplet component of the radial wavefunction will not be affected in the region of the inner turning point of the $a^3\Sigma^+$ PEC, while its amplitude may be changed. Therefore the matrix elements in Eq. (1) would be affected only through a global scaling factor. An example of such a wave function concerns a level resulting from the mixture of two $a^3\Sigma^+$ levels ($v_a = 32$ and $v_a = 33$) and two singlet levels ($v_X = 102$ and $v_a = 103$) (see Fig.6 of Ref.[43]). In a recent proposal, Klincare *et al.* [48] proposed a STIRAP implementation based on a pump transition mainly acting around the outer turning point of the X PEC, using a similar hypothesis of a pure singlet weakly-bound level as the $|i\rangle$ state.

3. The choice of the intermediate STIRAP levels in KCs

The $|e\rangle$ state must be optically coupled to both $|i\rangle \equiv |a^3\Sigma^+ v_a = 35\rangle$ and $|g\rangle \equiv |X^1\Sigma^+ v_X = 0\rangle$ and thus must exhibit favorable transition dipole moments and good spatial overlaps with $|i\rangle$ and $|g\rangle$ vibrational wavefunctions. As in paper I, such a mixed singlet/triplet character is offered by the excited electronic states converging to the $K(4s) + Cs(6p)$ dissociation limit, namely $b^3\Pi$, $A^1\Sigma^+$, $c^3\Sigma^+$ and $B^1\Pi$, hereafter referred to as b, A, c and B states respectively (see Figs. 1a and 2a). These states are significantly affected by the spin-orbit (SO) interaction, resulting in coupled states with both spin characters, labeled with the Hund's case (*c*) quantum number $\Omega = 0^+, 1$ for the projection of the total electronic angular momentum on the molecular axis. In order to provide predictions to the experimentalists, it is crucial to rely on all available spectroscopic information about these states, so that the corresponding PECs are built piecewise, combining spectroscopic and quantum chemistry determinations. Note that the implementation proposed in Ref.[48] relies on a higher electronic excited state, the $(4)^1\Sigma^+$ state correlated to the $K(4s)+Cs(5d)$ dissociation limit, perturbed by neighboring triplet states.

Unlike the KRb case, our study of the $\Omega = 0^+$ symmetry has been greatly facilitated

Prospects for the formation of ultracold polar ground state KCs molecules via an optical process⁷

by the extensive spectroscopic study from Refs.[45, 44, 49], providing the relevant PECs (Fig. 1a) and R -dependent spin-orbit couplings (SOC) (Fig. 1b). Following these authors, we use a four-coupled-channel model which accounts for the dominant SO interaction between the $A^1\Sigma^+$ state and the $\Omega = 0^+$ component b_0 of the $b^3\Pi$ state, as well as the interaction with other molecular states responsible for the asymmetric splitting between the $\Omega = 0, 1, 2$ components of the $b^3\Pi$ state. In addition it includes the weak rotational interactions with the other $\Omega = 1, 2$ components b_1 and b_2 of the $b^3\Pi$ state, scaling with $\beta = \hbar^2/(2\mu R^2)$ where μ is the KCs reduced mass. The resulting R -dependent potential energy matrix is expressed, for a given total angular momentum J (including the total electronic angular momentum and the rotation of the molecule, but not the nuclear spins, and $X = J(J + 1)$), as the sum of Born-Oppenheimer (BO) PEC matrix V_{BO} and SOC matrix $W_{\text{so}}^{(0^+)}$

$$V_{\text{BO}} + W_{\text{so}}^{(0^+)} = \begin{matrix} & |b_2\rangle & |b_1\rangle & |b_0\rangle & |A\rangle \\ \begin{pmatrix} V'_{b_2}(R) + A_{\text{so}}^+(R) & -\beta(1 - \gamma_b)\sqrt{2(X - 2)} & 0 & 0 \\ -\beta(1 - \gamma_b)\sqrt{2(X - 2)} & V'_{b_1}(R) & -\beta(1 - \gamma_b)\sqrt{2X} & -\beta\zeta_{Ab_1}\sqrt{2X} \\ 0 & -\beta(1 - \gamma_b)\sqrt{2X} & V'_{b_0}(R) - A_{\text{so}}^-(R) & -\sqrt{2}\xi_{\text{so}}^{Ab_0}(R) \\ 0 & -\beta\zeta_{Ab_1}\sqrt{2X} & -\sqrt{2}\xi_{\text{so}}^{Ab_0}(R) & V'_A(R) \end{pmatrix} & \end{matrix} \quad (2)$$

For compactness purpose we used the notations for the potential energies including the centrifugal term: $V'_{b_2}(R) = V_b(R) + \beta(1 - \gamma_b)(X - 2)$, $V'_{b_1}(R) = V_b(R) + \beta(1 - \gamma_b)(X + 2)$, $V'_{b_0}(R) = V_b(R) + \beta(1 - \gamma_b)(X + 2)$, and $V'_A(R) = V_A(R) + \beta(1 - \gamma_b)(X + 2)$. This matrix reduces to a 3×3 form if $J = 1$. Note that, strictly speaking, the labels "so" and 0^+ in $W_{\text{so}}^{(0^+)}(R)$ are approximate, referring to the dominant SO interaction. We will keep them in the following, for convenience.

For the bound level calculations, we extend the experimental PECS of the A and b states at large distances with a C_n/R^n ($n = 6, 8$) expansion using the C_n coefficients from Ref.[50]. At large distances the functions $A_{\text{so}}^+(R)$, $A_{\text{so}}^-(R)$ and $\xi_{\text{so}}^{Ab_0}(R)$ reach the SO constant of the Cs atom, i.e. $\xi_{\text{so}}^{\text{Cs}} = 184.68 \text{ cm}^{-1}$. The constants ζ_{Ab_1} and γ_b are empirically adjusted to take the relevant off-diagonal interaction into account. All those terms are obtained using the analytical formulas given in Refs.[45, 44, 49]. For completeness, we also report in Fig. 1b the SOC functions which were computed in Ref. [51] prior to the spectroscopic analysis of Ref. [43], showing a remarkable agreement between the two determinations.

The amazing quality of the spectroscopic data for the {b,A} complex allows calculating the energies of the $\Omega = 0^+$ levels with experimental precision. There are only a few observed levels assigned to levels with $b^3\Pi_1$ and $b^3\Pi_2$ character, so that the prediction of the energies of unobserved levels is not as accurate. However, as it has been experimentally demonstrated for RbCs [52, 32], such a model indeed provides reliable information about these $b^3\Pi_1$ levels.

For the $\Omega = 1$ case, no full spectroscopic analysis for the b, c, and B coupled molecular states exists in the literature. Kim *et al.* computed the relevant R -dependent SOC functions W_{bc} , W_{bB} , and W_{Bc} with a quantum chemistry approach [51], and we used them in our model. The SO Hamiltonian matrix is expressed in a way similar to

Prospects for the formation of ultracold polar ground state KCs molecules via an optical process

Eq. (2) as

$$V_{\text{BO}} + W_{\text{so}}^{(1)} = \begin{pmatrix} & |b\rangle & |c\rangle & |B\rangle \\ \begin{pmatrix} V'_b(R) & W_{bc}(R) & -W_{bB}(R) \\ W_{bc}(R) & V'_c(R) & W_{Bc}(R) \\ -W_{bB}(R) & W_{Bc}(R) & V'_B(R) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (3)$$

with $V'_\alpha(R) = V_\alpha(R) + \beta X$ for $\alpha = b, c, B$. The coupling functions are reported in Fig. 2b, showing that they all converge toward $\xi_{\text{so}}^{\text{Cs}}$. For the bound level calculations, we used as above the experimental b PEC [44, 49]. The c PEC is obtained from our own quantum chemistry calculations based on semi-empirical effective core potentials (ECP), following the procedure described in Refs.[40, 53], completed by the ECP parameters reported in Ref. [54]. The spectroscopy of the bottom of the B PEC has been achieved in Ref.[47], which thus accounts for SOC in an effective way. Therefore we shifted it in energy before its connection to our own computed PEC curve in order to ensure that the three-coupled-channel calculation actually delivers the correct energies for the measured levels. As above, these PECs are connected at large distances to an asymptotic expansion using coefficients from Ref.[50].

The treatment of the $\Omega = 1$ complex is not as accurate as the $\Omega = 0^+$ one, as there is no spectroscopic analysis available in the literature. However, the few spectroscopically observed vibrational levels at the bottom of the B state provide useful information for predicting a good STIRAP transfer using an $\Omega = 1$ intermediate level.

In addition, TEDM functions connecting the X and a states with the A , b , B , and c states from our own quantum chemistry calculations are drawn in Fig. 1c and Fig. 2c. Note that as stated by Kim *et al.* in their article [51], both our own PECs and TEDMs are in excellent agreement with their results. It is also worthwhile to remark that the TEDMs are quite similar to the KRb ones, with an important difference however. The magnitude of $d_{ba}(R)$ is larger than its KRb counterpart [38] at the inner turning point of the a PEC: $d_{ba}(R=9.5\text{a.u.}) \sim 0.21ea_0$ in KCs, whereas in KRb $d_{ba}(R=9.3\text{a.u.}) \sim 0.03ea_0$. As discussed later, this order of magnitude difference will have important consequences for the experimental realization of the STIRAP approach based on $\Omega = 0^+$ states.

Our quantum chemistry data for PECs and TEDMs and the piecewise PECs elaborated above are provided in the Supplemental Material for convenience.

Finally, according to the authors, the semiempirical curves and parameters derived in Refs.[42, 43, 45, 44, 49] are correctly mass-invariant, so that it is possible to use them to model the levels of the other isotopologues ^{40}KCs and ^{41}KCs . This is partly verified for the $\{b,A\}$ complex by the ability of the semiempirical curves to reproduce a few measured levels [45] of the $^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$ molecule. For X and a PECs, the derived curves yield reliable scattering lengths for elastic collisions of each isotopic combination, thanks to the good quality of the long range part [42, 43, 49].

Prospects for the formation of ultracold polar ground state KCs molecules via an optical process⁹

4. Three possible implementations of STIRAP in KCs

In order to evaluate the relevant transition matrix elements (TMEs) involved in the Rabi frequencies in Eq.(1), vibrational energies and radial wave functions are computed with the Mapped Fourier Grid Hamiltonian (MFGH) method [55, 56] as described in paper I. The Hamiltonian operator governing the nuclear motion is $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{BO}} + \hat{W}_{\text{so}}^{(\Omega)}$, where \hat{T} refers to the kinetic energy operator. It is represented as a $Nq \times Nq$ matrix where N is the number of coupled channels and q is the number of grid points for the R coordinate determined such that the diagonalization yields eigenenergies reproducing the bound states energies at the experimental accuracy. The variable grid step at the heart of the MFGH method allows for accurately calculating bound levels with energies very close to the dissociation limit (and thus with a large vibrational amplitude) while limiting the number of grid points to about $q = 590$. The resulting vibrational wave functions $|i\rangle \equiv |a^3\Sigma^+ v_a = 35\rangle$, and $|g\rangle \equiv |X^1\Sigma^+ v_X = 0\rangle$, are then used in our calculations.

The vibrational levels resulting from the diagonalization are labeled with an index v'_Ω referring to the global numbering of the increasing eigenenergies. The corresponding radial wavefunctions $|\Omega; v'_\Omega\rangle$ are expressed as linear combinations of the N coupled electronic states

$$|\Omega; v'_\Omega\rangle = \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{R} \psi_{\alpha}^{\Omega v'_\Omega}(R) |\alpha\rangle. \quad (4)$$

The weight $w_{\alpha}^{\Omega v'_\Omega}$ on each electronic state is defined by the squared radial components $|\psi_{\alpha}^{\Omega v'_\Omega}(R)|^2$ such as

$$\sum_{\alpha=1}^N w_{\alpha}^{\Omega v'_\Omega} \equiv \sum_{\alpha=1}^N \int_0^{\infty} |\psi_{\alpha}^{\Omega v'_\Omega}(R)|^2 dR = 1 \quad (5)$$

The TMEs for the pump (resp. dump) transition involve the vibrational functions $\varphi_a^{v_a}$ (resp. $\varphi_X^{v_X}$) of the $a^3\Sigma^+$ (resp. $X^1\Sigma^+$) state and the triplet part $\psi_{\alpha_t}^{\Omega v'_\Omega}(R)$ (resp. the singlet part $\psi_{\alpha_s}^{\Omega v'_\Omega}(R)$) of the coupled wave function of the intermediate level $|\Omega; v'_\Omega\rangle$ (eq. (4))

$$\begin{aligned} d_{\alpha_t a}^{v'_\Omega v_a} &= \langle \Omega; v'_\Omega | \hat{d}_{\alpha_t a} | a; v_a \rangle \\ &= \int_0^{\infty} \psi_{\alpha_t}^{\Omega v'_\Omega}(R) d_{\alpha_t a}(R) \varphi_a^{v_a}(R) dR \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} d_{X\alpha_s}^{v_X v'_\Omega} &= \langle X; v_X | \hat{d}_{X\alpha_s} | \Omega; v'_\Omega \rangle \\ &= \int_0^{\infty} \varphi_X^{v_X}(R) d_{X\alpha_s}(R) \psi_{\alpha_s}^{\Omega v'_\Omega}(R) dR \end{aligned} \quad (7)$$

The squared matrix elements $|d_{\alpha_t a}^{v'_\Omega v_a}|^2$ and $|d_{X\alpha_s}^{v_X v'_\Omega}|^2$ determine the efficiency of the STIRAP process and are systematically calculated in the following. Note that these TMEs will have to be multiplied by the appropriate Höln-London factors to take in account the experimentally chosen polarizations of the pump and dump lasers.

Prospects for the formation of ultracold polar ground state KCs molecules via an optical process¹⁰

In the next sections, graphs for TMEs will be drawn for the energy region where they are of comparable magnitude for the pump and dump transitions, for clarity. The full list of TMEs are given in the Supplementary Material attached to the present paper.

4.1. STIRAP via the $A - b_0$ spin-orbit coupled states

We considered the lowest allowed $J = 1$ value for which the matrix of Eq. (2) reduces to a $N = 3$ dimension. We display in Fig. 3 for ^{39}KCs and in Fig. 4 for ^{40}KCs , the relevant TMEs $d_{b_0a}^{v'_0+ v_a}$ (closed squares) and $d_{XA}^{v_X v'_0+}$ (closed circles). They are extracted from the calculations above, involving the coupling matrix of Eq.(2). As expected, their global behavior is very similar for the two isotopologues, but of course the recommended levels for the optimal transfer are slightly different, as summarized in Table 1.

The data points for $\left|d_{XA}^{v_X v'_0+}\right|^2$ (closed circles in Figs. 3 and 4) are associated to *all* eigenvectors yielded by the diagonalization, and of course related to the magnitude of their A component. The TMEs present strong variations associated to levels with main mixed A- b_0 character (upper zone of the data points, associated to states with strong A component, alternating with states with strong b_0 component), and to levels with main weight on the b_1 state (lower zone of the data, corresponding to states with very weak A component). The TMEs reported for $\left|d_{b_0a}^{v'_0+ v_a}\right|^2$ (closed squares in Figs. 3 and 4) correspond to states with either a main component on b_0 or on A, disregarding those with main b_1 character for clarity. Thus this data is complementary to the upper part of the data for $\left|d_{XA}^{v_X v'_0+}\right|^2$.

Thus the optimal STIRAP region for equal pump and dump transitions, exemplified in the figures by the selected $v'_0 = 202$ level in ^{39}KCs and by $v'_0 = 198$ and $v'_0 = 207$ in ^{40}KCs , is located where the upper part of the $A \rightarrow X$ data crosses the $a \rightarrow b_0$ data (with closed squares). Note that the picture is qualitatively similar than the one obtained in paper I for KRb, except that the b_1 and b_2 states were not included in the spin-orbit coupling matrix. However, the large R -dependent TEDM around the inner turning point of the a PEC in KCs compared to KRb taken in similar conditions, namely starting from the uppermost level $v = 31$ of the a state (see Table 1) induces a much larger TME than in KRb, which makes this STIRAP scheme attractive for a future experimental implementation in KCs.

4.2. STIRAP via the $A - b_1$ rotationnally coupled states

The relevant TMEs are $d_{b_1a}^{v'_1 v_a}$ (open triangles in Figs. 3 and 4) and $d_{XA}^{v_X v'_0+}$ (the low set of closed circles in Figs. 3 and 4). The data points correspond to levels with main b_1 character *and* with the largest possible component on the A state (typically $\approx 10^{-4}$). Due to the weak rotational coupling (the constant β in Eq.(2) amounts $\approx 0.04 \text{ cm}^{-1}$ around $R = 10 \text{ a.u.}$), vibrational levels of the unperturbed A and b_1 PECs must be quite close in energy to be effectively coupled. As the available KCs spectroscopic data is of good quality, we identified one level in ^{39}KCs and two levels in ^{40}KCs of

Prospects for the formation of ultracold polar ground state KCs molecules via an optical process 11

Table 1. Selected energies (in cm^{-1}) and matrix elements (in a.u.) of the pump and dump transitions (with energy E_{pump} and E_{dump}) relevant for a STIRAP scheme based on an intermediate level belonging to the A – b_0 spin-orbit coupled states (with binding energy E_{bind} relative to the $4s + 6p$ dissociation limit) resulting from the spin-orbit coupling between A and b_0 levels (with $J = 1$), starting from uppermost $v_a=35$ level (with $J = 0$). Hönl-London factors are not included. The weights on the various components of the intermediate level are also reported. The same results are recalled for $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ [38], with as the initial level the uppermost one $v_a = 31$.

	v'	E_{bind}	E_{pump}	E_{dump}	w_{b_0}	w_{b_1}	w_A	$ d_{ab} ^2$	$ d_{AX} ^2$
^{39}KCs	202	-3418.866	8128.764	12163.843	0.79	0.20(-6)	0.21	1.21(-6)	1.57(-6)
^{40}KCs	207	-3380.794	8166.841	12202.246	0.31	0.13(-6)	0.69	1.40(-6)	1.40(-6)
	198	-3500.188	8047.448	12082.852	0.60	0.17(-6)	0.40	2.00(-6)	7.36(-6)
$^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$	103	-3450.1	9287.297	13467.396	0.09	-	0.91	9.74(-9)	2.0 (-8)

Table 2. Selected energies (in cm^{-1}) and matrix elements (in a.u.) of the pump and dump transitions (with energy E_{pump} and E_{dump}) relevant for a STIRAP scheme based on an intermediate level belonging to the A – b_1 rotationally coupled states (with binding energy E_{bind} relative to the $4s + 6p$ dissociation limit) resulting from the rotational coupling between A and b_1 levels (with $J = 1$), starting from $v_a=35$ with $J = 0$. Hönl-London factors are not included. The weights on the various components of the intermediate level are also reported. The results for the same mechanism experimentally implemented in $^{87}\text{RbCs}$ is recalled [39], starting from the 6th downward the dissociation limit, corresponding to $v_a = 42$.

	v'	E_{bind}	E_{pump}	E_{dump}	w_{b_1}	w_{b_0}	w_A	$ d_{ab} ^2$	$ d_{AX} ^2$
^{39}KCs	122	-4500.405	7047.225	11082.304	0.99987	0.00003	0.00010	4.42(-7)	9.19(-5)
^{40}KCs	127	-4459.692	7087.944	11123.348	0.99138	0.00191	0.00671	1.37(-6)	2.05(-3)
	162	-3982.269	7565.367	11600.771	0.99826	0.00055	0.00118	1.01(-6)	9.24(-6)
$^{87}\text{RbCs}$	68	-5124.586	6423.042	10234.613	0.99603	0.00083	0.00314	9.49(-7)	1.71(-4)

main b_1 character with such characteristics (Table 2). Despite small TMEs and quite unbalanced transition matrix elements for the pump and dump transitions, we predict a situation which is comparable to the one modeled and already observed in RbCs, which characteristics are recalled in Table 2. This is actually such a circumstance which recently allowed for an efficient STIRAP implementation to create a dense sample of ultracold $^{87}\text{RbCs}$ molecules [39, 32]. This mechanism is expected to be even more favorable if a more deeply-bound level is chosen for $|i\rangle$ (as done in RbCs [39]) since the amplitude of its assumed pure triplet wave function around the $a^3\Sigma^+$ inner turning point grows up.

4.3. STIRAP via the B–b–c spin-orbit coupled states

The relevant TMEs $d_{b_1a}^{v'_1v_a}$, $d_{ca}^{v'_1v_a}$, and $d_{XB}^{v_Xv'_1}$ are extracted from the calculations involving the coupling matrix of Eq.(3). They are presented in Fig. 5 for ^{39}KCs as a representative isotopologue, as the full spectroscopy of the $\Omega = 1$ states is not yet available. The recommended levels for an optimal STIRAP implementation are displayed in Table 3.

Prospects for the formation of ultracold polar ground state KCs molecules via an optical process¹²

Table 3. Selected energies (in cm^{-1}) and matrix elements (in a.u.) of the pump ($a \rightarrow c$ and $a \rightarrow b$) and dump ($B \rightarrow X$) transitions (with energy E_{pump} and E_{dump}) relevant for a STIRAP scheme based on an intermediate level belonging to the B–b–c spin-orbit coupled states (with binding energy E_{bind} relative to the $4s + 6p$ dissociation limit) resulting from the spin-orbit coupling between the b, c, and B states (with $J = 1$), starting from $v_a=35$ (with $J = 0$). Hönl-London factors are not included. The weights on the various components of the intermediate level are also reported. The binding energy of $v_B = 0$ is -1547.6 cm^{-1} . The main v_B or v_b wavefunctions involved in the full v' coupled vibrational wave functions are indicated.

	v'	E_{bind}	E_{pump}	E_{dump}	w_b	w_c	w_B	$ d_{ba} ^2$	$ d_{ca} ^2$	$ d_{XB} ^2$
³⁹ KCs	188	-814.4	10733.3	14768.4	0.193	0.275	0.532	1.32(-5)	4.54(-5)	3.72(-4)
	($v_B = 20$)									
	195	-751.5	10796.2	14831.2	0.138	0.282	0.579	7.18(-7)	6.64(-5)	8.71(-5)
	($v_B = 23$)									
	125	-1543.3	10004.3	14039.4	0.630	0.357	0.013	3.44(-6)	2.32(-4)	1.08(-3)
	($v_b = 90$)									
	163	-1067.5	10480.1	14515.2	0.528	0.440	0.032	1.60(-6)	2.83(-4)	6.17(-4)
	($v_b = 100$)									

As in KRb [38], due to the larger TEDM for the $a \rightarrow c$ than for the $a \rightarrow b$ transition, these levels are characterized by TMEs of comparable magnitude for the pump $\rightarrow c$ transition and the dump $B \rightarrow X$ transition. Thus we qualify this case as being induced by the B–c spin-orbit coupling. But in contrast with KRb, it is likely to reach quite high-lying B vibrational levels ($v_B = 20, 23$, while for KRb we had $v_B = 8$) to ensure an optimal STIRAP. These levels are located at an energy corresponding to the quantum chemistry part of the B PEC, while its spectroscopic determination is yielded only up to the energy of $v_B = 5$ in Ref.[47]. In the $v_B \leq 5$ energy range a couple of $\Omega = 1$ levels with main b character are also expected to be interesting for STIRAP and are reported in Table 3. For instance the $v' = 125$ level energy is predicted close to the location of $v_B = 0$ which is well known experimentally. Due to their noticeable weight on the B state, such levels are most likely present in the recorded data of Ref.[47], even if not yet assigned.

Finally, this B–b–c STIRAP option is based on TMEs which are larger than those for the A–b₀ and A–b₁ options by about two orders of magnitude only, in strong contrast with KRb where the difference was at least of four orders of magnitude. As anticipated above, this is due to the large a–b TEDM in KCs compared to the KRb one.

5. Prospects for experimental implementation

The present investigation of the possible pathways for the formation of ultracold KCs molecules in their absolute ground state is a follow-up of our previous study on KRb. But the current situation on the experimental side is very different for the two molecules.

The formation of ultracold KRb molecules in their absolute ground state via a STIRAP scheme has been undoubtedly boosted in part by the wealth of spectroscopic

*Prospects for the formation of ultracold polar ground state KCs molecules via an optical process*¹³

data available for the $B^1\Pi$ state in the region of its PEC minimum, with an accurate modeling of the perturbations by the $b^3\Pi$ and $c^3\Sigma^+$ states induced by spin-orbit interaction. Our complete analysis in paper I confirmed the choice of the experimental groups for the implementation of STIRAP based on the B–b–c scheme. Indeed, the weak TEDM for the $a^3\Sigma^+ \rightarrow b^3\Pi$ pump transition does not favor the implementation via the other A– b_0 scheme relying on the spin-orbit coupled $A^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi$ states.

The situation is reversed for the KCs species which has not yet been observed in the ultracold regime. The spectroscopy of the coupled $A^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi$ states is much better known than the one of the $B^1\Pi$, $b^3\Pi$ and $c^3\Sigma^+$ states. Moreover, the large R -dependent TEDM around the inner turning point of the a PEC in KCs compared to KRb induces a much larger TMEs for the A– b_0 and A– b_1 schemes in KCs, which makes this STIRAP scheme attractive for a future experimental implementation. Thus our study shows that there are more possible options than in KRb to implement efficient STIRAP in KCs, namely, using either the A– b_0 spin-orbit coupled states, the A– b_1 rotationally coupled states, or the B–b–c spin-orbit coupled states. Note that the A– b_1 case was not analyzed in paper I, but it has been successfully implemented in the RbCs experiment of Ref.[39, 32]. The magnitudes of the relevant RbCs transition matrix elements are recalled in Table 2, which provide a reference for the experimental feasibility of such a scheme in the KCs case. In this respect the STIRAP scheme based on A– b_1 coupled states is particularly attractive: it relies on the accurately known spectroscopy of the A–b coupled states. Moreover, despite the very weak hyperfine structure expected for $\Omega = 0^+$ levels, their coupling with closeby $\Omega = 1$ levels identified in KCs, -which are expected to possess a large hyperfine structure- allows for controlling the hyperfine level during STIRAP, as achieved for RbCs. We also predict that the STIRAP scheme yielding the largest TMEs for both the pump and dump transitions is the one based on the B–b–c spin-orbit coupled states, as observed in KRb. However, its implementation would require further spectroscopic investigations, which may not be the priority of the interested experimental groups.

Generally, the presented study, just like the previous one on KRb, demonstrates that the choice of an efficient STIRAP scheme to create ultracold molecules in their absolute ground state level cannot be determined by invoking the Franck-Condon (FC) principle which only involves the spatial overlap of the vibrational wave functions. The variation of the relevant TEDMs along the internuclear distance plays a central role. Moreover a reasonable balance of the TMEs for the pump and dump transitions should be achieved, which generally corresponds to transitions departing from the most favorable ones identified by the FC principle. In this respect, the provided Supplementary material should be a great help for setting up an experiment. We anticipate that the present study comes at the appropriate time to guide future experiments aiming at creating ultracold samples of KCs molecules. The hyperfine structure not taken into account in this work will be modeled in an upcoming study and the STIRAP schemes will reexamined in this framework.

Prospects for the formation of ultracold polar ground state KCs molecules via an optical process¹⁴

Acknowledgments

This project is supported in part by the contract BLUESHIELD of Agence Nationale de la Recherche (ANR, contract ANR-14-CE34-0006). R.V. acknowledges partial support from ANR under the project COPOMOL (contract ANR-13-IS04-0004). Stimulating discussions with Hanns-Christoph Nägerl and Emil Kirilov are gratefully acknowledged.

Prospects for the formation of ultracold polar ground state KCs molecules via an optical process¹⁵

References

- [1] Lepers M, Vexiau R, Aymar M, Bouloufa-Maafa N and Dulieu O 2013 *Phys. Rev. A* **88** 032709
- [2] Żuchowski, Kosicki M, Kodrycka M and Soldà P 2013 *Phys. Rev. A* **87** 022706
- [3] Stuhler J, Griesmaier A, Koch T, Fattori M, Pfau T, Giovanazzi S, Pedri P and Santos L 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 150406
- [4] Bismut G, Laburthe-Tolra B, Maréchal E, Pedri P, Gorceix O and Vernac L 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 155302
- [5] Aikawa K, Frisch A, Mark M, Baier S, Rietzler A, Grimm R and Ferlaino F 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 210401
- [6] Lu M, Burdick N Q, Youn S H and Lev B L 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 190401
- [7] Ni K K, Ospelkaus S, Wang D, Quéméner G, Neyenhuis B, de Miranda M H G, Bohn J L, Ye J and Jin D S 2010 *Nature* **464** 1324
- [8] Yan B, Moses S A, Gadway B, Covey J P, Hazzard K R A, Rey A M, Jin D S and Ye J 2013 *Nature* **501** 521
- [9] Baranov M A, Dalmonte M, Pupillo G and Zoller P 2012 *Chem. Rev.* **112** 5012
- [10] Lahaye T, Menotti C, Santos L, Lewenstein M and Pfau T 2009 *Rep. Prog. Phys.* **72** 126401
- [11] Quéméner G and Julienne P S 2012 *Chem. Rev.* **112** 4949
- [12] Stuhl B K, Hummon M T and Ye J 2014 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **65** 501
- [13] Nesbitt D J 2012 *Chem. Rev.* **112** 5062
- [14] Carr L D and Ye J 2009 *New J. Phys.* **11** 055009
- [15] Dulieu O and Gabbanini C 2009 *Rep. Prog. Phys.* **72** 086401
- [16] Jin D and Ye J 2012 *Chem. Rev.* **112** 4801
- [17] van de Meerakker S Y T, Bethlem H L, Vanhaecke N and Meijer G 2012 *Chem. Rev.* **112** 4828
- [18] Hutzler N R, Lu H I and Doyle J M 2012 *Chem. Rev.* **112** 4803
- [19] Narevicius E and Raizen M G 2012 *Chem. Rev.* **112** 4879
- [20] Rosa M D D 2004 *Eur. Phys. J. D* **31** 395
- [21] Hummon M T, Yeo M, Stuhl B K, Collopy A L, Xia Y and Ye J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 143001
- [22] Zhelyazkova V, Cournol A, Wall T E, Matsushima A, Hudson J J, Hinds E A, Tarbutt M R and Sauer B E 2014 *Phys. Rev. A* **89** 053416
- [23] Barry J F, McCarron D J, Norrgard E B, Steinecker M H and DeMille D 2014 *Nature* **512** 286
- [24] Kobayashi J, Aikawa K, Oasa K I S 2014 *Phys. Rev. A* **89** 021401
- [25] Jones K M, Tiesinga E, Lett P D and Julienne P S 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 483
- [26] Ulmanis J, Deiglmayr J, Repp M, Wester R and Weidemüller M 2012 *Chem. Rev.* **112** 4890
- [27] Köhler T, Góral K and Julienne P S 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 1311
- [28] Chin C, Grimm R, Julienne P and Tiesinga E 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 1225
- [29] Danzl J G, Mark M J, Haller E, Gustavsson M, Hart R, Aldegunde J, Hutson J M and Nägerl H C 2010 *Nature Phys.* **6** 265
- [30] Lang F, van der Straten P, Brandstätter B, Thalhammer G, Winkler K, Julienne P S, Grimm R and Denschlag J H 2008 *Nature Physics* **4** 223
- [31] Ni K K, Ospelkaus S, de Miranda M H G, Peer A, Neyenhuis B, Zirbel J J, Kotochigova S, Julienne P S, Jin D S and Ye J 2008 *Science* **322** 231
- [32] Takekoshi T, Reichsöllner L, Schindewolf A, Hutson J M, Sueur C R L, Dulieu O, Ferlaino F, Grimm R and Nägerl H C 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113**
- [33] Gregory P D, Molony P K, Kumar A, Ji Z, Lu B, Marchant A L, Cornish S L 2015 *arXiv:1411.7951 [physics.atom-ph]*
- [34] Patel H J, Blackley C L, Cornish S L and Hutson J M 2014 *Phys. Rev. A* **90** 032716
- [35] Bergmann K, Theuer H and Shore B W 1998 *Rev. Mod. Phys.* **70** 1003
- [36] Vitinov N V, Fleischhauer M, Shore B W and Bergemann W 2001 *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **46** 55
- [37] Koch C P and Shapiro M 2012 *Chem. Rev.* **112** 4928

*Prospects for the formation of ultracold polar ground state KCs molecules via an optical process*¹⁶

- [38] Borsalino D, Londoño Florèz B, Vexiau R, Dulieu O, Bouloufa-Maafa N and Luc-Koenig E 2014 *Phys. Rev. A* **90** 033413
- [39] Debatin M, Takekoshi T, Rameshan R, Reichsoellner L, Ferlaino F, Grimm R, Vexiau R, Bouloufa N, Dulieu O and Naegerl H C 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 18926
- [40] Aymar M and Dulieu O 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 204302
- [41] Żuchowski P S, Aldegunde J and Hutson J M 2010 *Phys. Rev. A* **81** 060703(R)
- [42] R Ferber, I Klincare, O Nikolayeva, M Tamanis, H Knöckel, E Tiemann and A Pashov 2009 *Phys. Rev. A* **80** 062501
- [43] Ferber R, Nikolayeva O, Tamanis M, Knöckel H and Tiemann E 2013 *Phys. Rev. A* **88** 012516
- [44] Tamanis M, Klincare I, Kruzins A, Nikolayeva O, Ferber R, Pazyuk E A and Stolyarov A V 2010 *Phys. Rev. A* **82** 032506
- [45] Kruzins A, Klincare I, Nikolayeva O, Tamanis M, Ferber R, Pazyuk E A and Stolyarov A V 2010 *Phys. Rev. A* **81** 042509
- [46] L Busevica, I Klincare, O Nikolayeva, M Tamanis, R Ferber, V V Meshkov, E A Pazyuk and A V Stolyarov 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 104307
- [47] I Birzniece, O Nikolayeva, M Tamanis and R Ferber 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 064304
- [48] Klincare I, Nikolayeva O, Tamanis M, Ferber R, Pazyuk E A and Stolyarov A V 2012 *Phys. Rev. A* **85** 062520
- [49] Kruzins A, Klincare I, Nikolayeva O, Tamanis M, Ferber R, Pazyuk E A and Stolyarov A V 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 244301
- [50] Marinescu M and Sadeghpour H R 1999 *Phys. Rev. A* **59** 390
- [51] Kim J, Lee Y and Stolyarov A 2009 *J. Mol. Spectrosc.* **256** 57
- [52] Docenko O, Tamanis M, Ferber R, Bergeman T, Kotochigova S, Stolyarov A V, de Faria Nogueira A and Fellows C E 2010 *Phys. Rev. A* **81** 042511
- [53] Aymar M and Dulieu O 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 047101
- [54] Guérout R, Aymar M and Dulieu O 2010 *Phys. Rev. A* **82** 042508
- [55] Kokoouline V, Dulieu O, Kosloff R and Masnou-Seeuws F 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 9865–9877
- [56] Kokoouline V, Dulieu O and Masnou-Seeuws F 2000 *Phys. Rev. A* **62** 022504

Prospects for

al process17

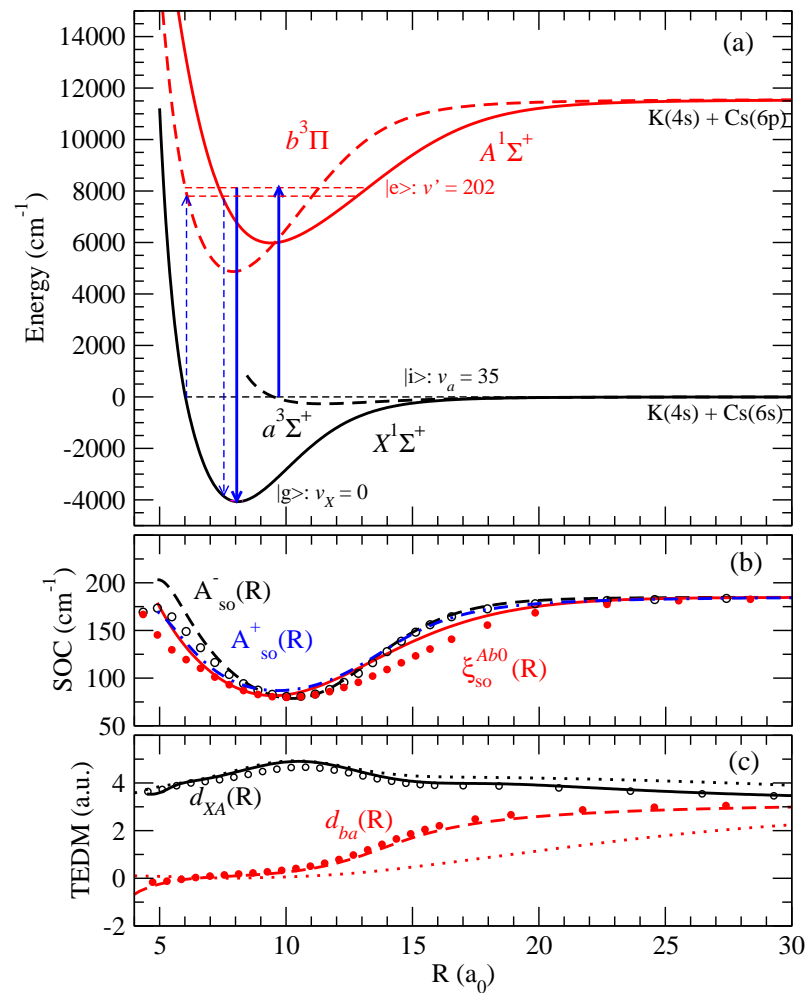


Figure 1. (a) Potential energy curves of KCs involved in the proposed STIRAP scheme (schematized with thick arrows) based on the $\Omega = 0^+$ symmetry, and the related vibrational levels involved (see text). The possibility to initiate the pump transition from a pure singlet level is illustrated with the dashed arrows. (b) Diagonal A_{so}^+ (blue dot-dashed line), A_{so}^- (red dashed line), and off-diagonal $\xi_{\text{so}}^{Ab0}(R)$ (solid line) spin-orbit coupling (SOC) matrix elements coupling the $A^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi$ excited molecular states used in the present work [44, 45]. The SOC's calculated in Ref.[51] are also displayed (open and closed circles). (c) Computed transition electric dipole moments (TEDMs) of KCs for the transition between the X and A singlet states (solid line), and between the a and b triplet states (dashed line), used in the present work. The same quantities for KRb used in Ref.[38] are displayed for comparison purpose (dotted lines). The TEDMs calculated in Ref.[51] are also displayed (open and closed circles).

Prospects for

al process18

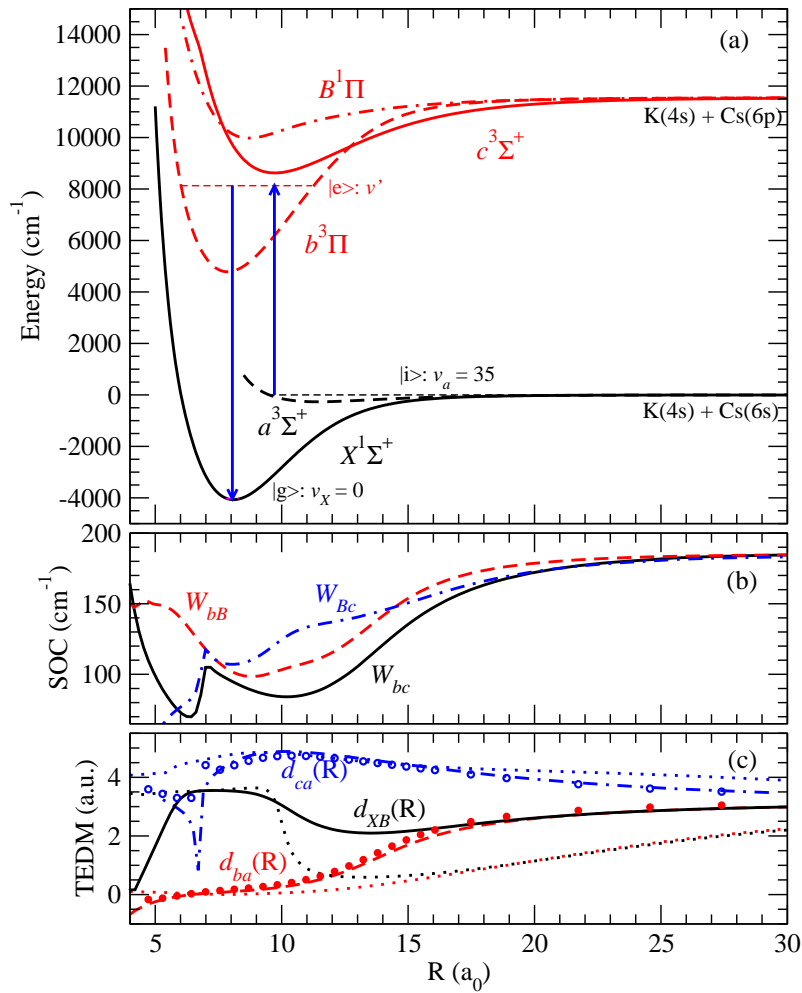


Figure 2. (a) Potential energy curves of KCs involved in the proposed STIRAP scheme (schematized with thick arrows) based on the $\Omega = 1$ symmetry, and the related vibrational levels involved (see text). (b) Off-diagonal $W_{bc}(R)$ (solid line), $W_{bB}(R)$ (dashed line), and $W_{Bc}(R)$ (dashed-dotted line) spin-orbit coupling (SOC) matrix elements coupling the $b^3\Pi$, $c^3\Sigma^+$ and $B^1\Pi$ excited molecular states used in the present work [51]. (c) Computed transition electric dipole moments (TEDM) of KCs for the transition between the X and A singlet states (solid line), between the a and b triplet states (dashed lines), and between the a and c triplet states (dashed-dotted lines), used in the present work. The same quantities for KRb used in Ref.[38] are displayed for comparison purpose (dotted lines). The TEDMs calculated in Ref.[51] are also displayed (open and closed circles).

Prospects for the formation of ultracold polar ground state KCs molecules via an optical process¹⁹

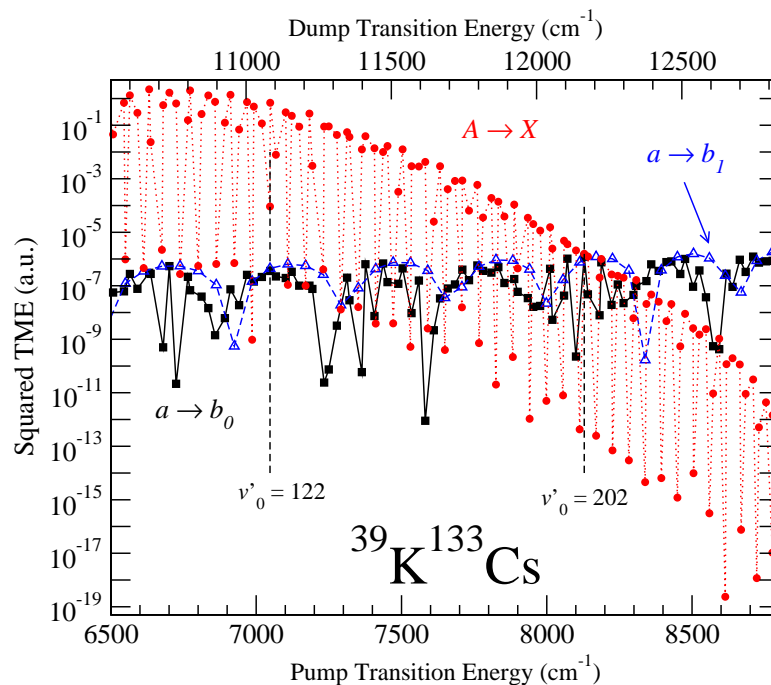


Figure 3. Squared transition matrix elements (TME) in Eq. 7 for the pump transitions $a \rightarrow b_0$ (closed black squares) and $a \rightarrow b_1$ (open blue triangles), and for the dump transition $A \rightarrow X$ (closed red circles) in the $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$ isotopologue, for the $\Omega = 0^+$ case. Rotational states are: $J = 1$ for the intermediate levels, $J_X = 0$ for the final $v_X = 0$ level, and $J_a = 0$ for the initial level $v_a = 35$. The levels v'_0 for which the TME of the pump and dump transitions are equal are indicated.

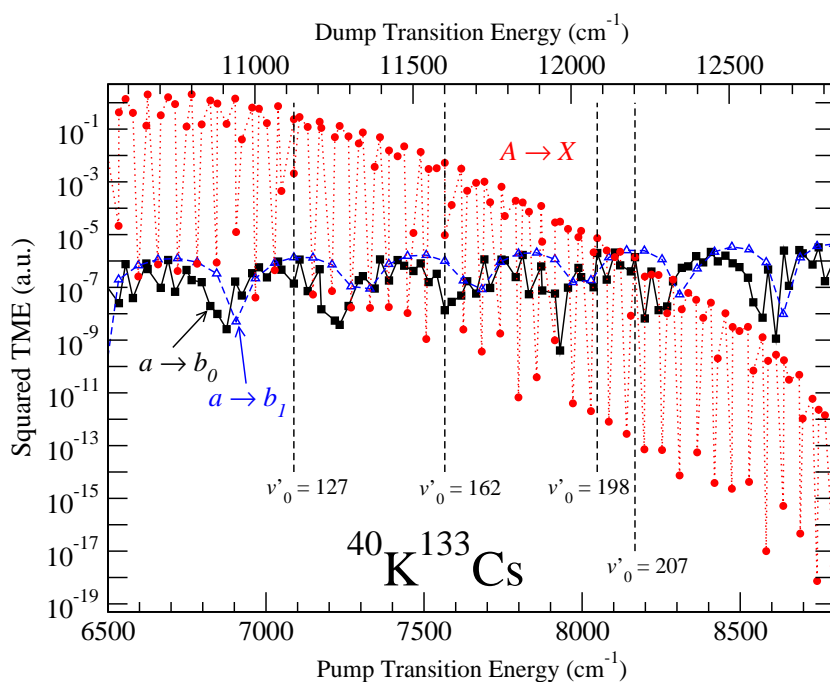


Figure 4. Same as Figure 3 for the $^{40}\text{K}^{133}\text{Cs}$ isotopologue.

Prospects for the formation of ultracold polar ground state KCs molecules via an optical process²⁰

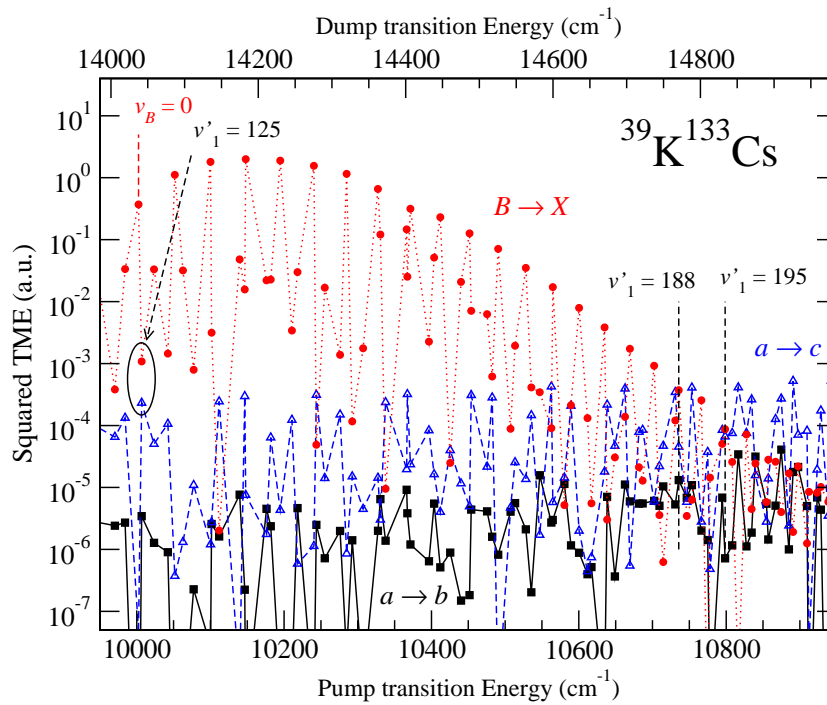


Figure 5. Squared transition matrix elements (TME) in Eq. 7 for the pump transitions a→b (closed black squares) and a→c (open blue triangles), and for the dump transition B→X (closed red circles) in the ³⁹KCs isotopologue, for the $\Omega = 1$ case. Rotational states are: $J = 1$ for the intermediate levels, $J_X = 0$ for the final $v_X = 0$ level, and $J_a = 0$ for the initial level $v_a = 35$. The levels v'_1 for which the TME of the pump and dump transitions are equal are indicated.

6.5 Conclusion

Ces travaux ont donc permis la détermination de schémas de transfert STIRAP depuis un niveau vibrationnel faiblement lié issu de la magnétoassociation des atomes ultra-froids correspondants vers l'état fondamental absolu des molécules.

Dans un cas, l'étude a porté sur une molécule très étudiée tant par les théoriciens que les expérimentateurs : KRb. En régime ultra-froid, celle-ci a déjà été transférée vers l'état fondamental absolu. Notre modélisation, reposant sur la combinaison judicieuse de données de chimie quantique et de données spectroscopiques disparates, a permis de montrer une image globale des possibilités de transfert se basant sur un niveau intermédiaire appartenant aux états électroniques corrélés à l'asymptote $K(4s) + Rb(5p)$ (première asymptote excitée). Nous avons alors confirmé l'efficacité d'un schéma de transfert déjà implémenté, celui de l'équipe de J. Ye (Boulder, Colorado), s'appuyant sur le fort mélange entre les états $c^3\Sigma^+$ et $B^1\Pi$ (états $|\Omega| = 1$). Nous avons par ailleurs prédit l'existence de transitions reposant sur ce même couplage et menant à une meilleure efficacité d'un schéma STIRAP. Nos calculs ont également montré que les niveaux issus du couplage entre les états $b^3\Pi$ et $A^1\Sigma^+$ (états $\Omega = 0^+$) ne fournissaient pas de transitions suffisamment intenses pour une bonne efficacité STIRAP.

Dans l'autre cas, notre étude a porté sur une molécule pour l'instant moins explorée : KCs. À ce jour, aucune expérience n'est encore parvenue à transférer cette molécule vers l'état fondamental absolu en régime ultra-froid. Les schémas que nous avons modélisés reposent également sur les états électroniques corrélés à la première asymptote excitée, $K(4s) + Cs(6p)$. Par rapport à KRb, l'étude a cependant été facilitée par l'existence d'une étude spectroscopique détaillée portant sur une grande partie des états $b^3\Pi_0$ et $A^1\Sigma_0^+$ (états $\Omega = 0^+$). Notre modélisation a montré que des niveaux $|\Omega| = 1$ (couplage $B - b - c$), de même que des niveaux $\Omega = 0^+$ (couplage $A - b_0$) pouvaient être adéquats pour l'implémentation d'un schéma STIRAP réalisable. Les transitions plus intenses associées aux niveaux $|\Omega| = 1$ semblent faire de ces niveaux de meilleurs candidats pour une bonne efficacité STIRAP. Par ailleurs, à la lumière des récentes réalisations expérimentales du transfert de RbCs vers l'état fondamental utilisant le faible couplage $A - b_1$, nous avons exploré cette possibilité. La similitude des résultats théoriques obtenus pour KCs avec ceux obtenus pour RbCs (selon la même approche) présage le meilleur quant à la "portabilité" du schéma de RbCs vers KCs.

Un point important qu'ont soulevé nos calculs est celui de l'insuffisance du principe de Franck-Condon (FC) pour la détermination de tels schémas de transfert. En particulier, dans le cas de KRb, les calculs ont montré que le principe de FC peut mener au choix d'un niveau $|e\rangle$ tel que $|d_{ei}|^2 = 1.8 \times 10^{-8} (ea_0)^2$ et $|d_{fe}|^2 = 0.97 (ea_0)^2$, ce qui bien entendu interdit un schéma STIRAP efficace. Cet aspect est exacerbé dans le cas KRb, dont la structure électronique révèle que le moment de transition dipolaire électrique $d_{ba}(R)$ prend des valeurs très faibles ($\sim 0.03 ea_0$) dans la zone de R utile à la transition *pump*. Cette zone correspond au point tournant interne, situé en $R \sim 9 a_0$,

TABLE 6.1 – Pour KRb et KCs que nous avons étudiés, ainsi que RbCs qui a guidé notre étude, résumé de la situation pour le transfert STIRAP basé sur les états électroniques corrélés à la première asymptote excitée : $b^3\Pi$, $A^1\Sigma^+$, $c^3\Sigma^+$ et $B^1\Pi$. *SHF : structure hyperfine.

	$A - b_0$	$A - b_1$	$B - b - c$
KRb	+		Efficace en théorie et expérimentalement. Spectroscopie.
	–	Peu de spectroscopie. Peu efficace en théorie	Pas de spectroscopie Spectroscopie disparate
KCs	+		Spectroscopie. Suffisamment efficace en théorie. Efficace en théorie et expérimentalement, analogie avec RbCs
	–		Peu de spectroscopie
RbCs	+		Spectroscopie. Suffisamment efficace en théorie. Spectroscopie. Plus efficace expérimentalement. SHF* résolue.
	–		Peu efficace expérimentalement. SHF* non-résolue. Peu de spectroscopie

de la fonction d'onde de l'état $|i\rangle$, laquelle présente un pic de densité de probabilité en ce point. Cette particularité est illustrée sur la figure 6.1, par comparaison avec la situation analogue pour la molécule KCs.

Ces résultats montrent que l'étude des molécules au cas par cas est nécessaire. En effet, même si tous les dimères alcalins présentent une structure électronique similaire, cela ne signifie pas qu'un schéma de transfert efficace pour une molécule soit nécessairement transposable à une autre. La réponse à ce problème nécessite de rentrer dans les détails de la structure et de la spectroscopie de la molécule concernée, qui ne sont pas forcément connues avec la même précision d'une molécule à l'autre. En vue d'une implémentation expérimentale, le choix d'un schéma efficace ne répond donc pas seulement à un critère quantitatif (valeurs de d_{ei} et d_{fe}), mais aussi à un critère pragmatique, celui d'avoir ou non la possibilité d'être prédictif à la précision spectroscopique en termes d'énergies de transition. Pour KRb, on a conclu qu'il était plus judicieux d'utiliser des niveaux $|\Omega| = 1$, ceux-ci étant les mieux connus spectroscopiquement (parmi les états électroniques corrélés à l'asymptote $K(4s) + Rb(5p)$), et présentant une bonne efficacité STIRAP. Pour KCs, en revanche, bien que les niveaux $|\Omega| = 1$ semblent également fournir une bonne efficacité de transfert, le choix final s'est porté sur des niveaux $A - b_1$, appuyé par la spectroscopie exhaustive existante dans la zone d'énergie correspondante, et par analogie avec le schéma de transfert efficace réalisé expérimentalement

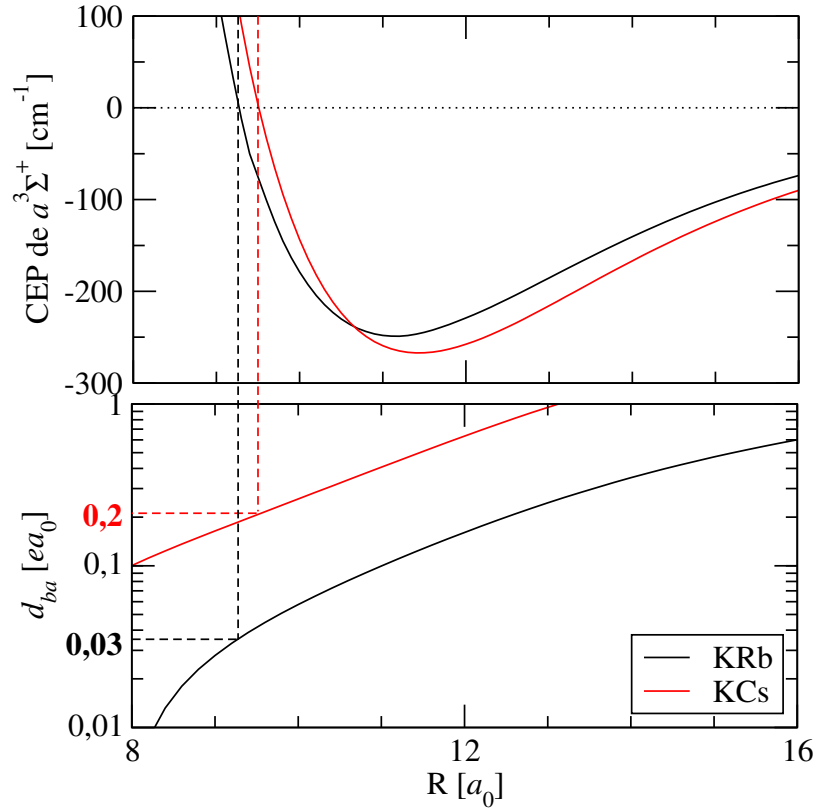


FIGURE 6.1 – Moments de transition dipolaire électrique de $a^3\Sigma^+$ vers $b^3\Pi$ dans KRb et KCs, mis en regard du point tournant interne d'un niveau de l'état $a^3\Sigma^+$ proche de la dissociation. On souligne que, en ce point tournant, d_{ba} de KRb est quasiment 10 fois inférieur à celui de KCs.

pour RbCs.

Enfin, toute cette étude ne tient pas compte de l'influence du spin nucléaire des atomes, non-nul pour K, Rb et Cs. En ce qui nous concerne, son effet est de lever la dégénérescence des niveaux que nous avons étudiés jusqu'à présent en une série de niveaux espacés d'une fraction de cm^{-1} : il s'agit de la structure hyperfine des niveaux. L'autre effet —plus conséquent pour la modélisation— de cette perturbation est de rendre inadaptée la base du cas (a) de Hund. Dans l'optique d'une implémentation expérimentale, son inclusion rendrait la modélisation d'autant plus précise que les lasers actuels sont suffisamment fins pour la résoudre. L'étape suivante de cette modélisation est donc la prise en compte de la structure hyperfine, un travail en cours de réalisation dans mon équipe [194].

Conclusion

En résumant outrageusement, l'objectif de ce travail a été de modéliser l'interaction de molécules diatomiques avec un champ électromagnétique, dans le but de donner des recommandations sur ce dernier afin de mener les molécules dans un état quantique unique, tout en les maintenant piégées. Nous nous sommes intéressés à des systèmes qui, bien qu'étant de haute symétrie (cylindrique), possèdent un grand nombre d'électrons, c'est-à-dire des systèmes à N corps fortement corrélés. De ce fait, l'équation de Schrödinger du mouvement électronique ne peut être résolue autrement qu'en introduisant des approximations. Cela implique d'approcher la réalité physique des molécules par des modèles spécifiques. Chaque molécule étudiée possède son modèle propre, constitué des potentiels de cœur (ECP), des éventuels potentiels de polarisation de cœur (CPP) et des bases de gaussiennes des atomes qui la composent. L'équation de Schrödinger du mouvement électronique est ensuite résolue par des méthodes numériques de chimie quantique qui en approchent les solutions. Il convient donc de tester la validité de ces approximations. L'un des objectifs de ce manuscrit a été de répondre à la problématique qui se pose naturellement : "comment peut-on tester ces résultats?".

Une première façon de faire, lorsque l'on manque de données expérimentales auxquelles comparer les résultats, est de modéliser un système donné par différentes approches. Pour un système donné, lorsque l'on compare les résultats obtenus par des modèles différents, le "réalisme" des différents modèles s'accompagne de l'absence de désaccord majeur entre les résultats. C'est ce en quoi consiste le chapitre 3, où sont présentées les données de structure électronique de la molécule RbCa calculées grâce à deux approches différentes impliquant des ECPs, des bases et des méthodes numériques qui leur sont propres, que l'on a également confrontées à des résultats basés sur une troisième approche présente dans la littérature. Entre les trois méthodes, on observe un bon accord sur les états les plus bas, de même que sur les propriétés électroniques, ce qui atteste de la compatibilité de la fonction d'onde électronique d'une méthode à l'autre.

Une deuxième façon de faire est de réaliser une étude systématique d'une grandeur donnée sur une série de systèmes similaires. C'est ce en quoi consiste le chapitre 4, qui montre la polarisabilité dynamique dans l'état rovibronique fondamental de tous les dimères alcalins hétéronucléaires. Il s'agit d'une grandeur difficile à confronter à l'expérience car, lorsque des mesures de la polarisabilité dynamique existent, celle-ci

sont réalisées à une énergie laser donnée. Il serait fastidieux, expérimentalement, de mesurer la polarisabilité dynamique sur une plage d'énergie allant de zéro à 20000 cm^{-1} , ce qui justifie d'autant plus l'approche de l'étude systématique. Aucun argument ne justifierait l'observation d'un changement brutal de comportement de cette grandeur d'un dimère à l'autre. En effet, les zones de résonance et les zones hors-résonance sont le reflet de "l'agencement" mutuel des courbes de potentiel de chaque molécule (et de leur profondeur), qui lui-même ne varie pas brutalement d'un dimère à l'autre. Les points communs aux dimères alcalins sont bien entendu la présence de deux électrons sur la couche de valence, et également leur rôle prépondérant dans la liaison chimique, ainsi que l'absence de forte corrélation entre les électrons des deux cœurs ioniques, ce qui peut expliquer la similitude des courbes de potentiels d'un dimère à l'autre.

Enfin, l'idéal est de disposer de résultats expérimentaux auxquels confronter la théorie. Il s'agit d'un des points de la section 3.4 du chapitre 3, où, pour la molécule RbSr, on a pu vérifier l'accord entre une simulation de spectre réalisée à partir de nos données de structure électronique et le spectre mesuré sur une zone d'énergie donnée. Ensuite, dans la section 4.4 du chapitre 4, quelques mesures de la polarisabilité dynamique ont pu confirmer les calculs. Enfin, dans le chapitre 6, on souligne que notre modélisation est en accord avec les résultats de l'équipe de Boulder (États-Unis) concernant le transfert de la molécule KRb vers son état rovibronique fondamental.

Une fois que l'on s'est assuré de la validité de ces modèles, on peut ensuite les utiliser pour produire des résultats utiles à l'expérience.

C'est ce qui a été évoqué dans la section 3.4 du chapitre 3, avec la simulation du spectre d'excitation de RbSr. En effet, si un spectre peut servir à valider ou invalider un modèle, il peut également servir de guide pour la spectroscopie. De plus, dans cette même section, nous avons également proposé des possibilités de transfert de la molécule RbCa vers un niveau vibrationnel de grande énergie de liaison de l'état électronique fondamental.

C'est en particulier dans le chapitre 6 que nous nous sommes employés à obtenir des résultats en adéquation avec les considérations expérimentales actuelles. Dans ce chapitre, nous avons déterminé des schémas de transfert STIRAP vers l'état fondamental absolu de la molécule KRb *a priori* plus efficaces que celui déjà réalisé par l'équipe de Boulder. Cette modélisation a initialement été réalisée pour l'expérience de G. Modugno à Florence, qui souhaite créer des molécules ultra-froides de $^{40}\text{K}^{87}\text{Rb}$. De plus, motivés par les expérimentateurs d'Innsbrück qui souhaitent former des molécules ultra-froides de ^{40}KCs , nous avons également déterminé un schéma de transfert pour la molécule KCs, laquelle n'a, à ce jour, pas encore été formée dans son état rovibronique fondamental en régime ultra-froid.

Tout cela représente donc un travail de longue haleine. En effet, une grande partie de mon travail a été focalisée sur le problème de la modélisation de la structure électronique. Ensuite, l'autre partie a consisté en l'utilisation de ces résultats pour produire

des nombres utilisables dans une expérience. Cette partie a notamment nécessité de comprendre certains mécanismes expérimentaux tels que le piégeage optique ainsi que la technique de transfert de population STIRAP.

Concernant la partie “dimères alcalins–alcalino-terreux” (AAt) de cette étude, la suite du travail consisterait tout d’abord à utiliser les données de structure électronique de la molécule RbCa pour simuler un spectre d’excitation à comparer avec les résultats expérimentaux de la référence [91]. Ensuite, en vue d’expériences en piège optique, le calcul de la polarisabilité dynamique de RbCa serait également utile. Afin d’être complet sur la modélisation du transfert depuis la paire d’atomes Rb + Ca jusqu’à la molécule RbCa, la polarisabilité dynamique de Rb + Ca aurait également son importance. Une continuité possible serait de réaliser le même type d’étude que celle de RbSr [94] et de RbCa montrée dans ce manuscrit sur d’autres dimères AAt d’intérêt expérimental, tels que LiCa et LiSr, dont l’intérêt pour des mesures de précision comme la variation temporelle du rapport m_p/m_e a été démontré [195]. On pourrait étendre ces calculs aux dimères de type alcalin-Yb, dont la structure électronique est similaire à celle d’un dimère AAt, et qui suscite également un intérêt expérimental [27, 29, 30]. Concernant les mesures de précision, les dimères d’alcalino-terreux sont également de bons candidats, ce qui a été démontré avec Sr₂ pour la mesure de la variation de m_p/m_e [44, 46, 196]. Pour ces systèmes, il faut cependant noter que, dans le cadre de notre approche (méthode II) pour le calcul de la structure électronique, cela impliquerait une interaction de configuration complète (FCI) à quatre électrons, autrement dit, un nombre colossal de déterminants générés, et donc des temps de calcul prohibitifs. Cela étant, améliorer les techniques numériques utilisées dans nos calculs pourrait réduire ce temps.

Pour ce qui est des dimères alcalins, les résultats obtenus restent à être testés expérimentalement. Connaître le niveau hyperfin effectivement peuplé par la résonance de Feshbach utilisée dans l’expérience permettrait d’améliorer notre modélisation. De plus, cela tomberait à point nommé car la prise en compte de la structure hyperfine des niveaux impliqués dans le schéma de transfert est en cours d’investigation dans mon équipe. L’étape suivante consiste donc à modéliser le schéma de transfert en tenant compte de la structure hyperfine, sachant que celle-ci peut être résolue par les méthodes actuelle de spectroscopie laser. Plus largement, une suite à envisager serait de déterminer des schémas de transfert basés sur d’autres états électroniques que ceux corrélés à la première asymptote excitée, comme cela a été exploré dans la référence [197] pour KCs. Il est vrai que les états électroniques corrélés à la première asymptote présentent un intérêt particulier dans le cadre du transfert de molécules triplet vers l’état fondamental singulet. En effet, la première asymptote étant associée au premier niveau excité de l’atome le plus lourd, les états moléculaires qui y sont corrélés sont ceux qui montrent la plus forte interaction spin-orbite, et donc le plus fort mélange singulet-triplet, ce qui est d’une importance capitale pour le transfert souhaité. Cependant, comme on peut le voir pour les transitions interdites depuis le niveau $|X^1\Sigma^+ v = 0\rangle$ vers le fond de l’état $b^3\Pi$ rendues possibles grâce au mélange singulet-triplet (qui par ailleurs pourraient permettre le refroidissement laser de KRb [11]), un fort recouvrement des fonctions d’onde

peut contrebalancer le faible poids du caractère singulet des niveaux majoritairement triplet. Il n'est donc pas exclu de trouver une situation analogue parmi les états corrélés à des asymptotes plus élevées : par exemple, un état électronique triplet légèrement perturbé par un niveau singulet voisin, disposant de niveaux qui se recouvrent raisonnablement bien avec la fonction d'onde initiale des molécules faiblement liées triplet, mais dont le faible poids du caractère singulet *a priori* très défavorable pour la transition vers le niveau $|X^1\Sigma^+ v = 0\rangle$ est compensé par un excellent recouvrement des fonctions d'onde. Le travail pourrait également être poursuivi en déterminant des schémas de transfert possibles pour d'autres dimères alcalins qui n'ont pas encore été transférés vers leur état rovibronique fondamental.

Bibliographie

- [1] T.W. Hansch and A.L. Schawlow. Cooling of gases by laser radiation. *Opt. Comm.*, 13(1) :68 – 69, 1975. ISSN 0030-4018. doi : [http://dx.doi.org/10.1016/0030-4018\(75\)90159-5](http://dx.doi.org/10.1016/0030-4018(75)90159-5). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0030401875901595>.
- [2] C. N. Cohen-Tannoudji. Nobel lecture : Manipulating atoms with photons. *Rev. Mod. Phys.*, 70 :707, 1998.
- [3] J. T. Bahns, P. L. Gould, and W.C. Stwalley. Laser cooling of molecules : a sequential scheme for rotation,translation and vibration. *J. Chem. Phys.*, 104 : 9689, 1996.
- [4] M. D. Di Rosa. Laser-cooling molecules. *Eur. Phys. J. D*, 31 :395, 2004.
- [5] E. S. Shuman, J. F. Barry, and D. DeMille. Laser-cooling of a diatomic molecule. *Nature*, 467 :820, 2010.
- [6] J. F. Barry, D. J. McCarron, E. B. Norrgard, M. H. Steinecker, and D. DeMille. Magneto-optical trapping of a diatomic molecule. *Nature*, 512 :286, 2014.
- [7] 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. *Phys. Rev. A*, 89 :053416, 2014.
- [8] M. T. Hummon, M. Yeo, B. K. Stuhl, A. L. Collopy, Y. Xia, and J. Ye. 2D magneto-optical trapping of diatomic molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 110 :143001, 2013.
- [9] Alejandra L Collopy, Matthew T Hummon, Mark Yeo, Bo Yan, and Jun Ye. Prospects for a narrow line MOT in YO. *New Journal of Physics*, 17(5) :055008, 2015. URL <http://stacks.iop.org/1367-2630/17/i=5/a=055008>.
- [10] Mark Yeo, Matthew T. Hummon, Alejandra L. Collopy, Bo Yan, Boerge Hemmerling, Eunmi Chae, John M. Doyle, and Jun Ye. Rotational state microwave mixing for laser cooling of complex diatomic molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 114 :223003, Jun 2015. doi : 10.1103/PhysRevLett.114.223003. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.114.223003>.

- [11] Inouye S Kobayashi J. ; Aikawa K. ; Oasa K. Prospects for narrow-line cooling of KRb molecules in the rovibrational ground state. *Phys. Rev. A*, 89 :021401, 2014.
- [12] J. D. Weinstein, R. deCarvalho, T. Guilletand B. Friedrich, and J. M. Doyle. Magnetic trapping of calcium monohydride molecules at millikelvin temperatures. *Nature*, 395 :148, 1998.
- [13] J. P. Toennies and A. F. Vilesov. Superfluid helium droplets : A uniquely cold nanomatrix for molecules and molecular complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43 : 2622, 2004.
- [14] Michael D Morse. 2. supersonic beam sources. *Atomic, Molecular, and Optical Physics : Atoms and Molecules. Series : Experimental Methods in the Physical Sciences, ISBN : 9780124759763. Elsevier, vol. 29, pp. 21-47, 29 :21-47, 1996.*
- [15] Nicholas R. Hutzler, Hsin-I Lu, and John M. Doyle. The buffer gas beam : An intense, cold, and slow source for atoms and molecules. *Chem. Rev.*, 112 :4803, 2012.
- [16] H. L. Bethlem and G. Meijer. Production and application of translationally cold molecules. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 22 :73, 2003.
- [17] S. Y. T. van de Meerakker, H. L. Bethlem, N. Vanhaecke, and G. Meijer. Manipulation and control of molecular beams. *Chem. Rev.*, 112 :4828, 2012.
- [18] E. Narevicius and M. G. Raizen. Toward cold chemistry with magnetically decelerated supersonic beams. *Chem. Rev.*, 112 :4879, 2012.
- [19] Hsin-I Lu, Ivan Kozyryev, Boerge Hemmerling, Julia Piskorski, and John M. Doyle. Magnetic trapping of molecules via optical loading and magnetic slowing. *Phys. Rev. Lett.*, 112 :113006, Mar 2014. doi : 10.1103/PhysRevLett.112.113006. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.112.113006>.
- [20] N. Vanhaecke and O. Dulieu. Precision measurements with polar molecules : the role of the black body radiation. *Mol. Phys.*, 105 :1723, 2007.
- [21] S. Kraft, F. Vogt, O. Appel, F. Riehle, and U. Sterr. Bose-Einstein condensation of alkaline earth atoms : ^{40}Ca . *Phys. Rev. Lett.*, 103 :130401, 2009.
- [22] S. Stellmer, M.-K. Tey, B. Huang, R. Grimm F., and Schreck. Bose-Einstein condensation of strontium. *Phys. Rev. Lett.*, 103 :200401, 2009.
- [23] S. Stellmer, F. Schreck, and T. C. Killian. Degenerate quantum gases of strontium. *arXiv*, page 1307.0601v2, 2014. URL <http://arxiv.org/abs/1307.0601v2>.
- [24] G. Campbell *et al.* Strontium lab achieves its first BEC!, 2014. <http://groups.jqi.umd.edu/campbell/news/strontium-lab-achieves-its-first-bec>.

- [25] R. Ciurylo, E. Tiesinga, S. Kotochigova, and P. S. Julienne. Photoassociation spectroscopy of cold alkaline-earth-metal atoms near the intercombination line. *Phys. Rev. A*, 70 :062710, 2004.
- [26] Seiji Sugawa, Rekishu Yamazaki, Shintaro Taie, and Yoshiro Takahashi. Bose-Einstein condensate in gases of rare atomic species. *Phys. Rev. A*, 84 :011610, Jul 2011. doi : 10.1103/PhysRevA.84.011610. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.84.011610>.
- [27] Anders H. Hansen, Alexander Y. Khramov, William H. Dowd, Alan O. Jamison, Benjamin Plotkin-Swing, Richard J. Roy, and Subhadeep Gupta. Production of quantum-degenerate mixtures of ytterbium and lithium with controllable inter-species overlap. *Phys. Rev. A*, 87 :013615, Jan 2013. doi : 10.1103/PhysRevA.87.013615. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.87.013615>.
- [28] A. Dureau, M. Scholl, Q. Beaufiles, D. Döring, J. Beugnon, and F. Gerbier. Doppler spectroscopy of an ytterbium Bose-Einstein condensate on the clock transition. *Phys. Rev. A*, 91 :023626, Feb 2015. doi : 10.1103/PhysRevA.91.023626. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.91.023626>.
- [29] N. Nemitz, F. Baumer, F. Münchow, S. Tassy, and A. Görlitz. Production of heteronuclear molecules in an electronically excited state by photoassociation in a mixture of ultracold Yb and Rb. *Phys. Rev. A*, 79 :061403, Jun 2009. doi : 10.1103/PhysRevA.79.061403. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.79.061403>.
- [30] Hideaki Hara, Yosuke Takasu, Yoshifumi Yamaoka, John M. Doyle, and Yoshiro Takahashi. Quantum degenerate mixtures of alkali and alkaline-earth-like atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :205304, May 2011. doi : 10.1103/PhysRevLett.106.205304. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.205304>.
- [31] Mingwu Lu, Nathaniel Q. Burdick, Seo Ho Youn, and Benjamin L. Lev. Strongly dipolar Bose-Einstein condensate of dysprosium. *Phys. Rev. Lett.*, 107 :190401, 2011.
- [32] K. Aikawa, A. Frisch, M. Mark, S. Baier, A. Rietzler, R. Grimm, and F. Ferlaino. Bose-Einstein condensation of erbium. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :210401, 2012.
- [33] A. Frisch, M. Mark, K. Aikawa, S. Baier, R. Grimm, A. Petrov, S. Kotochigova, G. Quémener, M. Lepers, O. Dulieu, and F. Ferlaino. Ultracold polar molecules composed of strongly magnetic atoms. *arXiv*, page 1504.04578v1, 2015. URL <http://arxiv.org/abs/1504.04578>.
- [34] A. Griesmaier, J. Stuhler, and T. Pfau. Production of a chromium Bose-Einstein condensate. *Applied Physics B*, 82(2) :211–216, 2006. ISSN 0946-2171. doi : 10.1007/s00340-005-2070-4. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00340-005-2070-4>.

- [35] Q. Beaufils, R. Chicireanu, T. Zanon, B. Laburthe-Tolra, E. Maréchal, L. Vernac, J.-C. Keller, and O. Gorceix. All-optical production of chromium Bose-Einstein condensates. *Phys. Rev. A*, 77 :061601, 2008.
- [36] G. Quéméner and P. S. Julienne. Ultracold molecules under control. *Chem. Rev.*, 112 :4949, 2012.
- [37] T. Lahaye, C. Menotti, L. Santos, M. Lewenstein, and T. Pfau. The physics of dipolar bosonic quantum gases. *Rep. Prog. Phys.*, 72 :126401, 2009.
- [38] A. Micheli, G. K. Brennen, and P. Zoller. A toolbox for lattice-spin models with polar molecules. *Nature Physics*, 2 :341, 2006.
- [39] D. DeMille. Quantum computation with trapped polar molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :067901, 2002.
- [40] J. Weiner, V. S. Bagnato, S. C. Zilio, and P. S. Julienne. Experiments and theory in cold and ultracold collisions. *Rev. Mod. Phys.*, 71 :1, 1999.
- [41] 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, 2006.
- [42] J. van Veldhoven, J. Küpper, H.L. Bethlem, B. Sartakov, A.J.A. van Roij, and G. Meijer. Decelerated molecular beams for high-resolution spectroscopy. *Eur. Phys. J. D*, 31 :337, 2004.
- [43] 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 :143004, 2006.
- [44] K. Beloy, A. W. Hauser, A. Borschevsky, V. V. Flambaum, and P. Schwerdtfeger. Effect of α variation on the vibrational spectrum of Sr_2 . *Phys. Rev. A*, 84 :062114, Dec 2011. doi : 10.1103/PhysRevA.84.062114. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.84.062114>.
- [45] M. Kajita. Prospects of detecting me/mp variance using vibrational transition frequencies of molecules. *Phys. Rev. A*, 77 :012511, 2008.
- [46] T. Zelevinsky, S. Kotochigova, and Jun Ye. Precision test of mass-ratio variations with lattice-confined ultracold molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :043201, Jan 2008. doi : 10.1103/PhysRevLett.100.043201. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.043201>.
- [47] S. Kotochigova, E. Tiesinga, and P. S. Julienne. *New J. Phys.*, 11 :055043, 2009.
- [48] O. Dulieu and C. Gabbanini. Formation and interactions of cold and ultracold molecules : new challenges for interdisciplinary physics. *Rep. Prog. Phys.*, 72 : 086401, 2009.

- [49] L. D. Carr and J. Ye. Focus on cold and ultracold molecules. *New J. Phys.*, 11 : 055009, 2009.
- [50] A. Fioretti, D. Comparat, A. Crubellier, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, and P. Pillet. Formation of Cs₂ cold molecules through photoassociation. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :4402, 1998.
- [51] N. Zahzam, T. Vogt, M. Mudrich, D. Comparat, and P. Pillet. Atom-molecule collisions in an optically trapped gas. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :023202, 2006.
- [52] P. Staantum, S. D. Kraft, J. Lange, R. Wester, and M. Weidemüller. Experimental investigation of ultracold atom-molecule collisions. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :023201, 2006.
- [53] M. Viteau, A. Chotia, M. Allegrini, N. Bouloufa, O. Dulieu, D. Comparat, and P. Pillet. Optical pumping and vibrational cooling of molecules. *Science*, 321 : 232, 2008.
- [54] D. Sofikitis, R. Horchani, X. Li M. Pichler, M. Allegrini, A. Fioretti, D. Comparat, and P. Pillet. Molecular vibrational cooling by optical pumping with shaped femtosecond pulses. *Phys. Rev. A*, 80 :051401(R), 2009.
- [55] D Sofikitis, S Weber, A Fioretti, R Horchani, M Allegrini, B Chatel, D Comparat, and P Pillet. Molecular vibrational cooling by optical pumping with shaped femtosecond pulses. *New Journal of Physics*, 11(5) :055037, 2009. URL <http://stacks.iop.org/1367-2630/11/i=5/a=055037>.
- [56] A. Fioretti, D. Sofikitis, R. Horchani, X. Li, M. Pichler, S. Weber, M. Allegrini, B. Chatel, D. Comparat, and P. Pillet. Cold cesium molecules : from formation to cooling. *Journal of Modern Optics*, 56(18-19) :2089–2099, 2009. doi : 10.1080/09500340903156822. URL <http://dx.doi.org/10.1080/09500340903156822>.
- [57] I. Manai, R. Horchani, H. Lignier, P. Pillet, D. Comparat, A. Fioretti, and M. Allegrini. Rovibrational cooling of molecules by optical pumping. *Phys. Rev. Lett.*, 109 :183001, Oct 2012. doi : 10.1103/PhysRevLett.109.183001. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.109.183001>.
- [58] E. Tiesinga, B. J. Verhaar, and H. T. C. Stoof. Threshold and resonance phenomena in ultracold ground-state collisions. *Phys. Rev. A*, 47 :4114, 1993.
- [59] T. Köhler, K. Góral, and P. S. Julienne. Production of cold molecules via magnetically tunable feshbach resonances. *Rev. Mod. Phys.*, 78 :1311, 2006.
- [60] C. Chin, R. Grimm, P. Julienne, and E. Tiesinga. Feshbach resonances in ultracold gases. *Rev. Mod. Phys.*, 82(2) :1225, 2010.

- [61] Daniel Comparat. General conditions for quantum adiabatic evolution. *Phys. Rev. A*, 80 :012106, Jul 2009. doi : 10.1103/PhysRevA.80.012106. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.80.012106>.
- [62] A. P. Mosk, M. W. Reynolds, T. W. Hijmans, , and J. T. M. Walraven. Photoassociation of spin-polarized hydrogen. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :307, 1999.
- [63] 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, 2000.
- [64] F. K. Fatemi, K. M. Jones, P. D. Lett, and E. Tiesinga. Ultracold ground-state molecule production in sodium. *Phys. Rev. A*, 66 :053401, 2002.
- [65] J. P. Gaebler, J. T. Stewart, J. L. Bohn, and D. S. Jin. p-wave feshbach molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :200403, 2007.
- [66] D. Wang, J. Qi, M. F. Stone, O. Nikolayeva, B. Hattaway, S. D. Gensemer, H. Wang, W. T. Zemke, P. L. Gould, E. E. Eyler, and W. C. Stwalley. The photoassociative spectroscopy, photoassociative molecule formation, and trapping of ultracold $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$. *Eur. Phys. J. D*, 31 :165, 2004.
- [67] K. Aikawa, D. Akamatsu, M. Hayashi, K. Oasa, J. Kobayashi, P. Naidon, T. Kishimoto, M. Ueda, and S. Inouye. Coherent transfer of photoassociated molecules into the rovibrational ground state. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :203001, 2010.
- [68] A. J. Kerman, J. M. Sage, S. Sainis, T. Bergeman, and D. DeMille. Production and state-selective detection of ultracold RbCs molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :153001, 2004.
- [69] C. Haimberger, J. Kleinert, M. Bhattacharya, and N.P. Bigelow. Formation and detection of ultracold ground-state polar molecules. *Phys. Rev. A*, 70 :21402, 2004.
- [70] J. Deiglmayr, A. Grochola, M. Repp, K. Mörtlbauer, C. Glück, J. Lange, O. Dulieu, R. Wester, and M. Weidemüller. Formation of ultracold polar molecules in the rovibrational ground state. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :133004, 2008.
- [71] K.-K. Ni, S. Ospelkaus, M. H. G. de Miranda, A. Peer, 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, 2008.
- [72] A.-C. Voigt, M. Taglieber, L. Costa, T. Aoki, W. Wieser, T.W. Hänsch, and K. Dieckmann. Ultracold heteronuclear fermi-fermi molecules. *arXiv*, 0810.1306, 2009.

- [73] T. Takekoshi, M. Debatin, R. Rameshan, F. Ferlaino, R. Grimm, H.-C. Naegerl, C.R. Le Sueur, J.M. Hutson, P.S. Julienne, S. Kotochigova, and E. Tiemann. Towards the production of ultracold ground-state RbCs molecules : Feshbach resonances, weakly bound states, and the coupled-channel model. *Phys. Rev. A*, 85, 2012.
- [74] Michael P. Köppinger, Daniel J. McCarron, Daniel L. Jenkin, Peter K. Molony, Hung-Wen Cho, Simon L. Cornish, C. Ruth Le Sueur, Caroline L. Blackley, and Jeremy M. Hutson. Production of optically trapped $^{87}\text{RbCs}$ feshbach molecules. *Phys. Rev. A*, 89 :033604, 2014.
- [75] C.-H. Wu, J. W. Park, P. Ahmadi, S. Will, and M. W. Zwierlein. Ultracold fermionic feshbach molecules of $^{23}\text{Na}^{40}\text{K}$. *Phys. Rev. Lett.*, 109 :085301, 2012.
- [76] Myoung-Sun Heo, Tout T. Wang, Caleb A. Christensen, Timur M. Rvachov, Dylan A. Cotta, Jae-Hoon Choi, Ye-Ryoung Lee, and Wolfgang Ketterle. Formation of ultracold fermionic NaLi feshbach molecules. *Phys. Rev. A*, 86 :021602, 2012.
- [77] K.-K. Ni. PhD thesis, University of Colorado, 2009. <http://jila.colorado.edu/~jin/publications/pdf/KangKuenThesis.pdf>.
- [78] J. G. Danzl, E. Haller, M. Gustavsson, M. J. Mark, R. Hart, N. Bouloufa, O. Dulieu, H. Ritsch, and H.-C. Nägerl. Quantum gas of deeply bound ground state molecules. *Science*, 321 :1062, 2008.
- [79] J. G. Danzl, M. J. Mark, E. Haller, M. Gustavsson, R. Hart, J. Aldegunde, J. M. Hutson, and H.-C. Nägerl. An ultracold high-density sample of rovibronic ground-state molecules in an optical lattice. *Nature Phys.*, 6 :265, 2010.
- [80] M. Debatin, T. Takekoshi, R. Rameshan, L. Reichsoellner, F. Ferlaino, R. Grimm, R. Vexiau, N. Bouloufa, O. Dulieu, and H.-C. Naegerl. Molecular spectroscopy for ground-state transfer of ultracold RbCs molecules. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 :18926, 2011.
- [81] T. Takekoshi, L. Reichsöllner, A. Schindewolf, J. M. Hutson, C. R. Le Sueur, O. Dulieu, F. Ferlaino, R. Grimm, and H.-C. Nägerl. Ultracold dense samples of dipolar RbCs molecules in the rovibrational and hyperfine ground state. *Phys. Rev. Lett.*, 113, 2014.
- [82] Tetsu Takekoshi, Lukas Reichsöllner, Andreas Schindewolf, Jeremy M. Hutson, C. Ruth Le Sueur, Olivier Dulieu, Francesca Ferlaino, Rudolf Grimm, and Hanns-Christoph Nägerl. *Phys. Rev. Lett.*, 113 :205301, Nov 2014.
- [83] Jee Woo Park, Sebastian A. Will, and Martin W. Zwierlein. Ultracold dipolar gas of fermionic $^{23}\text{Na}^{40}\text{K}$ molecules in their absolute ground state. *Phys. Rev. Lett.*, 114 :205302, May 2015. doi : 10.1103/PhysRevLett.114.205302. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.114.205302>.

- [84] M. Aymar and O. Dulieu. Calculation of accurate permanent dipole moments of the lowest $1,3\Sigma^+$ states of heteronuclear alkali dimers using extended basis sets. *J. Chem. Phys.*, 122 :204302, 2005.
- [85] M. Aymar and O. Dulieu. Comment on calculation of accurate permanent dipole moments of the lowest $1,3\Sigma^+$ states of heteronuclear alkali dimers using extended basis sets (J. Chem. Phys. 122, 204302 (2005)). *J. Chem. Phys.*, 125 :047101, 2006.
- [86] Romain Vexiau. *Dynamic and optical control of cold molecules*. PhD thesis, Université Paris Sud - Paris XI, Dec. 2012. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00783399>.
- [87] Gunter Krois, Johann V. Pototschnig, Florian Lackner, and Wolfgang E. Ernst. Spectroscopy of cold LiCa molecules formed on helium nanodroplets. *J. Phys. Chem. A*, 117(50) :13719–13731, 2013. doi : 10.1021/jp407818k. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp407818k>. PMID : 24028555.
- [88] Gunter Krois, Florian Lackner, Johann V. Pototschnig, Thomas Buchsteiner, and Wolfgang E. Ernst. Characterization of RbSr molecules : spectral analysis on helium droplets. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 :22373–22381, 2014. doi : 10.1039/C4CP03135K. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C4CP03135K>.
- [89] Florian Lackner, Gunter Krois, Thomas Buchsteiner, Johann V. Pototschnig, and Wolfgang E. Ernst. Helium-droplet-assisted preparation of cold RbSr molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 113 :153001, Oct 2014. doi : 10.1103/PhysRevLett.113.153001. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.113.153001>.
- [90] Johann V. Pototschnig, Gunter Krois, Florian Lackner, and Wolfgang E. Ernst. Ab initio study of the RbSr electronic structure : Potential energy curves, transition dipole moments, and permanent electric dipole moments. *J. Chem. Phys.*, 141(23) :234309, 2014. doi : <http://dx.doi.org/10.1063/1.4903791>. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/141/23/10.1063/1.4903791>.
- [91] J. V. Pototschnig, G. Krois, Florian Lackner, and W. E. Ernst. Investigation of the RbCa molecule : Experiment and theory. *J. Mol. Spectrosc.*, 310 :126, 2015.
- [92] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Macmillan Publishing, New York, 1982.
- [93] W. Demtröder. *Molecular Physics : Theoretical Principles and Experimental Methods*. Wiley-VCH, 1998.
- [94] P. S. Żuchowski, R. Guérout, and O. Dulieu. Ground- and excited-state properties of the polar and paramagnetic RbSr molecule : A comparative study. *Phys. Rev. A*, 90 :012507, 2014.

- [95] Yu. Ralchenko, A. Kramida, J. J. Reader, and NIST ASD Team. Nist atomic spectra database (version 5.5) [online]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD., 2014.
- [96] E. Clementi, D. L. Raimondi, and W. P. Reinhardt. Atomic screening constants from SCF functions. II. atoms with 37 to 86 electrons. *J. Chem. Phys.*, 47(4), 1967.
- [97] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, D. P. O'Neill, P. Palmieri, D. Peng, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, and M. Wang. Molpro, version 2012.1, a package of *ab initio* programs, 2012. see <http://www.molpro.net>.
- [98] J.F. Stanton, J. Gauss, M.E. Harding, P.G. Szalay, et al. CFOUR, a quantum chemical program package. For the current version, see <http://www.cfour.de>.
- [99] J. Čížek. On the correlation problem in atomic and molecular systems. calculation of wavefunction components in ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods. *J. Chem. Phys.*, 45(11) :4256, 1966.
- [100] Rodney J. Bartlett. Coupled-cluster approach to molecular structure and spectra : a step toward predictive quantum chemistry. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(5) :1697–1708, 1989. doi : 10.1021/j100342a008. URL <http://dx.doi.org/10.1021/j100342a008>.
- [101] RF Bishop. An overview of coupled cluster theory and its applications in physics. *Theoretica chimica acta*, 80(2-3) :95–148, 1991.
- [102] Krishnan Raghavachari, Gary W. Trucks, John A. Pople, and Martin Head-Gordon. A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories. *Chemical Physics Letters*, 157(6) :479 – 483, 1989. ISSN 0009-2614. doi : [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(89\)87395-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(89)87395-6). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261489873956>.
- [103] P. J. Knowles, C. Hampel, and H. J. Werner. Coupled cluster theory for high spin, open shell reference wave functions. *J. Chem. Phys.*, 99 :5219, 1993.
- [104] Peter J. Knowles, Claudia Hampel, and Hans-Joachim Werner. Erratum : “coupled cluster theory for high spin, open shell reference wave functions” [*j. chem. phys.* 99, 5219 (1993)]. *The Journal of Chemical Physics*, 112(6), 2000.

- [105] Trygve Helgaker, Sonia Coriani, Poul Jorgensen, Kasper Kristensen, Jeppe Olsen, and Kenneth Ruud. Recent advances in wave function-based methods of molecular-property calculations. *Chemical Reviews*, 112(1) :543–631, 2012. doi : 10.1021/cr2002239. URL <http://dx.doi.org/10.1021/cr2002239>. PMID : 22236047.
- [106] JohnD. Watts. An introduction to equation-of-motion and linear-response coupled-cluster methods for electronically excited states of molecules. In ManojK. Shukla and Jerzy Leszczynski, editors, *Radiation Induced Molecular Phenomena in Nucleic Acids*, volume 5 of *Challenges and Advances In Computational Chemistry and Physics*, pages 65–92. Springer Netherlands, 2008. ISBN 978-1-4020-8183-5. doi : 10.1007/978-1-4020-8184-2_3. URL http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4020-8184-2_3.
- [107] K. Emrich. *Nucl. Phys. A*, 351 :397, 1981.
- [108] John F. Stanton and Rodney J. Bartlett. The equation of motion coupled-cluster method. A systematic biorthogonal approach to molecular excitation energies, transition probabilities, and excited state properties. *J. Chem Phys.*, 98(9) : 7029–7039, 1993.
- [109] P. Durand and J.C. Barthelat. New atomic pseudopotentials for electronic structure calculations of molecules and solids. *Chem. Phys. Lett.*, 27 :191, 1974.
- [110] P. Durand and J.C. Barthelat. A theoretical method to determine atomic pseudopotentials for electronic structure calculations of molecules and solids. *Theor. chim. Acta*, 38 :283, 1975.
- [111] M. Aymar, O. Dulieu, and F. Spiegelman. Electronic properties of francium diatomic compounds and prospects for cold molecule formation. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 39 :S905, 2006.
- [112] W. Müller, J. Flesch, and W. Meyer. Treatment of intershell correlation effects in ab initio calculations by use of core polarization potentials. method and application to alkali and alkaline earth atoms. *J. Chem. Phys.*, 80 :3297, 1984.
- [113] M. Foucrault, Ph. Millié, and J.P. Daudey. Nonperturbative method for core-valence correlation in pseudopotential. *J. Chem. Phys.*, 96(2) :1257, 1992.
- [114] M. Aymar and O. Dulieu. The electronic structure of the alkaline-earth-atom (Ca, Sr, Ba) hydride molecular ions. *J. Phys. B*, 45 :215103, 2012.
- [115] B. Huron, J.-P. Malrieu, and P. Rancurel. Iterative perturbation calculations of ground and excited state energies from multiconfigurational zeroth-order wavefunctions. *J. Chem. Phys.*, 58 :5745, 1973.

- [116] Stefano Evangelisti, Jean-Pierre Daudey, and Jean-Paul Malrieu. Convergence of an improved CIPSI algorithm. *Chemical Physics*, 75(1) :91 – 102, 1983. ISSN 0301-0104. doi : [http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104\(83\)85011-3](http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104(83)85011-3). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0301010483850113>.
- [117] G. H. Jeung, J. P. Daudey, and J. P. Malrieu. Inclusion of core-valence correlation effects in pseudopotential calculations : II. K_2 and KH lowest Σ^+ potential curves from valence correlated wavefunctions. *J. Phys. B*, 16 :699, 1983.
- [118] D. Pavolini, T. Gustavsson, F. Spiegelmann, and J.-P. Daudey. Theoretical study of the excited states of the heavier alkali dimers. I. the RbCs molecule. *J. Phys. B*, 22 :1721, 1989.
- [119] G.-H. Jeung. Evaluation of the volume effect in the core-core interaction energy for alkali diatomics. *J. Mol. Spectrosc.*, 182 :113, 1997.
- [120] C David Sherrill. Counterpoise correction and basis set superposition error. 2010. <http://vergil.chemistry.gatech.edu/notes/cp.pdf>.
- [121] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe. *Mécanique Quantique II*. Hermann, Paris, 1977. Nouvelle édition revue, corrigée et augmentée, 1977.
- [122] I. Bloch, J. Dalibard, and W. Zwerger. Many-body physics with ultracold gases. *Rev. Mod. Phys.*, 80 :885, 2008.
- [123] Piotr S. Żuchowski, J. Aldegunde, and Jeremy M. Hutson. Ultracold RbSr molecules can be formed by magnetoassociation. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :153201, Oct 2010. doi : 10.1103/PhysRevLett.105.153201. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.153201>.
- [124] Benjamin Pasquiou, Alex Bayerle, Slava M. Tzanova, Simon Stellmer, Jacek Szczepkowski, Mark Parigger, Rudolf Grimm, and Florian Schreck. Quantum degenerate mixtures of strontium and rubidium atoms. *Phys. Rev. A*, 88 :023601, Aug 2013. doi : 10.1103/PhysRevA.88.023601. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.88.023601>.
- [125] M. Kleinert *et al.* Towards ultracold RbCa molecules, 2012. <http://meetings.aps.org/link/BAPS.2012.DAMOP.B5.7>.
- [126] M. Kleinert's group. Willamette University, Salem (USA) <http://michaelakleinert.wix.com/amoatwu#!ultracold/c3qn>.
- [127] Vladyslav V. Ivanov, Alexander Khramov, Anders H. Hansen, William H. Dowd, Frank Münchow, Alan O. Jamison, and Subhadeep Gupta. Sympathetic cooling in an optically trapped mixture of alkali and spin-singlet atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :153201, Apr 2011. doi : 10.1103/PhysRevLett.106.153201. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.153201>.

- [128] Anders H. Hansen, Alexander Khramov, William H. Dowd, Alan O. Jamison, Vladyslav V. Ivanov, and Subhadeep Gupta. Quantum degenerate mixture of ytterbium and lithium atoms. *Phys. Rev. A*, 84 :011606, Jul 2011. doi : 10.1103/PhysRevA.84.011606. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.84.011606>.
- [129] Alexander Khramov, Anders Hansen, William Dowd, Richard J. Roy, Constantinos Makrides, Alexander Petrov, Svetlana Kotochigova, and Subhadeep Gupta. Ultracold heteronuclear mixture of ground and excited state atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 112 :033201, Jan 2014. doi : 10.1103/PhysRevLett.112.033201. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.112.033201>.
- [130] N. Nemitz, F. Baumer, F. Münchow, S. Tassy, and A. Görlitz. Production of heteronuclear molecules in an electronically excited state by photoassociation in a mixture of ultracold Yb and Rb. *Phys. Rev. A*, 79 :061403, 2010.
- [131] Mateusz Borkowski, Piotr S. Żuchowski, Roman Ciuryło, Paul S. Julienne, Dariusz Kędziera, Łukasz Mentel, Paweł Tecmer, Frank Münchow, Cristian Bruni, and Axel Görlitz. Scattering lengths in isotopologues of the RbYb system. *Phys. Rev. A*, 88 :052708, Nov 2013. doi : 10.1103/PhysRevA.88.052708. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.88.052708>.
- [132] L. M. Russon, G. K. Rothschof, M. D. Morse, A. I. Boldyrev, and J. Simons. Two-photon ionization spectroscopy and all-electron ab initio study of LiCa. *J. Chem. Phys.*, 109 :6655, 1998.
- [133] Milena Ivanova, Alexander Stein, Asen Pashov, Andrey V. Stoliarov, Horst Knöckel, and Eberhard Tiemann. The $X^2\Sigma^+$ state of LiCa studied by fourier-transform spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 135(17) :174303, 2011. doi : <http://dx.doi.org/10.1063/1.3652755>. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/135/17/10.1063/1.3652755>.
- [134] Alexander Stein, Milena Ivanova, Asen Pashov, Horst Knöckel, and Eberhard Tiemann. Spectroscopic study of the $2^2\Sigma^+$ and the $4^2\Sigma^+$ excited states of LiCa. *The Journal of Chemical Physics*, 138(11) :114306, 2013. doi : <http://dx.doi.org/10.1063/1.4795205>. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/138/11/10.1063/1.4795205>.
- [135] J Verges, J d’Incan, C Effantin, A Bernard, G Fabre, R Stringat, and A Boulezhar. Electronic structure of BaLi : the $(2)^2\Sigma^+$ state. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 27(8) :L153, 1994. URL <http://stacks.iop.org/0953-4075/27/i=8/a=004>.
- [136] R. Stringat, G. Fabre, A. Boulezhar, J. Dincan, C. Effantin, J. Verges, and A. Bernard. The $X^2\Sigma^+$, $(2)^2\Sigma^+$, and $(2)^2\Pi$ states of BaLi. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 168(2) :514 – 521, 1994. ISSN 0022-2852. doi : [http:](http://)

- [//dx.doi.org/10.1006/jmsp.1994.1298](http://dx.doi.org/10.1006/jmsp.1994.1298). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022285284712987>.
- [137] J. D’Incan, C. Effantin, A. Bernard, G. Fabre, R. Stringat, A. Boulezhar, and J. Vergès. Electronic structure of BaLi. II. first observation of the Ba^{6,7}Li spectrum : Analysis of the $(2)^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ system. *The Journal of Chemical Physics*, 100(2), 1994.
- [138] K.R. Berry and M.A. Duncan. Photoionization spectroscopy of LiMg. *Chemical Physics Letters*, 279(1-2) :44 – 49, 1997. ISSN 0009-2614. doi : [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00991-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00991-3). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261497009913>.
- [139] M.H. Anderson, J.R. Ensher, M.R. Matthews, C.E. Wieman, and E.A. Cornell. Observations of Bose-Einstein condensation in a dilute atomic vapor. *Science*, 269 :198–201, 1995.
- [140] J. Sugar and C. Corliss. Atomic energy levels of the iron-period elements, potassium through nickel. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 14(Suppl. 2), 1985.
- [141] J. E. Sansonetti. Wavelengths, transition probabilities, and energy levels for the spectra of rubidium (Rb I through Rb XXXVII). *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 35 (1), 2006.
- [142] Trygve Helgaker, Wim Klopper, Henrik Koch, and Jozef Noga. Basis-set convergence of correlated calculations on water. *J. Chem. Phys.*, 106(23), 1997.
- [143] M. Dolg. Part I., fundamentals, ch. 14,. Elsevier, Amsterdam, 2002.
- [144] I. S. Lim, P. Schwerdtfeger, B. Metz, and H. Stoll. All-electron and relativistic pseudopotential studies for the group 1 element polarizabilities from K to element 119. *J. Chem. Phys.*, 122(10) :104103, 2005.
- [145] Ivan S. Lim, Hermann Stoll, and Peter Schwerdtfeger. Relativistic small-core energy-consistent pseudopotentials for the alkaline-earth elements from Ca to Ra. *J. Chem. Phys.*, 124(3) :034107, 2006.
- [146] Jacek Koput and Kirk A. Peterson. Ab initio potential energy surface and vibrational-rotational energy levels of $X^2\Sigma^+$ CaOH. *J. Phys. Chem. A*, 106(41) : 9595–9599, 2002. doi : 10.1021/jp026283u.
- [147] T. M. Miller and B. Bederson. Measurement of the polarizability of calcium. *Phys. Rev. A*, 14 :1572, 1976.
- [148] M. Aymar and O. Dulieu. Calculations of transition and permanent dipole moments of heteronuclear alkali dimers NaK, NaRb and NaCs. *Mol. Phys.*, 105 : 1733, 2007.

- [149] J. Deiglmayr, M. Aymar, R. Wester, M. Weidemüller, and O. Dulieu. *J. Chem. Phys.*, 129 :064309, 2008.
- [150] M. Aymar, R. Guérout, and O. Dulieu. Structure of the alkali-metal-atom-strontium molecular ions : towards photoassociation and formation of cold molecular ions. *J. Chem. Phys.*, 135 :064305, 2011.
- [151] 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(9) :1795, 2000.
- [152] Andrei Derevianko. Feasibility of cooling and trapping metastable alkaline-earth atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 87 :023002, Jun 2001. doi : 10.1103/PhysRevLett.87.023002. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.87.023002>.
- [153] P. O. Fedichev, Yu. Kagan, G. V. Shlyapnikov, and J. T. M. Walraven. Influence of nearly resonant light on the scattering length in low-temperature atomic gases. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :2913, 1996.
- [154] J. L. Bohn and P. S. Julienne. Prospects for influencing scattering lengths with far-off-resonant light. *Phys. Rev. A*, 56 :1486, 1997.
- [155] R. Ciuryło, E. Tiesinga, and P. S. Julienne. Optical tuning of the scattering length of cold alkaline-earth-metal atoms. *Phys. Rev. A*, 71 :030701, Mar 2005. doi : 10.1103/PhysRevA.71.030701. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.71.030701>.
- [156] Mi Yan. *Optical Feshbach Resonances and Coherent Photoassociation in a Strontium BEC*. PhD thesis, RICE UNIVERSITY, 2013. <http://ultracold.rice.edu/publications/Mi%20Yan%20PhD%20thesis.pdf>.
- [157] Mi Yan, B. J. DeSalvo, Ying Huang, P. Naidon, and T. C. Killian. Rabi oscillations between atomic and molecular condensates driven with coherent one-color photoassociation. *Phys. Rev. Lett.*, 111 :150402, Oct 2013. doi : 10.1103/PhysRevLett.111.150402. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.111.150402>.
- [158] V. Kokoouline, O. Dulieu, R. Kosloff, and F. Masnou-Seeuws. Mapped Fourier methods for long-range molecules : application to perturbations in the $\text{Rb}_2(0_u^+)$ photoassociation spectrum. *J. Chem. Phys.*, 110 :9865–9877, 1999.
- [159] V. Kokoouline, O. Dulieu, and F. Masnou-Seeuws. Theoretical treatment of channel mixing in excited Rb_2 and Cs_2 ultracold molecules. I : perturbations in 0_u^+ photoassociation and fluorescence spectra. *Phys. Rev. A*, 62 :022504, 2000.

- [160] V. Kokoouline, O. Dulieu, R. Kosloff, and F. Masnou-Seeuws. Theoretical treatment of channel mixing in excited Rb_2 and Cs_2 ultracold molecules. II : determination of predissociation lifetimes with coordinate mapping. *Phys. Rev. A*, 62 : 032716, 2000.
- [161] M. Lepers, J.-F. Wyart, and O. Dulieu. Anisotropic optical trapping of ultracold erbium atoms. *Phys. Rev. A*, 89 :022505, 2014.
- [162] P. S. Żuchowski, J. Aldegunde, and J. M. Hutson. Reactions of ultracold alkali-metal dimers. *Phys. Rev. A*, 81 :060703(R), 2010.
- [163] R. Grimm, M. Weidemüller, and Y. B. Ovchinnikov. *Adv. At. Mol. Opt. Phys*, 42 :95, 2000.
- [164] A. Derevianko, W. R. Johnson, M. S. Safronova, and J. F. Babb. High-precision calculations of dispersion coefficients, static dipole polarizabilities, and atom-wall interaction constants for alkali-metal atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :3589, 1999.
- [165] M. S. Safronova, Bindiya Arora, and Charles W. Clark. Frequency-dependent polarizabilities of alkali-metal atoms from ultraviolet through infrared spectral regions. *Phys. Rev. A*, 73 :022505, Feb 2006. doi : 10.1103/PhysRevA.73.022505. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.73.022505>.
- [166] A. Derevianko, S. G. Porsev, and J. F. Babb. Electric dipole polarizabilities at imaginary frequencies for the alkali-metal, alkaline-earth, and inert gas atoms. *At. Data Nucl. Data Tables*, 96 :323, 2010.
- [167] Alan Robert Edmonds. *Angular momentum in quantum mechanics*. Princeton University Press, 1996.
- [168] Leon J. Radziemski, Rolf Engleman, and James W. Brault. Fourier-transform-spectroscopy measurements in the spectra of neutral lithium, ^6Li and ^7Li (Li I). *Phys. Rev. A*, 52 :4462–4470, Dec 1995. doi : 10.1103/PhysRevA.52.4462. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.52.4462>.
- [169] Donald C. Morton. Atomic data for resonance absorption lines. III. wavelengths longward of the Lyman limit for the elements hydrogen to gallium. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 149(1) :205, 2003. URL <http://stacks.iop.org/0067-0049/149/i=1/a=205>.
- [170] K.-H. Weber and Craig J. Sansonetti. Accurate energies of nS , nP , nD , nF , and nG levels of neutral cesium. *Phys. Rev. A*, 35 :4650–4660, Jun 1987. doi : 10.1103/PhysRevA.35.4650. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.35.4650>.
- [171] K B S Eriksson and I Wenåker. New wavelength measurements in Cs I. *Physica Scripta*, 1(1) :21, 1970. URL <http://stacks.iop.org/1402-4896/1/i=1/a=003>.

- [172] M. Marinescu and H. R. Sadeghpour. Long-range potentials for two-species alkali-metal atoms. *Phys. Rev. A*, 59 :390, 1999.
- [173] C. E. Hamilton, J. L. Kinsey, and R. W. Field. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 37 : 493–524, 1986.
- [174] U. Gaubatz, P. Rudecki, S. Schiemann, and K. Bergmann. *J. Chem. Phys.*, 92 (9), 1990.
- [175] A. L. Alexander, R. Lauro, A. Louchet, T. Chanelière, and J. L. Le Gouët. Stimulated raman adiabatic passage in Tm^{3+} : YAG. *Phys. Rev. B*, 78 :144407, Oct 2008. doi : 10.1103/PhysRevB.78.144407. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.144407>.
- [176] P. Marte, P. Zoller, and J. L. Hall. Coherent atomic mirrors and beam splitters by adiabatic passage in multilevel systems. *Phys. Rev. A*, 44 :R4118–R4121, Oct 1991. doi : 10.1103/PhysRevA.44.R4118. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.44.R4118>.
- [177] L S Goldner, C Gerz, R J C Spreeuw, S L Rolston, C I Westbrook, W D Phillips, P Marte, and P Zoller. Coherent transfer of photon momentum by adiabatic following in a dark state. *Quantum Optics : Journal of the European Optical Society Part B*, 6(4) :387, 1994. URL <http://stacks.iop.org/0954-8998/6/i=4/a=016>.
- [178] K. Bergmann, H. Theuer, and B. W. Shore. Coherent population transfer among quantum states of atoms and molecules. *Rev. Mod. Phys.*, 70 :1003, 1998.
- [179] F. Lang, K. Winkler, C. Strauss, R. Grimm, and J. Hecker Denschlag. Ultracold triplet molecules in the rovibrational ground state. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :133005, 2008.
- [180] P D Gregory, P K Molony, M P Köppinger, A Kumar, Z Ji, B Lu, A L Marchant, and S L Cornish. A simple, versatile laser system for the creation of ultracold ground state molecules. *New Journal of Physics*, 17(5) :055006, 2015. URL <http://stacks.iop.org/1367-2630/17/i=5/a=055006>.
- [181] J. G. Danzl, M. J. Mark, E. Haller, M. Gustavsson, N. Bouloufa, O. Dulieu, H. Ritsch, R. Hart, and H.-C. Nägerl. Precision molecular spectroscopy for ground state transfer of molecular quantum gases. *Faraday Disc.*, 142 :283, 2009.
- [182] H.C. Nägerl *et al.* (communication privée).
- [183] R. Rydberg. Graphic representation of results of band spectroscopy. *Z. Phys.*, 73 :376, 1931.
- [184] O. Klein. Calculation of potential curves for diatomic molecules with help of spectral terms. *Z. Phys.*, 76 :226, 1932.

- [185] A. L. G. Rees. The calculation of potential-energy curves from band-spectroscopic data. *Proc. Phys. Soc. (London)*, 59 :998, 1947.
- [186] C. Lisdat, O. Dulieu, H. Knöckel, and E. Tiemann. Inversion analysis of K_2 coupled electronic states with the fourier grid method. *Eur. Phys. J. D*, 17(319), 2001.
- [187] M. Movre and G. Pichler. Resonance interaction and self-broadening of alkali resonance lines. I. adiabatic potential curves. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 10 :2631, 1977.
- [188] J.T. Kim, Y. Lee, and A.V. Stolyarov. Quasi-relativistic treatment of the low-lying KCs states. *J. Mol. Spectrosc.*, 256 :57, 2009.
- [189] Charles Cerjan. *Numerical grid methods and their application to Schrödinger's equation*, volume 412. Springer Science & Business Media, 1993.
- [190] Eyal Fattal, Roi Baer, and Ronnie Kosloff. Phase space approach for optimizing grid representations : The mapped Fourier method. *Phys. Rev. E*, 53 :1217–1227, Jan 1996. doi : 10.1103/PhysRevE.53.1217. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.53.1217>.
- [191] V. Kokoouline. *Traitement théorique des molécules froides : mise au point de méthodes numériques*. PhD thesis, Université Paris Sud - Paris XI, 1999. URL <http://www.theses.fr/1999PA112297>.
- [192] <http://www.atomchip.org/>,
<http://www.fotonica.ifsc.usp.br/research/atomic.php>,
<http://www.phys.au.dk/quantumgas/home.htm>,
<http://photon.physnet.uni-hamburg.de/ilp/sengstock/>,
<http://www.rri.res.in/htmls/eo/>,
http://www.lens.unifi.it/index.php?include=research/dynamic_research&researcharea=Atomic%20physics&active=research&menu=research/atomic_physics/atomic_physics_menu,
<http://ultracold.t.u-tokyo.ac.jp/inouyeLAB/index-e.html>,
<http://www.phys.uconn.edu/research/ultracold-atoms-and-molecules>.
- [193] O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, T. Bergeman, S. Kotochigova, A. V. Stolyarov, Andreia de Faria Nogueira, and C. E. Fellows. Spectroscopic data, spin-orbit functions, and revised analysis of strong perturbative interactions for the $A^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi$ states of RbCs. *Phys. Rev. A*, 81 :042511, 2010.
- [194] A. Orbán, R. Vexiau, O. Kriegelsteiner, H.-C. Nägerl, O. Dulieu, A. Crubellier, and N. Bouloufa-Maafa. Model for the hyperfine structure of electronically excited KCs molecules. *Phys. Rev. A*, 92 :032510, Sep 2015. doi : 10.1103/PhysRevA.92.032510. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.92.032510>.

- [195] Masatoshi Kajita, Geetha Gopakumar, Minori Abe, and Masahiko Hada. Sensitivity of vibrational spectroscopy of optically trapped SrLi and CaLi molecules to variations in m_p/m_e . *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 46(2) :025001, 2013. URL <http://stacks.iop.org/0953-4075/46/i=2/a=025001>.
- [196] S. Kotochigova, T. Zelevinsky, and Jun Ye. Prospects for application of ultracold Sr₂ molecules in precision measurements. *Phys. Rev. A*, 79 :012504, Jan 2009. doi : 10.1103/PhysRevA.79.012504. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.79.012504>.
- [197] I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, E. A. Pazyuk, and A. V. Stolyarov. Modeling of the $X^1\Sigma^+, a^3\Sigma^+ \rightarrow E(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+(v = 0, J = 0)$ optical cycle for ultracold KCs molecule production. *Phys. Rev. A*, 85 :062520, 2012.