



HAL
open science

Contrôle d'échantillons froids d'atomes et de molécules par laser : I) Effet tunnel d'un condensat de Bose-Einstein dans un réseau optique II) Manipulations des degrés de liberté de molécules froides

Hans Lignier

► **To cite this version:**

Hans Lignier. Contrôle d'échantillons froids d'atomes et de molécules par laser : I) Effet tunnel d'un condensat de Bose-Einstein dans un réseau optique II) Manipulations des degrés de liberté de molécules froides. Optique [physics.optics]. Université Paris Saclay, 2022. tel-03789859

HAL Id: tel-03789859

<https://theses.hal.science/tel-03789859v1>

Submitted on 27 Sep 2022

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.

Contrôle d'échantillons froids d'atomes et de molécules par laser :

- I) Effet tunnel d'un condensat de Bose-Einstein dans un réseau optique
- II) Manipulations des degrés de liberté de molécules froides

**Habilitation à diriger des recherches
de l'université Paris-Saclay**

**présentée et soutenue
à Paris-Saclay, le 5 juillet 2022, par**

Hans LIGNIER

Composition du jury

Olivier Gorceix Professeur, Laboratoire de Physique des Lasers, Université Sorbonne Paris Nord	Rapporteur
Laurent Hilico Professeur, Laboratoire Kastler-Brossel, Université d'Evry val-d'Essone	Rapporteur
Matthias Weidemüller Professeur, Center for Quantum Dynamics, Uni- versité Ruprecht-Karl de Heidelberg	Rapporteur
Séverine Boyé-Péronne Professeure, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, Université Paris-Saclay	Examinatrice
Christoph Westbrook Directeur de recherche, Laboratoire Charles- Fabry, Institut d'Optique	Président du jury

Table des matières

Table des matières	3
Abréviations	5
Introduction	7
I Effet tunnel d'un condensat de Bose-Einstein dans un réseau optique	15
1 Un condensat dans un réseau optique	17
1.1 Description théorique	17
1.2 Dispositif expérimental	19
2 Effet tunnel et transition Landau-Zener dans un réseau optique accéléré	23
2.1 Transport d'atomes dans un réseau accéléré	23
2.2 Réalisation expérimentale	25
2.3 Effet tunnel modifié par résonances intersites	26
2.4 Dynamique Landau-Zener	31
3 Contrôle dynamique de l'effet Tunnel	35
3.1 Effet de la modulation de phase sur le tunneling	35
3.2 Transition de Mott induite par modulation de phase	38
3.3 Rétablissement du tunneling entre sites dans un réseau accéléré	44
3.4 Développements ultérieurs	46
II Manipulations des degrés de liberté de molécules froides	49
4 État de l'art du refroidissement de molécules	51
4.1 Techniques de refroidissement	51
4.2 Applications avec des molécules froides	58
5 Molécules ultra-froides de césium	69
5.1 Contexte	69
5.2 Protocole expérimental	70
5.3 Refroidissement ro-vibrationnel	73
5.4 Conversion singulet-triplet	79

5.5	Spectroscopie fine de l'état 0_g^-	82
6	Molécules froides de monofluorure de baryum	85
6.1	Description du projet	85
6.2	Dispositif expérimental	87
6.3	Développement de la source lumineuse large-bande	90
6.4	Refroidissement ro-vibrationnel	95
6.5	Analyse vibrationnelle par excitation large-bande	98
7	Activités théoriques	101
7.1	Ralentissement par intermédiaire ionique	101
7.2	Étude d'un piège magnéto-optique moléculaire à deux couleurs	104
7.3	Limite intrinsèque d'un schéma de refroidissement par laser	107
	Conclusion et perspectives générales	113
	Annexe : description quantique de molécules diatomiques	121
	Curriculum vitae	125
	Communications scientifiques	129
	Bibliographie	134

Abréviations

- EDM : moment dipolaire électrique (de l'anglais *Electric Dipole Moment*)
- PA : photo-association
- PMO : Piège Magnéto-Optique
- REMPI : ionisation multi-photonique résonante (de l'anglais *Resonance-Enhanced Multi-Photon Ionization*)
- STIRAP : Transition adiabatique par effet Raman stimulé (de l'anglais *Stimulated Raman Adiabatic Passage*)
- TA : amplificateur optique (de l'anglais *Tapered Amplifier*)

Introduction

Ce mémoire compile mes travaux de recherche depuis les quinze dernières années, une période qui s'étend de mon stage post-doctoral à Pise et l'activité que je poursuis depuis mon recrutement en qualité de maître de conférences à l'université Paris-Saclay. Comme le titre le suggère, le point commun à tous mes travaux est le refroidissement. Toutefois ce terme recouvre des activités différentes selon qu'il s'agit d'atomes ou de molécules. Dans le cas des atomes, les expériences auxquelles j'ai participé utilisaient les techniques bien maîtrisées du refroidissement par laser pour réaliser des pièges magnéto-optiques et même des condensats de Bose-Einstein. Ces dispositifs robustes m'ont permis d'étudier des effets quantiques divers. Dans le cas des molécules, les techniques de refroidissement sont plus complexes, généralement moins abouties qu'avec les atomes, et c'est donc l'élaboration de nouvelles méthodes qui est l'objet de mes recherches. Cette introduction récapitule mon parcours de recherche, liste mes encadrements d'étudiants et de jeunes chercheurs, décrit succinctement mon enseignement, notamment au niveau recherche, et finalement expose l'organisation de ce mémoire.

Afin que mes publications soient aisément distinguées des références bibliographiques, celles-ci sont listées à part dans le manuscrit, dans la partie *Communications scientifiques*, et indexées par la notation $[An]$ où n est un numéro d'ordre chronologique.

Quelques repères

- 2009-présent : Maître de conférences au Laboratoire Aimé Cotton (Université Paris-Saclay)
Manipulation optique du dimère de césium en régime ultrafroid
Développement et manipulation optique d'un jet supersonique de monofluorure de baryum (BaF)
- 2008-2009 : ATER au laboratoire PhLAM (Université de Lille I)
Étude de la transition d'Anderson avec un rotateur pulsé
- 2006 - 2008 : Post-doctorat au PISA BEC (Université de Pise)
Étude et contrôle de l'effet tunnel d'un condensat dans un réseau optique
- 2005-2006 : Post-doctorat au Center for Cold Matter (Imperial College de Londres)
Développement d'une source froide et intense de monofluorure d'ytterbium (YbF).
- 2001-2005 : Thèse au laboratoire PhLAM (Université de Lille I)
Étude de la localisation dynamique avec des atomes refroidis par laser

Thèse et ATER à Lille (2001-2005, 2008-2009), post-doctorat à Pise (2006-2008) : étude de localisations avec des atomes froids

Durant ma thèse à Lille, mon stage post-doctoral en Italie et mon ATER à Lille, j'ai travaillé sur des expériences reposant sur le refroidissement laser d'atomes. Tous ces travaux ont pour point commun l'interaction entre l'échantillon d'atomes froids produit et un réseau optique, et plus spécifiquement l'étude des phénomènes de transport quantique.

A Lille, j'ai travaillé sur le rotateur quantique soumis à une série d'impulsions de forçage, plus connu sous le nom anglais de *quantum kicked rotor*, qui est réalisé en faisant interagir un nuage d'atomes froids et une série de pulses d'onde lumineuse stationnaire. Ce système fait apparaître un phénomène de gel de la diffusion dans l'espace des impulsions, appelé localisation dynamique, qui n'existerait pas si la dynamique était classique. La localisation résulte d'un phénomène d'interférences à une particule et requiert l'existence d'une périodicité de la série de pulses. Durant ma thèse, j'ai étudié la destruction de la localisation dynamique et son rétablissement (écho quantique) en utilisant des séries de pulses dont la périodicité était brisée [A4].

Cet effet de localisation en impulsion est fondamentalement analogue à celui de la localisation d'Anderson, lequel prédit que les atomes qui peuvent être totalement délocalisés dans un potentiel périodique vont se localiser en présence de désordre (défaut de périodicité). Explorant ce lien lors de mon ATER en 2008-2009, j'ai étudié la transition isolant/conducteur [A16].

A Pise, j'ai particulièrement étudié l'effet tunnel d'un condensat de Bose-Einstein dans un réseau optique accéléré. Le modèle d'interaction entre les atomes et le réseau emprunte tous les outils de la physique du solide : théorème de Bloch, états de Wannier-Stark, etc. Un résultat important fut de montrer que l'effet tunnel résultant d'une accélération uniforme est augmenté lorsque l'accélération met en résonance des états de Wannier-Stark [A7,A10]. Mes travaux suivants ont essentiellement porté sur le gel ou la restauration de l'effet tunnel entre les sites adjacents du réseau lorsque la position des sites est modulée périodiquement [A8,A9]. Avec cette méthode, il est possible d'atteindre la transition de phase conducteur/isolant dite de de Mott [A11]. Dans ce modèle, la localisation est liée un phénomène d'interaction : l'interaction de deux particules dans un même site est suffisamment importante pour empêcher la diffusion des atomes vers les sites voisins.

Il existe un lien entre la localisation dynamique et le gel de l'effet tunnel. Celui-ci peut être établi par les travaux de Mark Raizen dont le groupe a observé la localisation dynamique avec un modèle différent de celui du kicked rotor mais identique à celui étudié à Pise. Les expériences de Raizen et de Pise utilisent un paramétrage différent (sur l'amplitude de modulation périodique des sites) qui conduit à des signatures spectrales et des dynamiques qualitativement différentes.

Publications représentatives

— *Reversible Destruction of Dynamical Localization*

H. Lignier, J. Chabé, D. Delande, J-C.-Garreau, P. Szriftgiser
Phys. Rev. Lett. 95, 234101 (2005)

Cet article démontre expérimentalement la possibilité d'une réversibilité (partielle) de la localisation dynamique dans le cadre du *kicked rotor* non périodique qui était réalisé avec des atomes froids soumis à des séries de pulses d'onde stationnaire.

— *Dynamical Control of Matter-Wave Tunneling in Periodic Potentials*

H. Lignier, C. Sias, D. Ciampini, Y. P. Singh, A. Zenesini, O. Morsch, E. Arimondo
Phys. Rev. Lett. 99, 220403 (2007)

Dans cet article, le tunneling d'atomes d'un condensat à travers les puits d'un réseau optique est fortement réduit par un forçage périodique.

— *Critical State of the Anderson Transition : Between a Metal and an Insulator*

G. Lemarié, **H. Lignier**, D. Delande, P. Szriftgiser, J-C Garreau
Phys. Rev. Lett. 105, 090601 (2010)

Dans cette publication, la localisation dynamique est traitée comme un analogue de la localisation d'Anderson. Il y a une mise en évidence expérimentale du changement de forme de la distribution d'impulsion au point critique de la transition de phase.

Post-doctorat à l'Imperial College (2005-2006) et maîtrise de conférence (2009-présent) : manipulations de molécules froides et ultra-froides

J'ai abordé le thème des molécules froides lors de mon premier stage post-doctoral en 2005-2006. Le groupe travaillait – et travaille encore – sur le refroidissement d'YbF en vue de réaliser une mesure de précision du moment dipolaire électrique (EDM) de l'électron. Mon objectif était alors d'optimiser le nombre de molécules d'YbF en jet supersonique. J'ai découvert un univers expérimental et des perspectives formidables qui m'était alors totalement inconnues. Hormis la mesure de précision, les molécules froides et ultra-froides sont en effet des très bonnes candidates pour la simulation et les calculs quantiques ; elles ouvrent aussi la voie à une étude très fondamentale et au contrôle des réactions chimiques. Toutefois, il faut bien dire que le refroidissement est une gageüre expérimentale car, contrairement aux atomes, les molécules ne sont généralement pas adaptées aux techniques de refroidissement laser. Pour cette raison, deux approches sont souvent distinguées. Le refroidissement indirect consiste à associer des atomes froids pour former des molécules diatomiques. Le refroidissement direct a pour objectif d'agir directement sur des molécules déjà formées. J'ai retrouvé cette thématique au sein du laboratoire Aimé Cotton lors de mon recrutement en 2009.

J'ai progressivement pris la coordination scientifique de l'opération de recherche Molécules Froides qui fait partie de l'équipe Matière Froide Corrélée (MFC). Daniel Comparat (DR CNRS) et, depuis 2019, Bruno Viaris de Lesegno sont les personnels permanents associés à l'opération Molécules Froides. Pierre Pillet, qui a lancé cette thématique dans les années 90, a concentré son

activité de recherche sur les atomes de Rydberg qui constitue une des thématiques de l'équipe MFC.

Sur la période 2009-2013, j'ai travaillé sur le dimère de césium Cs_2 formé par la photo-association d'atomes de césium refroidis dans un piège magnéto-optique (refroidissement indirect). Hormis quelques études spectroscopiques [A17], j'ai principalement démontré qu'un pompage optique par une source optique large bande permettait un refroidissement de la vibration et de la rotation [A20] ainsi qu'une conversion de multiplicité [A18]. Durant cette période, j'ai co-encadré deux étudiants en thèse et plusieurs stagiaires de licence et master.

Quatre ans après mon arrivée au laboratoire, j'ai réorienté l'activité du groupe Molécules Froides en démarrant une nouvelle expérience sur le refroidissement direct d'un jet froid de monofluorure de baryum (BaF) pour laquelle j'ai bénéficié d'un financement ANR (MolSiS-Cool) de quatre ans et d'un financement DIM de la région Ile de France (IFRAF). Le choix de l'espèce BaF a plusieurs origines : ses propriétés électroniques sont favorables pour multiplier les cycles de fluorescence, son excitation optique pouvait être réalisée avec le matériel optique provenant de l'expérience sur le césium (proche infrarouge) et enfin ses propriétés (masse et dipôle électrique) étaient intéressantes pour des études réactionnelles ou des mesures de précision (en particulier la recherche d'un dipôle électrique de l'électron). Les deux premiers objectifs de ce projet étaient les suivants : premièrement, démontrer que les techniques de pompage optique pourraient s'appliquer à des jets moléculaires et, deuxièmement, mettre en place un ralentissement efficace du jet. Le pompage a été démontré en 2018 [A25] et amélioré en 2020 [A28]. Parallèlement, j'ai publié quelques travaux prospectifs ou théoriques en lien direct avec les problématiques expérimentales du refroidissement et du ralentissement de molécules [A23,A24,A26]. Actuellement, mes efforts portent sur la mise en œuvre d'une méthode de ralentissement par un champ électrique homogène agissant sur des molécules de BaF temporairement ionisées.

En relation avec l'expérience BaF, j'ai établi des relations scientifiques avec différentes équipes : l'équipe métrologie du Laboratoire de Physique des Lasers, Andreas Osterwalder à l'EPFL ou encore Tim Langen à l'université de Stuttgart. Récemment, j'ai initié un rapprochement avec le groupe de l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay de l'Université Paris-Saclay sur le thème de la mesure des variations des constantes fondamentales. Nous avons fait une demande de financement auprès du Labex PALM (projet SMUPPHY) qui a été accepté en 2022.

Parallèlement à ces activités, je suis partiellement investi depuis deux ans dans un projet de mesure de précision pour déceler un éventuel dipôle électrique de l'électron. L'expérience, basée sur un cristal à 4 K de gaz rare (ou de para-hydrogène) dopé par une espèce atomique (césium dans un premier temps) a été lancée en août 2021 dans l'équipe MFC. Elle repose sur un cryostat en partie financé par un projet que j'ai déposé auprès du Labex PALM émergent (projet EDM-COM).

Publications représentatives

— *Rovibrational cooling of molecules by optical pumping*

I. Manai, R. Horchani, H. Lignier, A. Fioretti, M. Allegrini, P. Pillet, D. Comparat
Phys. Rev. Lett. 109, 183001 (2012)

Dans cette publication accompagnée d'un *viewpoint* Deep Molecular Cooling, la rotation et la vibration des molécules Cs₂ formées par photo-association d'atomes refroidis par laser sont refroidies par une source laser large bande et un laser fin balayé en fréquence.

— *Rovibrational optical pumping of a molecular beam*

A. Cournol, P. Pillet, **H. Lignier** and D. Comparat
Phys. Rev. A 97, 031401(R) (2018)

Cet article relate le refroidissement rotationnel et vibrationnel de molécules de BaF produites en jet supersonique. Comparativement au cas du dimère de césium, le pompage optique est plus rapide d'un ordre de grandeur environ grâce à un développement spécifique des sources optiques.

— *Phase space density limitation in laser cooling without spontaneous emission*

T. Chanelière, D. Comparat and **H. Lignier**
Phys. Rev. A, 98, 063432 (2018)

Il s'agit d'un article théorique dont l'objectif est de déterminer rigoureusement les limites d'un refroidissement laser impulsif en absence d'émission spontanée.

Encadrement et suivi d'étudiants en recherche

Je n'évoque ici que les encadrements et suivis des travaux de recherche que j'ai effectués depuis mon recrutement en tant que maître de conférences¹.

Concernant les stages d'initiation à la recherche pré-doctorat, j'ai encadré six étudiants de L3 et de M1 issus du magistère de physique fondamentale (pour la plupart), de l'école polytechnique et d'une université étrangère (Italie) ainsi que les stages de quatre étudiants en M2. J'ai pris soin de proposer systématiquement des sujets pour lesquels les stagiaires développaient leur propre montage expérimental en lien avec un point spécifique de l'activité de recherche en cours.

En outre, j'ai co-encadré deux doctorants de manière importante et assumé le rôle de directeur de thèse d'un doctorant (dérogation). Cela signifie tout d'abord que j'ai défini et conduit l'axe de recherche de leur thèse et que je les ai formés sur la majorité des techniques expérimentales et des aspects théoriques. En pratique, j'ai pris soin de travailler avec eux sur le dispositif expérimental très régulièrement, et je les ai aidés, au besoin, dans leurs travaux de simulation numériques. D'un point de vue organisationnel, j'ai mis en place des réunions pour faire le point sur l'avancement des travaux et entretenu de fréquentes discussions scientifiques individuelles. Je les ai impliqués systématiquement dans la rédaction des articles en leur faisant écrire un paragraphe et/ou produire des figures. De cette manière, ils se sont préparés à l'écriture de leur mémoire de thèse que j'ai relu et auquel j'ai proposé des améliorations. Du point de vue de la

1. J'ai officiellement encadré une stagiaire de M1 lors de mon ATER à Lille

communication scientifique, tous les doctorants que j'ai co-encadrés ont publié des articles dans des revues internationales à comité de lecture dont je suis co-auteur. Ils ont aussi tous participé à des conférences nationales et internationales où ils ont présenté leur travaux, souvent sous forme de posters.

Le premier doctorant que j'ai co-encadré (à environ 60% de temps effectif), Ridha Horchani, a commencé sa thèse un an avant mon recrutement et l'a soutenue en février 2012. Nous sommes co-auteurs de quatre articles [A17, A18, A20, A21] sur le thème des molécules ultra-froides de Cs_2 (spectroscopie, conversion de multiplicité).

Le deuxième doctorant, Isam Manai, que j'ai co-encadré à $\sim 80\%$, a effectué ses travaux de thèse sur le thème du pompage rovibrationnel de Cs_2 de 2010 à 2013 ; il a publié deux articles dont je suis co-auteur [A20, A21].

Le troisième doctorant, dont j'ai été le directeur de thèse, est Thibault Courageux qui avait effectué son stage de M2 sous ma direction. Sa thèse, soutenue en 2021, était entièrement dédiée à BaF (pompage rovibrationnel, analyse vibrationnel, développement de sources optiques). Il a publié deux articles [A27, A28] et un autre est en préparation [AP1].

Enfin, entre 2013 et 2017, deux post-doc successifs ont été recrutés ; le premier était Mehdi Hamamda et la seconde Anne Cournol (financée en partie sur mon ANR MolSisCool). J'ai co-publié les articles [A21, A22, A23] avec M. Hamamda et les articles [A24, A25, A27, A28] avec A. Cournol. Chaque année, ils ont participé et présenté leurs travaux à une conférence scientifique.

Concernant le suivi des doctorants, je participe depuis 2019 au comité de suivi d'un doctorant (Louis Lecordier) de l'école doctorale Galilée (université Paris XIII) ; j'ai aussi participé à un jury de thèse (Samir Zemmouri) à l'université de Lille en tant qu'examinateur.

Enseignements

Avant mon recrutement à l'université Paris-Scalay, j'ai enseigné lors de mon doctorat et durant mes ATER. Mon enseignement couvre toutes les années de licence et master et de nombreux thèmes (optique, physique des lasers, électromagnétisme, physique quantique, physique statistique, mécanique analytique, thermodynamique) sous les différentes modalités existantes (TP, TD, cours-TD et cours).

Depuis 2018, je me suis impliqué dans l'enseignement au niveau recherche (M2). Dans le cadre du Master Laser Optique Matière (LOM), je suis intervenu dans un cours optionnel appelé « Manipulation de systèmes quantiques simples » (MSQS) sur une durée de 10 heures. J'y traitais des techniques de refroidissement et de confinement électromagnétiques appliquées aux atomes et aux molécules neutres et ioniques. En 2021, l'ancien M2 LOM a rejoint un nouveau M2 appelé Quantum, Light, Materials and Nano Sciences (QLMN). Depuis, je n'interviens plus dans l'option MSQS – qui existe toujours – mais dans un des cours du tronc commun qui s'intitule « Quantum Molecular Physics ». J'y enseigne les techniques de refroidissement et de ralentissement qui sont utilisées pour contrôler les molécules (détente adiabatique, cryogénie, ralentissement Zeeman/Stark, refroidissement laser) et j'y expose comment ces méthodes ont permis récemment des avancées en chimie quantique ou dans le domaine des mesures de précision. Un objectif revendiqué de ce cours est de sensibiliser les étudiants sur le fait que les molécules froides sont des systèmes attractifs pour l'étude de phénomène relevant de la physique fondamentale et quantique.

Organisation du mémoire

J'ai rédigé ce manuscrit avec l'intention d'y faire figurer l'essentiel de mes activités de recherche depuis la fin de ma thèse. Il est donc composé de deux parties distinctes, l'une dédiée à mes travaux passés en physique atomique et l'autre à mes travaux actuels en physique moléculaire.

La première partie résume les recherches que j'ai menées à Pise sur le contrôle de l'effet tunnel avec un condensat de Bose-Einstein chargé dans un réseau optique. Afin de limiter le contenu, j'ai décidé de ne pas évoquer mes travaux sur la transition d'Anderson de mon ATER Lille. Le lecteur intéressé par cette thématique peut se référer à la publication [A16]. Ce choix se justifie par le fait que mon séjour à Pise représentent plus de la moitié de ma période post-doctorale et qu'en fait de compte, les travaux relatés résument bien mon domaine de spécialisation pré-recrutement.

La seconde partie, plus exhaustive que la première, fait état de mes activités dans le domaine des molécules froides et ultra-froides. J'ai voulu y faire figurer le chapitre 4 qui brosse un état de l'art des techniques et des applications en cours et envisagées. J'ai l'espoir que sa lecture puisse constituer une introduction éclairante de ce domaine en expansion rapide. Les chapitres suivants sont naturellement consacrés à mes activités propres. Dans le chapitre 5, je détaille mes résultats sur le pompage optique de molécules de Cs_2 ultra-froides et quelques résultats en spectroscopie moléculaire. Le chapitre 6 décrit mes travaux sur l'expérience de BaF, à savoir le pompage optique et le développement de sources optiques adéquates. Enfin, le chapitre 7 est dédié à mes quelques travaux théoriques sur les techniques de refroidissement et de ralentissement de molécules. Cette partie se conclut par un chapitre sur les développements en cours et en perspective.

Première partie

Effet tunnel d'un condensat de Bose-Einstein dans un réseau optique

Chapitre 1

Un condensat dans un réseau optique

Dans cette première partie du mémoire, je résume les travaux les plus importants que j'ai réalisés lors de mon post-doctorat à Pise (cf. mes articles [A7-A15]). L'expérience est basée sur l'interaction entre un échantillon d'atomes ultra-froids et un réseau optique, réalisant ainsi des sortes de cristaux artificiels, et donc une connexion forte avec la physique du solide. Ce type de protocole a été implémenté très tôt dans la communauté des atomes refroidis par laser et, avec un degré de contrôle toujours plus abouti, représente encore la base des expériences actuelles dans le domaine de la simulation quantique [1, 2].

Dans ce premier chapitre, j'expose tout d'abord les notions de base utiles à la compréhension de mes résultats qui sont exposés dans les chapitres 2 et 3. Je présente aussi les caractéristiques essentielles de l'expérience, ses paramètres clés ainsi que les méthodes de détection utilisées.

1.1 Description théorique

La brique de base des systèmes étudiés à Pise est une particule en interaction avec un réseau optique. L'hamiltonien à une dimension de ce problème s'écrit

$$H = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{V_0}{2} \cos\left(\frac{2\pi\hat{z}}{d_R}\right) \quad (1.1.1)$$

où \hat{p} et \hat{z} sont respectivement les opérateurs impulsion et position de la particule de masse m , et V_0 et d_R sont respectivement l'amplitude et le pas du réseau. Comme l'hamiltonien (1.1.1) est périodique dans l'espace des positions, ses états et énergies propres peuvent être déterminés par le célèbre théorème de Bloch. Dans l'espace des impulsions, les énergies propres $E_n(q)$ dépendent périodiquement de la quasi-impulsion q et forment des bandes, appelées bandes de Bloch, repérées par un indice entier $n \geq 0$ auxquels sont associées les états propres, les ondes de Bloch $\phi_{q,n}(z)$, délocalisées sur l'ensemble du réseau. De par leur caractère périodique, les solutions sont complètement définies dans un domaine $|q| < \hbar\pi/d_R$ appelé première zone de Brillouin. Sur la figure 1.1.1, la structure de bandes est comparée à la structure parabolique de la particule quasi-libre (obtenue pour $V_0 \rightarrow 0$) : on constate qu'aux points de croisement des paraboles, la dégénérescence est levée par le potentiel, ce qui crée une zone d'énergie interdite, un *gap*, qui augmente avec l'amplitude du potentiel.

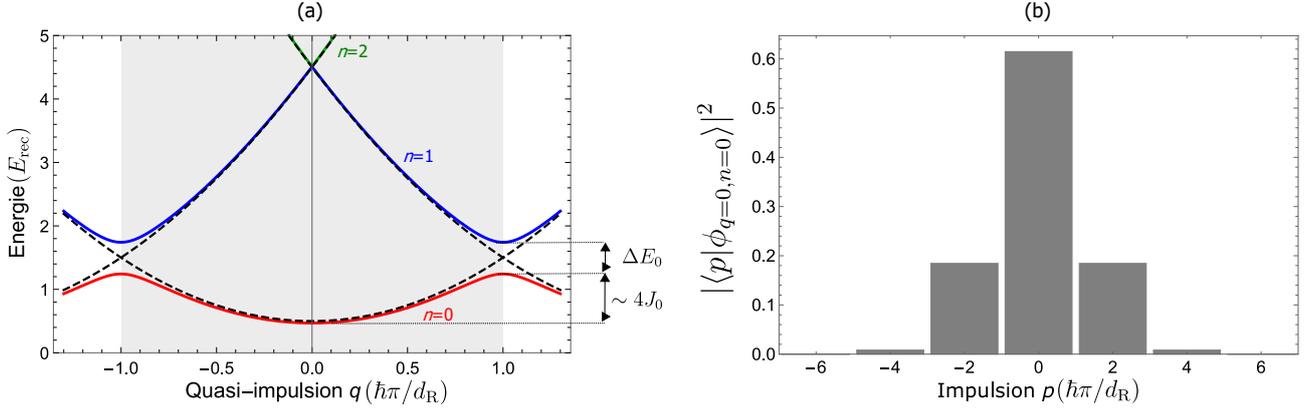


FIGURE 1.1.1 – a) Bandes de Bloch $n = 0, 1$ et 2 pour un réseau sinusoïdal 1D obtenues pour $V_0/E_{\text{rec}} = 1$ comparées à la relation de dispersion d’une particule libre (tirets) A la limite de la zone de Brillouin ($q = \pm\hbar\pi/d_R$), le réseau crée une zone d’énergie interdite (gap) entre les bandes $n = 0$ et $n = 1$ de taille ΔE_0 (le gap ΔE_1 entre $n = 1$ et $n = 2$ en $q = 0$ est trop petit pour être visible). b) Décomposition en ondes planes de la fonction de Bloch de la bande fondamentale ($n = 0$) pour $q = 0$ et $V_0/E_{\text{rec}} = 17$ – à comparer avec la figure de diffraction expérimentale de la Fig. 1.2.1.

Fonctions de Wannier et modèle tight-binding

Une représentation couramment utilisée est celle des fonctions de Wannier qui sont des fonctions localisées sur les sites du réseau de manière exponentielle¹. Une fonction de Wannier $|\phi_n^j\rangle$ est associée au site j autour duquel elle est centrée et son indice n se réfère à l’énergie ϵ_n (indépendante du site mais correspondant à l’indice n de la bande de Bloch). Dans cette représentation, l’hamiltonien (1.1.1) peut s’exprimer de manière approchée par

$$H_{\text{WS}} = \sum_{j,n} \epsilon_n |\phi_n^j\rangle \langle \phi_n^j| - J_n (|\phi_n^j\rangle \langle \phi_n^{j+1}| + |\phi_n^{j+1}\rangle \langle \phi_n^j|) \quad (1.1.2)$$

où apparaît un élément de matrice non diagonal J_n qui couple les sites adjacents². Ce couplage rend compte de l’effet tunnel à travers la barrière de potentiel séparant les sites. Comme le couplage entre sites plus distants n’est pas pris en compte, l’hamiltonien (1.1.2) n’est pas équivalent à l’hamiltonien (1.1.1) mais en est une bonne approximation lorsque le réseau est suffisamment profond ($V_0 > 1 E_{\text{rec}}$). Dans ce cas, on peut d’ailleurs montrer que la bande fondamentale $n = 0$ suit la relation de dispersion [3] :

$$E_0(q) = E_0 - 2J_0 \cos(qd_R/\hbar) \quad (1.1.3)$$

ce qui signifie, comme indiqué sur la figure 1.1.1, que la largeur de la bande fondamentale est directement reliée à J_0 .

1. Les fonctions de Wannier sont obtenues mathématiquement à partir des fonctions de Bloch pour une bande spécifique n . Moyennant un choix judicieux des phases, les fonctions de Bloch sont périodiques en q , si bien qu’on peut en réaliser une décomposition de Fourier en q . Les coefficients de cette décomposition sont les fonctions de Wannier.

2. Une description plus complète considère le couplage J_n^k entre les sites non adjacents j et $j + k$ (dans l’hamiltonien 1.1.2, on note $J_n \equiv J_n^1$). Pour un réseau suffisamment profond, les rapports $|J_n^k| \gg |J_n^{k-1}|$ permettent de ne retenir que le terme J_n^1 .

Modèle de Bose-Hubbard

Pour une meilleure description d'un condensat chargé dans un réseau, il est nécessaire de prendre en compte les interactions entre atomes. Dans le cas où les atomes occupent seulement la bande fondamentale, le traitement des interactions repose sur un hamiltonien à N corps dit de Bose-Hubbard qui prend la forme [3] :

$$H_{\text{BU}} = -J_0 \sum_{\langle j,i=j\pm 1 \rangle} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \frac{U}{2} \sum_j \hat{n}_j (\hat{n}_j - 1) \quad (1.1.4)$$

où a_j et a_j^\dagger sont les opérateurs création et annihilation de bosons sur les sites j associées aux états de Wannier de la bande fondamentale ($n = 0$) et $\hat{n}_j = \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j$ est l'opérateur nombre. Le paramètre J_0 , déjà introduit par le modèle *tight-binding*, peut être interprété comme le gain d'énergie acquis par le boson après passage par effet tunnel vers un site immédiatement voisin. Quant au paramètre U , il retranscrit l'interaction répulsive entre deux atomes dans un même site. Le rapport J/U (où $J \equiv J_0$) fournit une information sur la dynamique des atomes dans le réseau. Si $J/U \gg 1$, l'énergie cinétique domine les interactions, signant que la délocalisation des atomes sur l'ensemble du réseau prédomine. Dans ce cas, l'état fondamental du système est superfluide. Expérimentalement, il est facilement accessible en chargeant adiabatiquement le condensat dans un réseau peu profond et se caractérise après un temps de vol par des pics de diffraction bien marqués. A l'inverse, lorsque $J/U < 1$, la domination des interactions place le système en régime de couplage fort : les atomes sont localisés dans les sites. Expérimentalement, ce régime induit une figure de diffraction large – ou encore brouillée – du fait que les atomes de sites différents évoluent avec des phases différentes (perte de cohérence). Dans les années 2000, plusieurs travaux ont montré ce changement de régime en jouant sur la profondeur du réseau [4, 5].

1.2 Dispositif expérimental

En 2005, l'ensemble du dispositif du groupe de Pise avait subi de lourds dommages à cause d'un incendie du système de climatisation. A mon arrivée en mars 2006, la partie dédiée à la formation du condensat était déjà remontée et sa fiabilité améliorée. Avec l'équipe, j'ai mis en place la phase de refroidissement évaporatif dans le piège dipolaire et les réseaux optiques qui ne cesseront d'évoluer en complexité durant mon séjour. Je donne ici les caractéristiques principales du condensat et du réseau optique et j'explique les protocoles de mesure régulièrement utilisés.

Le condensat

Le dispositif permettait de produire un condensat de ^{87}Rb d'environ 10^5 atomes en 60 secondes. Le condensat était produit dans un piège dipolaire réalisé par le croisement de deux faisceaux laser provenant d'une même source de puissance 1,2 W et de longueur d'onde $\lambda_P = 1030$ nm, fortement désaccordée par rapport aux transitions du Rubidium (780, 790 nm). L'intersection des faisceaux se faisait au niveau de leur waist d'environ $46 \mu\text{m}$. Le piège maximum était ainsi de $7 \mu\text{K}$ avec une fréquence moyenne $\bar{\omega}/(2\pi) \approx 80$ Hz ; le confinement du piège pouvant être diminué selon une direction spécifique en abaissant la puissance d'un des deux faisceaux laser du piège.

Réseau optique

Le réseau optique était réalisé en faisant interférer au moins deux faisceaux laser. Je décris brièvement le cas unidimensionnel qui peut facilement s'étendre à des géométries bi- et tridimensionnelles. Pour simplifier, on considère le cas de deux ondes monochromatiques contrepropageantes ayant même longueur d'onde $\lambda_R \approx 852$ nm et même polarisation linéaire. Dans le cadre de l'approximation séculaire et à condition que le désaccord Δ soit suffisamment important par rapport à la largeur des états excités γ , l'atome interagissant avec le réseau est soumis à une énergie potentielle conservative qui, à un potentiel constant près, s'écrit

$$V(z, t) = \frac{V_0}{2} \cos(2\pi z/d_R) \quad (1.2.1)$$

où $d_R = \lambda_R/2 = \pi/k_R$ définit le pas du réseau et

$$V_0 = \zeta \hbar \Gamma \left(\frac{I_0}{I_s} \right) \left(\frac{\gamma}{\Delta} \right). \quad (1.2.2)$$

est la profondeur (ou l'amplitude) du réseau. Celle-ci fait intervenir le rapport de l'intensité lumineuse I_0 sur l'intensité de saturation I_s de la transition atomique et d'un facteur correctif ζ qui tient compte de la structure hyperfine des niveaux d'énergie et de la polarisation des lasers. La profondeur du réseau est généralement exprimée en énergie de recul $E_{\text{rec}} = (\hbar k_R)^2 / (2m) = h \times (3,16 \text{ kHz})$.

Les faisceaux laser provenaient d'une source unique délivrant une puissance de 750 mW. Transporté et filtré spatialement par une fibre optique, chaque faisceau de puissance maximale 80 mW était focalisé sur le condensat. La taille du *waist* de 110 μm étant bien supérieure à la taille du condensat (environ 5 μm), l'intensité lumineuse I_0 pouvait être considérée uniforme et atteindre environ $I_0^{\text{max}} = 420 \text{ W/cm}^2$. Le désaccord de l'onde stationnaire ($\Delta \sim 2\pi \times 20 \text{ THz}$) par rapport aux largeurs des transitions atomiques (γ) était suffisamment important pour que les effets de décohérence induits par l'émission spontanée soient négligeables sur la durée de l'expérience ($> 100 \text{ ms}$). Ce dispositif permettait d'atteindre une valeur maximale $V_0/E_{\text{rec}} \approx 30$.

A partir de la profondeur du réseau, ajustable à travers la puissance des faisceaux laser, il était possible de déterminer les terme de couplage J et l'énergie d'interaction U . Pour des profondeurs de réseau $V_0/E_{\text{rec}} \gg 1$, la bande fondamentale est caractérisée en bonne approximation [6] par

$$J = \frac{4}{\sqrt{\pi}} E_{\text{rec}} \left(\frac{V_0}{E_{\text{rec}}} \right) \exp \left(-2\sqrt{\frac{V_0}{E_{\text{rec}}}} \right) \quad (1.2.3)$$

$$U^{1D} = \sqrt{\frac{8}{\pi}} k a_s E_{\text{rec}} \left(\frac{V_0}{E_{\text{rec}}} \right)^{1/4} \frac{\hbar \bar{\omega}_\perp}{E_{\text{rec}}} \quad (1.2.4)$$

où U^{1D} correspond à U dans une configuration de réseau 1D avec un confinement par le piège optique dont la fréquence moyenne est $\bar{\omega}_\perp / (2\pi)$. Dans le cas d'un réseau 3D qui a aussi été mis en place, on peut montrer que U résulte principalement du confinement induit par le réseau seul, et vaut [7] :

$$U^{3D} = \sqrt{\frac{8}{\pi}} k a_s E_{\text{rec}} \left(\frac{V_0}{E_{\text{rec}}} \right)^{3/4}. \quad (1.2.5)$$

Chargement du condensat dans le réseau

Dans la plupart des expériences, il nous fallait charger le condensat dans l'état fondamental du réseau. L'objectif était donc de réaliser un passage adiabatique depuis la fonction d'onde du condensat – qu'on peut assimiler à une onde plane pour simplifier – vers l'état fondamental du système en présence du réseau, proche d'une onde de Bloch. Pour un chargement dans la bande fondamentale $n = 0$ à $q = 0$, et assurer que les bandes supérieures ne soient pas peuplées, le théorème d'adiabaticité requiert que la durée de la rampe d'allumage du réseau respecte [8]

$$t_{\text{rampe}} > \frac{V_0/E_{\text{rec}}}{16\omega_{\text{rec}}} \quad (1.2.6)$$

Par exemple, pour un réseau de profondeur $V_0/E_{\text{rec}} = 10$, il faut une durée $t_{\text{rampe}} > 30 \mu\text{s}$. Dans nos expériences, elle était en général fixée à une milliseconde.

Dans le cas où les interactions jouent un rôle non négligeable, le temps d'allumage adiabatique doit même être plus long. Cela vient du fait que la bande fondamentale ne forme pas un état unique. En effet, pour $n = 0$, on peut trouver différentes distributions possibles d'occupation des sites caractérisées par des énergies d'interaction différentes. Pour peupler l'état fondamental, il faut alors un temps d'allumage typiquement bien inférieur à $(U/\hbar)^{-1}$ où U est compris de 10 Hz à quelques kHz.

Détection en temps de vol et *in situ*

La méthode de détection était basée sur une imagerie par absorption utilisant un faisceau laser résonant avec les atomes. Le laser de détection permettait d'imager la zone d'absorption avec un grandissement d'un facteur deux sur une caméra CCD. On obtenait de cette manière une distribution spatiale de l'absorption qui était proportionnelle aux nombres d'atomes. Connaissant les paramètres de la caméra, du faisceau et les coefficients d'absorption, il était possible de remonter au nombre d'atomes dans une zone choisie de l'image avec une incertitude d'environ 1000 atomes, l'incertitude étant essentiellement imputable au bruit de fond de l'image. Un exemple d'image du condensat relâché depuis son piège dipolaire est donné en figure 1.2.1(a).

Deux types de mesure reposant sur cette imagerie ont été effectués pour caractériser l'interaction entre les atomes et le réseau. Le premier type est la mesure après un temps de vol sous l'effet de la gravité. La distribution spatiale obtenue est une figure de diffraction qui renseigne sur la distribution en impulsion. Lorsque le réseau n'est pas trop profond, il apparaît des pics de diffraction résultant de la diffraction cohérente des ondes de matière par le réseau. Ces pics sont séparés de $2\hbar k_R$ dans l'espace des impulsions, ce qui représente la quantité d'impulsion minimale qu'un atome peut échanger par absorption et émission stimulée de photons. Pour des réseaux 1D avec $V_0/E_{\text{rec}} \geq 5$ et $U/J \leq 5, 6$, on peut montrer que la profondeur du réseau se détermine par [9]

$$\frac{V_0}{E_{\text{rec}}} = \frac{P_{\pm 2\hbar k_R}^{-1/4}}{\ln^2 \left(P_{\pm 2\hbar k_L}^{1/4} \right)} \quad (1.2.7)$$

où $P_{\pm 2\hbar k_R}$ est le rapport de la population à $\pm 2\hbar k_R$ (pics adjacents) sur celle à impulsion nulle (pic centrale). Un exemple de détermination de la profondeur du réseau à partir d'une image de diffraction est montré sur la figure 1.2.1(b).

Le résultat d'une mesure en temps de vol peut aussi donner une figure d'interférence totalement brouillée, ce qui signe une absence de cohérence spatiale des atomes dans le réseau.

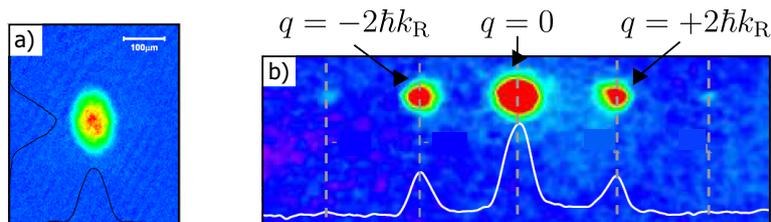


FIGURE 1.2.1 – Images en temps de vol du condensat soumis à (a) un piège dipolaire seul, (b) un piège dipolaire et un réseau de profondeur $17 E_{\text{rec}}$ (estimée par la formule 1.2.7 – à comparer avec la distribution calculée Fig. 1.1.1). Les courbes en trait plein représentent l’intégrale du signal d’absorption selon la direction orthogonale à l’axe sur laquelle elles sont tracées.

Cela peut être causé par un chauffage irréversible, i.e. l’existence d’une fraction non condensée d’atomes, ou par un temps de tunneling entre sites plus lent que le temps d’évolution de la phase dans un site (lequel dépend du potentiel externe et des interactions entre atomes). Ce dernier phénomène apparaît de façon flagrante lorsque la profondeur du réseau est caractérisée par $U/J \geq 5,4$ (en 1D). La perte de cohérence peut être quantifiée en mesurant le contraste des pics de diffraction (en général appelé *visibilité* de la figure d’interférence). Je reviendrai plus tard sur ce type de mesure que nous avons abondamment exploité pour caractériser notre contrôle de l’effet tunnel.

Le deuxième type de mesure est la mesure dite *in situ*. Elle se différencie de la première par une diminution rapide du confinement dipolaire dans la direction du réseau optique et par une absence de temps de vol avant la mesure par absorption. Comme le piège est encore suffisamment profond pour empêcher la chute libre, il en résulte une expansion du condensat dans la direction où le confinement est relâché. La vitesse de l’expansion, mesurée par l’évolution de la largeur de la distribution spatiale en fonction du temps de maintien, renseigne sur le taux de tunneling entre les sites. Cette technique a été utilisée pour révéler la diminution du tunneling induite par la modulation de phase (chapitre 3).

Chapitre 2

Effet tunnel et transition Landau-Zener dans un réseau optique accéléré

Ce chapitre décrit deux études accessibles avec un condensat chargé dans un réseau optique et soumis à une accélération constante, un système analogue au modèle de la physique du solide où un électron est soumis à un potentiel cristallin. Quand ces travaux sont effectués en 2006, les expériences avec des atomes froids ont déjà permis de mettre en évidence plusieurs caractéristiques de ce type de système : pour ne citer que les plus importants, l'oscillation de Bloch [10, 11], l'échelle d'énergie Wannier-Stark [12] ou encore l'effet tunnel [13, 14].

Cet effet tunnel est le mécanisme proprement quantique expliquant qu'une certaine proportion d'atomes échappe progressivement à la traction du réseau accéléré. Dans la première étude relatée ici, j'explique comment nous avons pu observer une modification du taux d'effet tunnel lorsque l'accélération prend des valeurs spécifiques (effet de résonance). Bien que ce phénomène eût été prédit de longue date, il n'avait été observé que tardivement dans le contexte des super réseaux [15] et ne l'avait pas encore été dans celui des atomes froids en réseau optique. La deuxième étude examine finement la dynamique d'une transition Landau-Zener, une brique essentielle de la modélisation de l'effet tunnel. Par rapport aux études précédentes, nos travaux ont bénéficié d'un contrôle accru, essentiellement imputable à l'ajustement fin de l'accélération ainsi qu'à la dispersion étroite en impulsion d'un condensat.

2.1 Transport d'atomes dans un réseau accéléré

La modélisation d'un système d'atomes sans interaction soumis à un réseau unidimensionnel accéléré repose sur l'hamiltonien

$$H = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{V_0}{2} \cos\left(\frac{2\pi\hat{z}}{d_R}\right) + F\hat{z} \quad (2.1.1)$$

qui n'est rien d'autre que l'hamiltonien (1.1.1) auquel le dernier terme ajouté résulte de l'application d'une force constante F .

Comme l'hamiltonien (2.1.1) n'est pas périodique, les fonctions de Bloch décrites au chapitre précédent ne sont plus fonctions propres du système. On peut remarquer toutefois que le système physique est inchangé par une translation jd_R (où j est un entier repérant un site du réseau) et par un décalage en énergie jFd_R . Ceci implique qu'un état propre du système soit associé

à une échelle d'énergie – l'échelle de Wannier-Stark – composée de niveaux d'énergies $\epsilon_{n,j} = \epsilon_n + Fd_{\text{R}}j - i\Gamma_n/2$ où ϵ_n est l'énergie d'un état n telle que définie dans le modèle tight-binding défini par (1.1.2) et Γ_n est la largeur associée au niveau $\epsilon_{n,j}$ (durée de vie \hbar/Γ_n). On entrevoit ici toute l'essence de la controverse autour de la notion d'état de Wannier-Stark qui eut cours dans les années 70-90 [16] : les états d'énergie $\epsilon_{n,l}$ ayant une durée de vie limitée, ils ne sont pas *stricto sensu* états propres de l'hamiltonien (2.1.1) (puisqu'opérateur hermitien). En réalité, le spectre n'est pas composé d'états discrets mais constitue plutôt un continuum puisqu'il existe un état libre pour toute valeur de l'énergie. Cela explique que même les états liés à des sites profonds du réseau possèdent une durée de vie finie du fait de leur couplage avec des états libres (éventuellement à travers des états liés intermédiaires). Une approche simplifiée de ce problème mathématique complexe est l'approximation à une bande qui consiste à négliger les couplages entre les bandes (couplage inter-bandes). Dans ce cas, ϵ_n s'identifie à la valeur moyenne de l'énergie de la bande n dans la zone de Brillouin – par exemple, cf. éq. (1.1.3) pour $n = 0$ – et la largeur Γ_n des états liés est considérée comme nulle (car on diagonalise le sous-espace de Hilbert relatif à cette une bande unique n) et les fonctions propres associées, appelées fonctions de Wannier-Stark, sont localisées sur les sites¹ Cette approche permet de déterminer de manière satisfaisante l'échelle d'énergie Wannier-Stark ainsi que les résonances qui apparaissent pour certaines valeurs spécifiques de la force. Par contre, cette construction ne permet pas de rendre compte de la durée de vie des états de l'échelle Wannier-Stark. Pour cela, il faut considérer le couplage inter-bandes, ce qui se fait bien souvent à l'aide du modèle des transitions Landau-Zener.

Tunneling Landau-Zener

Pour introduire le couplage par transition Landau-Zener, il est préférable de se placer dans le référentiel fixe par rapport au réseau (les positions des maxima et minima du potentiel sont alors fixes). Les particules sont alors soumises à une force inertielle. Cette approche permet de garder la structure périodique du potentiel et donc d'utiliser une description en bandes de Bloch. Pour simplifier le propos, on suppose que les particules ont une quasi-impulsion initiale très bien définie, i.e. telle que la largeur $\delta q \ll |q_{\text{B}}|$. À noter que cette condition est assez bien remplie par un condensat dans le réseau. La quasi-impulsion va ainsi varier linéairement en temps sous l'effet de la force. On peut alors décrire la dynamique dans le cas simple où la particule est préparée dans une bande n unique. Si l'accélération est suffisamment faible pour que la particule suive adiabatiquement sa bande d'énergie, la vitesse de groupe de la particule², tout comme son énergie, oscille avec une période temporelle donnée par le temps de Bloch $\tau_{\text{B}} = h/(Fd_{\text{R}})$: ce sont les oscillations de Bloch observées très tôt avec des atomes froids puis des condensats [17, 11]. Lorsque le suivi adiabatique n'est plus respecté, l'accélération induit des transitions inter-bandes.

Dans une analyse simplifiée, on ne considère que les passages des croisements évités (anti-croisements) entre deux bandes adjacentes n et $n + 1$ séparés par un gap ΔE_n . Dans ce cas, supposant que le système est initialement dans la bande n et loin de l'anticroisement, la probabilité de transition vers la bande $n + 1$ après traversée de l'anticroisement est donnée par la

1. Les fonctions de Wannier-Stark peuvent être décomposées dans la base des fonctions de Wannier. Pour $F = 0$, les fonctions de Wannier-Stark et de Wannier se confondent.

2. La vitesse de groupe est proportionnelle à la dérivée première de l'énergie par rapport à la quasi-impulsion.

formule de Landau-Zener

$$P_{n \rightarrow n+1}^{\text{LZ}} = e^{-\frac{F_n}{F}} \quad (2.1.2)$$

où $F_n = m d_{\text{R}} (\Delta E_n)^2 / (4\hbar^2)$ est une force caractéristique pour laquelle la transition est appréciable. De manière générale, la probabilité de transition augmente avec n puisqu'alors la taille de l'anticroisement ΔE_n diminue. La validité de cette approche nécessite que le système considéré s'écarte le moins possible du modèle idéal de Landau Zener, ce qui est le cas lorsque le potentiel est peu profond (la largeur des bandes est grande ou comparable au gap). Lorsque le potentiel est profond, deux aspects du modèle Landau-Zener sont mis à mal du fait que les bandes sont aplaties : la périodicité des bandes implique que le temps est fini (on ne peut définir de temps « infinis » pour lesquels le couplage est nul) et les transitions multi-bandes jouent un rôle important.

Pour un temps d'accélération $t = m\tau_{\text{B}}$, les atomes dans la bande n traversent plusieurs anticroisements, notamment avec la bande $n - 1$ et $n + 1$. Si la force est telle que $P_{n \rightarrow n+1}^{\text{LZ}} \ll 1$, alors $P_{n \rightarrow n-1}^{\text{LZ}} \ll P_{n \rightarrow n+1}^{\text{LZ}}$ du fait que $\Delta E_n \gg \Delta E_{n-1}$. En outre, en faisant l'hypothèse que les atomes ayant transité dans la bande $n + 1$ ne reviennent pas dans la bande n – parce qu'ils gagnent ensuite les bandes supérieures et les états du continuum – on peut calculer la probabilité de survie dans la bande n par

$$P_n^{\text{LZ}}(t) \approx \exp(-\Gamma_n^{\text{LZ}} t)$$

où est défini le taux de tunneling

$$\Gamma_n^{\text{LZ}} = P_{n \rightarrow n+1}^{\text{LZ}} / \tau_{\text{B}}. \quad (2.1.3)$$

Cette quantité a servi de point de comparaison avec nos résultats expérimentaux.

2.2 Réalisation expérimentale

Dans les expériences relatées ici, le condensat était réalisé dans un potentiel optique avec une forme oblongue caractérisée par une fréquence longitudinale typiquement de 20 Hz et des fréquences transverses ajustables entre 80 et 250 Hz. Après un chargement adiabatique dans le réseau unidimensionnel (1D), le condensat s'étalait sur environ 50 sites du réseau, chaque site étant occupé par un bon millier d'atomes. Nous avons aussi formé des réseaux en croisant des faisceaux dont les axes de propagations forment un angle $\theta \neq 180^\circ$, ce qui permet d'ajuster le pas du réseau $d_{\text{R}}(\theta) = \pi / [2k_{\text{R}} \sin(\theta/2)]$. Cette configuration implique une redéfinition des unités naturelles du système.

Comme suggéré dans l'introduction, il n'est pas nécessaire d'appliquer une force agissant sur les atomes dans un réseau statique pour réaliser l'hamiltonien 2.1.1. Un système absolument équivalent consiste à induire ainsi une force inertielle $F = ma$ où a est l'accélération constante du réseau. Expérimentalement, cette approche était avantageuse car l'accélération est facilement contrôlée à travers la différence de fréquence entre les faisceaux contre-propageants. La vitesse et l'accélération du réseau s'écrivent alors respectivement $v = d_{\text{R}} \Delta \nu_{\text{R}}$ et $a = d_{\text{R}} d(\Delta \nu_{\text{R}}) / dt$ où $\Delta \nu_{\text{R}}$ est la différence de fréquences des modulateurs acousto-optiques que traversent les deux faisceaux laser formant le réseau. Dans nos expériences, le temps d'application de l'accélération était en général fixé à un nombre entier n_{B} de périodes de Bloch (τ_{B}).

La mesure de la proportion d'atomes $P_n^{\text{exp}}(t)$ entraîné par le réseau s'effectuait à partir de la figure de diffraction obtenue après temps de vol. Lorsque le réseau est accéléré pendant un temps $n_{\text{B}} \tau_{\text{B}}$, de nombreux pics de diffraction sont susceptibles d'apparaître, comme on peut le

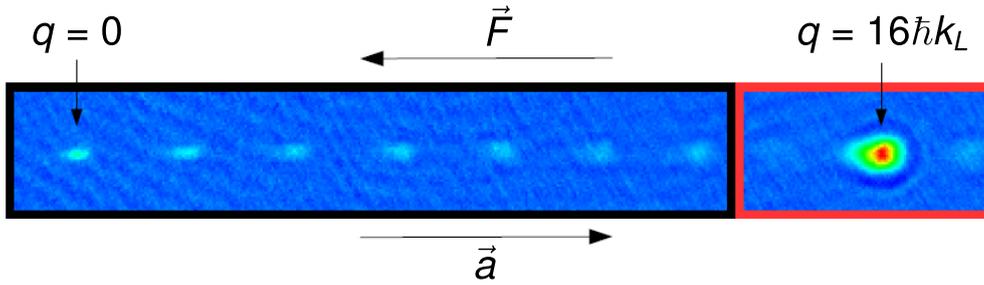


FIGURE 2.2.1 – Images après un temps de vol de 15 ms d'un condensat chargé dans un réseau uniformément accéléré pendant une durée totale de $8\tau_B$; les atomes ayant échappé à l'entraînement du réseau ont une impulsion strictement inférieure à $14\hbar k_L$ (dans le rectangle noir) tandis que les atomes ayant été entraînés sont indiqués dans le rectangle rouge.

voir sur l'exemple donnée par la figure 2.2.1 qui a été obtenue avec condensat chargé dans la bande fondamentale. L'idée est donc ici de mesurer $P_0^{\text{exp}}(t)$. Les pics correspondant à $2n_B\hbar k_R$ (mais aussi les pics voisins $n_B - 1$ et $n_B + 1$) sont associés aux atomes entraînés par le réseau, i.e. ceux qui sont restés dans la bande fondamentale. En revanche, les pics de diffraction dont l'indice est strictement inférieur à $n_B - 1$ révèlent les atomes ayant échappé à l'entraînement du réseau. Dans la description en termes de bandes, ces atomes ont transité vers les bandes excitées. De la même manière que l'on a défini le taux de tunneling Γ_n^{LZ} en (2.1.3), on définit le taux de tunneling expérimental Γ_n^{exp} d'une bande n à partir de $P_n^{\text{exp}}(t) = \exp(-\Gamma_n^{\text{exp}}t)$.

2.3 Effet tunnel modifié par résonances intersites

Resonantly Enhanced Tunneling of Bose-Einstein Condensates in Periodic Potentials. C. Sias, A. Zenesini, H. Lignier, S. Wimberger, D. Ciampini, O. Morsch, E. Arimondo, Phys. Rev. Lett. 98, 120403 (2007)
Resonant tunneling of Bose-Einstein condensates in optical lattices. A. Zenesini, C. Sias, H. Lignier, Y. P. Singh, D. Ciampini, O. Morsch, R. Manella, E. Arimondo, A. Tomadin, S. Winterberg, N. J. Phys. 10, 053038 (2008)

Les expériences décrites dans les publications ci-dessus s'intéressaient à la dépendance de l'effet tunnel en fonction de la force appliquée F . Comme nous l'avons vu, le modèle Landau-Zener donne la probabilité de transition vers les bandes excitées à condition de négliger les effets de cohérence et les couplages inter-bandes. Dans une description complète, i.e. incluant ces effets, on s'attend à une déviation notable de la probabilité de survie des atomes dans la bande fondamentale. Le modèle de liaison forte fournit intuitivement les effets attendus, comme le montre la figure 2.3.1 : on peut s'attendre à ce que la probabilité de survie soit notablement modifiée lorsque la force F prend une valeur telle qu'il y a résonance entre deux sites distants de $d_R\Delta j$, c'est-à-dire lorsque

$$Fd_R\Delta j = \Delta\epsilon. \quad (2.3.1)$$

où $\Delta\epsilon$ est une différence d'énergie entre deux états de Wannier-Stark associés à un site (ici, seul le cas $\Delta\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_0$ sera considéré).

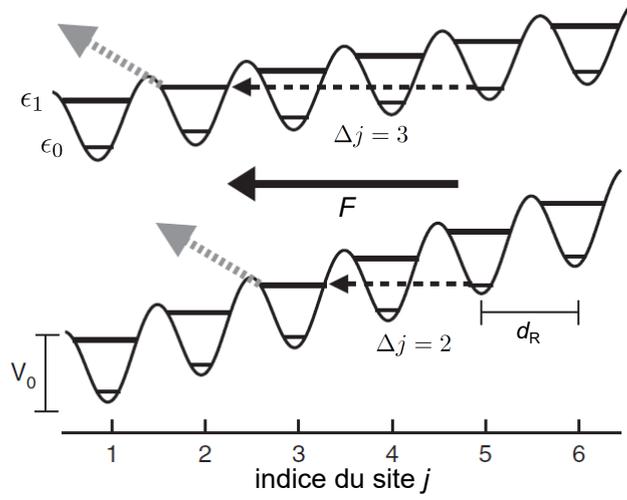


FIGURE 2.3.1 – Schéma de principe montrant les effets de résonance dans un potentiel périodique de profondeur V_0 associé une énergie potentielle Fz . Avec deux niveaux d'énergie liés ϵ_0 et ϵ_1 dans chaque site, plusieurs valeurs de la force peuvent causer une résonance selon la condition (2.3.1). Pour le schéma du haut, la force correspond à une résonance avec $\Delta j = 3$ tandis que, pour le schéma du bas, une force un peu plus importante conduit à une résonance avec $\Delta j = 2$. Les atomes initialement dans les niveaux ϵ_0 sont couplés de manière résonante aux niveaux d'énergie ϵ_1 avant d'être couplés au continuum (flèches en pointillés gris) : ils échappent alors à la traction par le réseau.

Notre protocole de mesure nous a permis de quantifier le taux de tunneling dans une certaine gamme de force. La figure 2.3.2 montre un exemple de mesure de ce taux pour un condensat chargé adiabatiquement dans la bande fondamentale d'un réseau peu profond en fonction de l'inverse de la force appliquée. Lorsque cette dernière satisfait la condition de résonance (2.3.1), on observe clairement un taux de tunneling Γ_0^{exp} plus important que celui prédit par le modèle Landau Zener. Le comportement expérimental est bien reproduit par la diagonalisation numérique de l'hamiltonien. A noter toutefois que la résonance entre sites immédiatement voisins ($\Delta j = 1$) n'était pas aussi franche que les résonances d'ordre supérieur ; une partie de l'explication se trouve dans les limites de résolution sur la mesure du nombre d'atomes, mais il se pourrait qu'il existe des raisons plus profondes, non identifiées. Cette limitation sur la mesure du nombre d'atomes nous a aussi empêchés de mesurer le taux de tunneling en fonction de la force pour des réseaux de profondeur $V_0/E_{\text{rec}} \geq 10$. Toutefois, en alternant le sens de la force, nous avons pu augmenter le temps effectif de son application et accéder à la position des résonances – visibles sur la figure 2.3.2(b).

Scénario d'anti-croisement

Le taux de tunneling Γ_n à partir de la bande $n = 1$ peut être mesuré en effectuant un chargement adiabatique du condensat dans le réseau en mouvement. Lorsque la force est appliquée sur ce type de système, la probabilité d'entraînement chute drastiquement en fonction de n . Ainsi, rien que pour mesurer Γ_1^{exp} , il est nécessaire d'augmenter la profondeur V_0 du réseau au-delà du maximum utilisé pour Γ_0^{exp} . En conséquence, nous n'avons pas pu obtenir un jeu de

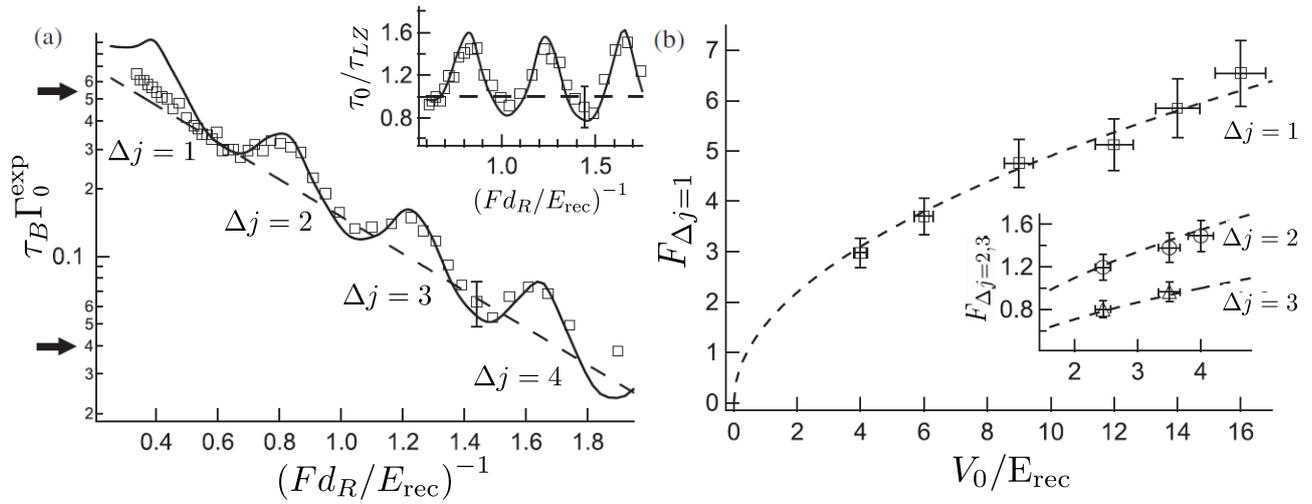


FIGURE 2.3.2 – Caractérisation du taux de tunneling dans un réseau accéléré. (a) Taux de tunneling expérimental (carrés) à partir de la première bande d'un réseau de profondeur $V_0/E_{\text{rec}} = 2,5$ en fonction de l'inverse de la force inertielle réduite appliquée. Les flèches près de l'axe des ordonnées indiquent les limites basse et haute de nos mesures. Les valeurs Δj indiquent les résonances prévues par la condition (2.3.1). La courbe en trait plein est la solution numérique fournie par la diagonalisation de l'hamiltonien de Wannier-Stark. La courbe en tirets correspond au taux de tunneling vers les bandes excitées déterminé par le modèle Landau-Zener. En médaillon, le taux expérimental est divisé par le taux Landau Zener. (b) Force mesurée au pic de résonance $\Delta j = 1$ en fonction de la profondeur du réseau (pour $\Delta j = 2, 3$ en médaillon). La courbe en tirets correspond à un ajustement par la condition (2.3.1) où a été calculé l'écart d'énergie $\Delta\epsilon$ entre les deux premiers niveaux.

données expérimentales pour Γ_0^{exp} et Γ_1^{exp} avec une même profondeur V_0 . Pour compléter nos données, nous avons donc eu recours à des simulations numériques dont la validité a été vérifiée par leur adéquation avec l'expérience. La figure 2.3.3 présente une comparaison ainsi obtenues pour deux profondeurs de réseau différentes. Il apparaît qu'autour des mêmes résonances, les taux Γ_1 et Γ_2 semblent varier de manière opposée.

Ces résultats sont cohérents avec une description physique simple : en présence d'une force externe, le premier état excité est métastable à cause du couplage au continuum mais, en cas de résonance avec l'état de plus basse énergie d'un site voisin, il est stabilisé. A l'inverse, ce même premier état excité sera déstabilisé en entrant en résonance avec des états encore plus excités ($n > 2$). Ce dernier point explique que, sur la figure 2.3.3, il y ait des résonances sur Γ_1^{exp} qui ne trouvent pas de correspondance sur Γ_0 .

Ces observations sont en adéquation avec les études théoriques sur la stabilisation des états de Wannier-Stark, un phénomène qui, par ailleurs, répond à une description plus générale du comportement des valeurs propres d'hamiltoniens non-hermitiens en présence de résonances. Pour plus de détails sur ces aspects théoriques, je recommande la lecture des travaux de Glück et al. [18] et Keck et al. [19].

Effet des interactions entre atomes

Jusqu'à présent, la description de l'effet tunnel et les résultats expérimentaux correspondent à un système sans interaction entre les atomes du condensat. Pourtant, les interactions ne sont pas totalement négligeables et, comme nous l'avons vu dans le chapitre introductif, celles-ci peuvent impacter significativement la dynamique des atomes dans le réseau. Toutefois, comme les études relatées ici ont été réalisées avec des réseaux unidimensionnels, les interactions ont des effets négligeables ou perturbatifs sur le tunneling. Pour rendre compte de ces effets, on utilise le paramètre d'interaction sans dimension $C = n_0 a_s d_R^2 / \pi$ avec n_0 le pic de densité du condensat et a_s est la longueur de diffusion en onde s du rubidium. En modifiant différents paramètres expérimentaux, tels que le pas du réseau, le nombre d'atomes dans le condensat ou encore la force de confinement transverse du piège dipolaire, il était donc possible d'ajuster la valeur de C . Dans la gamme de C accessible, nous avons pu mettre en évidence une modification mesurable du taux de tunneling autour d'un résonance comme on peut le voir sur l'exemple de la figure 2.3.4. Principalement, deux effets sont observés : plus C augmente, plus le tunneling augmente et plus les résonances sont larges. Ces constatations sont conformes aux résultats prédits par un modèle basée sur l'équation de Gross-Pitaevskii [20]. Celui-ci indique que tout se passe comme si la profondeur du réseau était modifié pour prendre la valeur effective

$$V_{\text{eff}} = \frac{V_0}{1 + 4C} \quad (2.3.2)$$

Du fait de la nature répulsive ($a_s > 0$) de l'interaction, le potentiel effectif est diminué par rapport au potentiel sans interaction. Dans nos expériences, la diminution restait modeste puisque $C = 0,06$ conduit à $V_{\text{eff}} = 0,8V_0$. L'interprétation en terme de profondeur effective se comprend bien physiquement. En présence du réseau, la densité d'atomes et donc le champ moyen sont modulés spatialement par le réseau. En conséquence, les atomes sont soumis à deux potentiels périodiques ayant un même pas, le potentiel externe ayant tendance à être réduit par le potentiel lié au champ moyen dans le cas d'interaction répulsive.

Comme attendu, on y observe que le taux de tunneling expérimental (tracé en fonction de F^{-1}) augmente lorsque les effets d'interaction sont accrus.

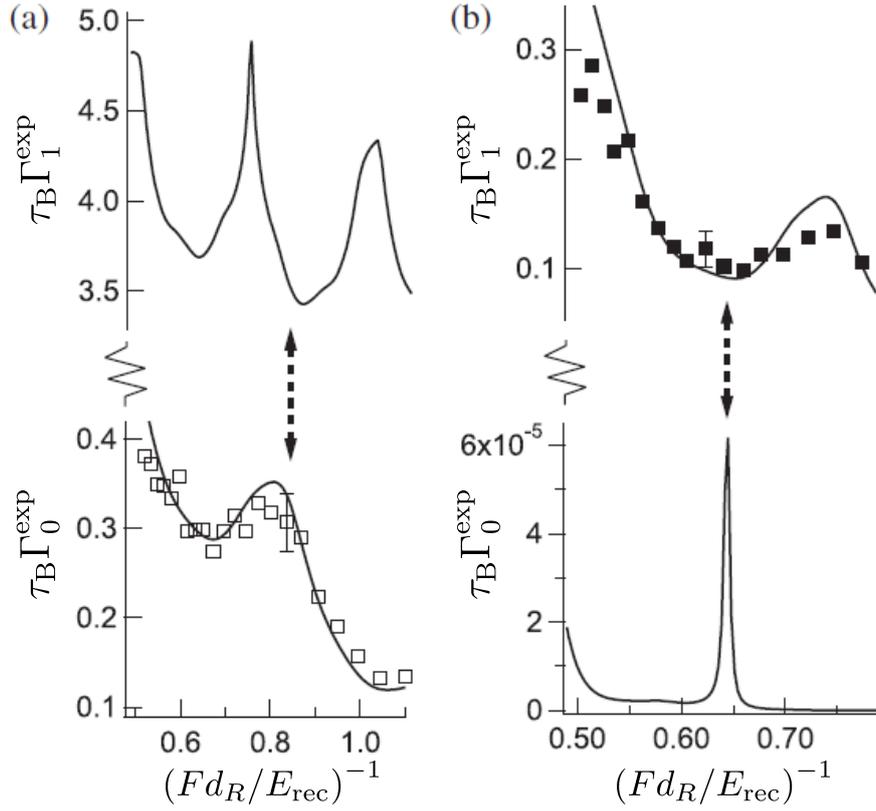


FIGURE 2.3.3 – Comparaison des variations du taux de tunneling en fonction de la force d'entraînement pour le niveau le plus bas en énergie (Γ_0) et le niveau excité (Γ_1). A gauche (a), les données expérimentales (carrés blancs) et les courbes en trait plein (simulation) correspondent à une profondeur $V_0 = 2,5 E_{rec}$. A droite (b), les données expérimentales (carrés noirs) et les courbes simulées (trait plein) correspondent à une profondeur $V_0 = 10 E_{rec}$. L'absence de données expérimentales sur les quadrants en haut à gauche et en bas à droite est due aux limitations expérimentales. Les doubles flèches indiquent des correspondances pour des résonances de la bande fondamentale et de la première bande excitée. Pour ces résonances, le taux réel Γ_1 est inférieur au taux prédit par le modèle Landau-Zener.

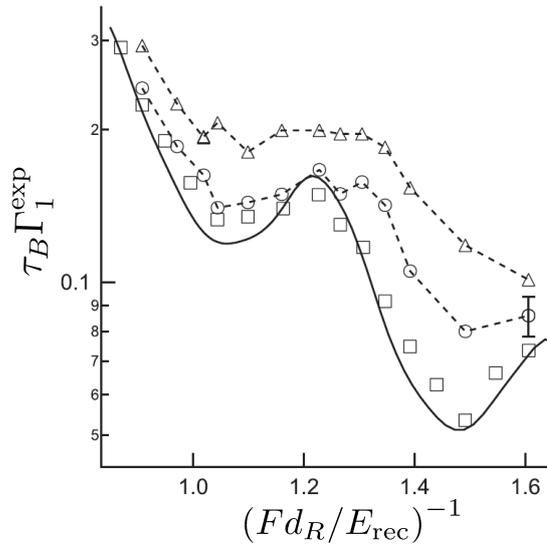


FIGURE 2.3.4 – Taux d’effet tunnel à proximité d’un pic de résonance pour trois non-linéarités différentes : $C = 0,024$ (carrés), $C = 0,035$ (cercles), $C = 0,057$ (triangles). La profondeur du réseau était $V_0/E_{\text{rec}} = 2,5$. La résonance est d’ordre $\Delta j = 3$.

2.4 Dynamique Landau-Zener

Time-Resolved Measurement of Landau-Zener Tunneling in Periodic Potentials.
 Zenesini, H. Lignier, G. Tayebirad, D. Ciampini, R. Mannella, S. Wimberger, O. Morsch, E. Arimondo, Phys. Rev. Lett. 103, 090403 (2009)

L’étude présentée dans cette section repose sur le même protocole expérimental que celui utilisé précédemment mais son objet est tout à fait distinct. Nous nous sommes ici intéressés à l’évolution temporelle des populations des bandes de Bloch dans la région du croisement évité pour des conditions proches d’une transition Landau-Zener idéale. Notre système était en effet adapté à ce type d’étude. Tout d’abord parce que le condensat a une distribution en impulsion nettement plus petite que la largeur de la zone de Brillouin (bien que, comme nous allons le voir, cette distribution soit encore trop large pour mettre en évidence certains effets intéressants). Ensuite parce que les paramètres expérimentaux, tels que la profondeur et la vitesse du réseau, sont bien contrôlés et peuvent être modifiés sur des échelles de temps de l’ordre de la dizaine de nanosecondes.

Ici, l’expérience consistait tout d’abord à charger le condensat dans un réseau statique afin de ne peupler que la bande fondamentale puis à appliquer une accélération constante pendant une durée ajustable, fraction du temps de Bloch τ_B . La probabilité de tunneling, ou son complémentaire la probabilité de survie, était alors mesurée dans une base déterminée par le choix du protocole de mesure. Deux bases (de l’espace réciproque) étaient en effet expérimentalement accessibles : la base diabatique et la base adiabatique telles que définies sur la figure 2.4.1.

Pour la mesure dans la base diabatique, il suffisait d’éteindre brutalement le réseau à la fin de la période d’accélération puis de relever les populations associées aux impulsions 0 et $2\hbar k_R$ grâce à une mesure en temps de vol. La mesure dans la base adiabatique nécessitait un schéma plus complexe : le principe était de « geler » les populations associées à chaque bande après une temps d’accélération donné puis de les séparer en impulsion afin de les distinguer sur la

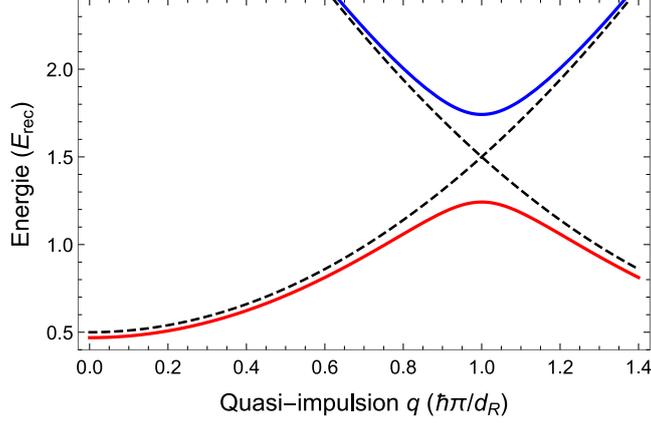


FIGURE 2.4.1 – Croisement évité au bord de la première zone de Brillouin entre les deux bandes de plus basse énergie. La base adiabatique sont les états de Bloch associés aux bandes de Bloch (courbe en lignes continues bleue et rouge) tandis que la base diabatique correspond aux états libres associés à la relation de dispersion quadratique $E(q) = q^2/(2m)$ (courbes en tirets).

figure de diffraction. Pour cela, une fois le temps accélération écoulé, la profondeur du réseau était brutalement augmentée (gel) et une seconde accélération était appliquée (séparation). Les paramètres de profondeur et d'accélération étaient choisis pour que les transitions entre les deux premières bandes deviennent négligeables tout en assurant que la population de la seconde bande transite intégralement vers les bandes supérieures (cette population n'est plus entraînée par le réseau).

La figure 2.4.2 montre la probabilité de survie obtenue pour une force donnée et différentes profondeurs du réseau. La résolution en temps permet d'observer un comportement oscillatoire pour certaines gammes de paramètres. Comme on peut le voir dans le médaillon de la même figure, l'évolution de la probabilité de survie dans les bases adiabatiques et diabatiques peuvent être différentes ; les oscillations marquées dans la base diabatiques sont un effet attendu (oscillations dites de Stokes), déjà observées dans d'autres contextes [21]. A partir de ce type de courbe et même en présence d'oscillations, il est possible d'extraire un temps de transition. Ici, nous avons choisi d'utiliser la définition robuste donnée par Vitanov (*jump time*) [22]. Avec les différentes forces et profondeurs de réseau testées, nous avons obtenu des temps de transition compris entre $0,15\tau_B$ et $0,35\tau_B$ (c'est à dire entre 50 et 200 μs) là où la théorie de Vitanov fournit une fourchette pour le *jump time* comprise entre 0,10 et 0,15 τ_B . L'origine de cette différence est pour l'essentiel expliquée par la largeur initiale de la distribution en impulsion du condensat ($\Delta p_{BEC}/(\hbar k) \approx 0,1$) qui a trait à son extension spatiale finie mais aussi aux interactions entre atomes. Ce point a pu être vérifié par une confrontation entre des résultats numériques et expérimentaux où l'on a élargi de manière contrôlée la distribution initiale d'impulsion.

Notre expérience a ouvert la voie à une détermination quantitative du temps que prend une transition Landau-Zener qui, dans le contexte d'un réseau, est fondamentalement relié au temps de tunneling entre puits voisins³. On peut bien sûr s'attendre à ce que le temps caractéristique de la transition dépende de l'accélération et de la taille de l'anticroisement mais les analyses théoriques montrent aussi que cette dépendance diffère selon la base choisie pour la mesure. Ainsi, le temps de transition Landau-Zener n'est *a priori* pas le même que l'on observe

3. Dans le cas d'une traversée d'une barrière de potentiel, le temps de tunneling peut être interprété comme le temps que le système passe dans une région classiquement interdite.

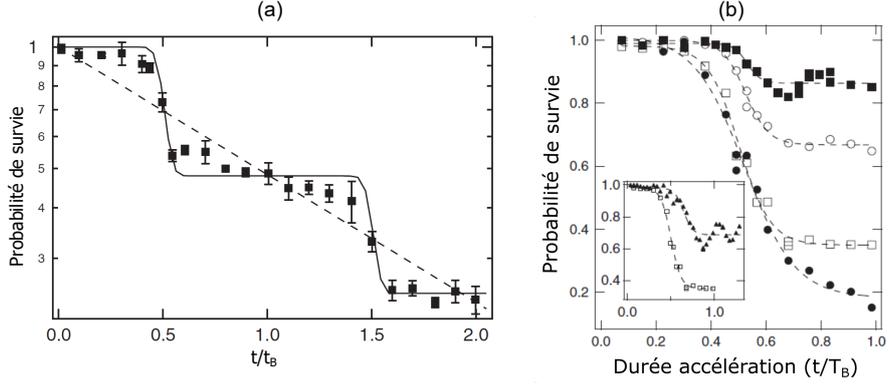


FIGURE 2.4.2 – (a) Probabilité de survie des atomes dans bande fondamentale dans un réseau de profondeur $V_0/E_{\text{rec}} = 1$ et soumis une force $F/(E_{\text{rec}}d_{\text{R}}^{-1}) = 0,384$. (b) Probabilité de survie dans la bande fondamentale pour une force fixée à $F/(E_{\text{rec}}d_{\text{R}}^{-1}) = 1,197$ et quatre profondeurs de réseau différentes (carrés noirs : $V_0/E_{\text{rec}} = 2, 3$; ronds blancs : $V_0/E_{\text{rec}} = 1, 8$; carrés blancs : $V_0/E_{\text{rec}} = 1$; ronds noirs : $V_0/E_{\text{rec}} = 0, 6$). Les courbes en tirets sont des ajustements par des sigmoïdes. En médaillon : probabilité de transfert dans les bases adiabatique (carrés blancs) et diabatique (triangles noirs) pour $V_0/E_{\text{rec}} = 1$ et $F/(E_{\text{rec}}d_{\text{R}}^{-1}) = 1,197$.

l'évolution des populations dans la base diabatique ou adiabatique. Si les populations associées aux états de ces deux bases coïncident nécessairement très loin de l'anticroisement du fait que les états des deux bases se confondent, elles peuvent différer notablement dans le voisinage de l'anticroisement, en particulier dans la situation d'une évolution non-adiabatique.

Chapitre 3

Contrôle dynamique de l'effet Tunnel

Ce chapitre est consacré à l'étude de la renormalisation du taux de tunneling lorsque des particules sont soumises à un réseau de potentiel et à un forçage périodique (modulation de phase du réseau). L'annulation effective du tunneling par cette technique de forçage avait été observée pour la première fois en 1995 dans le contexte des super réseaux [ref]. Ici, notre réalisation expérimental avec un condensat est inspiré des travaux théoriques de C. E Creffield et al. [23] et A. Eckardt et al. [24]¹. Nos résultats ont montré que le taux de tunneling effectif pouvait être drastiquement réduit [A8], ce qui nous a ensuite amené à rechercher une transition de phase vers un isolant de Mott par la modulation de phase [A12]. Finalement, nous verrons dans la dernière partie de ce chapitre que cette même technique peut permettre aussi de rétablir l'effet tunneling dans un réseau accéléré – on parle alors de tunneling assisté par photon [A9].

3.1 Effet de la modulation de phase sur le tunneling

Dynamical Control of Matter-Wave Tunneling in Periodic Potentials. H. Lignier, C. Sias, D. Ciampini, Y. P. Singh, A. Zenesini, O. Morsch, E. Arimondo, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 220403 (2007)

Exploring dynamical localization with a Bose-Einstein Condensate. A. Eckardt, M. Holthaus, H. Lignier, A. Zenesini, D. Ciampini, O. Morsch, E. Arimondo, *Phys. Rev. A* **79**, 013611 (2009)

Les travaux exposés ici montrent que le tunneling intersite (caractérisé par le terme matriciel J) peut être modifié en modulant périodiquement la phase du réseau. Pour générer cette modulation de phase expérimentalement, il suffit d'appliquer une différence de fréquence variable $\Delta\nu(t)$ entre les deux faisceaux laser interférant pour former le réseau 1D. Dans le cas typique d'une modulation sinusoïdale, $\Delta\nu(t) = \Delta\nu_{\max} \sin(\omega t)$ où $\Delta\nu_{\max}$ est la différence maximale de fréquence laser et $\omega/(2\pi)$ est la fréquence de modulation. Cette modulation se traduit par l'application d'une force $F(t) = F_{\max} \cos(\omega t)$ où $F_{\max} = m\omega d_R \Delta\nu_{\max}$ est la force maximale appliquée. Le décalage en énergie entre deux sites $K(t) = K \cos(\omega t)$ où $K = F_{\max} d_R$ est un paramètre clé qui, sous sa forme adimensionnée $K_0 = K/(\hbar\omega)$, intervient directement dans la renormalisation du tunneling d'un site vers les sites adjacents. Pour la bande fondamentale

1. Il s'agit d'un effet proche de la destruction cohérente de l'effet tunnel dans un système à double puits, expérimentalement observée en 2008 [25]

d'un réseau 1D, ce tunneling effectif s'écrit

$$J_{\text{eff}} = J\mathcal{J}_0(K_0) \quad (3.1.1)$$

où $\mathcal{J}_0()$ est la fonction de Bessel ordinaire d'ordre zéro. La modification du tunneling peut s'appréhender à travers une approche qualitative ne considérant que la bande fondamentale (telle que définie dans la zone de Brillouin en absence de force). Cette approche montre que la bande fondamentale voit sa largeur en énergie réduite, en moyenne, par l'introduction d'une force périodique. Rappelons pour cela qu'en absence de force et dans le cas d'un réseau d'une profondeur $V/E_{\text{rec}} > 1$, l'énergie de la bande est donnée par $E(q) = E_0 - 2J \cos(qd_{\text{R}}/\hbar)$ où J est l'énergie de tunneling entre sites adjacents et q est la quasi-impulsion. La largeur de la bande est donc de $4J$. Le forçage induit une évolution de la quasi-impulsion selon l'équation d'évolution $\dot{q}(t) = F$ si bien que $q(t) = q_0 + \frac{K}{d_{\text{R}}\omega} \sin(\omega t)$. L'énergie de l'atome initialement en q_0 varie donc comme $E[q(t)] = E_0 - 2J \cos[q_0 d_{\text{R}}/\hbar + K_0 \sin(\omega t)]$. En l'intégrant sur une période de modulation, on obtient alors une énergie moyenne $\bar{E}(q_0) = E_0 - 2J_{\text{eff}}(K_0)J \cos(q_0 d_{\text{R}}/\hbar)$. La comparaison de $E(q)$ et $\bar{E}(q_0)$ suggère que le paramètre de tunneling a alors bien été modifié selon l'expression (3.1.1). Ce résultat peut être établi rigoureusement en utilisant le théorème de Floquet [26] pour lequel $\bar{E}(q_0)$ représente exactement la quasi-énergie du système. Un point à retenir est que la modulation ne peut que diminuer le tunneling effectif étant donné que $|\mathcal{J}_0(K_0)| \leq 1$ pour tout K_0 ; en outre, il est *a priori* possible de l'annuler lorsque la fonction de Bessel s'annule en $K_0 \approx 2, 4^2$.

Pour la démonstration de cet effet, nous avons dans un premier temps mis en évidence la diminution de l'énergie effective de tunneling. J'ai proposé un protocole de mesure qui consistait à mesurer la vitesse d'extension spatiale du condensat dans le réseau en fonction du paramètre de modulation K_0 . Techniquement, il s'agit de préparer le condensat dans un piège très confinant, de le charger dans la bande fondamentale du réseau optique (1D) à une profondeur donnée V_0 , puis de relâcher le confinement du piège correspondant à la direction du réseau. Le condensat s'étend alors progressivement sur l'ensemble du réseau grâce à l'effet tunnel. L'imagerie *in situ* expliqué au chapitre 1 fournit finalement l'extension du condensat. La vitesse de l'extension, qui est attendue proportionnelle à J_{eff} , est obtenue en faisant varier la durée de maintien du condensat dans le réseau. La figure 3.1.1 montre la valeur absolue du rapport de l'énergie effective de tunneling à l'énergie de tunneling sans modulation ($|J_{\text{eff}}/J|$) en fonction de K_0 pour différentes valeurs de modulation de phase et de profondeur de réseau. De façon particulièrement éloquente, on observe que ce rapport varie avec la valeur absolue $|\mathcal{J}_0(K_0)|$. La valeur absolue de J_{eff} rend compte de la largeur de la bande, quel que soit le signe de J_{eff} . L'expérience montre que le rapport $|J_{\text{eff}}/J|$ en fonction de K_0 ne varie que très peu pour une large gamme de fréquence de modulation, i.e. $1 \lesssim \hbar\omega/J \lesssim 30$ (cf. les points expérimentaux en médaillon de la figure 3.1.1). En outre, lorsque la fréquence de modulation coïncide avec la séparation moyenne entre la bande fondamentale et la première bande excitée, cette dernière est excitée (typiquement, ces effets apparaissent pour $\omega/(2\pi) \sim 10$ kHz lorsque $V_0/E_{\text{rec}} \geq 5$). Il en résulte que la distribution spatiale du condensat devient bimodale, la composante associée à la bande excitée s'élargissant plus rapidement que celle associée à la bande fondamentale. Cette extension plus rapide est due au fait que l'énergie de tunneling augmente avec l'indice de

2. Une analyse tenant compte du tunneling entre sites non directement adjacents indique que l'annulation n'est pas totale avec une modulation de phase sinusoïdale. Comme nous l'avons montré dans [A11], l'annulation est théoriquement accessible avec une modulation carrée. Dans ce cas, $J_{\text{eff}} = J \sin_c(\pi K_0/2)$ s'annule pour $K_0 = 2$, ce qui a été confirmé par nos expériences.

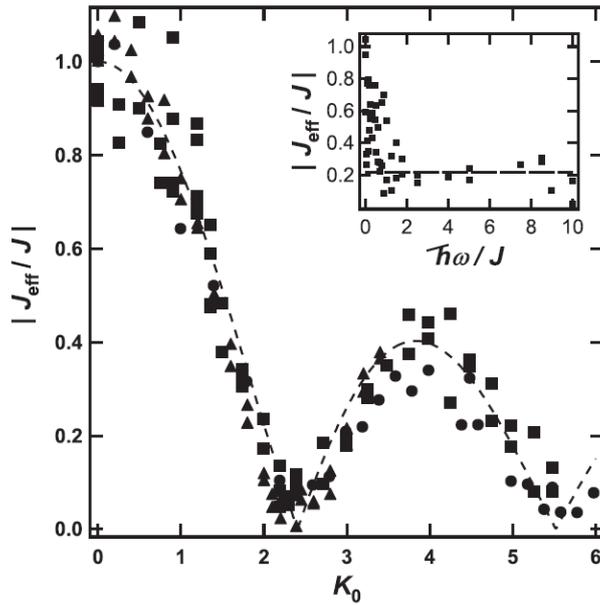


FIGURE 3.1.1 – Énergie effective de tunneling en fonction de l'amplitude de la modulation de phase sinusoïdale rapporté à l'énergie de tunneling sans modulation pour plusieurs profondeurs du réseau V_0 et fréquences de modulation $\omega/(2\pi)$: $V_0/E_{\text{rec}} = 6$, $\omega/(2\pi) = 1$ kHz (carrés noirs), $V_0/E_{\text{rec}} = 6$, $\omega/(2\pi) = 0,5$ kHz (cercles noirs), $V_0/E_{\text{rec}} = 4$, $\omega/(2\pi) = 1$ kHz (triangles noirs). La courbe tiretée correspond à la fonction de Bessel prédite théoriquement par l'éq. (3.1.1). En médaillon : effet de la fréquence de modulation sur l'énergie de tunneling pour $V_0/E_{\text{rec}} = 9$ et $K_0 = 2$.

la bande. Il est intéressant de noter que l'énergie effective de tunneling de la bande excitée est, elle aussi, modifiée par une fonction de Bessel.

Dans un deuxième temps, nous avons cherché à déterminer comment la modulation affectait les propriétés de cohérence du condensat. Pour cela, le condensat était préparé dans un piège optique, chargé dans un réseau de profondeur fixée puis la modulation de phase était allumée pendant un temps variable. Après une extinction brusque du réseau et du piège et en s'assurant que la modulation de phase était éteinte pour une quasi-impulsion finale $q = 0$, on observait la figure de diffraction³. Pour rappel, dans le cas d'un condensat chargé au centre de la bande fondamentale (minimum d'énergie), la figure de diffraction est composée d'un pic central bien distincts de pics latéraux équidistants (de $2\hbar k_R$ dans l'espace des impulsions – cf. figure 1.2.1) et moins intenses. Le premier point notable de l'effet de la modulation concerne l'effet du signe de la fonction de Bessel comme on peut le voir sur les figures de diffraction présentées sur la figure 3.1.2(a). Il apparait que ces figures de diffraction sont similaires à celles obtenues en absence de modulation tant que $J_{\text{eff}} > 0$. Par contre, un choix de K_0 tel que $J_{\text{eff}} < 0$ modifie très nettement la figure de diffraction qui est alors composé de deux pics. Il s'agit là de la forme caractéristique d'une bande d'énergie présentant un maximum; autrement dit la courbure de la bande semble inversée sous l'effet de la modulation. L'état dans lequel se trouve alors le système est qualifié de « décalé » (*staggered mode* en anglais). Pour un éclairage intéressant sur la dynamique de la transition entre l'état initial et le mode décalé, le lecteur peut se référer à une étude expérimentale et théorique publiée en 2018 par le groupe de David Guéry-Odelin à Toulouse [27].

Un autre aspect qui peut être étudié avec les figures de diffraction concerne la dynamique des phénomènes de décohérence. La décohérence se traduit par la présence d'un signal d'absorption large entre les pics de diffraction, ce qui diminue leur visibilité. La visibilité en question est quantifiée par une comparaison du signal d'absorption associé au pic le plus intense avec le signal mesuré entre les pics adjacents – elle est comprise entre zéro et un, les bornes correspondant respectivement aux cas de perte de cohérence et et au cas parfaitement cohérent. La dégradation de la visibilité en fonction du temps de maintien dans le réseau modulé fournit finalement un temps caractéristique de déphasage; la figure 3.1.2(a) présente sa dépendance en fonction de K_0 pour une profondeur de réseau $V_0/E_{\text{rec}} = 9$. Pour des valeurs de K_0 telles que $|J_{\text{eff}}/J| > 1/10$, le temps de décohérence est de plusieurs dizaines, voire de quelques centaines de millisecondes. Très nettement, le temps de cohérence se raccourcit fortement autour de $K_0 = 2, 4$ ($|J_{\text{eff}}/J| < 1/20$), atteignant un minimum d'environ 1 ms. Dans cette région, J_{eff} devient comparable à U , ce qui signifie que la phase des atomes évolue indépendamment sous l'action des collisions au sein de chaque site, un phénomène alors plus rapide que l'effet tunnel (responsable du maintien de la cohérence du condensat sur l'ensemble du réseau). Le brouillage de la figure d'interférence résulte de ce déphasage entre les sites. Enfin, comme on peut le voir sur la figure 3.1.2(b), le temps de décohérence dépend sensiblement de la fréquence de modulation.

3.2 Transition de Mott induite par modulation de phase

Coherent control of dressed matter waves. A. Zenesini, H. Lignier, D. Ciampini, O. Morsch, E. Arimondo, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 100403 (2009)

3. Le temps de modulation est toujours un multiple entier de la période de modulation.

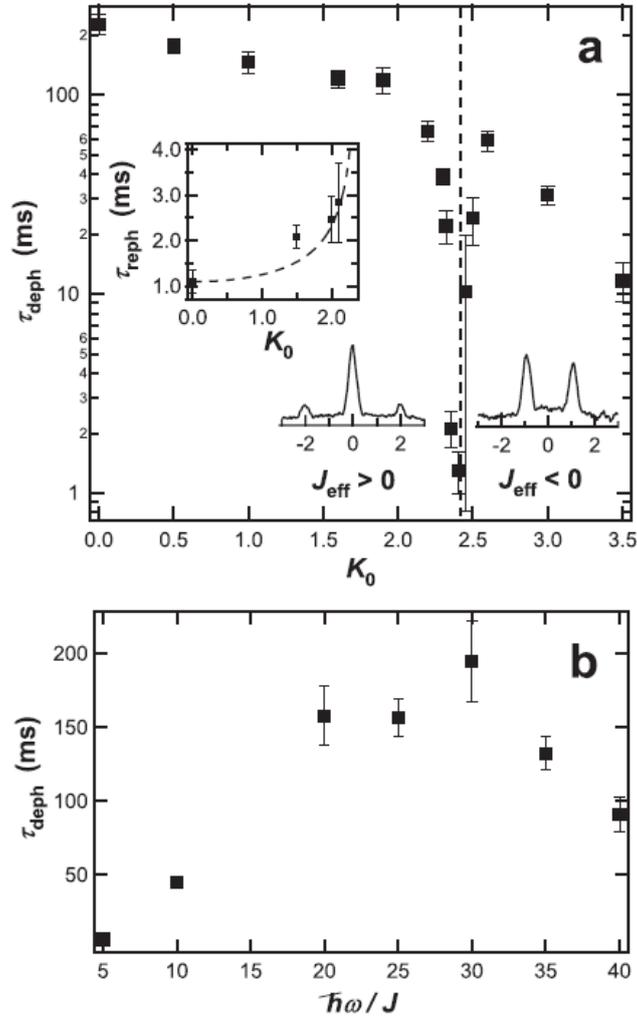


FIGURE 3.1.2 – Cohérence de phase dans un réseau modulé en phase. (a) Temps de déphasage du condensat en fonction de K_0 pour $V_0/E_{\text{rec}} = 9$ et $\omega/(2\pi) = 3$ kHz. La ligne verticale marquant la position $K_0 = 2,4$ sépare les régions où $J_{\text{eff}} > 0$ (gauche) et $J_{\text{eff}} < 0$ (droite). Pour les deux régions, une figure de diffraction typique (intégrée selon l'axe transverse au réseau) est montrée (avec quasi-impulsion finale $q = 0$ – l'axe horizontal est en unité de $\hbar k_R$). Médaillon : Temps de rephasage après un déphasage à $K_0 = 2.4$ suivie d'une réduction de K_0 indiquée en abscisse. (b) Temps de déphasage en fonction de $\hbar\omega/J$ pour $K_0 = 2.2$.

Les études sur la modulation de phase nous ont finalement conduits à tenter d’induire une transition de phase entre un état « supraconducteur » et un état « isolant » appelé isolant de Mott. L’isolant de Mott, qui a été modélisé dans le cadre de la physique du solide, résulte d’une domination de l’effet localisant induit par les interactions intrasites sur l’effet délocalisant lié au tunneling ($U \gg J$). Il correspond à l’état fondamental de l’hamiltonien (1.1.4). Mathématiquement, il s’agit d’un produit d’états de Fock, chacun de ces états étant associé à un site (une fonction de Wannier) où le nombre d’occupation des sites est déterminé et identique. Dans ce cas, la différence de phase entre chaque site est soumise à des fluctuations. Ainsi, pour un état de Mott réalisé avec un condensat, la figure d’interférence attendue n’est pas composée de pics de diffraction bien définis (brouillage). Quant à l’état supraconducteur (superfluide pour le condensat), il correspond à la situation où le condensat est totalement délocalisé sur l’ensemble du réseau, ce qui advient lorsque $U \ll J$. Dans l’état fondamental superfluide, les atomes sont bien décrits par une fonction d’onde de Bloch (qui est une superposition de fonctions de Wannier). Dans ce cas, le taux d’occupation de chaque site obéit à une statistique poissonnienne et la relation de phase entre chaque site est bien définie. Pour un tel état, la figure d’interférence obtenue en temps de vol fait apparaître les pics de diffraction qui ont été vus précédemment.

Démonstration expérimentale avec des condensats

La transition entre la phase superfluide et l’isolant de Mott est accessible pour une valeur critique $U/(zJ)_{\text{crit}}$ où $z = 2d$ est le nombre de sites adjacents pour un réseau en d dimension(s). Cette valeur critique est ici donné pour un nombre d’occupation égal à un atome par site et augmente pour un nombre d’occupation. Expérimentalement, la transition de phase a été observée pour la première fois par Greiner et al. [4] en 2002 dans une configuration $d = 3$. Le principe était de charger un condensat dans un réseau dont la profondeur était augmentée jusqu’à atteindre la valeur critique, à savoir $V_0/E_{\text{rec}} \approx 13,5$ pour laquelle $U/(6J)_{\text{crit}} \approx 5,8$ comme les modèles théoriques le prédisaient [28]. Dans ce type d’expérience, il est important que la rampe soit suffisamment lente pour que le système passe adiabatiquement de l’état superfluide à l’isolant de Mott. Il faut insister sur le fait que seul *l’état fondamental* en régime de forte interaction est un isolant de Mott. En effet, dans ce cas, il existent de nombreux états excités (associés à la bande de Bloch fondamentale) qui correspondent à des défauts délocalisés du nombre d’occupation. Autrement dit ces états ont un caractère superfluide. A l’époque de nos travaux, il était assez difficile de distinguer expérimentalement l’isolant de Mott d’un de ces états excités. Deux types de mesure étaient alors généralement proposés pour révéler l’état de Mott – mais elles ne permettaient en réalité que d’affirmer que l’état atteint était *possiblement* un état de Mott. La première consistait à effectuer un aller-retour entre les régimes de faible et forte interaction suivi d’une observation de la figure de diffraction pour contrôler la cohérence du condensat. Lorsque la rampe sur la profondeur est trop rapide, l’évolution du système n’est pas adiabatique et le système peuple des états excités, si bien qu’au retour dans le régime superfluide, le système reste excité et les pics d’interférence sont brouillés. Toutefois, même si la figure d’interférence en régime superfluide est bien recouverte après l’application de rampes suffisamment lentes, cette mesure seule ne suffit pas à assurer que l’état de Mott a été atteint. Il est en effet possible de transiter vers un unique état excité en régime d’interaction et de revenir vers l’état superfluide sans excitation. Le second type de mesure consiste à réaliser un spectre d’excitation lorsque le système est en régime de forte interaction. En présence d’un isolant de Mott, le spectre d’excitation est discret, caractérisé par un gap avec le premier état

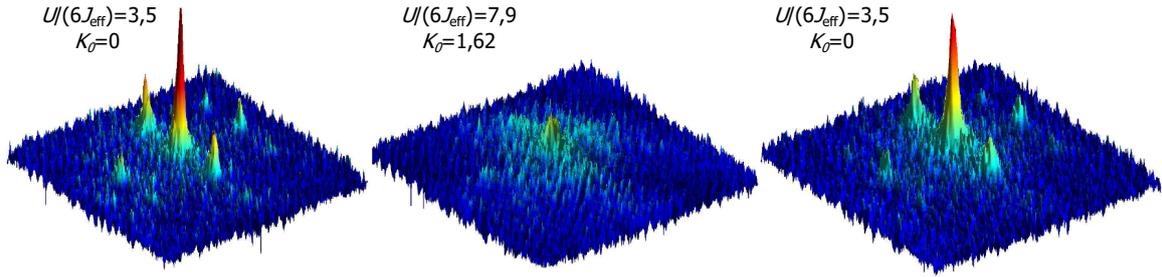


FIGURE 3.2.1 – Évolution de la figure d’interférence du condensat chargé dans un réseau 3D de profondeur $V_0/E_{\text{rec}} = 11$. Après chargement dans le réseau, l’amplitude de la modulation de phase à $\omega/(2\pi) = 6$ kHz augmente linéairement de $K_0 = 0$ à $K_0 = 1.62$ en 4 ms puis diminue jusque $K_0 = 0$ en un temps identique. De gauche à droite, les figures sont obtenues aux trois valeurs extrémales de K_0 .

excité (par exemple, pour un taux d’occupation égal à un, la différence d’énergie entre l’état de Mott et le premier état excité correspondant à U). L’excitation peut se faire, par exemple, en modulant la profondeur du réseau à différentes fréquences ; le diagnostic est ensuite établi en observant la figure d’interférence après le retour dans la phase superfluide. Le brouillage des pics d’interférence est alors maximal lorsque la fréquence de modulation est résonante avec le gap d’excitation (fréquence égale à U/h pour un taux d’occupation unitaire). Les travaux théoriques indiquent toutefois que ce type de résonance est aussi observable avec un état proche de l’isolant de Mott mais comportant quelques défauts. Pour un diagnostic indiscutable de l’état de Mott, les groupes d’I. Bloch et M. Greiner [29, 30] ont réalisé en 2010 une imagerie résolue du nombre d’atomes dans les sites du réseau. Mes travaux ayant été réalisé avant la mise au point de cette méthode, je précise que la transition vers l’état de Mott relatée ci-après a été caractérisée par la mise en évidence de la réversibilité du brouillage de la figure d’interférence et la mesure du spectre d’excitation.

Utiliser la modulation de phase

Dans nos publications [A11, A12], nous avons exploité la technique de modulation de phase pour induire la transition vers l’isolant de Mott dans un réseau 3D qui était réalisé par l’intersection de trois paires de faisceaux contrepropageants, chacun étant identiquement modulé en phase. Nos résultats majeurs reposent sur une séquence qui commençait par le chargement adiabatique du condensat dans un réseau suffisamment peu profond pour que le système soit dans un régime superfluide ($10 - 12 E_{\text{rec}}$ correspondant à $U/J \approx 3,5$). L’étape suivante était l’application de la modulation de phase (de paramètres $K_0 = 1,62$ et $\omega/(2\pi) = 6$ kHz) avec une rampe de 4 ms sur l’amplitude K_0 , pour l’allumage comme pour l’extinction.

Comme première caractérisation de l’état du système, nous avons employé la même approche que dans Greiner et al. [4], à savoir une mesure de la visibilité des pics de diffraction. Au moment où l’amplitude de modulation est maximale, le brouillage de la figure est manifeste comme on peut le voir sur la figure 3.2.1. Il ne s’agit pas a priori d’un simple chauffage du condensat puisque le régime superfluide est retrouvé après avoir réduit l’amplitude de la modulation. Il y a donc bien eu évolution adiabatique. Plus quantitativement, la figure 3.2.2 montre l’évolution de la visibilité en fonction de $U/(6J_{\text{eff}})$ pour deux profondeurs différentes du réseau. Pour

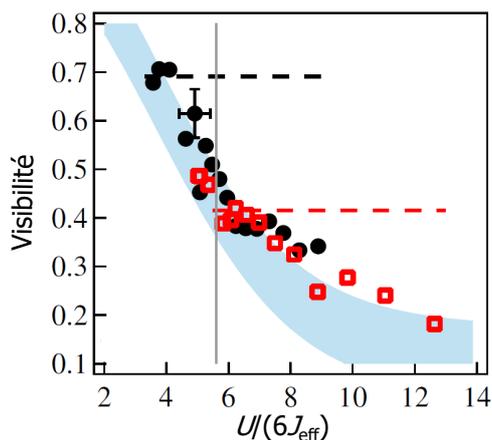


FIGURE 3.2.2 – Dépendance de la visibilité en fonction de $U/(6J_{\text{eff}})$ mesurée à partir de la figure de diffraction du condensat chargé dans des réseaux de profondeurs $V_0/E_{\text{rec}} = 11$ (ronds noirs) et $V_0/E_{\text{rec}} = 12.2$ (carrés rouges). Les lignes tiretées horizontales indiquent la visibilité mesurée après un retour à $K_0 = 0$. La région bleue correspond à un fit des données en absence de modulation (sa hauteur et sa largeur indiquent les erreurs statistiques). Le trait vertical indique la transition théorique entre état superfluide et isolant de Mott à $(U/(6J))_{\text{crit}} \approx 5,8$.

atteindre le régime d’isolant de Mott, il était requis a minima d’utiliser une valeur de K_0 telle que $U/(6J_{\text{eff}}) > U/(6J)_{\text{crit}} \approx 5,8$. Ici nous avons choisi une amplitude maximale $K_0 = 1,62$, ce qui correspond à $U/(6J_{\text{eff}}) = 7.9$.

La deuxième caractérisation, i.e. le spectre d’excitation, a été effectuée en modulant sinusoidalement l’amplitude de la modulation de phase K_0 avec une amplitude ΔK_0 à différentes fréquences. Dans ce cas, comme le montre la figure 3.2.3, on observe une résonance pour $U/(6J_{\text{eff}}) > 5,8$ centrée autour de 1,2 kHz, ce qui correspond au calcul de U/h pour $V_0/E_{\text{rec}} = 11$ alors que l’excitation ne présente pas de résonance particulière pour $U/(6J_{\text{eff}}) < 5,8$. Ce résultat est cohérent avec l’apparition d’un gap dans le spectre d’excitation.

Discussion

Ces résultats ont nécessité un choix correct des paramètres du réseau (fréquence, amplitude de modulation, durée des rampes, profondeur du réseau) qui permettent l’évolution de l’état superfluide vers l’état isolant de Mott. Cette tâche s’est avérée compliquée du fait que les paramètres ne pouvaient pas être optimisés de manière indépendante. Nous avons été grandement aidés par les travaux théoriques de A. Eckardt et al. [24] dont nous reprenons ici les grandes lignes.

L’analyse repose ici encore sur la théorie de Floquet qui fournit un spectre des quasi-énergies qui dépendent de K_0 , ω , U et J . En appliquant une rampe suffisamment lente sur K_0 , on peut considérer que ce spectre se modifie en fonction du temps. Pour déterminer l’évolution du système, on trace les valeurs des quasi-énergies en fonction de K_0 , lesquelles forment des courbes qui peuvent se rapprocher et former des croisements évités (ou anticroisements). Pour passer du quasi-état correspondant à l’état fondamental superfluide au quasi-état correspondant à l’isolant de Mott, il faut au moins que l’évolution soit adiabatique, c’est-à-dire telle que le

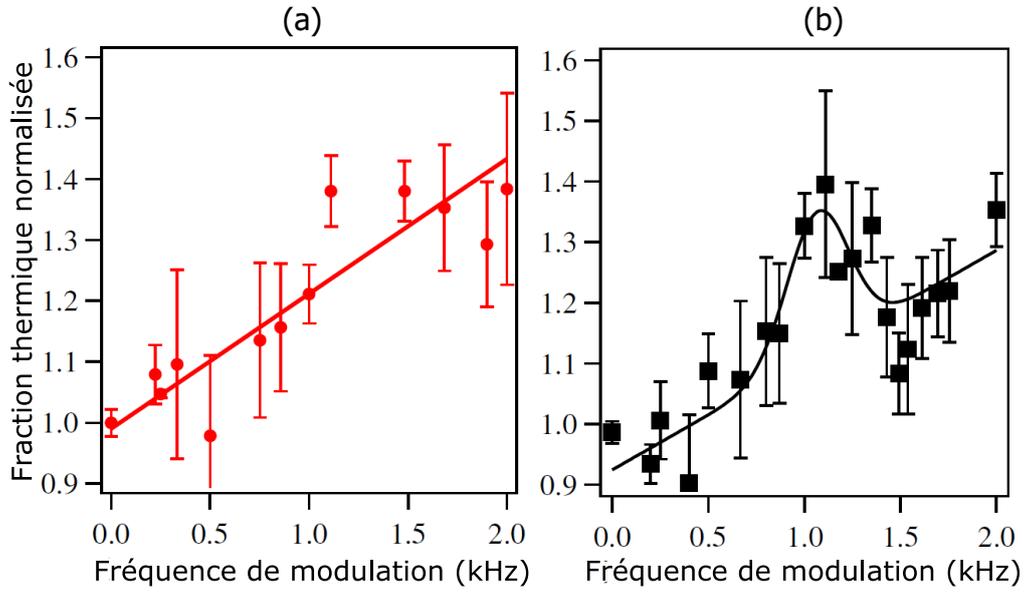


FIGURE 3.2.3 – Excitation du condensat en fonction de la fréquence de modulation de l’amplitude K_0 . L’excitation correspond à la fraction thermique (normalisée à la fraction thermique en absence d’excitation) mesurée à partir d’un ajustement bimodal de la figure de diffraction une fois diminuée la profondeur du réseau à $V_0/E_{\text{rec}} = 4$. (a) Le condensat est chargé dans un réseau de profondeur $V_0/E_{\text{rec}} = 10,3$ et modulé en phase avec une amplitude $K_0 = 0,7$. (b) Le réseau de profondeur $V_0/E_{\text{rec}} = 11$ est modulé en phase avec une amplitude $K_0 = 1,8$. Pour l’excitation, l’amplitude de la modulation de phase est $\Delta K_0 = 0,8$ et $\Delta K_0 = 0,3$ pour (a) et (b) respectivement. Les lignes continues sont des guides pour l’œil.

système reste dans un seul quasi-état. Cela implique que les anticroisements rencontrés soient traversés adiabatiquement ou purement diabatiquement (i.e. lentement ou rapidement respectivement)⁴. Quand ils ne sont pas traversés de cette façon, le système peut se trouver dans une superposition de quasi-états ; une situation qui 1) contrevient à l'objectif d'atteindre l'isolant de Mott, représenté par un seul état de Floquet et 2) implique l'irréversibilité du système. Étant donné la taille du système, il n'était pas possible de déterminer le spectre du système réel qui est formidablement dense en états de Floquet et en anticroisements. Toutefois, les simulations numériques de petits systèmes permettaient de dégager les paramètres les plus favorables. Il en ressort que le suivi adiabatique vers l'isolant de Mott ne peut se faire que par des traversées purement diabatiques. Autrement dit, il faut favoriser un système présentant de petites tailles d'anticroisement et assurer une variation suffisamment rapide de K_0 . La taille et la densité des anticroisements peuvent être en partie ajustées en choisissant une fréquence de modulation telle que $\hbar\omega \gg J, U$ ⁵. Pour ce qui concerne la variation de K_0 , il faut nécessairement que son temps caractéristique soit plus long que ω^{-1} pour que le concept de courbe de quasi-énergie reste valide.

Ces éléments théoriques se sont avérés en adéquation satisfaisante avec les tests expérimentaux (consistant à mesurer le taux de réversibilité de la visibilité de la figure d'interférence). Globalement, nous avons pu constater que la réversibilité de la visibilité (associée à un suivi adiabatique) était optimisée lorsque la fréquence de modulation était dans une certaine bande spectrale. La limite basse de cette bande correspond au non respect de la condition $\hbar\omega \gg J, U$ et donc aux excitations intrabandes. On observe ainsi qu'il faut augmenter la fréquence de modulation pour maintenir l'adiabaticité lorsque V_0 (et donc U) augmentent. Toutefois, en-dessous d'une certaine valeur de V_0 (pour le cas 1D, $V_0 \sim 4 E_{\text{rec}}$), le suivi adiabatique devient critique. La limite haute de la fréquence de modulation provient en revanche de l'excitation interbande.

3.3 Rétablissement du tunneling entre sites dans un réseau accéléré

Observation of photon-assisted tunneling in optical lattices. C. Sias, H. Lignier, Y. P. Singh, A. Zenesini, D. Ciampini, O. Morsch, E. Arimondo, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 040404 (2008)

4. La terminologie peut prêter à confusion. L'expression *suivi adiabatique* se réfère au maintien dans un seul quasi-état tandis que les expressions *traversée diabatique* et *traversée adiabatique* indiquent dans quel quasi-état le système se retrouve après le passage de l'anticroisement.

5. La condition $\hbar\omega \gg U$ est une condition nécessaire pour limiter les transitions induites par la modulation. Supposons un réseau 1D avec un état fondamental correspondant à un remplissage d'un atome par site et $U \gg J$. Les états excités de la bande de Bloch fondamentale sont ceux où certains sites sont vides et d'autres multiplement occupés ; ils sont caractérisés par une énergie supérieure kU où k est un entier. Pour une fréquence de modulation $\omega/(2\pi)$, l'état fondamental peut être couplé avec un état excité par une transition multiphotonique moyennant la résonance $kU = m\hbar\omega$ où m est le nombre de photons impliqués. Ainsi, pour une excitation particule-trou par un photon, il faut $k = m = 1$. On évite ces résonances en choisissant $\hbar\omega \gg U$. Il n'en reste pas moins que les transitions avec des états correspondant à de multiples excitations particule-trou, telles que $k/m \gg 1$, seraient possibles. Toutefois ces transitions sont d'autant moins probables que m augmente comme le montre un développement perturbatif qui donne un couplage en $J^m/(\hbar\omega)^{m-1}$ [31]. Ce taux de couplage est directement comparable à la taille des anticroisements. En résumé, les conditions $\hbar\omega \gg U \gg J$ assurent qu'il n'y a pas de transitions pour des faibles valeurs de k et qu'elles sont peu probables pour des valeurs de k élevées.

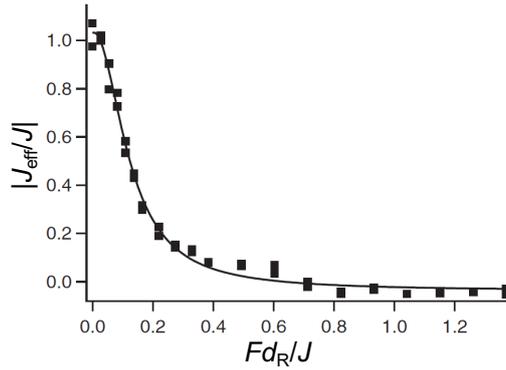


FIGURE 3.3.1 – Suppression du tunneling en fonction de la force appliquée. Les points expérimentaux sont obtenus en mesurant l’extension du condensat accéléré. La profondeur du réseau $V_0/E_{\text{rec}} = 5$ correspond à $J/h = 270$ Hz (à $F = 0$). La courbe en trait plein est un ajustement par une fonction lorentzienne dont la demi largeur à mi-hauteur est 0,13.

Je clos ce chapitre avec une utilisation de la modulation de phase qui, au lieu de supprimer le tunneling, le restaure. Dans le système considéré ici, les atomes sont soumis à un réseau accéléré, ce qui a pour effet de réduire le tunneling entre sites adjacents. Ce point se comprend très bien en raisonnant sur un système réduit à la bande fondamentale ($n = 0$). On sait alors que le tunneling est caractérisé par un taux caractéristique J/\hbar à force nulle tandis qu’il est donné par le taux de tunneling Γ_0 lorsque la force est non nulle (cf. chapitre précédent). En absence de résonance entre les états d’énergie des sites voisins, la relation attendue est $\Gamma_0 < J/\hbar$. Autrement dit, l’application d’une force tend à réduire l’effet tunnel, un phénomène lié à la localisation des états de Wannier-Stark [3]. Ce point a été vérifié expérimentalement en mesurant la vitesse de l’extension du condensat chargé dans un réseau accéléré au moyen de la procédure *in situ*. La figure 3.3.1 résulte de ce type de mesure : $|J_{\text{eff}}/J|$ correspond au rapport des vitesses d’extension avec et sans force. On constate que plus le décalage en énergie Fd_R augmente, plus l’extension du condensat ralentit. Lorsque $Fd_R/J \approx 1$, le tunneling est quasiment supprimé du fait de la levée de dégénérescence des niveaux d’énergie entre sites voisins.

Selon une proposition théorique d’Eckardt et al. [32], le tunneling peut être partiellement rétabli en ajoutant une modulation de phase au réseau. Il faut pour cela remplir la condition de résonance $m\hbar\omega = Fd_R$ où ω est la fréquence de modulation et m est un entier indiquant le nombre de photons impliqués. Du fait de ce couplage des sites adjacents par des transitions photoniques, on parle de *tunneling assisté par photon*. La théorie prédit que l’énergie effective associée au tunneling varie alors comme

$$|J_{\text{eff}}(K_0)| = |J\mathcal{J}_n(K_0)| \quad (3.3.1)$$

où $\mathcal{J}_m()$ est la fonction de Bessel de première espèce d’ordre m et, comme pour l’expression 3.1.1, $K_0 = K/\hbar\omega$ avec $K = F_{\text{max}}d_R$.

Ici encore, notre caractérisation expérimentale repose sur une imagerie *in situ* de l’évolution de l’extension du condensat. Nous avons exploré une gamme de V_0 de 1 à 10 E_{rec} environ. La figure 3.3.2 présente l’énergie effective de tunneling normalisé $|J_{\text{eff}}/J|$ en fonction de K_0 . Il ne fait aucun doute que le comportement général, à savoir les positions des minima et maxima correspondent bien à la prédiction de l’expression (3.3.1). Toutefois, notre expérience montre un rétablissement du tunneling moins important que celui prédit par (3.3.1). Par contre, on peut

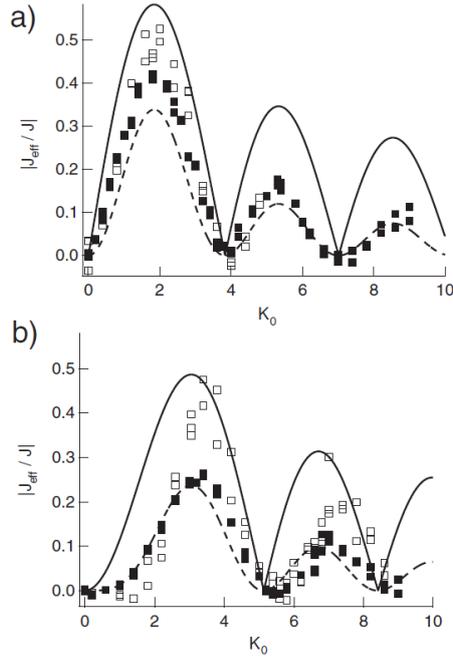


FIGURE 3.3.2 – Tunneling effectif rétabli par modulation de phase en fonction de l’amplitude de modulation réduite K_0 . Tous les points expérimentaux () sont pris pour un réseau $V_0/E_{\text{rec}} = 5$ et une force constante $Fd_R/h = 380$ Hz (les carrés blancs et noirs indiquant respectivement $\sim 5 \times 10^4$ et $\sim 5 \times 10^5$ atomes dans le condensat. La figure a) obtenue pour une fréquence de modulation $\omega/(2\pi) = 380$ Hz correspond à une résonance à $n = 1$ photon. La figure b), avec $\omega/(2\pi) = 190$, est associée à $n = 2$ photons. Les courbes en trait plein sont les fonctions $|\mathcal{J}_n(K_0)|$ et celles en tiretées sont les fonctions $|\mathcal{J}_n(K_0)|^2$ pour $n = 1$ (a) et $n = 2$ (b).

noter que nos données sont en meilleur accord avec le carré des fonctions de Bessel. Ce type de dépendance signe un tunneling associé à une décohérence appelé aussi tunneling séquentiel (après chaque tunneling, la phase est perdue). Cette décohérence est vraisemblablement causée par une instabilité dynamique induite par la traversée de la zone de Brillouin sous l’action de la force constante [11]. Durant cette traversée, la modulation spatiale de l’onde de Bloch – et par conséquent la densité locale d’atomes – augmentent aux bords de la zone de Brillouin. En conséquence, les interactions entre atomes y sont plus fortes, ce qui se traduit par une perte de la cohérence de phase du condensat sur une échelle de temps de quelques millisecondes. Ce temps est comparable à la période de Bloch dans nos expériences. Avec une fréquence du tunneling effectif $J_{\text{eff}}/h < 100$ Hz, typiquement un ordre de grandeur inférieur au taux de déphasage, on peut alors supposer qu’il y ait perte de cohérence entre deux occurrences d’effet tunnel.

3.4 Développements ultérieurs

Dans ce chapitre, j’ai résumé mes résultats sur des expériences qu’on peut qualifier de pionnières dans le domaine de la renormalisation du tunneling par modulation de phase. Par la suite, cette technique a été raffinée pour générer des hamiltoniens effectifs et réaliser des champs de jauge synthétiques [33]. Un aspect essentiellement nouveau par rapport aux travaux présentés ici a consisté à modifier le taux de tunneling selon les différentes directions ou encore

en fonction de la position du site. Parmi les expériences les plus notables de simulation quantique s'appuyant sur cette véritable ingénierie quantique, on peut citer la réalisation d'un système de spins frustrés permettant d'étudier de nombreuses phases magnétiques [34], la réalisation du hamiltonien de Harper-Hofstadter qui modélise le mouvement d'électrons dans un réseau 2D à maille carrée en présence d'un champ magnétique externe [35, 36] ou encore la réalisation du modèle de Haldane [37] dans lequel un réseau 2D à maille hexagonale peut induire un effet Hall quantique résultant intrinsèquement d'une structure de bande particulière (en absence de champ magnétique externe).

Mes investigations dans ce domaine se sont terminées bien avant ces derniers développements – vers 2009 – lorsque mon activité s'est orientée vers le refroidissement de molécules. La seconde partie aborde mes travaux dans ce domaine.

Deuxième partie

Manipulations des degrés de liberté de molécules froides

Chapitre 4

État de l'art du refroidissement de molécules

Cette partie du mémoire rassemble mes activités dans le domaine des molécules froides et ultra-froides. Cette thématique a connu un développement croissant à partir de la fin des années 1990, époque à laquelle culminait le refroidissement d'atomes par laser avec la réalisation des premiers condensats de Bose-Einstein. La transposition des techniques optiques utilisées pour les atomes semblaient alors inaccessibles aux molécules. Cette difficulté a conduit à multiplier et à combiner les approches qui depuis quelques années commencent à donner des résultats très intéressants, c'est-à-dire exploitables pour des études spécifiques aux molécules, différentes ou complémentaires à celles qui sont possibles avec des atomes. Le développement de techniques de refroidissement appropriées aux molécules ne sont toutefois pas terminées, et on peut s'attendre à de futurs progrès.

Il m'a semblé opportun d'écrire un chapitre sur l'état de l'art du domaine pour deux raisons : 1) il permet de situer mes travaux dans le contexte international et 2) il peut servir de document d'introduction pour un public intéressé. Dans une première partie, je propose une revue des différentes techniques utilisées pour refroidir des molécules. Dans la seconde partie, je recense les applications rendues possibles par l'obtention d'échantillons froids et ultra-froids de molécules. Pour de plus de détails sur tous ces aspects, le lecteur peut consulter quelques revues spécialisées [38, 39, 40, 41, 42].

4.1 Techniques de refroidissement

Les techniques de refroidissement laser appliquées aux ions atomiques et aux atomes neutres sont couronnées de succès depuis bientôt 40 ans, et constituent désormais un socle expérimental largement répandu en physique atomique. Sans même considérer les techniques avancées qui permettent d'atteindre le régime de dégénérescence quantique, on peut former des échantillons d'atomes à une température ultra-froide (typiquement inférieure à 1 mK) au moyen de d'une force optique radiative qui nécessite un grand nombre de cycles de fluorescence [43]. Pour cela, il faut que l'atome ou la molécule possède une structure interne particulièrement favorable, c'est-à-dire permettant d'isoler une transition fermée. Même avec les atomes alcalins – les premières espèces refroidies – les transitions ne sont que quasi-fermées et le refroidissement requiert un repompage optique pour que les atomes ne s'accumulent pas dans des états insensibles à la force radiative. Il est intéressant de noter que l'émission spontanée joue ici un rôle majeur : en

tant que processus non contrôlé par l'expérimentateur, elle est à l'origine des limitations sur le nombre de cycles de fluorescence ; en tant que processus dissipatif, elle est essentielle pour le refroidissement.

La structure interne des molécules, même diatomiques, est bien plus riche que celle des atomes : en plus de leur configuration électronique, les molécules ont une structure rotationnelle et une structure vibrationnelle. Cette dernière s'avère particulièrement problématique pour multiplier les cycles de fluorescence parce que les transitions entre états vibrationnels ne sont pas soumises à une règle de sélection stricte mais au principe de Franck-Condon [44]. Ainsi, lorsqu'une molécule excitée se relaxe par émission spontanée, elle ne rejoint pas, en général, le niveau vibrationnel à partir duquel elle a été excitée mais, avec une probabilité non négligeable, un niveau vibrationnel différent. En conséquence, on peut craindre qu'un trop grand nombre de sources laser soit nécessaire pour mettre en place un refroidissement laser de molécules. Nous verrons plus loin que certaines espèces moléculaires échappent heureusement à cette généralité.

Malgré cette difficulté majeure, de nombreux efforts de recherche ont été entrepris pour obtenir les échantillons de molécules les plus froids possibles. Cela a conduit à un foisonnement de stratégies qui peuvent être rangées en deux catégories. La première regroupe les méthodes indirectes ; elles ont pour point commun de former des molécules ultra-froides en rassemblant des atomes préalablement refroidis par laser. La deuxième rassemble les méthodes directes qui visent à refroidir directement les molécules déjà constituées. Cette section offre un rapide panorama de ces techniques.

Méthodes indirectes

Au milieu des années 90, les pièges magnéto-optiques (PMO) d'atomes sont suffisamment maîtrisés et deviennent des socles pour des expériences nouvelles. C'est à cette époque qu'apparaissent les premières tentatives d'association d'atomes froids pour former des molécules diatomiques.

Photo-association

La toute première technique employée est la photo-association [45, 46, 47]. Expérimentalement, elle consiste à irradier un échantillon d'atomes froids afin de porter deux atomes suffisamment proches vers un état moléculaire excité. Le laser de photo-association doit être correctement accordé sur la différence d'énergie entre l'état caractérisant les atomes libres et l'état moléculaire lié. Aussi, la densité atomique doit être suffisamment importante pour que la distance entre atomes libres soit équivalente à la distance inter-atomique à laquelle est formée la molécule. Les molécules ainsi formées sont instables et se relaxent rapidement par émission spontanée. Il y a deux issues à cette relaxation : soit une dissociation, soit une stabilisation dans un état électronique de basse énergie.

Les molécules formées ont une température de translation proche de celle des atomes parents, typiquement entre 1 μK et 1 mK. En ce qui concerne les états internes, la stabilisation par émission spontanée conduit à peupler quelques configurations électroniques, de nombreux états vibrationnels et quelques états rotationnels. Pour obtenir un échantillon de molécules dont l'état interne est mieux défini, il existe différentes approches. Tout d'abord, il est possible de choisir convenablement l'état excité de photo-association, de telle manière à ce qu'il se désexcite préférentiellement dans un seul état électronique et un nombre limité de niveaux vibrationnels [48, 49]. Une autre possibilité consiste à imposer le chemin de désexcitation en

stimulant l'émission au moyen d'un laser dont la fréquence est accordée sur une résonance entre l'état de photo-association et un état final cible [50]. Une dernière approche consiste à laisser agir l'émission spontanée puis de soumettre l'échantillon de molécules à un pompage optique pour les accumuler vers un ou quelques états cibles. Cette dernière approche est au cœur de mes travaux exposés dans le chapitre suivant [A18, A20].

Avec un gaz ultra-froid composé d'une seule espèce atomique, les molécules sont nécessairement homonucléaires ; c'est ainsi que sont créées les molécules alcalines Li_2 [51], Na_2 [52], K_2 [53], Rb_2 [54], Cs_2 [55] et quelques autres telles que Yb_2 [56]. Du fait de la relative simplicité du dispositif (un piège magnéto-optique pour une seule espèce atomique), elles furent les premières à être formées par photo-association ; à noter que notre groupe a été le premier à démontrer la stabilisation de molécules photo-associées [55]. Par la suite, des PMO à deux espèces atomiques différentes ont permis de former des molécules hétéronucléaires combinant deux isotopes différents d'une même espèce atomique ($^6,^7\text{Li}_2$ [57], $^{170,174}\text{Yb}_2$ et $^{174,176}\text{Yb}_2$ [58]) ou deux espèces atomiques différentes (RbCs [50], NaCs [59], KRb [60], LiCs [49], YbRb [61], LiRb [62], LiK [63]).

Magnéto-association

Dans les années 2000 apparaît une nouvelle technique d'association appelée magnéto-association [64]. Cette fois l'idée est d'utiliser un champ magnétique pour créer une résonance, dite de Feshbach, entre l'état caractérisant une paire d'atomes en collision et un état moléculaire proche de la limite de dissociation. Les échantillons d'atomes doivent être sensiblement plus froids et plus denses que pour la photo-association car les atomes doivent interagir à courte portée. La température translationnelle des molécules ainsi formées reste proche de celle du gaz d'atomes froids, i.e. typiquement de l'ordre du microkelvin. Concernant les états internes, elles sont formées dans un unique état électronique, vibrationnel et rotationnel ; l'état vibrationnel étant en limite de dissociation (on le qualifie d'état vibrationnel de grande élongation), l'énergie vibrationnelle est très importante. De telles molécules peuvent être néanmoins transférées vers l'état fondamental moléculaire grâce à une transition cohérente à deux photons, connue sous l'acronyme anglais STIRAP pour Stimulated Raman Adiabatic Passage [65, 66, 67].

La magnéto-association combinée au transfert cohérent a permis de créer des échantillons de 10^2 à 10^5 molécules à des température de 250-600 nK pour une dizaine d'espèces moléculaires différentes (Rb_2 [68], RbCs [69], NaK [70], NaLi [71], NaRb [72], KRb [73], LiCs [49]). Les meilleures performances sont atteintes en utilisant des atomes dans des phases dégénérés (gaz de Fermi ou condensats de Bose Einstein). Dans ces conditions de haute densité dans l'espace des phases, les molécules sont soumises à des réactions chimiques et à des collisions inélastiques. Ces effets augmentent lorsque les molécules en collisions se rapprochent et éprouvent leur potentiel d'interaction. Ils sont donc d'autant moins importants qu'une barrière de potentiel centrifuge contraint la distance minimal d'approche. Avec les espèces moléculaires bosoniques, qui effectuent leur collisions en ondes s aux températures ultrafroides, la barrière centrifuge est absente et les réactions sont importantes, ce qui crée de grandes difficultés expérimentales pour l'accès au régime de condensation de Bose-Einstein. En comparaison, les collisions d'espèces moléculaires fermioniques ont nécessairement une barrière de potentiel centrifuge, ce qui rend plus accessible le régime de dégénérescence quantique. De fait, un gaz tridimensionnel de Fermi dégénéré de KRb a pu être obtenu en 2019 [74] alors que la condensation de Bose-Einstein à seulement deux dimensions a été publiée en 2021 [75].

Méthodes directes

Le refroidissement de molécules en phase gazeuse est un enjeu expérimental de longue date, bien avant l'avènement des techniques de refroidissement laser. La technique qui s'était progressivement imposée dans les années 1960-1980 – et qui aujourd'hui encore est très répandue – est le jet supersonique de molécules obtenu par détente adiabatique [76, 77]. Au milieu des années 1990, émerge un autre type de jet dont le refroidissement est assuré par un procédé cryogénique [78]. Ces deux techniques peuvent être envisagées comme une étape préliminaire. En effet, quel que soit le type de jet, l'échantillon de molécules a une température de ~ 1 K et son centre de masse se déplace en quelques centaines de mètres par seconde. Ce dernier point impose de sévères limitations en termes d'énergie cinétique et de temps d'interaction avec des champs externes. C'est pourquoi, à partir des années 90, plusieurs types de décélérateurs ont été spécifiquement conçus pour ralentir les molécules en jet. Ce ralentissement ouvre la voie au piégeage ainsi qu'à l'application d'un refroidissement supplémentaire – dit profond – pour atteindre des températures inférieures au millikelvin. L'ensemble de ces techniques sont décrites dans les paragraphes suivants.

Jets de molécules froides

Les techniques de refroidissement basées sur la détente adiabatique et la cryogénie présentent l'intérêt majeur d'être générales : elles peuvent être utilisées pour à une grande variété de molécules, notamment des molécules polyatomiques ou des molécules instables formées *in situ*. Les caractéristiques des jets obtenus par détente adiabatique et par cryogénie sont néanmoins différentes.

Les détentes adiabatiques sont réalisées en provoquant l'échappement d'un gaz porteur contenu dans un réservoir à haute pression (0,1 – 100 bar) vers une enceinte à vide (10^{-5} – 10^{-7} mbar). Le gaz porteur considéré ici est bien souvent un gaz noble même s'il est possible d'utiliser quelques espèces moléculaires (SF_6 , O_2 , CH_3F , H_2 , etc.). L'écoulement forme un jet dont la distribution de vitesse dépend de la géométrie du conduit qui connecte les deux chambres. Dans le cas où le nombre de collisions entre les atomes est bien plus important que le nombre de collisions sur les parois du conduit, il est possible d'obtenir un jet supersonique. La vitesse du jet dépend de la nature du gaz porteur et de sa température dans le réservoir. Lorsque cette température est d'environ 300 K, les jets les plus lents ont une vitesse d'environ 310 m/s (xénon), les plus rapides se déplacent à 1770 m/s (hélium). Avec un dispositif expérimental standard, la température du jet est typiquement de 1 K-20 K mais, avec des dispositifs optimisés, elle peut descendre jusqu'à 10 mK [79]. Afin de faciliter le pompage de l'enceinte à vide, la plupart des jets supersoniques fonctionnent de manière impulsionnelle (durée de l'impulsion $< 0,5$ ms) avec une cadence de l'ordre de 10-50 Hz. Il existe par ailleurs des dispositifs fonctionnant en continu, particulièrement optimisés en terme d'écoulement et de qualité de thermalisation (cf. les jets « Campargue » [80] ou aussi les jets de la méthode CRESU – pour Cinétique de Réaction en Écoulement Supersonique Uniforme [81]).

Les jets supersoniques sont utilisés pour le refroidissement de molécules ; pour ce faire, celles-ci sont introduites dans des proportions de quelques pourcents dans la zone à haute pression ou sont formées directement *in situ*, *i.e.* dans la zone de détente. Les collisions nombreuses dans la zone de détente conduisent à une thermalisation des molécules avec le gaz porteur. L'efficacité de la thermalisation dépend du mécanisme de formation, de la méthode d'ensemencement et aussi du type de molécules. Dans le cas d'un ensemencement de molécules stables dans la zone à

haute pression, les degrés de liberté sont en général efficacement refroidis à des températures de quelques kelvins. En revanche, avec une formation *in situ* par ablation d'un matériau précurseur, une grande quantité de chaleur est dégagée et le processus de thermalisation est partiel. Dans ce cas, on observe que les degrés de liberté internes ne sont pas aussi bien refroidis que les degrés de liberté externes. Si, selon la qualité du dispositif et le type de molécule, on trouve des températures rotationnelles dans une gamme de 3 à 50 K, il en va autrement de la température vibrationnelle qui varie en général de quelques centaines à quelques milliers de kelvins.

Les jets supersoniques sont désormais fortement concurrencés par les jets cryogéniques [78, 82]. Ceux-ci reposent sur l'utilisation d'un gaz tampon (hélium ou néon) refroidi par un cryostat à une température de 4 K (hélium) et 15 K (néon). Un flux de ce gaz traverse une cellule dans laquelle la pression statique est typiquement de l'ordre de 10^{-3} mbar. Les molécules à refroidir sont introduites dans la cellule par différents procédés adéquats (capillaires, ablation, etc.) où elles sont soumises à un effet de thermalisation avec le gaz tampon. Elles sont enfin entraînées par l'écoulement du gaz tampon vers une enceinte où la pression est nettement plus basse, en général inférieure à 10^{-7} mbar. Le jet de gazensemencé de molécules se propage à une vitesse qui peut aller de 40 à 200 m/s, une vitesse bien inférieure à celle des jets supersoniques. Avec les jets cryogéniques, la thermalisation des degrés de liberté internes est très efficace du fait du grand nombre de collisions entre les molécules et les atomes : la température rotationnelle est très proche de la température du gaz tampon tandis que la température vibrationnelle avoisine les 100 K.

Les performances des jets moléculaires peuvent être appréciées aux moyens de différentes quantités comme l'intensité qui exprime le nombre de molécules par état quantique par seconde ($\text{état}^{-1}\text{s}^{-1}$) ou par impulsion lorsque le jet est pulsé ($\text{état}^{-1}\text{pulse}^{-1}$). On trouve aussi le concept de brillance qui rapporte l'intensité à l'angle solide autour de l'axe de propagation ($\text{état}^{-1}\text{sr}^{-1}\text{s}^{-1}$ ou $\text{état}^{-1}\text{sr}^{-1}\text{pulse}^{-1}$) [78]. La brillance des jets cryogéniques est typiquement de $10^8 - 10^{11}$ $\text{état}^{-1}\text{sr}^{-1}\text{pulse}^{-1}$ alors que celle des jets supersoniques est un ou deux ordres de grandeur en dessous, soit $10^7 - 10^9$ $\text{état}^{-1}\text{sr}^{-1}\text{pulse}^{-1}$. Le nombre de molécules (environ $10^5 - 10^9$ pulse^{-1} selon l'espèce et la qualité du montage) ne semble que légèrement meilleure pour les jets cryogéniques (au mieux un facteur 10). En réalité, la brillance élevée des jets cryogéniques s'explique surtout par le fait que les molécules occupent un faible nombre de niveaux rotationnels et vibrationnels. Cette caractéristique et la faible vitesse de propagation sont à l'origine du succès récent des jets cryogéniques dans le domaine du refroidissement direct.

Ralentissement des jets moléculaires

Depuis la fin des années 90, un grand nombre d'approches visant à ralentir des jets moléculaires a été testé. La difficulté majeure de cette entreprise est de créer une force suffisamment importante pour ralentir les molécules sur une distance raisonnable, i.e. de l'ordre d'un ou de quelques mètres.

Les ralentisseurs les plus répandus utilisent les interactions entre le dipôle permanent des molécules – s'il existe – et un champ externe. Pour un dipôle magnétique, le dispositif est un ralentisseur Zeeman ; pour un dipôle électrique, il s'agit d'un ralentisseur Stark (les noms des décélérateurs sont basés sur celui de l'interaction). Ces ralentisseurs à géométrie linéaire ont deux modes de fonctionnement possibles. Le premier mode consiste à convertir, de manière répétée, l'énergie cinétique en énergie potentielle puis d'évacuer définitivement l'énergie potentielle dans le dispositif créant le champ externe (dépendant du temps). Le deuxième mode nécessite de générer un champ externe qui forme un ou plusieurs pièges se déplaçant initialement à la même

vitesse que les molécules. En ralentissant la vitesse de déplacement des pièges, les molécules peuvent être adiabatiquement ralenties [83, 84, 85].

De manière générale, les ralentisseurs sont efficaces pour les jets supersoniques de molécules dipolaires relativement légères. Ils permettent d'accéder à leur piégeage ou à un contrôle précis de leur énergie cinétique (ce qui est intéressant pour les études réactionnelles, cf. chapitre suivant). Ils sont par contre moins adaptés aux molécules lourdes pour lesquelles la quantité d'énergie cinétique à enlever exige de grandes installations où les pertes deviennent importantes. Par exemple, un décélérateur Stark de 4,2 mètres a été récemment réalisé pour ralentir un jet cryogénique de monofluorure de strontium (SrF , 107 u.m.a) de 190 m/s à 0 m/s [86]. Parmi, les 10^9 molécules initialement produites dans ce jet, seules 10^3 sont finalement arrêtées.

L'interaction entre le dipôle électrique moléculaire et un champ électrique externe a aussi été mise à profit pour créer un décélérateur centrifuge [87, 88]. Dans ce dispositif unique au monde, les molécules se déplaçant initialement à 200 m/s, sont injectées dans un guide électrostatique confinant qui a une forme de spirale. Grâce à une rotation de ce guide électrostatique, les molécules guidées vers le centre de la spirale perdent leur énergie cinétique sous l'action des forces centrifuges. L'intérêt de ce système est sa compacité, son fonctionnement en continu, et sa capacité à ralentir des molécules lourdes (~ 100 unités de masse atomique). Il a été testé sur les molécules CH_3F (34 u.m.a), CF_3H (70 u.m.a) et CF_3CCH (94 u.m.a) qui ont été ralenties jusque 15 m/s.

On peut aussi mentionner qu'il existe quelques démonstrations de décélération de molécules excitées dans un état de Rydberg. Les molécules acquièrent ainsi une grande polarisabilité qui permet de générer des forces dipolaires électriques plus importantes que pour des molécules dans leur état fondamental : les molécules H_2 et NO ont ainsi pu être arrêtées sur des distances inférieures à 20 cm [89, 90].

Tous les décélérateurs qui viennent d'être décrits reposent sur des dispositifs électriques et magnétiques caractérisés par un ensemble d'électrodes et de circuits adéquats. Pour générer une force quasi-électrique, il existe aussi une unique expérience de décélération purement optique basée sur un laser pulsé, fortement désaccordé par rapport aux transitions moléculaires : la grande intensité accessible avec un tel laser permet de générer une force dipolaire qui, en 10 ns, ralentit efficacement une partie des molécules [91, 92]. Cette approche ne repose pas sur la fluorescence, ce qui élimine les problèmes relatifs à l'émission spontanée.

La force optique radiative – celle-là même qui est utilisée pour le refroidissement laser d'atomes – a aussi été mise en œuvre pour la décélération de jets de molécules lorsque des transitions quasi-fermées permettent de cumuler quelques milliers de cycles de fluorescence (cf. le paragraphe ci-dessous sur le refroidissement profond). Le principe de base est le même que celui du refroidissement optique, à ceci près qu'il est nécessaire de conserver la résonance du laser en dépit du changement de décalage Doppler induit par la décélération. Les molécules de CaF ont ainsi pu être ralenties de deux manières : dans une première expérience, la fréquence d'un laser fin a été temporellement adaptée (*chirp* de fréquence) pour réduire la vitesse de ~ 600 m/s à ~ 580 m/s sur une distance de 1,7 m [93] ; dans une seconde, le spectre élargi du laser a conduit à une réduction de la vitesse de ~ 50 m/s à ~ 10 m/s sur une distance de 20 cm [94].

Très récemment, le groupe de Doyle a aussi démontré un ralentissement de molécules de CaOH produites en jet cryogénique grâce à un décélérateur Sisyphe magnéto-optique fonctionnant de manière continue [95]. L'énergie cinétique est ici perdue lorsque les molécules gravissent des collines de potentiel résultant de l'interaction entre le moment magnétique et un champ

magnétique externe, fort et statique (produit par des bobines supraconductrices). Pour assurer ce fonctionnement, il faut que les molécules soient préparées dans un état magnétique adapté et puissent en changer de manière rapide, ce qui est réalisé par un pompage optique. En ne consommant qu'une dizaine de photons par molécules, la vitesse du jet, initialement à ~ 60 m/s, a ainsi été ralentie à environ 40 m/s.

Enfin, notons qu'il y a eu quelques tentatives de contourner le problème de la décélération. L'une d'elle a consisté à former un jet supersonique à partir d'un référentiel en mouvement : la détente était réalisée par une vanne pulsée en rotation dont la vitesse s'opposait à celle du jet produit [96, 97]. Une autre a utilisé le changement de vitesse lors d'une collision unique entre des molécules et des atomes de gaz rare dans une expérience en jets croisés (pour des paramètres de collision adéquats, la vitesse finale des molécules est nulle dans le référentiel du laboratoire). Cette approche a été réalisée sur un jet de NO en collision avec un jet d'argon en 2003 [98].

Piégeage de molécules

Une fois que les molécules sont suffisamment ralenties, il est possible de les piéger en utilisant l'interaction dipolaire magnétique ou électrique. Au tournant des années 2000, des molécules telles que CaH et NH₃ ont été respectivement confinées dans des pièges magnétiques [99] et électriques [100] pendant des durées de l'ordre de la seconde. Par la suite, des piégeages nettement plus longs ont été réalisés au moyen de dispositifs sophistiqués : CH₃F dans un piège électrique microstructuré (60 s) [101], O₂ dans un piège magnétique produit par des bobines supraconductrices (52 s) [102] ou encore OH dans un piège magnétique avec des aimants permanents dont l'environnement est refroidi à des températures cryogéniques pour diminuer les pertes induites par le rayonnement du corps noir (24 s) [103].

Refroidissement profond

Les jets ralentis de molécules peuvent être soumis à une phase de refroidissement profond qui utilise des techniques proches de celles mises en œuvre avec les atomes.

Autour de 2010, le refroidissement laser de molécules est apparu comme envisageable pour certaines molécules diatomiques, des monofluorures d'alcalino-terreux (SrF, CaF, BaF, HgF), certains monohydrides (CaH) ou monoxydes (YO). Dernièrement des molécules polyatomiques très spécifiques, dérivées des monofluorures précédents, sont aussi considérées (CaOCH₃, SrOCH₃, CaOH, SrOH, CaO-X où X peut être un groupe phényle ou un groupe naphthyle [104, 105][104, 105]). Leur point commun est de posséder une structure vibrationnelle telle qu'il existe une transition optique relativement fermée. En pratique, cela signifie que ces molécules se désexcitent avec une probabilité de 95% vers un unique état vibrationnel après l'émission spontanée d'un photon. Une seule source laser accordée sur cette transition ne permettrait pas de réaliser plus de quelques dizaines de cycles de fluorescence, mais ce nombre peut être considérablement augmenté en ajoutant un nombre raisonnable de laser pour repomper les niveaux vibrationnels autres que celui utilisé pour la générer la force radiative [106]. En outre, les sources lasers employées ont des spectres finement façonnés pour contenir les légères modifications du moment cinétique total (composé de la rotation, des spins électronique et nucléaires) qui sont autorisées par des règles de sélection strictes. Au cours des années 2010, les premiers refroidissements transverses de jets cryogéniques ont été démontrés puis, dès 2017, sont apparus les premiers pièges magnéto-optique moléculaires de SrF [107], de CaF [108, 109] et de YO

[110]. Dernièrement, le refroidissement en régime sub-Doppler a été démontré avec toutes les espèces [YO ($4 \mu\text{K}$) [111], CaF ($5 \mu\text{K}$) [112], SrF ($50 \mu\text{K}$) [113]] mais le nombre et la densité de molécules restent bien plus faibles que ceux des PMO atomiques (10^5 molécules avec une densité de $7 \times 10^6 \text{ mol/cm}^3$ contre $> 10^7 - 10^9$ atomes avec une densité de $10^{10} - 10^{11} \text{ at/cm}^3$). Pour les molécules linéaires polyatomiques, des jets cryogéniques de CaOCH₃ et YBOH ont été tout d’abord refroidis par effet Doppler et effet Sisyphes dans une dimension transverse à la propagation du jet [114, 115]. Très récemment, le groupe de Doyle a aussi obtenu le premier PMO triatomique (2×10^4 molécules de CaOH à une température de $110 \mu\text{K}$) [116].

L’engouement pour le refroidissement laser a eu tendance à éclipser d’autres techniques de refroidissement profond pourtant fort intéressantes. En particulier, Zeppenfeld et al. [117] ont réussi à démontrer le refroidissement Sisyphes infrarouge de molécules polyatomiques (CH₃F) piégées dans un dispositif électrostatique. Le schéma utilise un ensemble de transitions fermées entre les deux états vibrationnels de plus basse énergie de la configuration électronique fondamentale. Ainsi, la relaxation vibrationnelle, si problématique pour le refroidissement Doppler, n’intervient pas. La contrepartie est un refroidissement très ralenti du fait que le taux d’émission spontanée entre les niveaux vibrationnels impliqués est près de 10^5 fois plus faible que celui des transitions vibroniques utilisées pour le refroidissement laser. Sur des temps de quelques dizaines de secondes, environ 10^5 molécules ont été ainsi refroidies à une température translationnelle d’environ $400 \mu\text{K}$ [118].

4.2 Applications avec des molécules froides

L’obtention d’échantillons de molécules froides avec les approches décrites précédemment ouvre la voie à des études variées, certaines en cours et d’autres en perspectives. Les paragraphes suivants forment une revue non exhaustive des applications fondamentales dans le domaine de la chimie froide et ultra-froide, des mesures de précision et de la simulation quantique. Comme je me suis limité aux thèmes proches de mon activité actuelle ou future, je n’aborde que les systèmes basés sur des molécules neutres. Je ne fais donc quasiment pas mention des ions moléculaires froids pour lesquels il existe pourtant une activité importante depuis deux décennies.

Chimie froide et ultra-froide

Les recherches dans ce domaine cherchent à déterminer de la manière la plus détaillée possible comment réagissent les espèces impliquées dans une collision : quelle surface d’énergie potentielle caractérise leur interaction (combinant potentiel à longue portée, barrière centrifuge ou d’activation), quels sont les états transitoires et finalement dans quels états finaux aboutissent les produits. Expérimentalement, il est important de bien définir l’état des réactants, autrement dit l’énergie de collision, l’orientation, l’alignement, les états internes, etc. Pour remonter aux grandeurs pertinentes telles que les sections efficaces (totales ou différentielles) ou le taux de réaction, les produits résultant de la collision peuvent être détectés par des dispositifs variés (cartographie des vitesses ou *velocity map imaging*, temps de vol, fluorescence, photo-ionisation). Par exemple, en mesurant la section efficace totale en fonction de l’énergie de collision, il est possible de mettre en évidence des résonances de diffusion (résonances de Feshbach, résonance de forme), lesquels fournissent des informations sur le potentiel d’interaction. Ces résonances, en particulier lorsqu’elles sont étroites, tendent à s’effacer lorsque de

nombreuses ondes partielles participent à la collision. Le refroidissement et le ralentissement des réactants améliorent les performances de détection en réduisant l'énergie de collision (E_c) et conséquemment le nombre d'ondes partielles. Ainsi, alors que des centaines d'onde partielles contribuent pour $E_c/k_B \gg 1$ K, il n'en subsiste qu'une dizaine pour $E_c/k_B \approx 1$ K (régime froid) et même qu'une seule pour typiquement $E_c/k_B < 1$ mK (régime ultra-froid)¹. Pour être plus précis, la température correspondant au seuil du régime ultra-froid est définie de telle manière à ce que les collisions ne fassent intervenir qu'une seule onde partielle (s ou p selon qu'il s'agit de boson ou de fermion). Elle dépend donc des espèces choisies et, de manière générale, peut être estimée par $\hbar^2/(2\mu r_p^2 k_B)$ où μ est la masse réduite des réactants et r_p la portée typique du potentiel. A elle seule, la masse est donc susceptible de modifier la température seuil entre les régimes froid et ultra-froid de deux ordres de grandeur.

Régime froid

Développés et perfectionnés depuis une cinquantaine d'années, les jets d'atomes ou de molécules obtenus par expansion supersonique sont des dispositifs qui restent largement utilisés en physique moléculaire. L'intérêt de cette approche est double : tout d'abord, les jets ont, malgré leur vitesse élevée, une dispersion en vitesse étroite (de 1/10 à 1/200 de la vitesse moyenne) et ensuite, lorsque le refroidissement est efficace, les états internes sont bien définis. Pour les études collisionnelles, une approche classique consiste à croiser deux jets supersoniques à angle droit, ce qui donne des énergies de collisions $E_c/k_B > 100$ K. On peut ainsi accéder aux sections efficaces différentielles d'un état initial vers un état final spécifique, ce qui a été exploité dans de nombreuses études. Un exemple récent est celui de la mise en évidence du rôle de résonances Feschbach avec des états de courte durée de vie du complexe en formation dans le cas des réactions $F + HD \rightarrow HF + D$ [119] et $Cl + HD \rightarrow HCl + D$ [120]. De manière générale, il est intéressant d'accéder aux hautes énergies de collision dans le cas où les réactions sont caractérisées par une barrière d'activation.

Pour diminuer l'énergie de collision et améliorer sa résolution, il faut diminuer la moyenne et la dispersion de la vitesse relative des espèces en collision. Une approche possible consiste à utiliser des jets croisés avec un angle d'intersection ajustable [121]. Les premières expériences apparues dans les années 1980 ont permis, par exemple, de révéler des comportements de seuil sur le transfert d'énergie rotationnelle [122, 123] ou encore d'ajuster l'énergie de collision au-dessus de la barrière d'activation de certaines réactions [124, 125]. Plus récemment, la même approche, utilisée par l'équipe COMEX de l'Institut des Sciences Moléculaires à Bordeaux, a permis d'atteindre des énergies de collisions de l'ordre $E_c/k_B \sim 5$ K et de mesurer ainsi les résonances de diffusion inélastique pour des collisions $CO - H_2$ [126] et $O_2 - H_2$ [127] avec une résolution suffisante pour isoler les contributions de quelques ondes partielles.

Depuis 2012, les groupes de Ed Narevicius et d'Andreas Osterwalder parviennent à superposer deux jets supersoniques impulsionsnels se propageant dans des directions proches ; pour ce faire, l'un des jets voit sa trajectoire infléchie par un guide électrique ou magnétique. Le fait de contrôler séparément les deux jets est très avantageux par rapport à la technique simple consistant à insérer deux espèces dans un même jet [128, 129, 130]. En effet, avec des pulses de molécules, il existe une corrélation entre vitesse et position durant la propagation, ce qui permet de sélectionner une partie de la distribution de vitesse des molécules (ou des atomes)

1. L'énergie de collision est ici toujours exprimée en Kelvin bien que, selon le contexte, elle puisse être associée à l'énergie thermique de l'échantillon ou à l'énergie cinétique de jets en collision

dans une zone de collision choisie et a donc pour conséquence d'augmenter la résolution sur l'énergie collision [131]. Le groupe d'Osterwalder a pu ainsi observer l'ionisation Penning entre Ne^* et NH_3/ND_3 jusqu'à une énergie $E_c/k_B \sim 0.9$ K [132], ou encore étudier des effets stériques dynamiques sur l'ionisation Penning entre Ne^* et N_2 jusqu'à $E_c \sim 60$ mK [133]². Le groupe de Narevicius a aussi étudié des réactions d'ionisation Penning, en l'occurrence entre He^* et H_2 et a pu observer des résonances à très basse énergie (jusqu'à $E_c/k_B = 8,7$ mK) rendues visibles grâce à la contribution de quelques ondes partielles [134].

Les décélérateurs de jets moléculaires sont un autre outil efficace pour étudier finement les collisions. Hormis l'ajustement de la vitesse moyenne, ils offrent un contrôle élevé de la dispersion en vitesse, de la dispersion angulaire et de l'état interne. Ces performances sont par exemple exploitées dans le groupe de Bas van de Meerakker aux Pays-Bas. Leur dispositif expérimental consiste à croiser un jet décéléré de NO et un jet supersonique de faible énergie (cryogénie) de gaz rare, éventuellement ensemencé de molécules ; les produits de la collision sont détectés par *velocity map imaging*. Leurs études sur les collisions inélastiques entre NO et différents gaz rares (Ar, Ne, He) à des énergies de collisions pouvant descendre jusqu'à $E_c/k_B \approx 300$ mK (résolution minimale de 30 mK) ont mis en évidence des résonances de forme ou de Feshbach [135] et des effets stériques [136]. Ils ont aussi réalisé des investigations sur les collisions inélastiques bimoléculaires entre NO et O_2 et pu établir les corrélations d'excitations sur les produits [137].

Enfin, certaines expériences commencent à étudier les collisions dans des pièges magnétiques de molécules refroidies par des méthodes directes. Le groupe de Narevicius a par exemple piégé O_2 dans un piège magnétique d'une profondeur de 800 mK et évalué une section efficace moyenne des collisions bimoléculaires $\text{O}_2\text{-O}_2$ [102]. Le groupe de Jun Ye au JILA est capable de piéger des molécules OH en collision avec des molécules ND_3 en jet, refroidies par méthode cryogénique et filtrées en vitesse par un guide électrostatique. Ils ont ainsi pu déterminer les sections efficaces totales à environ 5 K [138].

Régime ultra-froid

Ce régime est atteint avec des échantillons de molécules ultra-froides obtenus par des méthodes indirectes. En 2006, les toutes premières expériences furent menées sur des molécules photo-associées par notre groupe et celui de Freiburg. Elles consistaient à mesurer le taux de collision de $\text{Cs}_2\text{-Cs}$ dans des pièges optiques [139, 140]. Dans les années qui suivirent, il y eut quelques études similaires sur des collisions impliquant deux molécules hétéronucléaires (LiCs-LiCs , RbCs-RbCs) ou une molécule et un atome (LiCs-Li , RbCs-Rb) [141, 142]. Toutefois, déjà à cette époque, la magnéto-association offrait, par rapport à la photo-association, des performances supérieures en terme de préparation des états internes et de densité spatiale. C'est pour ces raisons que la très grande majorité des études collisionnelles en régime ultra-froid sont désormais réalisées avec des molécules magnéto-associées.

Expérimentalement, on observe que les échantillons piégés de molécules magnéto-associées et transférées adiabatiquement dans le niveau rovibrationnel fondamental subissent des pertes. Ces pertes résultent de collisions réactives ou inélastiques qui sont, à basse température, plus probables que les collisions élastiques. Ce point explique notamment la difficulté expérimentale du refroidissement évaporatif. Généralement, comprendre et, si possible, contrôler les méca-

2. L'effet stérique dynamique est le fait que Ne^* , magnétiquement polarisé par un champ externe, est réorienté lors de l'approche avec N_2 , ce qui impacte l'ionisation Penning.

nismes collisionnels est aussi important pour réaliser des simulations quantiques à N-corps, des plateformes pour l'information quantique ou des mesures de précision sur les constantes fondamentales.

Pour cerner les motivations et les avancées, on peut se pencher sur le cas des molécules $^{40}\text{K}^{87}\text{Rb}$ qui a été étudié par le groupe de Jun Ye au JILA [138]. Dans ce système, les pertes sont causées par la réaction bimoléculaire exothermique $\text{KRb} + \text{KRb} \rightarrow \text{K}_2 + \text{Rb}_2$ qui est prédominante par rapport au taux de collisions élastiques. L'énergie cinétique est si basse ($E_c/k_B < 1 \mu\text{K}$) qu'une seule onde partielle contribue aux collisions entre molécules préparées dans un même état interne, en l'occurrence l'onde p car $^{40}\text{K}^{87}\text{Rb}$ est un fermion. Les collisions en onde p sont caractérisées par une barrière d'énergie centrifuge qui tend, classiquement, à limiter le rapprochement entre les molécules et donc le taux de réaction. Cependant le taux n'est pas nul à cause de l'effet tunnel à travers la barrière centrifuge [143]. Le groupe de Jun Ye a montré que le taux de réaction en fonction de la température suit le comportement prédit par loi de seuil de Wigner³. De façon très intéressante aussi, le taux de réaction mesuré dans un gaz de Fermi dégénéré de $^{40}\text{K}^{87}\text{Rb}$ s'est avéré plus faible que celui de la loi de Wigner [74]; l'explication proposée est que le phénomène d'anti-groupement (*anti-bunching*) des fermions contribue à maintenir les molécules à distance lorsque la longueur d'onde de de Broglie excède la distance inter-moléculaire. Enfin, en terme de contrôle, le même groupe a montré que l'application d'un champ électrique externe orientant les molécules impacte le taux de réaction du fait des effets stériques [144].

De manière tendancielle, les catégories boson/fermion et exothermique/endothémique sont pertinentes pour anticiper le comportement du taux de perte à très basse température; les collisions entre bosons, contrairement à celles entre fermions, se caractérisent par l'absence de barrière centrifuge (du fait d'ondes partielles s de collision); les réactions endothermiques, contrairement aux réactions exothermiques, ne sont pas autorisées énergétiquement. Sur ce dernier point, les expériences ont montré que les échantillons de molécules dont la réaction attendue est endothermique étaient néanmoins affectées par des taux de pertes équivalents, que les molécules soient des bosons ($^{23}\text{Na}^{87}\text{Rb}$ [145], $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ [146]) ou des fermions ($^{23}\text{Na}^{40}\text{K}$ [147]); les causes sont encore débattues mais un mécanisme identifié est une excitation des complexes moléculaires par les lasers de piégeage dipolaire.

Plusieurs stratégies sont mises en œuvre pour bloquer les pertes. Le confinement de molécules dans les sites de réseaux optiques tridimensionnels permet par exemple de maintenir les molécules à distance [148, 149]. Il est aussi possible d'imposer une orientation entre les paires en collision en confinant les molécules à deux dimensions (grâce à un réseau optique unidimensionnel) et en les orientant avec un champ électrique : de cette façon, les axes internucléaires des molécules sont parallèles et l'interaction dipôle-dipôle est alors répulsive [144]. Il est aussi possible de créer une barrière effective entre les molécules en couplant des voies de collision par un champ électromagnétique [150].

Tests fondamentaux

Un tout autre domaine d'application des molécules froides est celui des tester les limites du Modèle Standard de la physique des particules dont on sait qu'il rencontre un certain nombre

3. La loi de Wigner stipule que le taux de réaction est proportionnel à T^ℓ où T est la température et ℓ désigne le nombre quantique associé au moment cinétique de l'onde partielle. Le taux de collision élastique est lui proportionnel à $T^{2\ell+\frac{1}{2}}$.

de difficultés ; parmi les plus connues, on peut citer le problème de la violation CP de l'interaction forte, les oscillations des neutrinos, l'asymétrie matière-antimatière, ou encore le problème de la nature de la matière noire et de l'énergie noire. Ces problématiques que d'aucuns voient comme annonciateurs d'une « nouvelle physique », engendrent un fort développement théorique et expérimental. Bien que les outils de la physique expérimentale des hautes énergies (accélérateurs) soient dédiés à cet effort, on trouve à toute époque une contribution non négligeable de tests relevant de la physique atomique et moléculaire. Et dans ce contexte, les progrès dans le refroidissement de molécules contribuent à améliorer la sensibilité des tests fondamentaux. Typiquement, ces tests consistent à mesurer un petit décalage de fréquence $\delta\nu$ sur des états internes affectés par un mécanisme supposé. La résolution de la mesure est *a priori* limitée par $\delta\nu = 1/(2\pi\tau\sqrt{N})$, où N est le nombre de particules sondées et τ est le temps de de la mesure. Pour l'améliorer, le refroidissement des échantillons d'atomes ou de molécules apparaît donc comme une stratégie efficace. Tout d'abord parce que le refroidissement des degrés externes de liberté, c'est-à-dire, la réduction de la vitesse, a pour conséquence d'augmenter le temps d'interrogation (et donc le temps τ). Ceci est évident pour des échantillons à l'arrêt ou piégés mais reste valable pour les jets dont la vitesse, bien qu'élevée, est bien définie en direction et en valeur absolue (l'interrogation peut suivre la trajectoire du jet). Ensuite parce que le refroidissement se traduit par une augmentation du nombre de particules par état interne. Ce gain sur N est manifeste pour les molécules qui, en général, se répartissent sur de nombreux états internes à température ambiante.

Les meilleures performances sur les mesures de précision ont été obtenues initialement avec des échantillons d'atomes qui bénéficient depuis plusieurs décennies des techniques de refroidissement laser. Les molécules, pour lesquels les techniques de contrôle (refroidissement, ralentissement) sont plus récentes, commencent seulement à concurrencer les atomes pour certains types de tests. Comparées aux atomes, les molécules offrent toutefois l'avantage d'une grande richesse de niveaux internes et de propriétés spécifiques (comme un dipôle électrique permanent) avec lesquels on peut imaginer des protocoles astucieux pour renforcer les signatures des effets recherchés.

Les paragraphes suivants présentent deux types de test qui bénéficient du refroidissement de molécules : ceux qui recherchent une variation des constantes fondamentales adimensionnées et ceux qui tentent de mettre en évidence des effets de violation de symétrie. Il existe d'autres tests impliquant en général des atomes et qui sondent, par exemple, des effets fins de l'électrodynamique quantique, des interactions spin-dépendantes exotiques, etc. Pour une revue assez complète des tests fondamentaux réalisables avec des atomes et molécules, le lecteur peut consulter la très bonne référence [151].

Variation des constantes fondamentales

Dans le contexte qui nous intéresse ici, seules les variations des constantes fondamentales adimensionnées sont l'objet de mesure parce qu'elles ne dépendent pas, par construction, du choix des unités [152, 151]. Nous évoquons ici le cas de deux constantes fondamentales fréquemment testées : α , la constante de structure fine et μ , le rapport entre la masse du proton et celle de l'électron. Rappelons que α est une constante de couplage associée à l'interaction électromagnétique et μ , à travers la masse du proton, fait intervenir la constante de couplage de l'interaction forte. Les fréquences de transition des systèmes atomiques ou moléculaires dépendent différemment des constantes fondamentales, mais on peut regrouper les variations attendues par type de transition (électronique, vibrationnelle, rotationnelle, hyperfine). Cette

variation est caractérisée par des facteurs de sensibilité qui peuvent être calculés. Par exemple, si une fréquence de transition dépend de μ et α , on évalue sa variation relative de la fréquence $\delta\nu/\nu = K_\mu\delta\mu/\mu + K_\alpha\delta\alpha/\alpha$, où K_μ et K_α sont les facteurs de sensibilité.

On trouve principalement deux approches pour déceler une variation des constantes. La première consiste à comparer des fréquences de transition d'atomes ou de molécules mesurées en laboratoire pendant une durée qui varie de quelques mois à une quinzaine d'années. Il s'agit donc de détecter des variations qui auraient cours à notre époque. La comparaison de fréquences d'horloge d'atomes neutres ou d'ions atomiques donnent les meilleures bornes sur les variations temporelles $\dot{\alpha}/\alpha < 10^{-17} \text{ an}^{-1}$ et $\dot{\mu}/\mu < 10^{-16} \text{ an}^{-1}$ [153, 154]. Les protocoles utilisant des molécules ne donnent pas encore de si bons résultats mais sont particulièrement prometteurs, en particulier pour $\dot{\mu}/\mu$. Cela tient au fait que les fréquences des transitions vibrationnelles sont caractérisées par des valeurs K_μ qui peuvent être de deux ou trois ordres de grandeur supérieures à celles des transitions optiques des horloges atomiques. A l'heure actuelle, certaines démonstrations ont permis d'atteindre les bornes $\dot{\mu}/\mu = (-3, 8 \pm 5, 6) \times 10^{-14} \text{ an}^{-1}$ en comparant une transition rovibrationnelle de SF_6 avec la transition hyperfine du césium [155] et $\dot{\mu}/\mu = (0, 3 \pm 1, 1) \times 10^{-14} \text{ an}^{-1}$ avec des molécules de KRb photoassociées [156]. Plusieurs travaux prospectifs envisagent d'atteindre $\dot{\mu}/\mu < 10^{-17} \text{ an}^{-1}$ [157, 158]. Plus récemment, un consortium britannique (QSNET) se propose d'attendre une telle résolution en réalisant une transition vibrationnelle dans l'état électronique fondamental de CaF en piège magnéto-optique.

La deuxième approche repose sur la comparaison entre les raies spectroscopiques d'espèces atomiques ou moléculaires mesurées en laboratoire et par des télescopes (par exemple le Très Large Telescope ou les télescopes de l'observatoire Keck) pointés dans différentes régions du ciel. Les milieux interstellaires ainsi sondés peuvent différer en âge (déterminé grâce au redshift) et en densité. Ces travaux fournissent directement les variations $\Delta\alpha/\alpha$ ou $\Delta\mu/\mu$ et non les variations par unité de temps. Concernant la structure fine, deux vastes études menées au début des années 2000 sur les raies d'absorption ou d'émission atomiques provenant des sources lointaines (1 à 13 milliards d'années) ont donné des résultats contradictoires [151]. L'une d'entre elles a mesuré une variation $\Delta\alpha/\alpha = (-0, 57 \pm 0, 11) \times 10^{-5}$ sur 12 milliards d'années que l'autre tend à invalider. Du fait que les deux études ne sondaient pas les mêmes régions de l'espace, l'hypothèse d'une variation spatiale a été suggérée. L'origine de cette variation spatiale n'est pas identifiée et les théoriciens envisagent des scénarios très différents de couplage des constantes fondamentales avec un champ scalaire⁴. Parmi les mécanismes les plus simples à saisir, il y a ceux impliquant une variation du champ scalaire qui pourrait dépendre du potentiel gravitationnel local ou encore de la densité massique de l'environnement. Par exemple, pour tester le couplage avec la densité de masse locale, l'idée est de confronter les données de spectroscopie pour des molécules abondantes dans le milieu interstellaire. Par exemple, en mesurant certaines fréquences de transitions micro-ondes de CH avec une résolution de 3 Hz, et en les comparant avec celles mesurées par des radiotélescopes sondant des zones peu denses de la Voie Lactée, les variations sont bornées par $\Delta\alpha/\alpha = (0, 3 \pm 1, 1) \times 10^{-7}$ et $\Delta\mu/\mu = (-0, 7 \pm 2, 2) \times 10^{-7}$ [159]. Un autre exemple est celui du méthanol (CH_3OH) qui possède des niveaux de rotation et de torsion (liée au groupe OH) : il existe plusieurs types de transitions entre ces niveaux qui ne dépendent que de μ mais dont la norme des coefficients de sensibilité ($|K_\mu|$) varie sur presque deux ordres de grandeur. La comparaison entre une spectroscopie de précision en laboratoire et les données

4. En cosmologie, il existe plusieurs modèles de champ scalaire (dont les champs caméléon, inflaton) qui cherchent à rendre compte des observations de dilatation de l'univers et à expliquer l'hypothétique énergie noire.

recueillies par le radiotélescope de Effelsberg pointé sur une source ayant émis il y a 7 milliards d'années a fourni $\Delta\mu/\mu = (0, 0 \pm 1, 0) \times 10^{-7}$ [160].

Violation de symétrie

D'après le théorème CPT, les lois fondamentales de la physique sont invariantes par la combinaison simultanée des trois opérations de symétrie que sont la conjugaison de charge (C), l'inversion des coordonnées d'espace (parité : P) et le renversement du temps (T). En revanche, elles ne sont pas nécessairement invariantes par une seule ou une combinaison de deux d'entre elles. Certaines violations de symétrie confirmées expérimentalement ont été incorporées au Modèle Standard. C'est le cas de la violation de la parité par l'interaction faible, proposée en 1956 [161], observée expérimentalement un an plus tard sur la désintégration β du cobalt 60 [162] et plus tard par des mesures de précision sur différents atomes [163]. Plus tard, des interactions violant les symétries C, P et CP de différents mésons ont été mises en évidence par des expériences basées sur des accélérateurs de particules. Ces mesures de précision fournissent des limites sur les observables pour les théories alternatives au modèle standard. Ici, nous rendons compte des problématiques, des projets et des résultats qui se focalisent sur la recherche d'effet de violations de symétrie P et CP avec des molécules (froides).

Violation de la symétrie P

Bien que la violation de la parité ait déjà été observées, les expérimentateurs tentent de déceler ou de quantifier précisément des mécanismes de violation de parité en lien avec l'interaction faible ou l'interaction nucléaire. Ici, nous donnons un aperçu de deux mécanismes qui affectent les électrons – et donc les états atomiques ou moléculaires – par une interaction avec le noyau.

Le premier mécanisme, dominant, est indépendant du spin nucléaire. Fondamentalement, il résulte de l'interaction faible entre électron et nucléon et devrait, dans le cas des molécules, être à l'origine de petites différences d'énergie entre les deux énantiomères d'une espèce chirale. Cela pourrait en partie expliquer que seuls certains énantiomères de molécules biologiques (sucres, acide aminés) soient naturellement abondants. Étonnamment, l'activité expérimentale dédiée à la recherche de cet effet est limitée ; seules quelques équipes sont impliquées dans le monde. C'est le cas notamment de l'équipe Métrologie, Molécules et Tests Fondamentaux du laboratoire de Physique des Laser, dont la stratégie consiste à réaliser une spectroscopie vibrationnelle de précision sur des molécules chirales refroidies par cryogénie [164]. Grâce à des estimations théoriques, il est possible de choisir une espèce dont la différence de fréquence attendue est supérieur à 1 Hz, soit environ trois ordres de grandeur au-dessus de celle de CHFClBr testée précédemment par la même équipe [165].

Le second type de mécanisme, qui dépend du spin nucléaire, comprend différentes contributions. Deux d'entre elles résultent de l'interaction faible entre électron et nucléon (mais elles diffèrent du mécanisme évoqué pour le cas indépendant du spin nucléaire). L'effet de violation de parité peut induire une différenciation des molécules chirales que le groupe de Dmitry Buckler (Berkeley et Mainz) propose de révéler au moyen d'une spectroscopie par résonance magnétique nucléaire [166]. La troisième contribution a pour origine l'interaction nucléaire entre nucléons (impliquant des mésons) qui viole en partie la symétrie P et génère un moment magné-

tique nucléaire anapolaire⁵. Cette violation de symétrie affecte finalement la fonction d'onde électronique pénétrant le noyau par interaction électromagnétique avec l'anapole.

Les mesures de précision sur les atomes ou les molécules consistent à déceler un mélange d'états moléculaires ou atomiques ayant une parité opposée. Ce mélange d'états relève d'une perturbation du second ordre, ce qui signifie que son amplitude est inversement proportionnelle à la différence d'énergie entre les états mélangés. En conséquence, l'amplitude de la perturbation augmente pour un système possédant des états de parité opposés proches en énergie. À partir des années 1970, plusieurs expériences utilisant des atomes ont réussi à obtenir une telle signature d'un mélange de parité. Toutefois, les contributions de chaque mécanisme sont difficiles à évaluer. Ainsi, l'expérience sur ^{133}Cs [163], qui a fourni les mesures les plus précises à ce jour, ont fourni des contributions dont l'accord avec les prédictions du modèle standard n'est pas encore pleinement satisfaisant, d'où une controverse qui ne sera sûrement levée que par de nouvelles observations.

Dès la fin des années 2000, ont émergé des propositions d'expériences basées sur des molécules froides, diatomiques (BaF , YbF , SrF , etc.) ou polyatomiques linéaires [167, 168]. L'avantage des molécules provient du fait qu'elles possèdent des états de rotation, de parité opposée, qui sont proches en énergie⁶. L'écart d'énergie entre deux états rotationnels peut même être annulé grâce à un décalage Zeeman induit par un champ magnétique raisonnable (inférieur au Tesla). L'effet de mélange, qui reste faible, est alors détectable via une technique d'interférence Stark déjà développée pour les atomes [169, 170, 167]. Récemment, une expérience de faisabilité sur l'isotopologue $^{138}\text{Ba}^{19}\text{F}$ a démontré que le terme de mélange par violation de parité pouvait être mesuré avec une résolution suffisante (0,7 Hz) pour obtenir avec une incertitude relative d'environ 10% sur la contribution de l'anapole de ^{137}Ba ⁷ dans $^{137}\text{Ba}^{19}\text{F}$ [171].

Violation de la symétrie CP

Dans le cadre du modèle standard, trois mécanismes possibles de violation CP sont envisagés. Deux d'entre eux sont associés à l'interaction faible ; l'un est responsable d'effets observés sur la désintégration de mésons K et B tandis que l'autre concerne les leptons et n'a pas encore été observé. Le troisième, qui relève de l'interaction forte, semble invalidé par les mesures expérimentales (en particulier, le moment dipolaire du neutron est au moins neuf ordres de grandeur plus faible que la valeur prédite par la contribution du secteur fort dans le modèle standard). En résumé, seule l'interaction faible contient un mécanisme de violation CP avéré. Celui-ci est toutefois insuffisant pour expliquer un fait expérimental important – l'asymétrie entre matière et antimatière – pour lequel A. Sakharov a établi la condition nécessaire d'une source de violation CP [172]. Le modèle standard pourrait être consolidé si la violation CP impliquant les leptons était suffisante et confirmée expérimentalement. C'est ce que tentent de déceler les observations sur l'oscillation des neutrinos. Si, en revanche, cette violation CP est trop faible pour expliquer l'asymétrie matière-antimatière, la violation CP est à trouver dans

5. Le moment anapolaire est l'ordre le plus bas des moments magnétiques qui ne sont pas invariants par parité. Son analogue classique est un courant circulant sur un tore.

6. Les mêmes avantages se retrouvent toutefois avec certains atomes lourds tels que le Dysprosium (^{223}Dy) dont certains états électroniques de parité opposés sont quasiment dégénérés.

7. L'électron de valence de BaF a un recouvrement très faible avec le noyau du fluor (de spin nucléaire 1/2), si bien que l'effet de violation de symétrie causé par le fluor est très faible, et pratiquement indétectable avec les expériences actuelles.

une extension du modèle standard, telles que la Supersymétrie ou la Grande Unification pour n'en citer que deux.

C'est dans cette optique que l'on cherche à déceler des moments électromagnétiques de particules (noyaux, nucléons, électron) qui procèdent des violations des symétries T et P séparément et donc de la symétrie CP (en vertu du théorème CPT). Parmi ceux-là, le moment dipolaire électrique intrinsèque d'une particule – qui renseigne sur une distribution de charge non sphérique – est une quantité vectorielle dirigée selon le spin, la seule quantité vectorielle associée à une particule élémentaire⁸ [173, 174]. De nombreuses propositions d'extension du Modèle Standard prédisent des valeurs de moment dipolaire électrique de 5 à 10 ordres de grandeur supérieures à celle du Modèle Standard qui sont 10^{-31} e-cm (neutron, proton dans le secteur faible) ou 10^{-38} e-cm (électron). Les théories alternatives au Modèle Standard reposent sur des mécanismes non confirmés et impliquent bien souvent l'interaction avec des particules encore inconnues et caractérisées par une masse gigantesque (10-1000 TeV/c²). Le LHC, l'accélérateur de particules actuellement le plus puissant, atteint au mieux des énergies de collision de 14 TeV (protons).

Dans le cadre de la recherche de violation CP avec des atomes ou des molécules, on peut distinguer les expériences sur les systèmes diamagnétiques (tous les électrons appariés) de celles sur les systèmes paramagnétiques (au moins un électron non apparié). Les premières sont utilisées pour sonder une violation CP proprement nucléaire (induisant un moment de Schiff⁹ [175, 176]). L'interaction électromagnétique entre le moment du noyau (qui viole CP) et les électrons conduit à former un moment dipolaire atomique mesurable (d_a). Les secondes ont pour objectif de détecter une violation CP relative au moment dipolaire intrinsèque de l'électron non apparié (d_e) mais aussi d'une interaction électron-noyau violant CP. Dans le cas où le spin nucléaire $I \geq 1$, il est aussi possible de sonder un moment quadrupolaire magnétique nucléaire. Quel que soit le type de violation CP sondé, sa signature expérimentale augmente avec le numéro atomique Z : les atomes et les molécules choisis dans les expériences impliquent de fait des espèces atomiques lourdes.

La signature recherchée est un décalage en énergie qui peut s'écrire, de manière générale, $|\hbar\delta\omega_{\text{CP}}| = d_i E_{\text{eff}}$ (où $i = a$ ou e) où E_{eff} est le champ électrique effectif vu par le noyau ou l'électron. Celui-ci est différent du champ électrique externe E_{ext} auxquels les molécules ou les atomes étudiés sont soumis. D'après le théorème de Schiff non relativiste, le champ externe induit un réarrangement de la structure de charges et conduit à ce que le champ moyen total vu par n'importe quel charge soit nul [175]. On pourrait en conclure que le décalage en énergie ne peut donc être observé. Toutefois, les effets relativistes apportent des corrections substantielles : bien que le champ moyen soit effectivement nul, les effets de contraction des longueurs conduisent à ce que tout se passe comme si l'interaction moyenne se faisait avec un champ local $E_{\text{eff}} = F E_{\text{ext}}$ où F est un facteur qui dépend fortement du type de charge sondée (noyau ou électron) et du type de système (atome ou molécule).

Typiquement, pour le noyau, le champ moyen effectif, écranté par les électrons, est plus faible que le champ externe (typiquement $F \approx 10^{-2}$ pour une mesure de d_a). A l'inverse, pour

8. Si ce n'était pas le cas, les orientations du spin et du dipôle pourraient être différentes. Les fermions auraient ainsi plus de deux états internes, ce qui est contraire aux observations (application du principe de Pauli).

9. Le moment de Schiff est l'ordre le plus bas du moment nucléaire violant CP qui conduit à un décalage énergétique sous l'effet du champ électrique local induit par un champ externe. Différents mécanismes sous-jacents peuvent y contribuer : le moment dipolaire électrique d'un nucléon de valence et plusieurs types d'interaction nucléon-nucléon (violant CP).

les électrons (qui sont d'autant plus relativistes que Z est grand), le champ effectif est amplifié (typiquement $F \approx 100$ avec des atomes lourds et $F \approx 10^4 - 10^5$ avec des molécules diatomiques bien choisies pour une mesure de d_e). La différence entre atomes et molécules s'explique par le fait que le facteur F croît avec l'hybridation d'états atomiques de parités opposés (typiquement des états s et p). Dans le cas des atomes, le champ externe, même lorsqu'il est important (10 kV/cm) hybride faiblement les états parce que ceux-ci sont généralement très séparés en énergie (par exemple, pour ^{199}Hg sous un champ $E_{\text{ext}} \sim 10$ kV/cm, la proportion d'hybridation est inférieure à 10^{-4} [177]). Dans le cas des molécules, il faut considérer la combinaison de deux effets d'hybridation distincts. La forte hybridation résultant de la liaison chimique (typiquement une liaison σ avec un mélange s, p) est à l'origine d'un champ interne intense qui ne dépend pas du champ externe. Ce champ interne est dirigé selon un axe propre de la molécule dont l'orientation n'est pas définie dans le repère du laboratoire. Le rôle du champ externe n'est donc pas, contrairement aux atomes, de créer le champ effectif mais d'orienter l'axe du champ interne sur un axe fixe du laboratoire. Cet alignement correspond à une autre hybridation, celle des états moléculaires de rotation (ou de doublets lorsque la liaison moléculaire a un caractère $\sigma\delta$). Comme ces états sont proches en énergie, l'alignement est accessible avec un champ électrique modeste (< 100 V/cm). Le champ interne ainsi aligné correspond au champ effectif.

Comme pour toute mesure de précision, les expériences visant à trouver une signature de violation CP requiert l'identification des effets parasites systématiques, et de les éliminer quand c'est possible. Par exemple, il est important de distinguer le décalage Zeeman $\hbar\omega_B$ (où ω_B est la pulsation de précession de Larmor) et le décalage $\hbar\delta\omega_{\text{CP}}$. Pour éliminer la contribution de Larmor, les expériences mesurent typiquement des décalages $\hbar(\delta\omega_{\text{CP}} \pm \omega_B)$ en utilisant des champs magnétique et électrique alternativement parallèles et anti-parallèles. La précision de la mesure repose sur des méthodes dérivées de l'interférométrie Ramsey; la répétition de la mesure et la maximisation du nombre d'atomes ou de molécules sondés permettent un gain statistique sur la résolution.

Les limites sur le moment dipolaire électrique atomique d_a sont actuellement obtenues avec des atomes diamagnétiques (^{225}Ra [178], ^{199}Hg [177]). Avec une résolution statistique permettant de distinguer un décalage de $\delta\omega_{\text{CP}}/(2\pi) \sim 20$ pHz, les expériences sur un gaz de mercure à température ambiante fournissent de loin les meilleures performances¹⁰ et aboutissent à $|d_{\text{Hg}}| < 7,4 \times 10^{-30}$ e cm. A partir de cette inégalité, une interprétation théorique permet de donner des limites sur le moment de Schiff et les différentes quantités sous-jacentes correspondant à une violation CP, comme par exemple un intervalle de confiance à 90% sur le moment dipolaire électrique du neutron ($|d_n| < 1,6 \times 10^{-26}$ e cm) ou du proton ($|d_p| < 2,0 \times 10^{-25}$ e cm). Il existe quelques propositions très récentes pour mesurer un moment de Schiff à partir de molécules diatomiques [179, 180]; expérimentalement, cette stratégie est suivie par un groupe, celui de L.R. Hunter du Amherst College aux Etats-Unis, qui a depuis peu monté un dispositif basé sur un jet cryogénique de TlF (monofluorure de thallium) [181].

La recherche du moment dipolaire électrique de l'électron a aussi dans un premier temps impliqué des expérience sur les atomes; la meilleure mesure avec ^{205}Tl [182] date de 2002. Depuis 2011, les meilleures limites sont obtenues avec des jets de molécules diatomiques : tout

10. Il peut sembler étonnant qu'une expérience avec un gaz à haute température fournisse des mesures de précision record. Une première raison est que la polarisation du spin nucléaire sur lequel est aligné le potentiel dipôle est robuste et peut se maintenir plus d'une centaine de secondes (les collisions ne dépolarisent pas le noyau bien écranté par les électrons). Une deuxième raison est que le nombre d'atomes participant à chaque cycle de mesure est de l'ordre de 10^{14} , ce qui est quatre ordres de grandeur au-dessus des mesures avec les molécules en jet.

d'abord avec YbF [183] puis, à partir de 2014, avec ThO [184, 185]. Des protocoles similaires sur les espèces BaF [186] sont en cours de réalisation. L'expérience sur ThO développée par la collaboration ACME atteint des résolutions de l'ordre de 7 mHz. Cette résolution est bien moindre que celle des expériences sur le mercure, mais la polarisation efficace des molécules et le champ effectif important ($E_{\text{eff}} \approx 78 \text{ GV/cm}$) qu'elles permettent d'obtenir, conduit à un intervalle de confiance à 90% de l'électron $|d_e| < 1,1 \times 10^{-29} \text{ e}\cdot\text{cm}$. C'est la meilleure mesure de l'EDM jamais réalisée à ce jour !

Il faut noter que des niveaux de précision quasiment aussi élevés ont été atteints avec des ions moléculaires HfF^+ piégés [187].

Simulateurs quantiques

Je conclus ce chapitre par un sujet important mais que je ne vais qu'aborder brièvement parce qu'il n'est expérimentalement pas encore mature et que je ne pense pas l'aborder dans mes travaux futurs. Il s'agit de la possibilité de réaliser des simulateurs quantiques, c'est-à-dire des dispositifs expérimentaux qui permettent d'étudier des systèmes physiques présentant des interactions complexes et dont les comportements sont difficilement prédits par des simulations numériques. Ces systèmes sont caractérisés par des hamiltoniens à N corps, tels que les modèles d'Ising et de Heisenberg pour les transitions magnétiques ou le modèle de Hubbard pour les transitions métal-isolant.

Leur réalisation effective peut se baser sur des échantillons d'ions, atomes ou molécules ultra-froids pour lesquels on dispose de nombreux leviers de contrôle sur les degrés de liberté internes et externes. Les degrés de liberté externes peuvent être très finement contrôlés au moyen de réseaux optiques à une, deux ou trois dimensions. Les états internes peuvent être choisis en réalisant un pompage optique ou en ajustant leur énergie avec des champs électriques ou magnétiques externes.

A ce jour, les plateformes expérimentales les plus avancées en matière diluée sont basées sur des ions [188, 189] ou des atomes [190, 191, 192]. Celles basées sur molécules sont émergentes, et elles offrent de nouvelles perspectives : leurs (éventuels) dipôles électriques permanents peuvent interagir entre eux de façon anisotrope, à une distance significativement plus importante que celle d'atomes magnétiques ; leur riche structure interne (vibration, rotation, spin) peut être mise à profit pour la manipulation et l'encodage de propriétés variées. Quelques expériences préliminaires ont déjà vu le jour. Certaines se sont penchées sur l'encodage d'un pseudo-spin en mesurant les temps de cohérence de superpositions d'états rotationnels ou hyperfins avec CaF, RbCs [193] ou NaK [194]. Une autre a consisté à observer des oscillations de pseudo-spins en réseau induites par une interaction à longue portée : les pseudo-spins 1/2 étaient encodés sur deux niveaux rotationnels et couplés entre eux par l'interaction dipôle-dipôle [195]. Les progrès rapides sur le contrôle des gaz moléculaires ultra-froids (dégénérescence quantique, confinement en réseau, etc.) laissent présager que les premiers simulateurs quantiques moléculaires se développeront dans les prochaines années.

Chapitre 5

Molécules ultra-froides de césium

Ce chapitre et les suivants détaillent mes contributions personnelles au refroidissement direct et indirect de molécules. Nous verrons dans ce chapitre-ci que j'ai tout d'abord travaillé sur des molécules de Cs_2 photo-associées à partir d'un piège magnéto-optique de césium (régime ultra-froid, $T \approx 100 \mu\text{K}$). Dans ce cadre, j'ai démontré le refroidissement optique de la vibration et de la rotation de Cs_2 [A20] ainsi qu'une conversion de multiplicité [A18] avec des lasers à large spectre. En s'appuyant sur le refroidissement vibrationnel, j'ai aussi pu réaliser une étude spectroscopique mettant en évidence la perturbation des états vibrationnels d'un potentiel électronique excité par des potentiels électroniques voisins [A17]. Dans le chapitre 6, j'exposerai l'avancement d'un projet qui a démarré en 2013 et qui vise un refroidissement direct de molécules de BaF, une molécule dont les propriétés structurales sont favorables au refroidissement laser et dont les applications envisageables sont multiples. Pour ce faire, j'ai monté une nouvelle expérience de molécules en jet supersonique (régime froid, $T \approx 10 \text{ K}$). Moyennant un développement de sources laser spécifiques [AP1], j'ai démontré un refroidissement rovibrationnel efficace par pompage optique [A25,A28]. Le ralentissement de BaF fait aussi partie de mes objectifs : la méthode originale que je propose [A23] sera exposée au chapitre 6 et les premiers résultats seront donnés dans la partie conclusion et perspectives. Le chapitre 6, qui est dédié à mon activité « théorico-expérimentale », aborde aussi deux études sur le refroidissement laser de molécules [A24,A26].

5.1 Contexte

L'équipe du laboratoire Aimé Cotton que j'ai rejoint dès mon recrutement en 2009 a abordé la thématique des molécules froides dès 1996. Le groupe venait de réaliser un piège magnéto-optique de césium, dispositif qui servait alors à l'étude des états de Rydberg du césium et à la formation de dimères Cs_2 par photo-association. En 1998, la démonstration que les molécules pouvaient être ainsi formées dans un état stable fut un résultat pionnier [55]. Dans les années qui suivirent, l'équipe a étudié finement le processus de photo-association [196, 197, 198], en s'appuyant notamment sur des mesures spectroscopiques et des analyses théoriques, ces dernières ayant bénéficié de l'expertise de l'équipe théorique du laboratoire (actuellement nommée Théomol). D'autres résultats importants avaient aussi été obtenus : les premiers piégeages magnétique puis optique des molécules [199, 140] et enfin leur refroidissement vibrationnel par pompage optique [200, 201, 202].

Durant mes trois premières années au laboratoire, j'ai poursuivi une activité de recherche

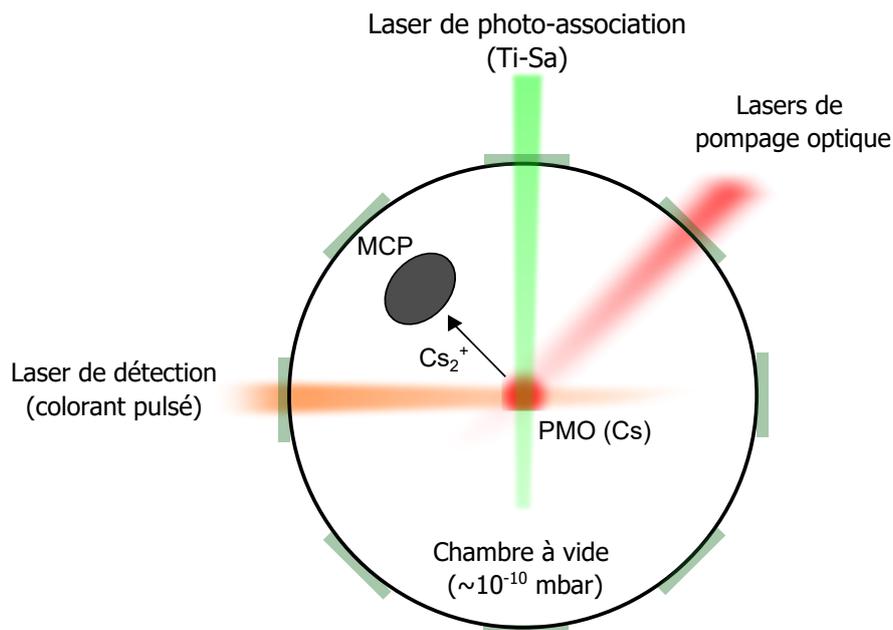


FIGURE 5.2.1 – Schéma du dispositif expérimental permettant la manipulation de molécules Cs_2 photo-associées à partir d'un PMO de césium. La détection des molécules photo-ionisées par le laser à colorant pulsé à une longueur d'onde mesurée par un lambdamètre est assurée par des galettes microcanaux (MCP). Le courant provenant des *MCP* est amplifié puis enregistré par un oscilloscope. Les lasers de pompage optique peuvent être un laser femtoseconde ou une diode laser fonctionnant près du seuil de lasage (pompage vibrationnel) ou encore une diode laser balayée en fréquence (pompage rotationnel).

dans le droit-fil des travaux précédents. Après le succès du refroidissement de la vibration, j'avais alors pour objectif de réaliser le premier pompage optique de la rotation, lequel fut atteint en 2012 [A20, A21]. Entre temps, j'ai aussi réalisé des études spectroscopiques et démontré un transfert de population entre états électroniques caractérisés par une multiplicité différente [A18]. Ces travaux sont résumés ci-dessous.

5.2 Protocole expérimental

Je fais ici une rapide description du socle expérimental qui a été utilisé pour les travaux concernant les molécules ultra-froides de Cs_2 . Pour de plus amples détails, le lecteur peut se référer aux dernières thèses de doctorat qui ont été effectuées sur ce thème [203, 204]. Les conventions spectroscopiques et les éléments essentiels de structure, les notations et les transitions moléculaires sont rassemblés en annexe A.

Photo-association de Cs_2

Le dispositif expérimental, schématisé sur la figure 5.2.1, était un piège magnéto-optique standard de césium : le nuage d'atomes, d'une taille d'environ 1 mm à la température $T =$

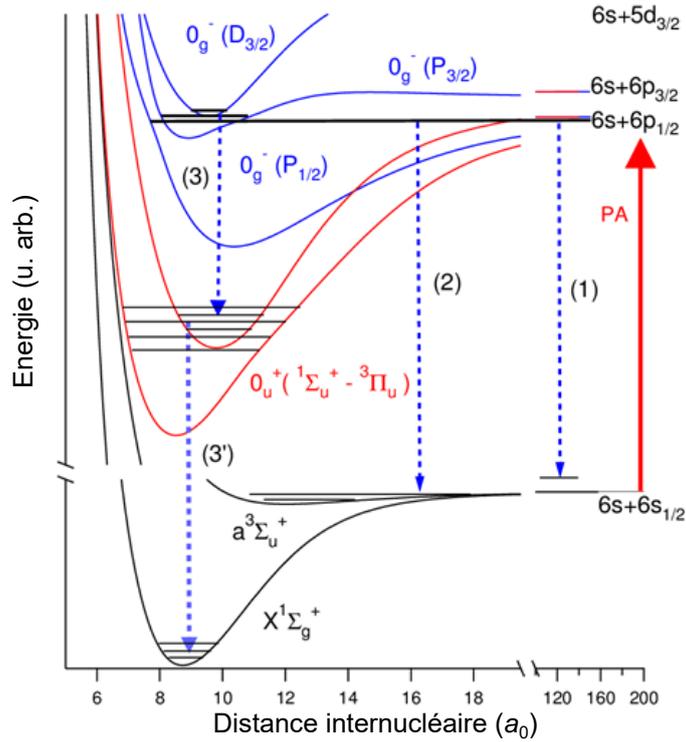


FIGURE 5.2.2 – Schéma de photo-association (PA) de Cs_2 par excitation laser d'une paire d'atomes libres vers un état rovibrationnel du potentiel 0_g^- corrélé aux asymptotes $s_{1/2} + p_{1/2}$. Trois processus de relaxation par émission spontanée sont possibles, conduisant respectivement à deux atomes libres (1), ou à une molécule dans l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$ (2) ou encore à une molécule dans l'état singulet $X^1\Sigma_g^+$ (3 et 3').

20 – 100 μK comprenait environ $1 - 5 \times 10^7$ atomes (densité $n \sim 10^{11}$ at/cm³)¹. En irradiant les atomes avec un faisceau laser Ti :Sa (1 W) focalisé et correctement accordé, il était possible de former des molécules faiblement liées dans des états rovibrationnels excités (Cs_2^*), dits états de photo-association. Dans le domaine d'accordabilité en longueur d'onde du Ti :Sa, ces états sont accessibles sous les limites de dissociation asymptotiques (distance internucléaire infinie) $s_{1/2} + p_{3/2}$ et $s_{1/2} + p_{1/2}$, et mettent en jeu des potentiels électroniques 0_u^+ , 0_g^- , 1_g , 1_u [205, 206]. La figure 5.2.2 illustre l'exemple d'une photo-association consistant à exciter l'état moléculaire excité 0_g^- corrélé aux asymptotes $s_{1/2} + p_{1/2}$ (utilisé dans les travaux décrits plus loin).

Rapidement, les molécules photo-associées subissent une désexcitation radiative, ce qui conduit à les dissocier ou à les stabiliser dans un état lié, à savoir le singulet $X^1\Sigma_g^+$ et/ou le triplet $a^3\Sigma_u^+$. A priori, les états de photo-association sont caractérisés par une élongation internucléaire importante alors que les états stables $X^1\Sigma_g^+$ et $a^3\Sigma_u^+$ sont fortement localisés à courte portée. Les travaux menés entre 1997 et 2011 ont permis d'identifier plusieurs mécanismes où la fonction d'onde de l'état photo-associé présente une amplitude importante à grande et à courte distance internucléaire (phénomène de couplage entre potentiels électroniques comme dans le cas de la figure 5.2.2 ou existence de deux puits à courte et moyenne distance internucléaire), ce qui a pour effet d'augmenter la probabilité de désexcitation vers l'état lié [45].

1. La densité d'atomes a été augmenté d'un facteur deux grâce à dispositif de piège sombre (Dark Spot Mot en anglais).

Concernant la vibration, la stabilisation repose sur le principe de Franck-Condon entre les états photo-associés et les états stables, i.e. sur le recouvrement entre les fonctions d'onde radiales associées à ces états. Ceci explique que les distributions vibrationnelles des molécules atteignant les états $X^1\Sigma_g^+$ et $a^3\Sigma_u^+$ ne suivent pas une distribution de Maxwell-Boltzmann; l'énergie vibrationnelle de l'échantillon de molécules est pour cette raison bien plus grande que l'énergie translationnelle. En revanche, comme les moments cinétiques obéissent à des règles de transitions strictes, les molécules stabilisées sont formées typiquement dans moins d'une dizaine de niveaux rotationnels.

L'efficacité de formation dépend de l'état de photo-association choisi [207]. Les mesures par perte de fluorescence du piège magnéto-optique permettent d'estimer que le taux de formation de molécules excitées est compris entre 0,1 et 5 mol/at/s, ce qui, ramené au nombre d'atomes dans le piège magnéto-optiques, donne $10^6 - 10^7$ mol/s. Le taux de stabilisation dans les états singulet $X^1\Sigma_g^+$ et/ou le triplet $a^3\Sigma_u^+$ dépend lui aussi de l'état photo-associé; sans une analyse théorique poussée, il est difficile à estimer, mais on peut s'accorder à dire qu'il n'excède pas une fraction de 10%. Selon le schéma de photo-association utilisé, on obtient alors $10^4 - 10^6$ mol/s dans les états stables.

Détection

Dans les toutes premières études sur la photo-association, la diminution de la fluorescence du piège magnéto-optique était utilisée pour mettre en évidence l'effet de photo-association. En effet, lorsque la fréquence du laser de photo-association est accordée sur une transition vers un état moléculaire, les atomes excités ne sont plus résonants avec les faisceaux du piège : même après relaxation, les molécules se stabilisent ou se dissocient en atomes rapides. Pour détecter les molécules stabilisées, le LAC a proposé en 1998 une détection par photo-ionisation [55]. Celle-ci est assurée par un laser à colorant impulsif délivrant des impulsions d'environ 10 ns dont l'énergie est de l'ordre de 1 mJ. Ce laser ionise les molécules par un processus résonant à deux photons dit REMPI. Le premier photon excite la molécule dans un état électronique intermédiaire tandis que le deuxième excite la molécule vers le continuum d'ionisation. Comme on peut le voir sur la figure 5.2.3, les molécules dans l'état singulet $X^1\Sigma_g$ et l'état triplet $a^3\Sigma_u$ peuvent être détectées dans la gamme $14500-16000$ cm^{-1} grâce à des résonances avec, respectivement, les états $C^1\Pi_u$ et $D^1\Sigma_u$ d'une part et l'état $(3)^3\Sigma_g^+$ d'autre part. La résolution de la détection est de l'ordre du $0,3$ cm^{-1} (10 GHz), ce qui ne permet pas de résoudre la structure rotationnelle sous-jacente aux bandes vibrationnelles (la constante de rotation de Cs_2 est de l'ordre de 100 MHz). Nous verrons plus loin que pour accéder à la distribution rotationnelle, j'ai dû mettre en place une spectroscopie par déplétion combinant la détection REMPI et un laser fin spectralement.

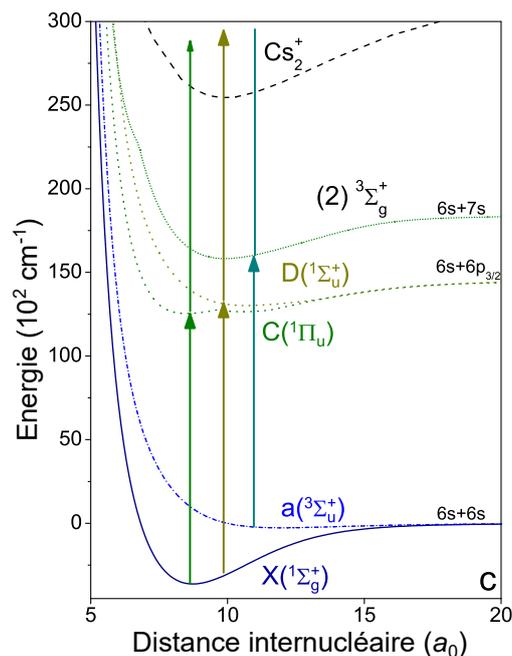


FIGURE 5.2.3 – Détection des molécules par REMPI. Les molécules dans l'état singulet $X^1\Sigma_g^+$ et l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$ peuvent être ionisées par des processus résonants à deux photons dans la gamme de $14500\text{-}16000\text{ cm}^{-1}$. Pour l'état $X^1\Sigma_g^+$, l'ionisation peut s'effectuer à travers les états $C^1\Pi_u$ ou $D^1\Sigma_u^+$, ce qui dépend de la gamme de fréquence laser.

5.3 Refroidissement ro-vibrationnel

Rovibrational cooling of molecules by optical pumping. I. Manai, R. Horchani, H. Lignier, A. Fioretti, M. Allegrini, P. Pillet, D. Comparat, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 183001 (2012)

Laser cooling of rotation and vibration by optical pumping. I. Manai, R. Horchani, M. Hamamda, A. Fioretti, M. Allegrini, H. Lignier, P. Pillet and D. Comparat, *Mol. Phys.* Vol. **111**, Nos. 12–13, 1844–1854 (2013)

Les expériences de pompage optique de molécules ont commencé en 2007. Elles ont démontré en premier lieu le refroidissement vibrationnel de Cs_2 [200, 208, 209, 210, 202] et se sont conclues en 2012 par le refroidissement simultané de la rotation et de la vibration [203, 204].

Pompage optique de la vibration

Pour contrôler l'état vibrationnel de l'échantillon de molécules photo-associées, le groupe du LAC a proposé et démontré une technique de refroidissement vibrationnel basée sur le pompage optique [200] dont le principe est schématisé sur la figure 5.3.1. L'idée est d'utiliser des cycles de fluorescence pour transférer les molécules initialement distribuées dans plusieurs niveaux vibrationnels de l'état $X^1\Sigma_g^+(v_X)$ vers un seul niveau vibrationnel cible. Ce type de pompage doit être en mesure d'exciter les molécules vers un potentiel électronique excité quel que soit leur état rovibrationnel. A cause du grand nombre de transitions à exciter, il n'est clairement pas possible de recourir à des sources laser individuelles. Par ailleurs, il n'existe pas à ce jour

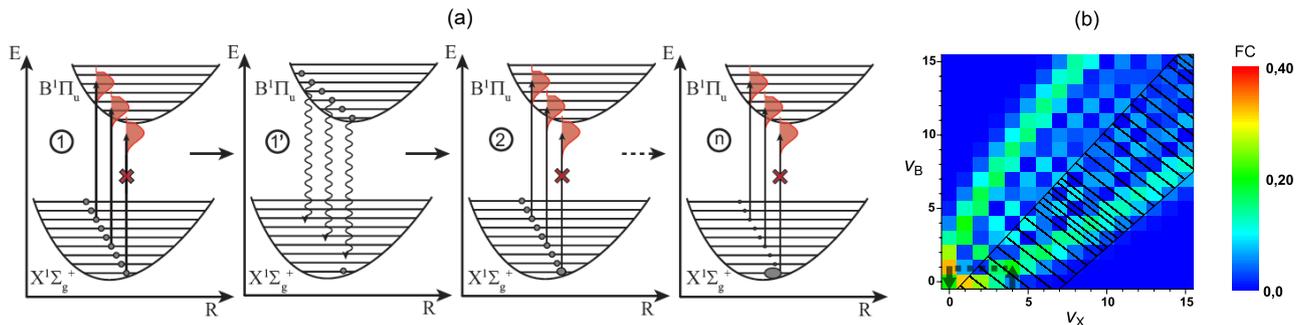


FIGURE 5.3.1 – (a) Principe du pompage vibrationnel de Cs_2 . (1) Les molécules initialement formées dans $X^1\Sigma_g^+(v_X)$ sont excitées vers $B^1\Pi_u(v_B)$ par une source large bande (flèches terminées par une courbe schématisant le spectre lumineux). Un façonnage spectral enlève les fréquences de la source large bande, empêchant ainsi l’excitation des molécules à partir du niveau vibrationnel $v_X = 0$ (excitation barrée d’une croix). (1’) et (2) La désexcitation par émission spontanée (flèches ondulées) modifie la distribution des populations vibrationnelles dans $X^1\Sigma_g^+$ par rapport à la distribution avant excitation. (n) A condition de favoriser une redistribution vers les bas niveaux vibrationnels, la répétition de ce processus conduit à une accumulation de molécules dans $v_X = 0$ (état cible). (b) Coefficients de Franck-Condon pour les transitions $B^1\Pi_u(v_B, J_B) - X^1\Sigma_g^+(v_X, J_X)$. Les transitions excitées par la source de pompage sont indiquées par la zone hachurées. Le principe de la redistribution vers les valeurs basses de v_X est illustrée par le cas d’une molécule initialement dans $v_X = 5$: l’excitation et l’émission spontanée va probablement la conduire dans $v_X = 0$ (transitions indiquées par les flèches).

de technique simple de modulation optique qui puisse générer une structure spectrale de l’ordre de 1 THz (largeur typique couvrant l’ensemble des transitions). La solution trouvée par notre équipe a été d’utiliser une source optique large de plusieurs nanomètres et de la façonner spectralement.

L’accumulation des molécules dans le niveau cible dépend du choix des transitions vibroniques excitées par le spectre lumineux de la source de pompage. En effet, une fois les molécules excitées dans un état électronique donné, celles-ci vont se désexciter dans les niveaux vibrationnels de l’état $X^1\Sigma_g^+$ selon le principe de Franck-Condon. Des expériences préliminaires ont montré que les transitions $B^1\Pi_u(v_B, J_B) \leftarrow X^1\Sigma_g^+(v_X, J_X)$ (~ 770 nm ou 13000 cm^{-1}) étaient adéquates pour plusieurs raisons. Tout d’abord les transitions vers l’état $B^1\Pi_u$ sont dans la gamme de longueur d’onde des lasers disponibles ; ensuite, la relaxation des niveaux vibrationnels excités v_B est favorable au sens où, en général, les niveaux vibrationnels atteints v_X sont tels que $v_X < v_B$ – cf. l’explication à partir des valeurs des coefficients de Franck-Condon (b) sur la figure 5.3.1.

Le pompage était réalisable par deux types de sources lumineuses : un laser femtoseconde (largeur spectral de ~ 9 nm, i.e. 120 cm^{-1} , puissance moyenne disponible : ~ 200 mW) et une diode laser fonctionnant près du seuil de lasage (largeur de la composante laser : ~ 2 nm, largeur du fond luminescent : ~ 10 nm, puissance disponible : ~ 15 mW) [201]. Dans le cas du laser femtoseconde, on pourrait craindre que les pics du peigne du spectre² ne soient pas localisés sur toutes les fréquences de transition moléculaires, ce qui pourrait impacter la qualité du pompage. Ce problème n’en est en réalité pas un pour le dimère de césium parce que la largeur de l’état

2. Les dents du peigne sont séparées par le taux de répétition de 80 MHz pour notre laser.

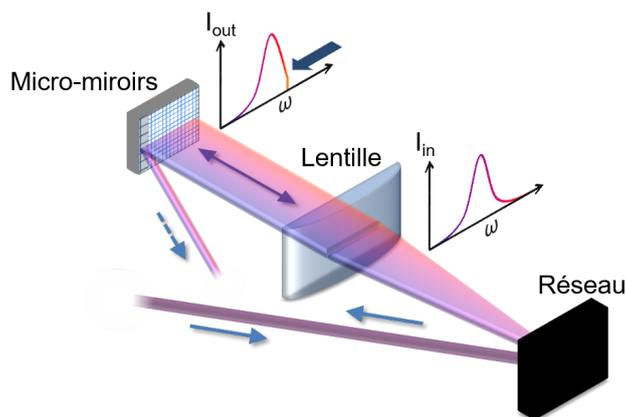


FIGURE 5.3.2 – Schéma du façonnage spectral par une ligne 4-f. Le faisceau laser large spectralement est diffracté par un réseau. Les composantes spectrales sont ensuite collimatées par une lentille cylindrique et envoyées sur un dispositif de filtrage réfléchissant. Le schéma montre un masque réalisé par un ensemble de micro-miroirs dont l'orientation est programmable mais un simple miroir associé à un masque bloquant a aussi été utilisé. La partie du faisceau réfléchi est recombinaée spatialement en passant, en sens inverse, par la lentille et le réseau.

excité est comparable au taux de répétition.

Le façonnage spectral est un aspect essentiel pour réussir le pompage vers un état cible. Il a pour fonction d'enlever les fréquences indésirables du spectre de la source laser. Parmi celles-ci, se trouvent toutes les fréquences d'excitation du niveau cible, ce qui implique que les molécules se relaxant dans ce niveau y sont piégées. Le façonnage peut aussi être une solution pour optimiser le pompage, i.e. limiter les pertes ou diminuer le nombre moyen d'excitations [202]. Concrètement, le façonnage repose sur un dispositif dispersif, dite ligne 4-f, schématisé sur la fig. 5.3.2. La qualité du façonnage peut être caractérisée par une résolution qui, dans les expériences sur Cs_2 , est de l'ordre de quelques GHz. Cette résolution est en général supérieure à la séparation entre les bandes vibrationnelles mais est aussi bien plus faible que la séparation entre les raies de rotation (quelques 100 MHz). Cette résolution limitée explique que le pompage rotationnel n'ait pu être réalisé par une ligne 4-f.

Le pompage de Cs_2 a été démontré sur des molécules produites par différents schémas de photo-association qui, après stabilisation, se distribuent dans les niveaux vibrationnels profonds de l'état singulet ($v_X = 1 - 9$). Le premier pompage vers le niveau cible $v_X = 0$ a été réalisé par un façonnage étonnamment simple : un filtre optique passe-bas avec une coupure à 13030 cm^{-1} [200]. La comparaison des spectres REMPI a) et b) de la figure 5.3.4 montre l'effet du pompage vibrationnel sur le spectre d'ionisation : les nombreuses raies qui indiquent des populations dans les différents niveaux $v_X \geq 1$ disparaissent alors que l'amplitude des raies relatives à $v_X = 0$ augmente considérablement. Connaissant l'efficacité de la détection par photo-ionisation, on estime qu'environ 1000 molécules³ pouvaient s'accumuler dans l'état piège ; un nombre qui, ramené à la population initialement distribuée sur les 10 niveaux vibrationnels les plus bas en énergie, correspond à une efficacité de 65-75%. Les 25-35% restants sont principalement imputables à un pompage de probabilité non nulle vers des niveaux vibrationnels élevés (typiquement

3. Ce nombre peut sembler faible en regard d'une production de molécules froides stables de l'ordre de $10^4 - 10^6 \text{ mol/s}$. En tenant compte du fait que les molécules sortent de la zone de détection en un temps typique de 10 ms, on trouve un taux de l'ordre de 10^5 mol/s .

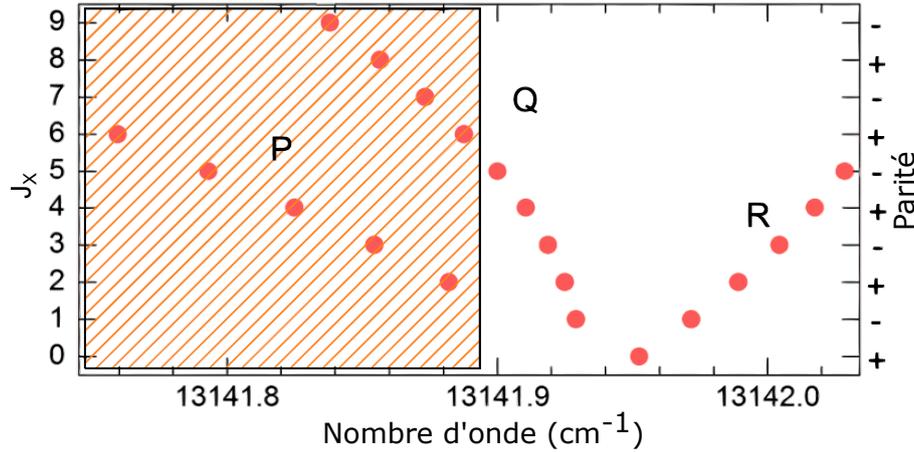


FIGURE 5.3.3 – Diagramme Fortrat des transitions rovibroniques ($B^1\Pi_u, v_B = 3, J_B$) \leftarrow ($X^1\Sigma_g^+, v_X = 0, J_X$). La partie hachurée représente la région spectrale (branche d'excitation P, i.e. $J_B = J_X - 1$) couverte par le laser de pompage rotationnel.

$v_X > 10$) ; les molécules qui y sont transférées ne peuvent plus être excitées, faute de couverture par le spectre d'excitation [202]. Pour augmenter la couverture du pompage, une solution serait donc d'utiliser un spectre lumineux plus large (par exemple avec un femtoseconde élargi par un processus non-linéaire).

Pompage optique de la rotation

Le pompage optique vers un seul état ro-vibrationnel repose sur les mêmes principes généraux que le pompage de la vibration : une succession de cycles de fluorescence permet l'accumulation de molécules dans un niveau rovibrationnel cible qui est insensible à l'excitation optique. Il y a toutefois une différence fondamentale : contrairement au changement de la vibration qui n'obéit qu'au principe « souple » de Franck-Condon, le changement du moment cinétique total obéit à une règle de sélection stricte, conséquence d'un changement du moment cinétique total limité à un quantum de moment cinétique lors de l'absorption ou de l'émission d'un photon. Cette règle de sélection structure les transitions rotationnelles en branches P, Q, R, qui désignent des régions spectrales distinctes, respectivement associées aux excitations caractérisées par une variation du moment cinétique total $\Delta J = -1, 0, +1$. Dès lors, une stratégie simple pour diminuer le moment cinétique total consiste à exciter les populations rotationnelles par la branche P ($\Delta J = -1$). Ainsi, lors d'un cycle de fluorescence, l'excitation fait perdre un quantum de moment cinétique qui, *en moyenne*, n'est pas regagné après l'émission spontanée d'un photon. A ces considérations sur le moment cinétique, il faut aussi ajouter celle sur la parité $+/-$ des états rovibrationnels qui joue un rôle du fait que les transitions dipolaires électriques ne couplent que les états de parités opposés ($+ \leftrightarrow -$). Comme nous allons le voir, les effets de cette règle de sélection sont manifestes sur le pompage optique de la rotation.

Pour réaliser le pompage rotationnel de Cs_2 , nous avons excité spécifiquement la branche P des transitions rovibrationnelles $B^1\Pi_u(v_B = 3, J_B) \leftarrow X^1\Sigma_g^+(v_X = 0, J_X)$. Le spectre d'excitation se visualise de manière élégante sur un diagramme Fortrat (cf. figure 5.3.3), une représentation consistant à afficher les fréquences de transition pour chaque état J_X . Il est important de noter que ces transitions 1) concernent uniquement les molécules occupant $v_X = 0$ et 2) causent

un dépeuplement de $v_X = 0$ puisque la transition sur la vibration n'est pas fermée. Ainsi, le pompage de la vibration doit être appliqué simultanément au pompage de la rotation afin de maintenir les molécules dans $v_X = 0$.

Comme signalé précédemment, le pompage rotationnel ne pouvait pas être assurée par la source large utilisée pour la vibration à cause de la résolution insuffisante de son façonnage spectral. En effet, comme on le voit sur le diagramme Fortrat, la coupe spectrale doit permettre de distinguer les transitions relatives à deux états rotationnels consécutifs, ce qui impose une résolution de l'ordre de $0,02 \text{ cm}^{-1}$ (600 MHz). Nous avons donc adopté une approche basée sur une diode laser fine (2 MHz, i.e. $7 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$) dont la fréquence d'émission était, de manière répétée, balayée linéairement en $100 \mu\text{s}$ sur une plage d'environ $0,15 \text{ cm}^{-1}$. Environ une centaine de ces rampes était appliquée, portant l'exposition au laser de pompage rotationnel à une durée totale 10 ms, ce qui correspond au temps que les molécules – non piégées – mettaient pour quitter la zone d'interaction sous l'effet de l'expansion balistique. L'idée de passer plusieurs fois sur la même zone de fréquence avait pour objectif d'exciter plusieurs fois chaque transition $P(J_X)$ afin qu'aucune molécule ne soit laissée dans un niveau rotationnel élevé.

Nous exposons maintenant les résultats principaux obtenus à partir de molécules photo-associées dans l'état $0_g^-(v = 26, J = 1)$. Avec ce schéma, les molécules sont formées dans une soixantaine de niveaux vibrationnels de l'état $X^1\Sigma_g^+$ et les populations des niveaux $v_X < 15$ sont pompés optiquement vers $v_X = 0$. Pour déterminer les populations rotationnelles des molécules dans le niveau vibrationnel fondamental, nous avons eu recours à une déplétion sélective en rotation révélée par photo-ionisation. La déplétion de $v_X = 0$ est provoquée par un laser fin (identique à la diode dédiée au pompage rotationnel) accordé sur les transitions $B^1\Pi_u(v_B = 3, J_B) \leftarrow X^1\Sigma_g^+(v_X = 0, J_X)$. Les facteurs de Franck-Condon indiquent qu'environ 15% des molécules excitées par le laser de déplétion se relaxent vers le niveau $v_X = 7$ (qui est préalablement vidé par le pompage vibrationnel). Leur photo-ionisation par le laser à impulsionnel accordé sur la transition $C^1\Pi(v_C = 9) \leftarrow X^1\Sigma_g^+(v_X = 7)$ est suffisamment large bande pour ioniser toutes les populations rotationnelles de $v_X = 7$. Le signal de photo-ionisation dépend donc uniquement de la fréquence du laser fin, ce qui permet, via son balayage, de révéler les populations rotationnelles de $v_X = 0$. Comme on peut le voir sur le spectre de déplétion de couleur noir reproduit sur la figure 5.3.5, les populations rotationnelles après l'application du seul pompage vibrationnel se répartissent sur des états pairs $J_X \leq 6$. Cette distribution à parité unique s'explique par le fait que les molécules sont formées à travers un état de parité bien défini (+) et que tous les changements d'états successifs (stabilisation radiative, pompage optique) respectent les règles de transition précédemment évoquées. On note aussi que le pompage vibrationnel n'induit pas un chauffage important de la rotation, ce qui indique que la majorité des molécules est pompée par un faible nombre de transitions. L'effet du pompage rotationnel vers l'état cible $J_X = 0$ s'apprécie à travers le spectre affiché en bas de la figure 5.3.5 où l'on distingue une augmentation substantielle de la raie R(0). Une analyse des spectres nous permet d'estimer qu'environ 40% des molécules initialement dans $J_X > 0$ se sont accumulées dans $J_X = 0$, 30% se trouvent encore dans les états $J_X > 0$ de $v_X = 0$, et les 30% restants se sont perdus dans des niveaux $v_X \neq 0$. Le dépompage vibrationnel induit par le laser de rotation n'est donc pas totalement contrecarré par le maintien du pompage vibrationnel. Cet effet est confirmé en comparant un spectre de photo-ionisation après pompage rotationnel (cf. le spectre (c) de la figure 5.3.4) et un spectre obtenu après pompage vibrationnel seul : on voit notamment réapparaître les raies relatives à $v_X = 1$.

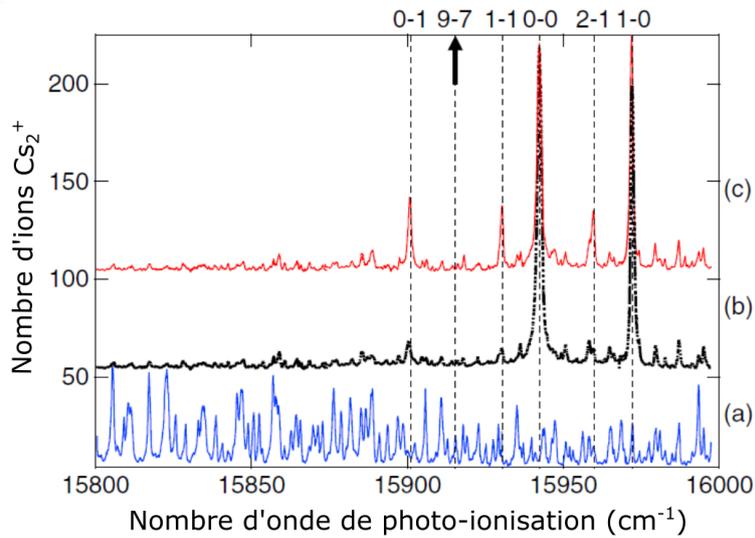


FIGURE 5.3.4 – Comparaison de spectres REMPI de Cs_2 couvrant les transitions $\text{C}^1\Pi_u(v_C) \leftarrow \text{X}^1\Sigma_g^+(v_X)$. (a) Sans pompage, (b) avec pompage vibrationnel uniquement, (c) avec pompage vibrationnel et pompage rotationnel. Quelques raies vibrationnelles sont identifiées par les couples de valeurs $v_C - v_X$ placés au-dessus.

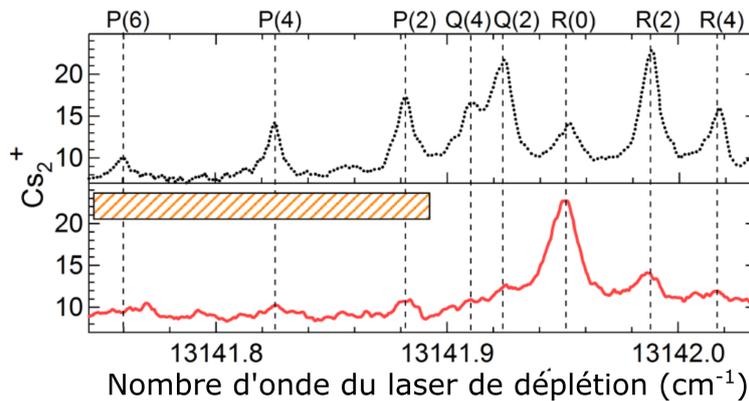


FIGURE 5.3.5 – Comparaison des spectres de déplétion obtenus sans (figure du haut) et avec (figure du bas) pompage rotationnel vers le niveau rovibrationnel fondamental $\text{X}^1\Sigma_g^+(v_X = 0, J_X = 0)$. Les raies rovibrationnelles sont indiquées par les lignes verticales et repérées par $\Delta J(J_X)$ où $\Delta J = \text{P, Q, R}$ correspondent à $\Delta J = -1, 0, 1$ respectivement. La zone hachurée indique la région spectrale balayée par la diode laser utilisée pour le pompage rotationnel.

5.4 Conversion singulet-triplet

Triplet-singlet conversion by broadband optical pumping. R. Horchani, H. Lignier, N. Bouloufa-Maafa, A. Fioretti, P. Pillet, D. Comparat, *Phys. Rev. A* **85**, 030502(R) (2012)

Pour de nombreuses applications, il est nécessaire de disposer d'échantillons denses de molécules. L'objectif poursuivi par les travaux décrits ici était d'augmenter le nombre de molécules dans un état bien défini. En 1999, l'équipe avait identifié quelques schémas de photo-association particulièrement productifs, donnant lieu à des « raies géantes » [205]. L'une de ces raies correspond à l'excitation d'un état rovibrationnel de l'état électronique à double-puits 0_g^- , environ $2,14 \text{ cm}^{-1}$ en-dessous de la limite ($6s_{1/2} + 6p_{3/2}$). Par émission spontanée, les molécules photo-associées dans cet état se stabilisent préférentiellement et efficacement dans l'état $a^3\Sigma_u^+$ et dans une moindre proportion vers l'état $X^1\Sigma_g^+$.

L'approche que nous avons adoptée s'inspire d'une proposition des théoriciens du laboratoire qui consiste à exciter optiquement les molécules stabilisées dans l'état $a^3\Sigma_u^+$ pour les transférer dans l'état $X^1\Sigma_g^+$ [211]. Remarquons que pour qu'un tel transfert soit possible, il est nécessaire qu'intervienne un mécanisme de conversion de la multiplicité. L'excitation optique choisie est schématisée sur la figure 5.4.1 : il s'agit d'exciter les molécules réparties dans une cinquantaine de niveaux vibrationnels de l'état a vers l'état $(2)^3\Pi_g$. Expérimentalement, cela a requis une excitation large bande que notre laser femtoseconde était en mesure d'assurer. Centré sur 13910 cm^{-1} , ce laser ne modifie pas les populations vibrationnelles de l'état $X^1\Sigma_g^+$ du fait d'un désaccord important par rapport à toute fréquence d'excitation (notamment les transitions B-X utilisées pour le pompage vibrationnel qui sont éloignées de 900 cm^{-1} par rapport au laser).

Lors de la désexcitation radiative de l'état $(2)^3\Pi_g$, les molécules peuvent rejoindre l'état $a^3\Sigma_u^+$ – auquel cas elles sont ré-excitées –, se dissocier, ou atteindre l'état $X^1\Sigma_g^+$. Ce dernier cas de figure résulte d'une cascade radiative à deux photons. La première émission spontanée conduit les molécules dans l'état intermédiaire 0_u^+ qui mixe les états $A^1\Sigma_u^+$ et $b^3\Pi_u$. La deuxième émission spontanée transfère finalement les molécules de 0_u^+ à $X^1\Sigma_g^+$. D'après l'analyse des données et nos simulations numériques, la distribution des populations vibrationnelles dans $X^1\Sigma_g^+$ qui résulte de cette cascade radiative s'étale sur les 40 niveaux vibrationnels les plus profonds (voir la distribution (b) de la figure 5.4.2).

Pour aller plus loin, nous avons ajouté un pompage vibrationnel utilisant une diode laser large bande (cf. la section dédiée au pompage vibrationnel) afin d'augmenter la population dans $v_X = 0$. Nous sommes ainsi parvenu à démontrer que le nombre de molécules dans ce niveau pouvait être augmenté d'un facteur supérieur à 2 par rapport à une expérience où le pompage vibrationnel est allumé en absence de transfert de $a^3\Sigma_u^+$ vers $X^1\Sigma_g^+$. Ce résultat est résumé sur la figure 5.4.2 qui a été obtenue en réalisant un ajustement des raies de photo-ionisation avec et sans laser femto-seconde. Bien que le gain soit appréciable, il faut noter que le nombre de molécules dans $v_X = 0$ ne correspond qu'à environ 10% des molécules initialement formées dans l'état $a^3\Sigma_u^+$. Bien évidemment, nous avons essayé de comprendre ce que devenaient les 90% restants. Nos simulations numériques montrent que plusieurs mécanismes entrent en jeu. Il y a tout d'abord les pertes par dissociation qui sont évaluées à environ 10 %. Ensuite, environ 3% des molécules sont bloquées dans les niveaux vibrationnels élevés de l'état $a^3\Sigma_u^+$ (l'excitation de ces niveaux par le laser femtoseconde est peu efficace à cause de facteurs de Franck-Condon très faibles). Aussi, une proportion non négligeable de molécules (jusqu'à environ 60%) ne se désexcite ni vers $a^3\Sigma_u^+$ ni vers 0_u^+ mais peuple durablement d'autres états qui sont métastables :

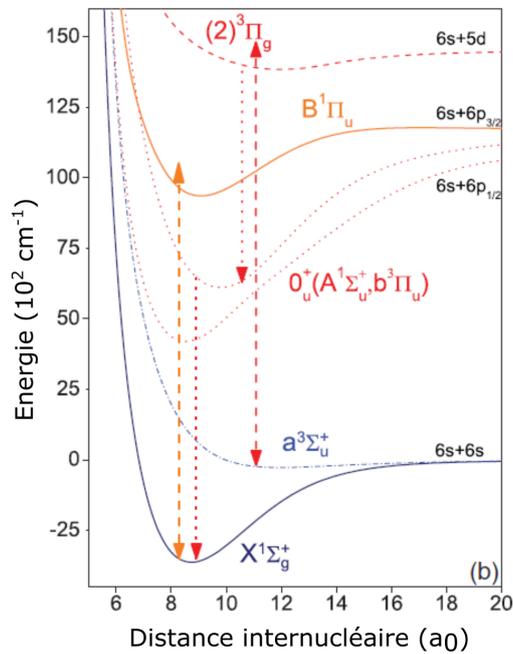


FIGURE 5.4.1 – États électroniques de Cs₂ et transitions radiatives pour la conversion triplet/singulet et le pompage vibrationnel. Les états couplés par des lasers à spectre large sont repérés par des doubles flèches. La conversion triplet/singulet résulte de l'application du laser femtoseconde accordé sur la transition $(2)^3\Pi_g \leftarrow a^3\Sigma_u$. La désexcitation de l'état $(2)^3\Pi_g$ vers l'état $X^1\Sigma_g^+$ se fait par deux émissions spontanées (flèches pointant vers les basses énergies) vers et à partir de l'état mixte $O_u^+(A^1\Sigma_u^+, b^3\Pi_u)$. Le pompage vibrationnel est réalisée par une diode laser large bande façonnée spectralement (double flèche sur B-X).

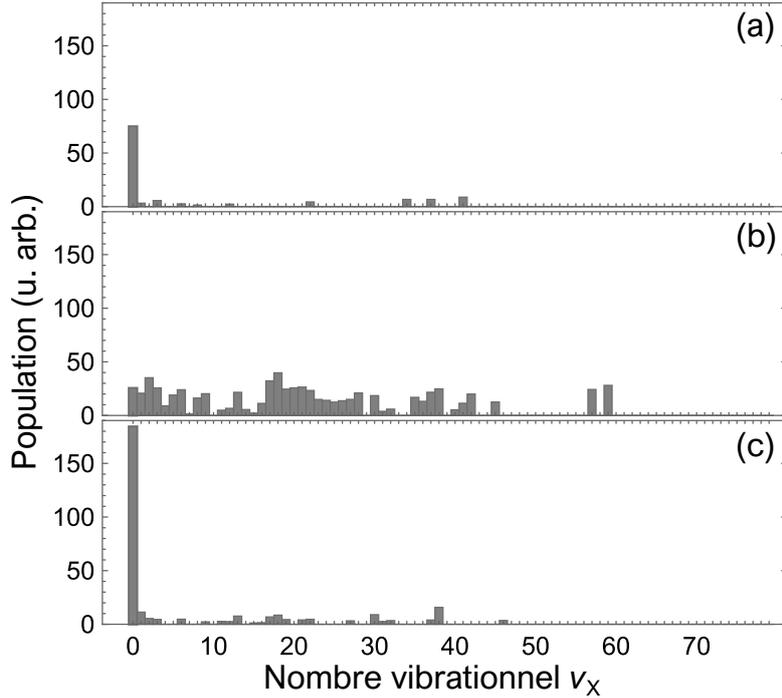


FIGURE 5.4.2 – Distribution des populations dans les niveaux vibrationnels v_X pour différents schémas d’excitation des molécules photo-associées. Toutes les distributions sont déduites d’une procédure d’ajustement des raies de photo-ionisation mesurées entre 15800 et 1600 cm^{-1} . La distribution (a) résulte de l’application du pompage vibrationnel sans conversion des molécules produites dans l’état $a^3\Sigma_u^+$. La distribution (b) est obtenue sans pompage vibrationnel mais avec le laser de conversion. La distribution (c) correspond à une conversion combinée à un pompage vibrationnel.

il s’agit des états 0_u^- et 1_u , dont la parité u ne permet pas une transition vers $a^3\Sigma_u^+$ et dont l’absence de caractère singulet interdit la désexcitation efficace vers $X^1\Sigma_g^+$. Enfin, parmi les 25-30% de molécules qui passent par 0_u^+ , certaines se dissocient mais la grande majorité atteignent l’état $X^1\Sigma_g^+$; environ 40% d’entre elles – celles qui sont dans les niveaux vibrationnels les plus profonds – sont finalement pompées dans $v_X = 0$.

Comparé à l’article théorique qui a inspiré cette expérience [211], nous avons obtenu environ 700 fois plus de molécules dans $v_X = 0$. Cela s’explique par deux modifications importantes du protocole expérimental par rapport à ce qui était proposé théoriquement : 1) l’excitation considérée dans l’article était réalisée par un laser fin spectralement que nous avons remplacé par un laser large bande ; 2) nous avons ajouté une phase de pompage vibrationnel. On peut aussi comparer le nombre de molécules dans $v_X = 0$ avec ceux obtenus dans nos expériences sur le pompage vibrationnel et rovibrationnel (qui utilisaient des états de photo-association différents) : nous trouvons alors un gain légèrement supérieur à deux. En résumé, nous avons démontré que la conversion est à même de produire un plus grand nombre de molécules dans un seul état vibrationnel. Toutefois, ce nombre reste limité par l’ensemble des pertes causées par le processus de conversion.

5.5 Spectroscopie fine de l'état 0_g^-

Deeply bound cold caesium molecules formed after 0_g^- resonant coupling. H. Lignier, A. Fioretti, R. Horchani, C. Drag, N. Bouloufa, M. Allegrini, O. Dulieu, L. Pruvost, P. Pillet and D. Comparat, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 18910 (2011)

L'expérience sur les molécules ultra-froides de Cs_2 a ouvert la voie à de nombreuses études spectroscopiques. Avant mon arrivée, le groupe du LAC avait réalisé des études spectroscopiques de Cs_2 qui ont permis d'identifier des schémas d'excitation intéressants pour la photo-association [205, 212, 213]. En 2011, j'ai eu l'occasion de travailler sur la spectroscopie la photo-association à travers l'état 0_g^- corrélé à l'asymptote $6s_{1/2} + 6p_{1/2}$. Ce travail résulte d'une collaboration entre différents chercheurs du LAC : on y trouve notamment les contributions essentielles de Nadia Bouloufa et Olivier Dulieu, deux théoriciens en molécules froides du laboratoire, mais aussi celles de Laurence Pruvost et Daniel Comparat avec qui j'ai abordé l'analyse à deux voies et la détermination du potentiel par l'approche de Leroy-Bernstein [214].

Une partie de la spectroscopie de 0_g^- avait déjà été réalisée en relevant les variations de fluorescence du piège magnéto-optique en fonction de la fréquence du laser de photo-association [215]. Plus tard, d'autres données ont été obtenues par photo-ionisation de molécules stabilisées. Pour que le signal soit conséquent, il faut donc trouver et sonder un état bien peuplé par la stabilisation, ce qui représente une petite difficulté et une limite expérimentale. La dernière acquisition de données a permis d'améliorer ce dernier type de mesure en ajoutant une phase de pompage vibrationnel dans $X^1\Sigma_g^+(v_X = 0)$: en sondant uniquement ce niveau, ce sont toutes les molécules stabilisées dans un des dix niveaux vibrationnels les plus profonds qui contribuent au signal de photo-ionisation.

En combinant les différents spectres de photo-association, nous avons pu analyser 44 niveaux vibrationnels situés en-dessous de la limite asymptotique (autrement dit les niveaux vibrationnels les plus hauts en énergie de 0_g^-). Pour bon nombre de ces niveaux, nous avons pu observer la structure rotationnelle et déterminer la constante de rotation B_v , associée. Comme le montre clairement la Fig. 5.5.1, B_v augmente brutalement pour deux niveaux vibrationnels. En outre, on observe qu'une photo-association réalisée sur ces deux niveaux ou des niveaux proches conduit à une désexcitation vers les niveaux vibrationnels profonds des états $X^1\Sigma_g^+$ et $a^3\Sigma_u^+$, ce qui diffère notablement d'une photo-ionisation sur les niveaux éloignés pour lesquels les molécules sont produites dans les niveaux vibrationnels proches de la limite de dissociation de l'état $a^3\Sigma_u^+$. Toutes ces observations suggèrent que certains niveaux vibrationnels de 0_g^- sont perturbés par la structure vibrationnelle d'un ou plusieurs potentiels électroniques.

Dans notre analyse, nous avons supposé qu'*en absence de perturbation*, un niveau de vibration de nombre quantique (entier) ν (compté à rebours à partir du niveau maximum) a une énergie de liaison ε qui suit la loi proposée par Leroy-Bernstein, i.e. $\varepsilon = E_6(\nu + \delta)^3$ où E_6 est une énergie caractéristique calculée à partir des coefficients de l'expression asymptotique du potentiel moléculaire (l'indice de E_6 provient de ce que l'asymptote se comporte en $-1/R^6$) et δ est un décalage constant qui rend compte de la position précise du niveau le plus proche de la limite de dissociation.

Sous l'effet d'une perturbation par couplage avec les niveaux d'une seconde série vibrationnelle, les niveaux vibrationnels se déplacent par rapport à la prédiction fournie par la loi de Leroy-Bernstein. On peut rendre compte de ce déplacement par une dépendance en ν de δ qui n'est alors plus constant et traduit un « défaut quantique vibrationnel ». Ce terme provient de

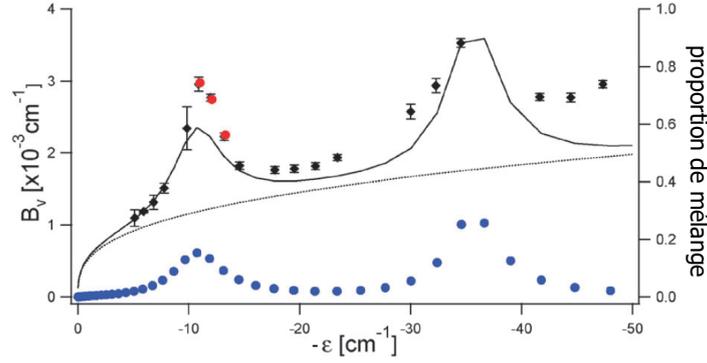


FIGURE 5.5.1 – Dépendance de la constante rotationnelle en fonction de l'énergie de liaison des états vibrationnel : les données expérimentales sont repérées par les carrés rouges et noirs et comparées à un modèle perturbé à deux voies (courbes en trait plein). La courbe en pointillés correspond à la constante rotationnelle théorique associée à la série vibrationnelle non perturbée. Les cercles bleus associés donnent la proportion des états perturbateurs dans la série perturbée.

la théorie du défaut quantique couramment utilisée pour les séries de Rydberg atomiques. Dans le cas de notre étude, les données expérimentales ont permis de tracer un graphe dit de Lu-Fano (cf. figure 5.5.2), une représentation qui rend visible l'effet des perturbations : les deux discontinuités du défaut quantique vibrationnel indiquent la présence de deux niveaux perturbateurs. Ces données ont ensuite été ajustées au moyen d'un modèle heuristique à deux voies adapté de celui de Demkov et Ostrovsky [216], lequel considère que les deux séries vibrationnelles associées à des courbes de potentiel électronique distinctes [$0_g^-(6s_{1/2} + 6p_{1/2})$ et $0_g^-(6s_{1/2} + 6p_{3/2})$] sont couplés par un terme constant. L'ajustement par le modèle analytique fournit notamment le poids des fonctions d'onde perturbatrices dans les fonctions vibrationnelles perturbées (cf. l'ordonnée à droite de la figure 5.5.1). En utilisant les constantes rotationnelles relatives à la série vibrationnelle principale non perturbée et aux niveaux perturbateurs, on est alors en mesure de reconstruire la variation de la constante rotationnelle perturbée. Celle-ci, comme on le voit sur la figure 5.5.1., est en accord satisfaisant avec la constante rotationnelle observée. Cette analyse a en outre été confrontée à un modèle théorique basé sur les calculs *ab initio* des états électroniques, et leurs interactions réelles (couplage spin-orbite et couplage de configuration électronique au croisement des courbes de potentiel). Qualitativement, la théorie a ainsi déterminé que trois états électroniques devaient en réalité être impliqués pour rendre compte des résultats expérimentaux.

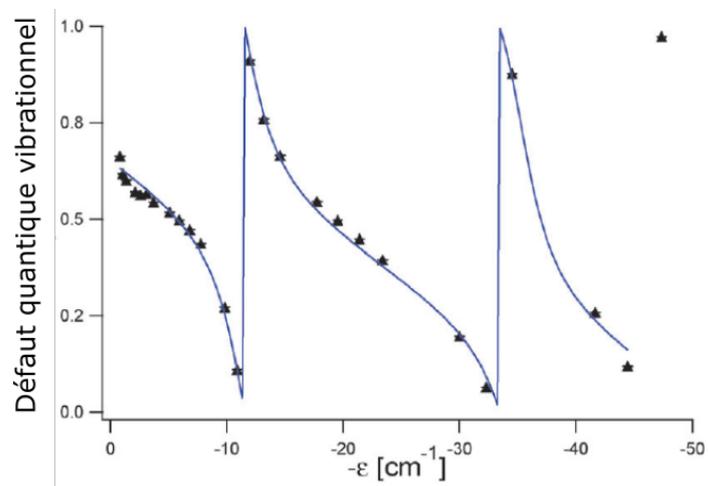


FIGURE 5.5.2 – Graphe de Lu-Fano représentant le défaut quantique vibrationnel δ en fonction de l'énergie de liaison des niveaux vibrationnels. Les points sont issus des données expérimentales, la courbe en trait plein est obtenu par un modèle analytique à deux voies (cf. texte).

Chapitre 6

Molécules froides de monofluorure de baryum

6.1 Description du projet

A partir des années 2010-2011, j'ai discuté avec D. Comparat et P. Pillet des perspectives liées aux expériences sur Cs_2 . Nous pouvions alors imaginer des développements s'appuyant sur nos techniques de manipulation des molécules : le piégeage, le pompage vibrationnel et rotationnel dans un état rovibrationnel, la conversion triplet/singulet. Par exemple, en les combinant, nous aurions pu nous diriger vers une densification dans l'espace des phases en vue d'atteindre la transition vers le condensat moléculaire. Cet objectif nous apparaissait difficile à atteindre et, sur ce terrain, les groupes qui s'étaient engagés dans la magnéto-association nous concurrençaient déjà avec un avantage certain. On aurait aussi pu s'intéresser à des études dans les domaines de la chimie quantique ou des systèmes corrélés mais le dimère de césium, en tant que molécule homonucléaire, se prêtait mal à ces études. Les possibilités de réaction sont en effet moins riches qu'avec des molécules hétéronucléaires et l'absence de dipôle électrique permanent limite fortement les interactions. En revanche, il aurait été possible de s'intéresser à la mesure de variation des constantes fondamentales en suivant par exemple la proposition de D. Demille [157]. Mais à cette époque, les mesures de précision ne faisaient pas réellement partie de mon horizon scientifique.

Parallèlement à ces interrogations, apparaissaient les premiers travaux sur le refroidissement direct de molécules par laser qui, quelques années plus tard, culmineraient par la réalisation des premiers pièges magnéto-optiques de molécules. Il s'agissait d'une percée expérimentale stimulante. Aussi, ces travaux résonnaient avec notre propre implication dans la manipulation optique des molécules. C'est ainsi que j'ai progressivement élaboré un nouveau projet s'inscrivant dans le cadre des méthodes de refroidissement direct d'une espèce moléculaire possédant des propriétés structurales favorables à la manipulation optique. Pour notre groupe, ce projet marque le passage du régime ultra-froid au régime froid. Bien que de nombreuses techniques expérimentales, typiques du piégeage magnéto-optique, aient été abandonnées, il n'y a pas eu de rupture méthodologique complète ; en particulier, notre projet a pu tirer profit des compétences acquises sur le pompage optique.

Le choix du mono-fluorure de baryum (BaF) s'est rapidement imposé pour plusieurs raisons. Tout d'abord, elle fait partie de la liste d'espèces citées au chapitre 4 qui ont des facteurs de Franck-Condon très proches de l'unité entre les niveaux vibrationnels de potentiels électroniques

différents, une propriété favorable au cyclage de la fluorescence. Ensuite, elle ouvre la voie à des études variées à long terme. Elle possède en effet un dipôle électrique de 3,17 D, une valeur suffisamment élevée pour étudier les effets d'interaction à longue portée en régime ultra-froid. Aussi, du fait du numéro atomique élevé du baryum ($Z = 56$) et de ses isotopes stables de spin nucléaire nul et non-nul, BaF est une des molécules les plus en vue pour mesurer d'éventuels effets de violation de symétrie P et CP (cf. section 4.2). Enfin, notre choix s'est arrêté sur BaF plutôt que sur une espèce similaire, telle que YbF ou CaF pour une raison pratique : sa manipulation optique peut s'effectuer dans la gamme proche infrarouge, entre 800 et 900 nm, une gamme de longueur d'onde que nous utilisions déjà pour le césium ; nous disposions donc déjà d'une bonne partie des éléments optiques et de certains lasers (Ti :Sa continu et femto, diodes).

Sur le plan international, le ralentissement et le refroidissement de BaF est un objectif poursuivi par plusieurs groupes. Tout d'abord, celui de David DeMille (Yale University et depuis peu University of Chicago), qui a mis en place la première expérience de BaF en jet supersonique à la fin des années 2000 avec l'objectif de réaliser des mesures de violation de parité [217, 218, 219, 167]. Au moment où nous lançons notre projet, le groupe de Yo Ban (Université de Zhejiang, Chine) commençait à monter le refroidissement cryogénique de BaF avec lequel il a effectué par la suite des études de collisions en cellule [220] puis démontré une déflexion d'un jet froid par une force radiative [221]. Deux autres expériences ont été lancées il y a environ cinq ans. L'une est issue d'une collaboration néerlandaise (NL-eEDM Collaboration) menée par Steven Hoekstra (Rijksuniversiteit Groningen) ; le projet consiste à ralentir un jet cryogénique de BaF (180 m/s) au moyen d'un décélérateur Stark pour réaliser des mesures de précision sur le dipôle électrique de l'électron [186]. Cette collaboration a récemment publié des mesures de durée de vie d'états excités en utilisant un jet supersonique optimisé [222, 223]. L'autre expérience récente est à l'initiative de Tim Langen (Universität Stuttgart) qui a récemment monté un jet cryogénique de BaF (vitesse de 190m/s, brillance de $1,5 \times 10^{11}$ état⁻¹sr⁻¹pulse⁻¹) [224] lequel sera ensuite soumis à un ralentissement optique (communication personnelle) ; son objectif est d'obtenir un échantillon de molécules ultrafroides potentiellement exploitable pour la simulation quantique, la chimie ultrafroide ou des tests fondamentaux.

En 2013, j'ai obtenu un financement de l'ANR pour un projet appelé MolSisCool dont l'objectif était le développement de techniques de contrôle d'un échantillon de BaF. Il impliquait l'abandon du dispositif dédié au césium et la mise en place d'une nouvelle expérience basée sur un jet supersonique de molécules. C'est à cette époque que j'ai pris, de manière croissante, la responsabilité du groupe Molécules Froides ; Daniel Comparat y a maintenu une activité réduite pour se consacrer à d'autres activités de recherche et Pierre Pillet s'est rapidement exclusivement dédié aux activités de l'équipe portant sur les atomes de Rydberg. Pendant cette période, j'ai encadré deux post-doctorants (Mehdi Hamamda et Anne Cournol) et un thésard (Thibault Courageux) quasiment sans chevauchement. Nos travaux ont essentiellement été axés sur le refroidissement rovibrationnel de BaF au moyen d'un pompage optique qui a requis le développement d'une source lumineuse large bande avec une densité spectrale de puissance bien supérieure à celle de la source utilisée pour le pompage du Cs₂. Je projetais initialement de réaliser un ralentissement Zeeman combiné à un effet Sisyphe mais j'ai abandonné cette approche pour deux raisons. Tout d'abord, parce qu'elle n'aurait permis qu'une démonstration de principe qui n'aurait réduit la vitesse des molécules que d'une dizaine de mètres par seconde (en jet supersonique d'argon, l'énergie cinétique de BaF se déplaçant à une vitesse de ~ 590 m/s est de l'ordre $E_c/k_B \sim 3000$ K). ensuite parce que nous avons entre temps imaginé un

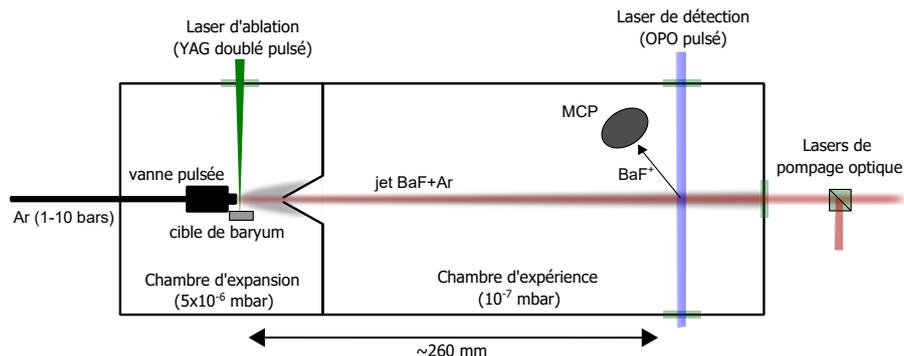


FIGURE 6.2.1 – Schéma du dispositif expérimental permettant la formation et la manipulation d'un jet supersonique d'argon ensemencé de molécules BaF. La détection des molécules de BaF photo-ionisées par le laser OPO à une longueur d'onde mesurée par un lambdamètre est assurée par des galettes microcanaux (MCP). Le courant provenant des MCP est amplifié puis enregistré par un oscilloscope. Les lasers de pompage optique sont des amplificateurs optiques (TA) ou une diode laser dont les spectres sont façonnés.

ralentisseur très efficace dont le principe est totalement inédit. Très récemment, cette méthode a tout de même été démontrée avec succès sur un jet cryogénique de CaOH par le groupe de Doyle (la grande différence avec notre expérience est que le jet de CaOH a une distribution de vitesse initiale comprise entre 45 et 70 m/s, ce qui correspond à une gamme d'énergie cinétique $E_c/k_B = 7 - 16$ K [95]).

Ce chapitre décrit l'ensemble des travaux réalisés depuis 2013 sur BaF. Une première partie est consacrée au dispositif expérimental et aux caractéristiques spectroscopiques et thermodynamiques du jet moléculaire. Le développement de la source lumineuse large bande est détaillée dans une deuxième partie et les résultats du pompage de la vibration et de la rotation font l'objet de la partie suivante [A25,A28]. Enfin, dans la troisième partie, nous montrons que le pompage vibrationnel peut être mis à profit pour déterminer la distribution des populations vibrationnelles [A27], une information qui n'est pas immédiatement accessible par notre spectroscopie.

6.2 Dispositif expérimental

La mise en œuvre de l'expérience de jet moléculaire a bénéficié d'un montage opérationnel récupéré au laboratoire, ce qui nous a permis d'obtenir rapidement un jet supersonique d'argon *pulsé* à une fréquence de 10 Hz. Nous avons vérifié que ses propriétés cinétiques correspondaient bien à l'état de l'art : une vitesse de propagation de ~ 590 m/s et une température translationnelle de quelques kelvins. Les paragraphes suivants décrivent deux aspects fondamentaux de l'expérience : l'ensemencement de BaF dans le jet d'argon et la détection par photo-ionisation. Je donne aussi la structure typique des spectres qui révèlent les propriétés particulières de notre molécule.

Formation d'un jet supersonique de molécules de BaF

Le dispositif expérimental est schématisé sur la fig. 6.2.1. Notre enceinte à vide est composée de deux chambres. Dans la première a lieu l'expansion pulsée de l'argon qui entraîne et thermalise des molécules de BaF formées *in situ*. Suivant une recette déjà bien éprouvée par d'autres groupes [217], la formation de molécules est obtenue par une réaction chimique entre des molécules d'hexafluorure de soufre (SF_6), diluées à hauteur de 2% dans l'argon, et des atomes de baryum provenant de l'ablation d'une cible métallique par un laser impulsif. Les molécules sont entraînées dans le jet d'argon et pénètrent dans une deuxième chambre, dite d'expérience, où la pression (10^{-7} mbar) est environ deux ordres de grandeur plus basse que dans la chambre d'expansion. C'est dans cette région que se déroulent les expériences de refroidissement ro-vibrationnel par pompage optique et la détection par photo-ionisation.

De manière assez générale, les jets de molécules formées par ablation sont caractérisés par un faible nombre de molécules ($10^5 - 10^6$ molécules par ablation); c'est du moins une limitation à laquelle sont confrontées les expériences de piégeage magnéto-optique (cf. chapitre 4 sur le refroidissement profond). Comme de nombreux groupes du domaine, l'augmentation de la production fait donc partie de nos centres d'intérêt et nous avons régulièrement tenté d'y apporter une contribution. Un bon nombre d'approches consistent à optimiser le couplage entre le baryum « ablaté » et le jet d'argon en expansion (pointé du laser d'ablation, guide matériel pour la plume) ou à utiliser des cibles d'ablation variées (par exemple des poudres compressées de BaF_2 ou des mélanges de composés contenant du fluor et du baryum). Certaines d'entre elles ont été testées sur notre dispositif sans gain manifeste. En outre, nous avons essayé d'utiliser, à la place de l'ablation, un « dispenser » de baryum qui délivre de grande quantité d'atomes à des températures plus basses que celles caractérisant l'ablation. Cette approche ne produit aucune molécule, ce qui laisse supposer que la réaction avec SF_6 requiert que le baryum dans un état excité ou même ionisé. Plus tard, nous avons repris cette supposition et tenté d'exciter optiquement le baryum au moment de son ablation avec l'espoir d'observer un gain en nombre de molécules; ici encore cette tentative n'a pas été fructueuse. Récemment, l'idée d'utiliser un processus laser lors de l'ablation a tout de même été validée dans une expérience de YbOH en jet cryogénique où la production de molécules a pu être multipliée par un facteur dix grâce à une excitation de Yb après ablation [225]. Il faut noter que, contrairement au contexte de nos essais, les atomes d'Yb sont ici rapidement thermalisés à une température cryogénique, ce qui favorise leur excitation (l'élargissement Doppler ne jouant plus de rôle).

En définitive, les expériences décrites par la suite reposent pour l'instant sur une ablation standard de baryum en présence de SF_6 . Depuis le début de nos travaux, celle-ci a été améliorée du point de vue de la thermalisation; ainsi, alors que la température rotationnelle ne descendait pas en-dessous de 60 K dans les premières années, elle avoisine désormais les 10 K.

Détection par photo-ionisation - spectroscopie

Le principe de détection est le même que celui utilisé pour les expériences menées sur le dimère de césium; il s'agit d'un processus REMPI à deux photons formant des ions BaF^+ . Les ions sont accélérés par un champ électrique vers des galettes micro-canaux qui délivrent un signal mesuré par un oscilloscope rapide. La seule différence technique entre la photo-ionisation de Cs_2 et celle de BaF concerne la source laser: le laser à colorant a été remplacé par un OPO pulsé dont les performances sont meilleures: celui-ci est accordable sur une gamme comprise entre 250 nm et 1700 nm, l'énergie par impulsion peut atteindre 30 mJ et la largeur du laser

est de $\sim 0,1 \text{ cm}^{-1}$ (3 GHz). Nous avons exploré des schémas de détection avec différents états intermédiaires. Pour certains d'entre eux, la photo-ionisation a été réalisée avec deux photons de couleurs différentes : l'un produit par l'OPO, l'autre provenant du laser de pompe YAG de l'OPO (la seconde ou la troisième harmonique, respectivement à 532 nm et 355 nm).

La structure des spectres REMPI reflète le caractère particulièrement ionique de la liaison moléculaire de BaF. Dans cette liaison, un des électrons de valence du baryum se localise fortement sur l'atome fluorure (la couche se ferme), ce qui donne une molécule proche d'un complexe ionique $\text{Ba}^+\text{-F}^-$. De façon approximative, on peut considérer que la liaison repose essentiellement sur l'attraction coulombienne entre les ions à laquelle s'ajoute un effet de polarisation de l'électron de valence de Ba^+ par F^- [44]. Cette configuration particulière conduit à ce que la plupart des potentiels moléculaires se ressemblent, leur séparation en énergie étant surtout attribuable à l'énergie de l'électron de valence de Ba^+ (qui se comporte comme un alcalin). En conséquence, les fréquences propre de vibration ainsi que les constantes de rotation de BaF dépendent relativement peu de l'état électronique considéré. Aussi, les spectres des transitions rovibrationnelles entre différents états électroniques s'organisent clairement en séquences, chaque séquence correspondant aux transitions repérées par une différence $\Delta v = v'' - v'$ constante, où v'' et v' sont les nombres quantiques vibrationnels respectivement associés aux potentiels électroniques de plus basse et plus haute énergie (ici $v'' = v_X$ tandis que $v' = v_C$ ou v_A selon l'état excité dans le processus REMPI). Une séquence est elle-même composée de bandes de transitions rovibrationnelles qui sont désignées par une valeur spécifique de v_X . La figure 6.2.2 montre cette structuration sur un spectre de photo-ionisation à une couleur avec une résonance sur des transitions $X^2\Sigma^+ - C^2\Pi_{1/2}$ et $X^2\Sigma^+ - C^2\Pi_{3/2}$. Comme on peut le voir, les séquences $\Delta v = 0$, pour lesquelles les transitions ont des facteurs de Franck-Condon proche de l'unité, fournissent les signaux les plus intenses. On observe en outre un élargissement par puissance qui conduit à un recouvrement des bandes rovibrationnelles. Diminuer l'énergie de l'OPO améliore la résolution mais réduit aussi drastiquement l'efficacité d'ionisation des molécules promues dans l'état $C^2\Pi_{1/2,3/2}$. En conséquence, la séquence $\Delta v = 0$ nous a seulement servi à estimer le nombre total de molécules produites dans l'état $X^2\Sigma^+$; nous avons ainsi estimé qu'un jet contient environ 10^5 molécules, ce qui est conforme à l'état de l'art [217].

Nos diagnostics spectroscopiques utilisent généralement les séquences $\Delta v = 1$ qui sont caractérisées par des facteurs de Franck-Condon assez faibles ($\lesssim 0,2$). On distingue ainsi les différentes bandes ($0 \leq v_X \leq 7$) qui sont séparées entre elles par la différence de constante vibrationnelle des états $X^2\Sigma^+$ et $C^2\Pi_{1/2}$ (de l'ordre de 15 cm^{-1}). Le fait que de nombreux états vibrationnels sont peuplés signifie que la température vibrationnelle est très nettement supérieure à celle du jet d'Argon. En outre, la structure rotationnelle de la bande $v_X = 0$ peut être partiellement résolue en diminuant l'énergie du laser de photo-ionisation. Un ajustement de cette bande par un spectre théorique permet de déterminer que la distribution rotationnelle correspond à une température comprise entre 10 et 60 K. Cette température rotationnelle est modifiable en jouant sur les conditions de formation de BaF (essentiellement à travers les positions relatives du point d'ablation sur la cible de baryum et de l'orifice de la vanne d'entrée du mélange $\text{Ar} + \text{SF}_6$).

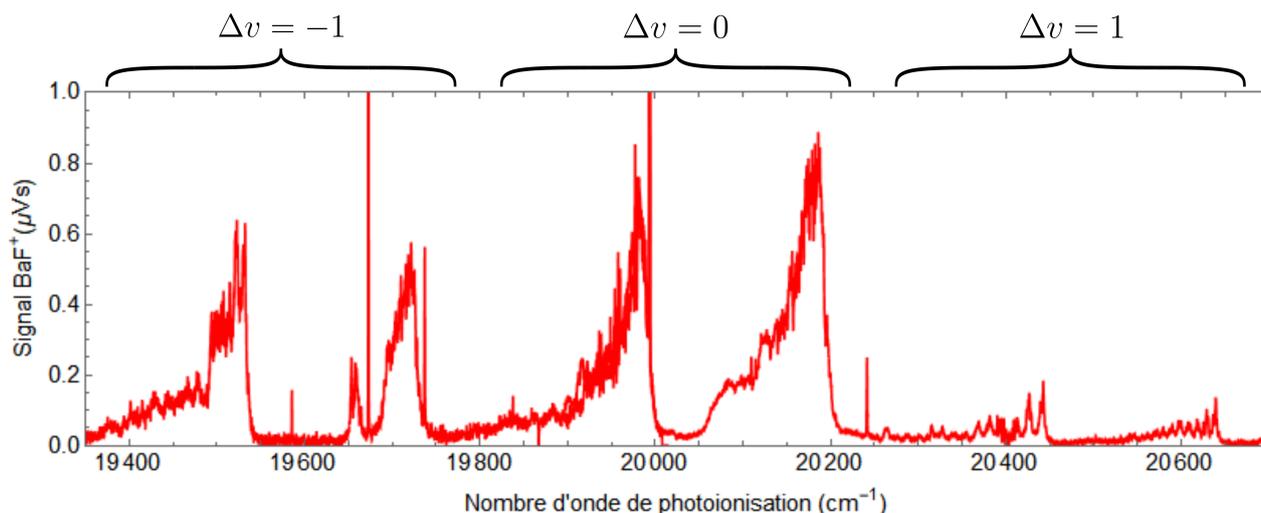


FIGURE 6.2.2 – Spectre de photo-ionisation à deux photons (de même couleur) en fonction du nombre d’onde du laser de photo-ionisation. La région spectrale sondée fait apparaître les séquences vibrationnelles $\Delta v = -1, 0, 1$ des transitions $X^2\Sigma^+-C^2\Pi_{1/2}$ et $X^2\Sigma^+-C^2\Pi_{3/2}$ (respectivement à gauche et à droite dans chaque accolade). Quelques raies étroites d’origine atomique sont aussi visibles.

6.3 Développement de la source lumineuse large-bande

Rovibrational optical pumping of a molecular beam. A. Cournol, P. Pillet, H. Lignier and D. Comparat, *Phys. Rev. A* **97**, 031401(R) (2018)
Broadband frequency shaping of an optical amplifier. T. Courageux, A. Cournol, M. Khalal, H. Lignier. En préparation (2022)

Le pompage optique de BaF doit être suffisamment rapide pour qu’il se termine en un temps inférieur à la durée de la propagation du jet, soit environ $440 \mu\text{s}$. Les sources utilisées pour le pompage du dimère de césium (laser femtoseconde, diode de puissance de 1 W) se sont révélés inadaptées parce que leur densité spectrale de puissance ou la qualité de leur mode de propagation (pour la diode laser) étaient insuffisantes. C’est pourquoi, dans un premier temps, nous avons acquis une diode laser de très haute puissance (7W), de largeur spectrale d’environ 2 nm. Celle-ci nous a permis d’effectuer une première démonstration de refroidissement rotationnel sur BaF [A25]. Cependant, la piètre qualité de propagation de cette diode (facteur de propagation M^2 égal à 80 et 17 selon les deux axes transverses) a été un facteur limitant. Tout d’abord, cela ne permettait pas une collimation du faisceau tout le long de l’axe de propagation du jet moléculaire, diminuant ainsi l’éclairement moyen sur les molécules. Ensuite, cela réduisait la résolution du façonnage spectral en-dessous des spécifications requises pour n’isoler qu’un seul niveau rotationnel. Nous avons donc développé une source spécifique reposant sur différents amplificateurs optiques à semi-conducteur (TA pour *tapered amplifier*) avec des facteurs $M^2 < 2$; deux d’entre eux sont des modèles pouvant délivrer une puissance de sortie de 3W tandis que le troisième a une puissance limitée à 2W. L’idée principale de nos montages est d’injecter un TA avec une source dont le spectre est façonné en amont de l’amplification et la puissance est limitée à quelques dizaines de milliwatts. Le gain du TA est suffisant pour atteindre les puissances nominales.

Nous avons monté et étudié deux configurations possibles : une auto-injection et une injection par une source externe. Je décris ci-dessous les résultats de cette approche.

Auto-injection

En absence d'injection, les faces arrière et avant d'un amplificateur optique émettent de la lumière ; il s'agit d'une émission spontanée amplifiée. En renvoyant cette lumière vers l'amplificateur, on réalise une auto-injection. Certains travaux ont déjà utilisé l'auto-injection d'un amplificateur optique en renvoyant une partie de l'émission de la face avant vers la face arrière [226, 227]. Cette approche est risquée parce que la puissance injectée peut facilement excéder le seuil de dommage de l'amplificateur. Dans notre cas, nous avons décidé de rétro-injecter l'émission provenant de la face arrière, laquelle a une puissance qui reste toujours sous le seuil de dommage. Cette opération peut être réalisée par un simple miroir ou par un système réflectif muni d'un filtre afin de réaliser un façonnage spectral. Deux types de filtre ont été utilisés : une ligne 4-f ou une cavité Fabry-Pérot (cf. figure 6.3.1). La ligne 4-f a déjà été décrite dans la partie sur le refroidissement vibrationnel de Cs_2 . La cavité Fabry-Perot, composée de deux miroirs plans séparés par une distance ajustable, agit comme un filtre interférentiel (en réflexion) dont la fonction de transmission est composée de pics. Ceux-ci sont régulièrement espacés par l'intervalle spectral libre de la cavité et ont une largeur donnée par la finesse de la cavité laquelle est comprise entre 40 et 90% de la distance entre les pics (la finesse est modifiée par le choix d'un jeu de miroirs dont les coefficients de réflexion sont compris entre 10% et 90%). Nous verrons plus loin que ce filtre a été utilisé pour le pompage vibrationnel de BaF des niveaux $v_X = 1 - 4$ vers $v_X = 0$.

Avec ce protocole d'auto-injection, nous avons pu produire une puissance de sortie atteignant jusqu'à 80% de la puissance nominale de l'amplificateur. Pour cela, la puissance rétro-injectée doit dépasser environ 10mW. Cette condition n'est pas toujours remplie car la puissance rétro-injectée peut-être considérablement réduite par l'étape de filtrage. Plus le filtre est sélectif, plus la puissance rétro-injectée et donc la puissance de sortie diminuent. La puissance injectée a aussi une conséquence importante sur le spectre du signal de sortie : plus elle est faible, plus la puissance de sortie associée à la composante spectrale retenue par le filtre diminue relativement à la puissance du fond d'émission spontanée amplifiée.

Lors de la caractérisation du montage, nous avons remarqué que l'effet du filtrage sur la puissance d'entrée ne suivait pas le comportement attendu, et nous avons cherché à en déterminer la cause. Nous avons ainsi identifié le rôle important joué par la réflexion résiduelle sur la face avant (le traitement anti-reflet prévoit un coefficient de réflexion de 0,01 %). Cette faible réflexion conduit à ce qu'une partie de la puissance censée sortir de l'amplificateur par la face avant est redirigée et amplifiée vers l'arrière de l'amplificateur. Avec un gain en un seul passage de l'ordre de 20-25 dB, la puissance de cette réflexion amplifiée correspond à 1-3% de la puissance de sortie, soit environ 20-60 mW, ce qui est donc potentiellement comparable à la puissance censée être sélectionnée par le filtre (faisant abstraction de la réflexion amplifiée). Cela justifie que nous ne retrouvions pas le comportement de puissance fourni par un modèle d'amplification par simple passage dans le TA. J'ai donc développé un modèle mathématique qui tient compte des effets de réflexion : celui-ci donne des résultats tout fait conformes à nos observations [AP1].

Un autre point important du montage en auto-injection est qu'il peut présenter des instabilités spectrales. Comme on peut le voir sur le spectre de gauche de la figure 6.3.4, celles-ci

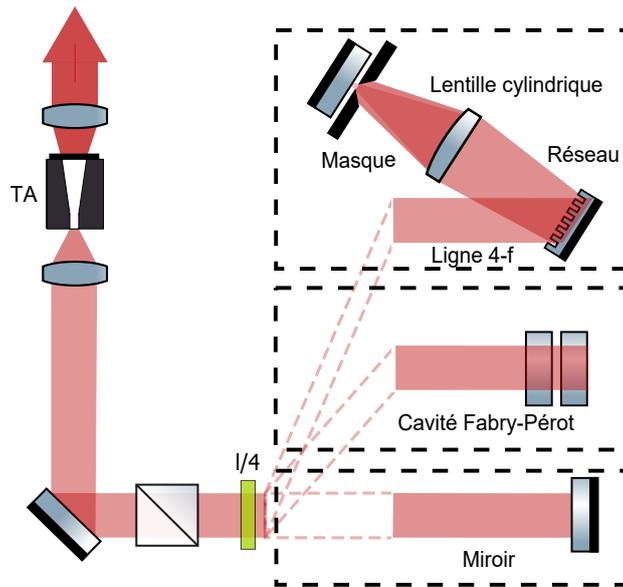


FIGURE 6.3.1 – Schéma de montage en auto-injection. À droite, les trois systèmes de rétro-injection disponibles (représentés ensemble mais un seul peut être monté à la fois).

correspondent à des pics intenses résultant d'un emballement de l'amplification pour certaines fréquences (on parle de « lasage »). Sur le modèle d'amplificateur 2W, ces problèmes n'apparaissent que pour le gain maximum ; il suffit de limiter le gain pour les éviter. En revanche, le modèle 3W est sujet à ces instabilités même pour un gain modéré, et nous ne l'avons donc pas utilisé en auto-injection avec un simple miroir. Nous avons suspecté que les traitements anti-reflets n'étaient pas aussi performants que ceux du modèle de 2W, mais nos estimations expérimentales des coefficients de réflexion ont finalement invalidé cette hypothèse. La cause de ces différences de comportement n'est pas identifiée à ce jour.

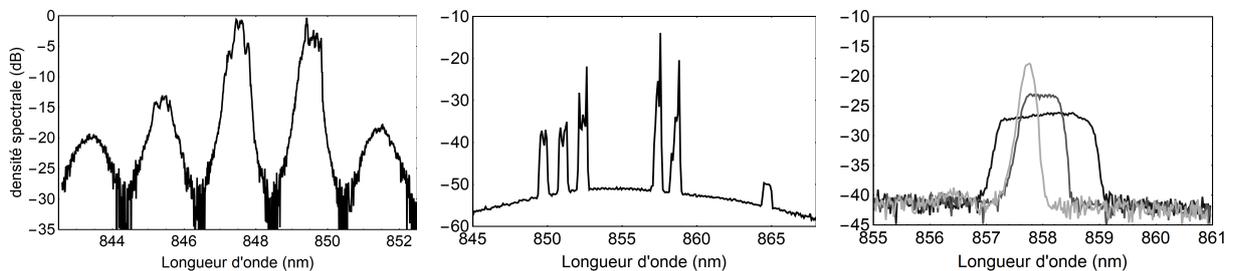


FIGURE 6.3.2 – Exemples de spectres en sortie d'amplificateur optique auto-injecté obtenus avec des façonnages spectraux différents. À gauche, façonnage par la cavité Fabry-Pérot. Au milieu et à droite, façonnage par une ligne 4-f où les masques sont respectivement des micro-miroirs et une fente (trois tailles différentes avec lesquelles on constate que la densité spectrale maximale augmente lorsque la largeur de la fente diminue).

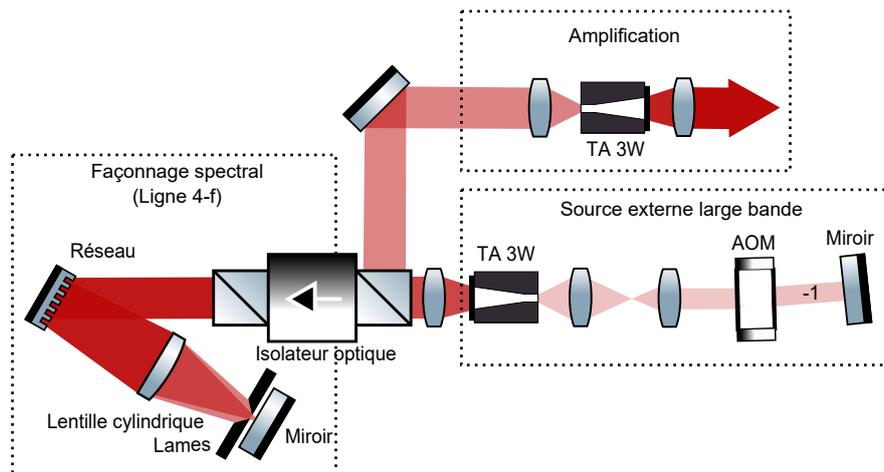


FIGURE 6.3.3 – Schéma d’amplification d’une source externe large bande. La source externe est un TA 3W monté en auto-injection et stabilisée par un AOM (cf. texte). Le spectre de la source externe est façonné par une ligne 4-f (identique à celle de la figure 5.3.2) puis envoyé dans un second TA 3W pour amplification. L’isolateur optique est utilisé pour protéger le TA 3W source et pour séparer la faisceau aller et retour.

Injection par une source externe

L’injection d’un TA par une source externe est proche de l’usage normal d’un TA. Ici, la spécificité de notre montage est que la source est large spectralement. Parmi tous les choix envisageables (laser large, diode électroluminescente), la source retenue n’est rien d’autre qu’un TA auto-injecté. En résumé, ce montage utilise un premier TA 3W comme source externe façonnée spectralement, laquelle est injectée dans un deuxième TA 3W qui remplit sa fonction usuelle d’amplificateur.

Le TA 3W source a été monté en auto-injection avec un miroir. Or, nous l’avons vu précédemment, l’amplificateur 3W s’avère instable dans cette configuration. Pour le stabiliser, nous nous sommes inspirés de travaux sur l’injection par décalage de fréquence (*frequency-shifted feedback*) dont le principe se résume comme suit : le faisceau auto-injecté voit l’ensemble de son spectre décalé en fréquence par un modulateur acousto-optique (AOM), ce qui a pour effet d’empêcher l’emballement de l’amplification sur une fréquence quelconque [226, 228]. Dans notre montage, l’AOM a été intercalé entre la face arrière de l’amplificateur et le miroir comme indiqué sur la figure 6.3.3. L’effet de la stabilisation peut être apprécié sur la figure 6.3.4. Avec ce montage, la puissance de la source en sortie d’amplificateur est de l’ordre de 1,5 W.

La lumière émise est ensuite envoyée vers une ligne 4-f pour un façonnage spectral et finalement dirigée vers le deuxième amplificateur 3W. Même avec des coupes spectrales importantes – où l’on conserve typiquement 10% du spectre –, la puissance effectivement disponible à l’entrée du deuxième amplificateur reste suffisamment importante (>10 mW) pour générer 1,7 W en sortie. La dernière génération de nos expériences de pompage rotationnel a utilisé ce dispositif [A28].

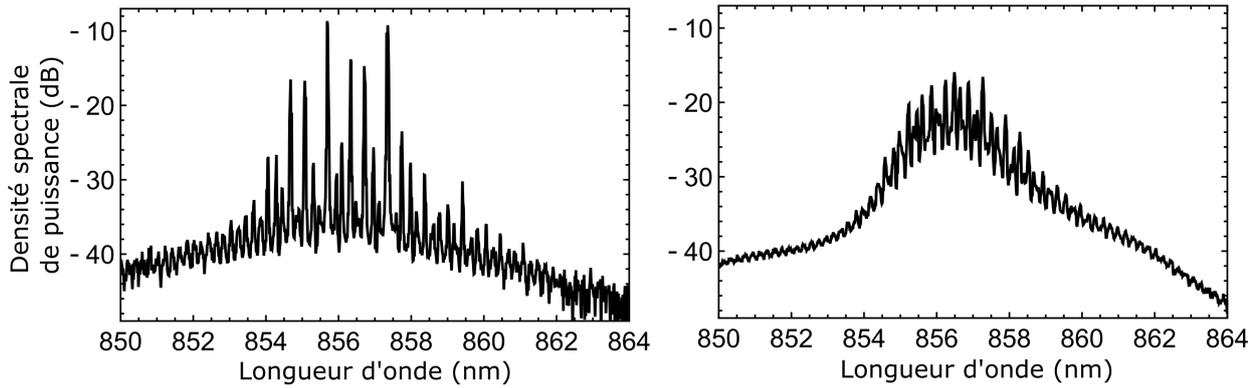


FIGURE 6.3.4 – Comparaison de spectres non stabilisé (gauche) et stabilisé (droite). Le montage est celui de la figure 6.3.3. Le spectre non stabilisé est obtenu avec l'ordre 0 de l'AOM (sans décalage de fréquence) tandis que le spectre stabilisé est obtenu avec l'ordre 1 (en double passage). La puissance rétro-injectée est de $\sim 12,7$ mW dans les deux cas ; la radiofréquence de fonctionnement de l'AOM est de 80 MHz. La puissance de sortie diffère : 1300 mW (non stabilisé) et 1700 mW (stabilisé).

Densité spectrale de puissance

Afin d'apprécier l'intérêt des développements présentés ci-dessus, le tableau 6.3.1 liste quelques propriétés optiques des différentes sources lumineuses que nous avons utilisées ainsi que les effets attendus sur le pompage optique. Ces sources sont le laser femtoseconde que nous avons utilisé pour le pompage optique de Cs_2 (et testé sur BaF), la diode laser 7W et l'amplificateur optique (injecté par une source externe ou interne).

Le point important concerne l'intensité spectrale. Pour la diode laser et le laser femtoseconde, le façonnage spectral induit, hormis les coupes recherchées, une diminution de la densité spectrale sous l'effet de pertes optiques (de l'ordre de 45%). Avec l'amplificateur, le façonnage spectral agit avant l'amplification : la largeur spectrale de son émission peut être ajustée par le façonnage spectral tout en conservant une puissance de sortie presque constante, ce qui permet de densifier le spectre lorsque la largeur spectrale est réduite.

Dans le tableau, la densité spectrale de l'amplificateur a été calculée pour un façonnage spectral sélectionnant une bande de 130 GHz, suffisante pour réaliser un pompage vibrationnel de $v_X = 1$ vers $v_X = 0$ en s'appuyant sur les transitions $A^2\Pi_{3/2}(v_A = 0, J_A) \leftarrow X^2\Sigma(v_X = 1, J_X \lesssim 41/2)$ où la limite sur J_X correspond au niveau rotationnel maximum inclus dans le pompage. Comme nous le verrons plus loin, une infime proportion des molécules rejoignent tout de même les états $v_X \geq 2$ puisque la désexcitation vers $v_X = 0, 1$ est légèrement inférieure à l'unité, typiquement de l'ordre de 10^{-3}). On peut évaluer facilement le temps d'excitation de $v_X = 1$ avec notre source incohérente par

$$\tau_e = c/(B_e^\nu I_\nu) \quad (6.3.1)$$

où apparaissent la vitesse de la lumière c , l'intensité spectrale moyenne vue par les molécules I_ν , et le coefficient d'excitation d'Einstein

$$B_e^\nu = \frac{3\lambda^3}{32\pi^2\hbar} \gamma\alpha \quad (6.3.2)$$

Source lumineuse	Puissance utile (W)	Intensité moyenne ^a (W/cm ²)	Intensité spectrale I_ν ($\mu\text{W}/\text{cm}^2/[\gamma/2\pi]$)	Temps de vidage de $v_X = 1$ avec ($v_A = 0$) \leftarrow ($v_X = 1$) (μs)
Laser femtoseconde	0,6	2,0	1,8	4900
Diode laser 7 W	2,5	8,5	28	310
Amplificateur optique	1,1	6,6	165	50

^a. L'intensité moyenne est calculée pour un faisceau de waist de 0,3 cm et tient compte de la divergence du faisceau qui est évalué à partir des facteurs de propagation de chaque source.

TABLE 6.3.1 – Tableau de comparaison des performances des sources lumineuses. La puissance utile est celle immédiatement accessible pour un façonnage spectral basé sur une ligne 4-f sélectionnant une bande spectrale de largeur 130 GHz (4.3 cm^{-1}). L'intensité moyenne est estimée à partir des propriétés géométriques du faisceau qui irradie le jet de molécule. La densité spectrale de puissance considère la largeur spectrale de la source (cf. texte).

évalué avec la longueur d'onde d'excitation $\lambda \approx 847,6 \text{ nm}$, la largeur du niveau excité $\gamma/(2\pi) = 3,3 \text{ MHz}$ et un coefficient $\alpha \approx 9,7 \times 10^{-3}$ qui rend compte des forces de transition de la branche Q. Plus précisément, $\alpha = q_{01} \times \text{HL}$ où $q_{01} = 0,036$ est le facteur de Franck-Condon entre les états $v'' = 0$ et $v' = 1$ calculé à partir des états $X^2\Sigma$ et $A^2\Pi_{3/2}$ et $\text{HL} \approx 0,27$ est une valeur moyennée des facteurs de Hönl-London caractérisant les forces des transitions rotationnelles de la branche obtenue en utilisant le logiciel PGopher [229] et les données spectroscopiques expérimentales relatives à BaF [230]. A partir de l'expression (6.3.1) et des caractéristiques de l'émission du TA, on trouve un temps théorique de l'ordre de $50 \mu\text{s}$, tout à fait comparable au temps expérimental de $81 \mu\text{s}$. La différence peut être non significative étant donné les approximations effectuées.

6.4 Refroidissement ro-vibrationnel

Rovibrational optical pumping of a molecular beam. A. Cournol, P. Pillet, H. Lignier and D. Comparat, *Phys. Rev. A* **97**, 031401(R) (2018)
Efficient rotational cooling of a cold beam of barium monofluoride, T. Courageux, A. Cournol, D. Comparat, B. Viaris de Lesegno, H. Lignier, *N. J. Phys* **22**, (2022)

Nous passons maintenant aux résultats importants du pompage vibrationnel et rotationnel du jet de BaF dont l'analyse des spectres de photo-ionisation indique que la température rotationnelle initiale T_{rot} est comprise entre 10 et 60 K et, comme nous le verrons plus loin, la température vibrationnelle initiale T_{vib} est de l'ordre 2000 K.

Afin de maximiser le temps d'interaction entre les molécules et les faisceaux lumineux, ceux-ci sont superposés et se propagent dans la sens opposé à celui du jet de molécules, ce qui permet de disposer d'environ $440 \mu\text{s}$ – environ un ordre de grandeur plus bref que dans les expériences avec Cs_2 . Ici, il n'est pas nécessaire de se soucier de l'effet Doppler qui est de l'ordre de 600 MHz ($\sim 0,02 \text{ cm}^{-1}$), un décalage bien inférieur à la résolution spectrale nécessaire à tous nos schémas de pompage.

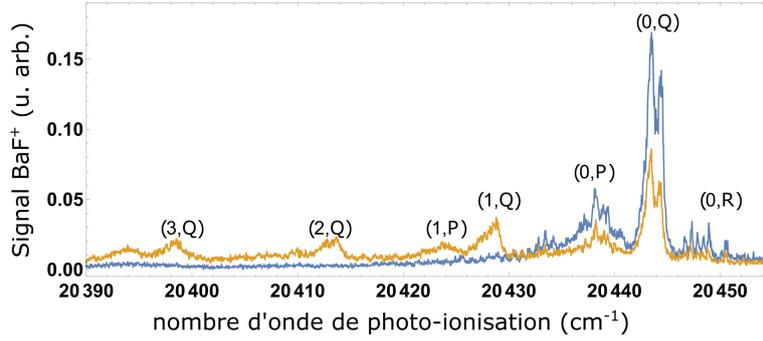


FIGURE 6.4.1 – Comparaison des spectres de photo-ionisation obtenus sans et avec un TA (respectivement jaune et bleu) façonné spectralement par une cavité Fabry-Perot pour exciter les niveaux vibrationnels $v_X = 1 - 4$ avec $\Delta v = -1$. Les branches rotationnelles sont désignées par les parenthèses $(v_X, \Delta N)$ où les valeurs de $\Delta N = -1, 0, 1$ – le changement du nombre quantique lié à la rotation – sont notées P, Q, R respectivement. Les raies rovibrationnelles composant les branches ne sont pas résolues à l’exception de celles de $(0, R)$. En présence de pompage, le signal des branches $v_X \geq 1$ s’effondre tandis que celui de $v_X = 0$ augmente, signant ainsi le pompage vibrationnel de $v_X = 1 - 4$ vers $v_X = 0$.

Pompage vibrationnel

Du fait de la structure particulière de BaF, la stratégie adoptée pour le pompage vibrationnel consiste à exciter les transitions $A^2\Pi_{3/2}(v_A = v_X - 1, J_A) \leftarrow X^2\Sigma(v_X = 1, J_X)$. Pour ces transitions $\Delta v = -1$, le facteur de Franck-Condon est faible¹, ce qui se traduit, pour nos sources lumineuses, par une excitation lente (de l’ordre de 100 μs). Il y a toutefois une contrepartie avantageuse : la désexcitation se fait majoritairement en $\Delta v = 0$ ².

Le pompage de la vibration a été démontré sur plusieurs niveaux grâce à un façonnage utilisant la cavité Fabry-Pérot. Le spectre de la source est alors composé de pics (cf. figure 6.3.2) d’une largeur typique de 5 cm^{-1} séparés par environ 28 cm^{-1} qui sont localisés là où se trouvent les bandes rovibrationnelles $v_X = 1-4$ associées à la séquence $\Delta v = -1$. La largeur des pics permet d’assurer l’excitation de tous les niveaux de rotation de chaque niveau vibrationnel. On obtient ainsi le pompage de la vibration comme l’attestent les spectres de photo-ionisation présentés sur la figure 6.4.1.

Comme nous allons le voir par la suite, le pompage rotationnel a nécessité de conserver un pompage vibrationnel $\Delta v = -1$ pour un transfert $(v_A = 0) \leftarrow (v_X = 1)$. Dans ce cas, le façonnage spectral est effectué avec un TA en auto-injection combiné à un filtrage par la ligne 4-f. Ceci permet d’obtenir un seul pic d’environ 5 cm^{-1} excitant les transitions rovibrationnelles $A^2\Pi_{3/2}(v_A = 0, J_A) \leftarrow X^2\Sigma(v_X = 1, J_X)$. Avec ce schéma d’excitation, l’efficacité du pompage est en bon accord avec les équations d’Einstein comme nous l’avons déjà expliqué précédemment : la population $v_X = 1$ décroît selon une fonction exponentielle dont le temps caractéristique est d’environ 81 μs (donnée comparée dans le tableau 6.3.1).

1. Pour un niveau $v_X > 0$, les facteurs de Franck-Condon tels que $v_A = v_X - 1$ évoluent à peu près comme $0,038 \times v_X$

2. Les facteurs de Franck-Condon tels que $v_X = v_A$ évoluent comme $0,96 - 0,08 \times v_A$

Pompage rotationnel

Pour le pompage rotationnel, l'excitation est réalisée sur la bande ($\Delta v = 0, v_X = 0$) pour laquelle le facteur de Franck-Condon vaut environ 0,96 [218]. Ceci permet de réaliser une vingtaine de cycles de fluorescence avant que les molécules ne se dés excitent vers $v_X \neq 0$. Ce nombre de cycles est un peu insuffisant pour pomper totalement tous les niveaux de rotation vers le niveau cible (pour les températures rotationnelles avec lesquelles nous avons travaillé, une bonne vingtaine de niveaux sont peuplés). Comme la très grande majorité des molécules (94%) qui sont excitées à partir de $v_X = 0$ peuplent $v_X = 1$, nous avons donc ajouté le pompage vibrationnel ($v_A = 0$) \leftarrow ($v_X = 1$) pour les récupérer.

Le spectre de la source de pompage doit induire des cycles de fluorescence tels que le nombre quantique associé au moment cinétique total diminue. Dans le cas du césium, cela avait été possible en distribuant la puissance optique sur la branche P des transitions rotationnelles. Le principe est le même pour BaF à la différence près que le spectre rotationnel A-X est plus complexe que celui de Cs₂ parce que les états X²Σ et A²Π_{1/2} ne suivent pas les mêmes cas de Hund (les états moléculaires ne sont pas exprimés dans les mêmes bases). Il s'en suit que le nombre quantique $N = J - S$, bien défini dans l'état X²Σ (cas *b* de Hund), n'est pas un nombre de la base naturelle de l'état A²Π_{1/2} (cas *a* de Hund) et ne suit pas une règle de sélection standard des moments cinétiques caractérisée par une variation maximale d'un quantum \hbar . Le diagramme Fortrat des transitions A²Π_{1/2}($v_A = 0$)-X²Σ($v_X = 0$) résume cette situation (cf. figure 6.4.2) : on y trouve des branches désignées par $^{\Delta N} \Delta J$ où $\Delta J = J_A - J_X$ peut prendre les valeurs $-1, 0, +1$ (ou P, Q, R) et $\Delta N = J_A - 1/2 - N_X$ peut prendre les valeurs $-2, -1, 0, 1$ (ou O, P, Q, R³). Les branches principales, c'est-à-dire telles que $\Delta N = \Delta J$, n'excitent que les états $J_X = N_X + 1/2$ (faisant partie de la composante de spin notée F_1). L'excitation des états restants ($J_X = N_X - 1/2$ définissant la composante de spin notée F_2) peut se faire à travers les branches satellites pour lesquelles $\Delta N \neq \Delta J$. Cela implique que le spectre d'excitation du pompage rotationnel doit sélectionner les deux branches ^OP et ^PP. Le façonnage spectral le plus simple est une bande avec une coupe haute qui nécessairement couvre aussi la branche ^PQ et les valeurs $J_X > 20$ des branches ^QQ et ^QR (des niveaux rotationnels qui sont peu peuplés à la température rotationnelle $T_{\text{rot}} \approx 10 - 50$ K). La condition optimale de refroidissement repose ici sur la comparaison entre la résolution de la coupe et la séparation des transitions entre états rotationnels adjacents des transitions des branches ^OP et ^PP (respectivement 0,8 et $\sim 0,1$ cm⁻¹). Cette résolution a été améliorée au cours de nos travaux.

Deux sources pour le pompage de la rotation ont été successivement utilisées. La première, une diode 7 W façonnée spectralement, fournissait une puissance d'environ 1 W sur la région spectrale adaptée [A25]. Elle a été utilisée sur un jet de température rotationnelle d'environ 50 K, caractérisée par une distribution proche de celle de Maxwell-Boltzmann initiale qui s'étale jusqu'à environ $N_X = 30$. La coupure avait une résolution de 1,7 cm⁻¹, ce qui couvrait une douzaine de transitions ^PP(J_X) et deux transitions ^OP(J_X) et permettait d'accumuler les populations dans $N_X < 12$ comme nous avons pu le déterminer par une reconstruction de la distribution à partir des spectres de photo-ionisation. De manière plus précise, la proportion de molécules dans les états $N_X = 0$ et $N_X = 1$, initialement de 1,5%, passe à environ 18%. Une autre façon d'apprécier le refroidissement consiste à ajuster la distribution de l'échantillon refroidi par une distribution de Maxwell-Boltzmann⁴. Cette procédure a fourni une température

3. Les transitions de A²Π_{3/2}($v_A = 0, J_A$)-X²Σ_{3/2}($v_X = 0, J_X$) acceptent les transitions $\Delta N = +2$ notées S mais les transitions pas $\Delta N = -2$.

4. Le pompage optique n'étant pas un processus de thermalisation, la distribution obtenue après refroidisse-

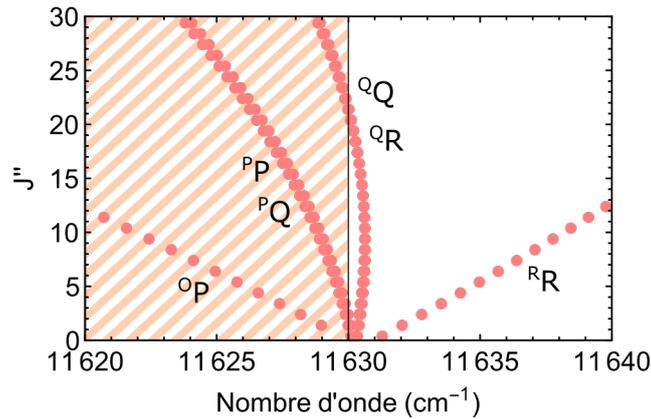


FIGURE 6.4.2 – Diagramme Fortrat pour les transition A-X de BaF. Le laser de pompage rotationnel couvre la région hachurée.

approximative $T_{\text{rot}} \approx 6$ K.

La deuxième source de pompage est issue du TA injecté décrit dans la section précédente. Pour le refroidissement rotationnel, elle présente l'atout majeur de permettre une résolution de coupe de $0,27 \text{ cm}^{-1}$ (8 GHz), ce qui couvre seulement 2 ou 3 transitions adjacentes de la branche ${}^{\text{P}}\text{P}(J_X)$. Nos expériences récentes [A28], réalisées sur un jet avec une température rotationnelle $T_{\text{rot}} \approx 12$ K, montrent que nous sommes désormais en mesure d'accumuler 70 % des molécules dans $N_X = 0$ et 1 (contre 6 % avec la distribution initiale), ce qui peut être caractérisé approximativement par une température $T_{\text{rot}} \approx 0,8$ K. La reconstruction des distributions de population à partir de spectres de photo-ionisation (Fig. 6.4.3) est présentée sur la figure 6.4.4. Il ne nous est pas possible d'accumuler toutes les populations dans un seul état N_X du fait des règles de sélection sur la parité ; de fait $N_X = 0$ et $N_X = 1$ sont les deux niveaux de parité opposés les plus bas. Pour dépasser cette limite, il est envisageable d'utiliser une excitation purement rotationnelle entre ces deux niveaux. Quelques tentatives avec une source radiofréquence ont été conduites mais n'ont pas à ce jour donné de résultats probants. Enfin, notons que les populations pompées se répartissent principalement dans la composante de spin F_1 , un résultat en très bonne adéquation avec une simulation Monte-Carlo⁵. L'analyse montre que cet effet est une conséquence de taux d'excitation plus important pour les états F_2 que pour les états F_1 ; il en résulte une accumulation progressive vers ces derniers.

6.5 Analyse vibrationnelle par excitation large-bande

Determining a vibrational distribution with a broadband optical source. T. Courageux, A. Cournol, D. Comparat, B. Viaris de Lesegno, H. Lignier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 19864-19869 (2020)

Notre source large bande accordable a aussi été mise à profit pour mesurer la distribution des populations vibrationnelles comme nous l'avons montré dans notre article publié en 2020 [A27]. L'intérêt de notre méthode est qu'elle ne nécessite pas de connaître théoriquement les forces de

ment peut s'écarter de la distribution de Maxwell-Boltzmann.

5. Il faut noter que l'état $N_X = 0$ n'a pas de composante F_2 .

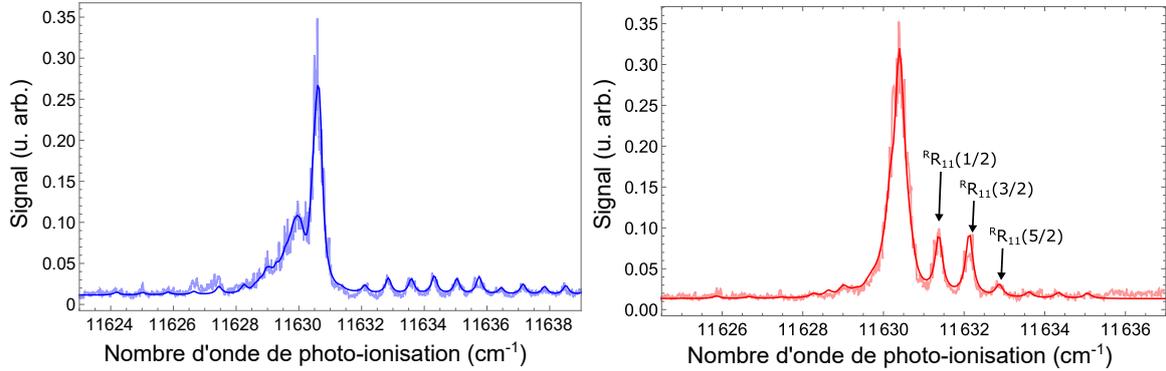


FIGURE 6.4.3 – Effet du pompage rotationnel sur les spectres REMPI de BaF de la bande ($v_A = 1$) \leftarrow ($v_X = 0$) de la transition A-X. A gauche, le spectre a été obtenu avec un pompage vibrationnel ($v_A = 0$) \leftarrow ($v_X = 1$) tandis que celui de droite est obtenu en ajoutant un pompage rotationnel avec la source utilisant un TA injecté (cf. texte principal). Les raies de transition ${}^R R(J_X)$ des plus basses valeurs de $J_X (= 1/2, 3/2, 5/2)$ dont l'intensité a augmenté sous l'effet du pompage rotationnel sont indiqués. Les distributions de populations correspondantes sont affichées en Fig. 6.4.4.

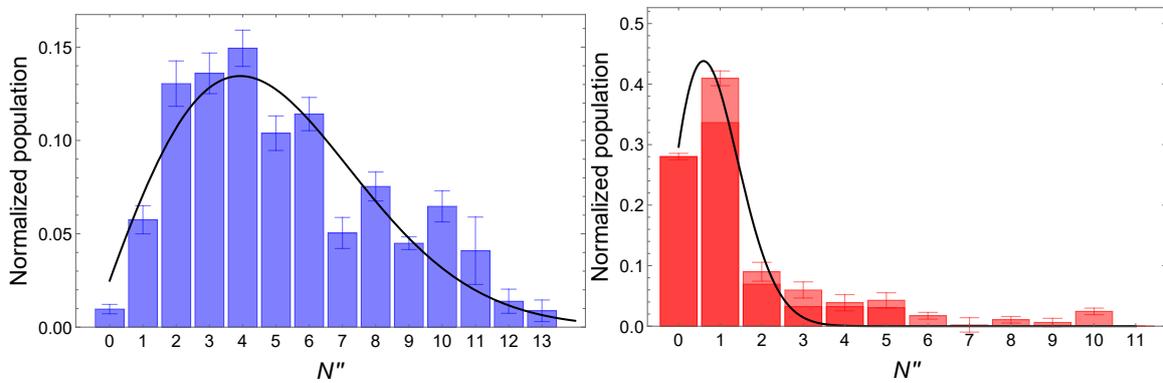


FIGURE 6.4.4 – Comparaison des distributions des populations rotationnelles obtenues sans et avec pompage de la rotation (respectivement à gauche et à droite) par une source TA avec un façonnage spectral optimisé. Les distributions sont obtenues par ajustement des spectres de photo-ionisation. Les barres d'incertitude résultent uniquement de la procédure d'ajustement. Pour la distribution obtenue avec pompage, la valeur maximale de la barre de l'histogramme correspond au nombre relatif de molécules dans N_X tandis que la partie en rouge foncé indique le nombre relatif dans la composante de spin F_1 . Les courbes en trait plein sont des fonctions de Maxwell-Boltzmann dont la température est le paramètre ajustable : sans pompage, $T_{\text{rot}} \approx 12$ K alors qu'avec pompage $T_{\text{rot}} \approx 0,8$ K.

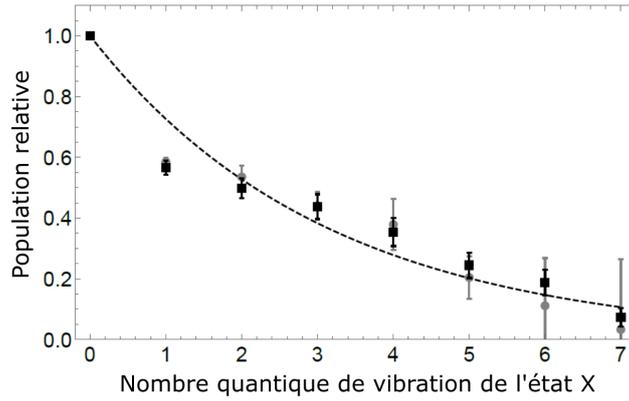


FIGURE 6.5.1 – Distribution des populations vibrationnelles déterminées expérimentalement par excitation large bande. Les populations sont déterminées avec un modèle utilisant les coefficients de Franck-Condon théorique (disques gris) ou sans (carrés noirs). La courbe tiretée est un ajustement des distributions par la loi de Maxwell-Boltzmann ; la température vibrationnelle ainsi déterminée vaut $T_{\text{vib}} = 2000$ K.

transition pour les différents niveaux sondés. Pour cela, l'idée consiste à transférer la population d'un niveau vibrationnel donné de l'état $X^2\Sigma$ vers les niveaux vibrationnels adjacents du même état électronique. En comparant les signaux des spectres obtenus sans et avec transfert, on peut alors remonter à la distribution vibrationnelle.

Pour cerner un peu plus précisément la démarche, considérons seulement deux niveaux $v_X = 0$ et $v_X = 1$ sur lesquels on obtient des signaux de photo-ionisation. La source large bande permet de transférer les molécules de $v_X = 1$ vers $v_X = 0$ dans une proportion facilement calculable à partir des coefficients de Franck-Condon. Si on suppose connus ces coefficients, l'augmentation du signal de photo-ionisation sur $v_X = 0$ induit par le transfert, fournit directement les populations relatives. L'ensemble de la distribution vibrationnelle peut être reconstruite en appliquant le même procédé avec les niveaux plus élevés.

Cette description est une simplification de la procédure réellement suivie qui permet en réalité de s'affranchir aussi de la connaissance théorique des coefficients de Franck-Condon. Dans les conditions spécifiques où notre expérience a été conduite, nous avons obtenu la distribution vibrationnelle montrée sur la figure 6.5.1. Il apparaît que les populations se répartissent de manière non négligeable sur une dizaine de niveaux vibrationnels. L'ajustement de cette distribution par la loi de Maxwell-Boltzmann donne une température vibrationnelle de l'ordre de 2000 K qui est bien supérieure à la température rotationnelle. Il est donc manifeste que la thermalisation des molécules de BaF est incomplète et ne se poursuit pas à la même vitesse selon le degré de liberté considéré. Il s'agit d'un fait bien établi qui a déjà été relaté pour d'autres espèces moléculaires produites par ablation et insérées dans des jets froids (par exemple SrF en jet cryogénique [231], YbF en jet supersonique [232]). L'explication réside dans les taux de relaxation des différents degrés de liberté qui dépendent des sections efficaces de collision inélastique vibrationnelle σ_{vib} , rotationnelle σ_{rot} et translationnelle σ_{trans} entre l'espèce moléculaire et les atomes du gaz porteur [233]. Le rapport très général $\sigma_{\text{vib}} \gg \sigma_{\text{rot}} > \sigma_{\text{trans}}$ et le nombre de collisions limité (une centaine) explique que la rotation et la translation soit caractérisées par des températures basses et assez proches (5-20 K) tandis que la température vibrationnelle est nettement supérieure.

Chapitre 7

Activités théoriques

Durant ces dix dernières années, j'ai réalisé quelques études théoriques relatives au développement futurs de l'expérience BaF mais aussi à des problématiques générales du champ des molécules froides. Dans ce chapitre, j'expose tout d'abord l'étude prospective sur la décélération de BaF qui sert de feuille de route à mes activités actuelles (la mise en place expérimentale est renvoyée au chapitre de conclusion) [A23]. Ensuite, je présente deux études bien distinctes sur le refroidissement laser. La première apporte une solution pratique pour augmenter les forces de friction et de rappel dans les pièges magnéto-optiques de molécules qui sont notoirement moins importantes que pour la plupart des atomes [A24]. La deuxième étude s'insère dans un débat sur les possibilités de refroidissement optique sans émission spontanée ; cette idée forte, qui est généralement admise, a été questionnée ces dernières années pour des forces optiques exotiques [A26].

7.1 Ralentissement par intermédiaire ionique

Universal deceleration of highly polar molecules. M. Hamamda, P. Pillet, H. Lignier and D. Comparat, *New J. Phys.* **17**, 045018 (2015)

Le ralentissement de molécules reste un défi expérimental et il est donc toujours intéressant de trouver des idées neuves dans ce domaine, en particulier si elles présentent un caractère universel. Une des difficultés actuelles concerne le ralentissement de molécules lourdes (de masse supérieure à 100 unités atomiques typiquement) sur des distances raisonnables (< 1 m). Cet objectif nécessite une force bien supérieure à celle que l'on trouve dans les ralentisseurs Stark ou Zeeman. L'interaction dipolaire sous-jacente à tous ces dispositifs est en effet limitée par les champs électriques ou magnétiques qu'il est possible de générer en laboratoire. Dans la proposition que je vais expliquer ici – et que nous sommes en train de mettre en œuvre –, nous cherchons à utiliser la force électrique sur des molécules temporairement ionisées. Avec des champs électriques de faible amplitude (quelques volts par centimètres), la force de Coulomb est largement suffisante pour stopper toute molécule sur des distances très courtes, de l'ordre du centimètre (la masse et la vitesse ne représentant pas des paramètres contraignants). En outre, dans sa version la plus aboutie, notre décélérateur devrait être polyvalent, c'est-à-dire utilisable pour de nombreuses espèces moléculaires moyennant de simples ajustements paramétriques.

D'emblée, on s'attend à ce que cette ionisation temporaire pose plusieurs défis. Tout d'abord, il faut trouver des processus d'ionisation et de neutralisation efficaces qui ne détériorent pas de

manière significative les propriétés thermiques du jet moléculaire tant au niveau des degrés de libertés internes qu’externes. Ensuite, le champ électrique doit être suffisamment bien contrôlé pour que tous les ions soient soumis à la même décélération. Enfin, la charge d’espace produite par l’ensemble des ions ne doit pas non plus être source de chauffage. Pour répondre au mieux à ces points, nous avons examiné les avantages et les inconvénients de former des ions moléculaires chargés positivement ou négativement. Il ressort de notre étude publiée en 2015 [A23] que les ions négatifs, et plus précisément les ions négatifs de type dipolaire, sont, par rapport aux autres types d’ions, les meilleurs candidats au ralentissement envisagé. La raison principale est que l’électron supplémentaire n’est pas censé modifier de manière conséquente la structure interne de la molécule – et donc les températures vibrationnelle et rotationnelle. Dans cette partie, je donne quelques détails sur les différents points critiques de notre méthode de décélération.

Description générale

L’idée de base est d’utiliser des molécules de BaF ensemencées et refroidies dans un jet supersonique, puis de les transformer en ions négatifs BaF⁻ en capturant l’électron faiblement lié d’atomes de Rydberg. Ces atomes (par exemple de césium) sont fournis par un jet effusif croisant le jet de molécules à angle droit. Dans la zone d’intersection des jets, il est possible de commuter rapidement un champ électrique uniforme dirigé parallèlement à la vitesse des molécules BaF⁻. Une fois allumé, ce champ décélère les ions jusqu’à leur arrêt. Typiquement, un champ de 1,6 V/cm induit une perte de vitesse de 1000 m/s en 10 μ s sur une distance de \sim 5 mm (à comparer au 4,2 m du décélérateur Zeeman agissant sur un jet cryogénique de BaF dans le cadre de la collaboration NL-eEDM [186, 86]). L’uniformité est requise pour que les molécules ne soient pas décélérées différemment, ce qui aurait pour conséquence un accroissement de la dispersion en vitesse des molécules. Pour que la dispersion induite de cette façon soit inférieure à la dispersion initiale, thermique, des molécules, il faut une uniformité du champ de l’ordre de 1/100 – ce qui est facilement accessible expérimentalement. La dernière phase consiste à neutraliser des ions négatifs. Plusieurs possibilités sont envisageables : photo-détachement ou encore détachement par un champ électrique suffisamment intense.

Formation d’anions dipolaires

Pour comprendre notre approche, il est important de distinguer les deux types d’ions négatifs (ou anions) moléculaires qu’il est possible de former.

L’*anion de valence* accepte un électron supplémentaire occupant une orbitale covalente dont le caractère liant résulte des corrélations électroniques. Tous les anions atomiques et bon nombre d’anions moléculaires en font partie. L’affinité électronique (énergie de liaison) peut aller jusqu’à quelques eV. Un anion de valence moléculaire voit sa structure électronique et vibrationnelle fortement modifiée par rapport à celle de son parent neutre. En d’autres termes, la formation de ce type d’anion conduirait au moins à perdre le refroidissement des degrés internes de liberté obtenu lors de la détente adiabatique.

L’*anion dipolaire* est une forme d’anion exotique qui n’existe que pour les molécules ayant un moment dipolaire électrique permanent supérieur à 2,5 D [234]. Cette valeur limite s’avère suffisante pour qu’un état faiblement lié soit accessible. L’affinité électronique est alors typiquement comprise entre 1 meV et quelques centaines de meV. L’électron supplémentaire occupe une orbitale diffuse, très distante du cœur moléculaire, qui ne perturbe quasiment pas la structure

rovibrationnelle du parent neutre¹ [235]. De ce fait, on s'attend à ce que l'état interne de la molécule parente ne soit pas significativement modifié par transformation en anion dipolaire. Ceci justifie que l'anion dipolaire soit plus intéressant que l'anion de valence pour jouer le rôle d'intermédiaire ionique.

La capture de l'électron nécessite une source d'électrons. Expérimentalement, la solution la plus simple et la plus répandue est le canon à électrons ; sa température d'émission typiquement supérieure à 1000 K ne constitue pas une approche privilégiée. Il existe d'autres sources bien mieux contrôlées telles que les électrons photo-ionisés ou encore les électrons de Rydberg ; ce sont ces derniers qui nous intéressent (typiquement, l'énergie cinétique d'un électron avec un nombre quantique principal $n = 30$ est de l'ordre de 150 K, proche de l'énergie de l'électron lié dans un anion dipolaire). En effet, il a été démontré par de nombreux travaux – notamment ceux du groupe de C. Desfrancois du laboratoire de physique des lasers – que la formation d'anions dipolaires par capture d'électron Rydberg est une méthode efficace [236]. Typiquement, si l'on croise un jet de molécules M et un jet d'atomes de Rydberg $A^*(nl)$, des anions dipolaires M^- se forment selon la réaction



Il a été établi empiriquement, puis justifié théoriquement [237], que la capture de l'électron Rydberg est maximale si la valeur du nombre quantique principal $n = n_{\max}$ (corrigé par son défaut quantique) et l'affinité électronique E_a sont liées par l'expression

$$E_a/\text{eV} \approx \frac{23}{n_{\max}^{2,8}}. \quad (7.1.2)$$

Bien que l'efficacité de capture soit dépendante de n et piquée autour de n_{\max} , la réaction (7.1.1) est non résonante. En effet, l'affinité électronique est plus petite que l'énergie de liaison de l'électron Rydberg

$$E_{\text{Ryd}}/\text{eV} = \frac{23,6}{n_{\max}^2}. \quad (7.1.3)$$

Dans le cas qui nous intéresse ($M = \text{BaF}$), le dipôle vaut 3,17 D, ce qui permet d'anticiper $E_a \approx 5 - 15$ meV et donc une formation de BaF^- optimisée pour $15 \lesssim n_{\max} \lesssim 20$. Ainsi, pour BaF, on remarque bien que $E_{\text{Ryd}} \approx 105$ meV $> E_a$. La section efficace totale de capture devrait alors être légèrement inférieure à 10^{-12} cm² et ne dépend pas significativement de la vitesse relative entre les réactifs. Étant donné que la région de collision est à l'échelle du centimètre, un taux de transfert de 100% requiert une densité d'atomes de Rydberg élevée, de l'ordre de 10^{12} cm⁻³. Pour cette densité, on s'attend à ce que les atomes de Rydberg s'auto-ionisent de façon non négligeable à cause de l'effet Penning. Même pour la faible valeur de $n_{\max} = 15 - 20$, le temps caractéristique d'ionisation devrait être de l'ordre de la microseconde, ce qui serait trop rapide par rapport aux temps requis pour l'anionisation et la décélération. Il est donc très probable que l'on soit contraint à travailler à des densités Rydberg pour lesquels les taux de transfert seront de l'ordre de 10%. Pour ces aspects, nous nous en remettons aux résultats expérimentaux.

1. L'électron lié au pôle positif peut toutefois se détacher par couplage avec la rotation de la molécule si l'énergie de rotation est trop importante.

Processus de chauffage

Il reste à évaluer comment les propriétés cinétiques d'un jet supersonique de molécules pourraient être affectées par le seul processus de capture. On identifie tout d'abord que, aussitôt formée, chaque paire d'ions M^- et A^+ est soumise à une force coulombienne attractive. En s'éloignant l'un de l'autre, les ions doivent céder de l'énergie cinétique et leur séparation définitive nécessite que la vitesse relative des réactifs soit supérieure à une vitesse critique (ou de libération) $v_{cr} = \sqrt{2\Delta E/\mu}$ où $\Delta E = E_{\text{Ryd}} - E_a$ est la différence d'énergie interne entre les produits et les réactifs et μ est la masse réduite du système $M-A$. La figure 7.1.1 représente un calcul de la largeur caractéristique des distributions de vitesse transversales et longitudinales d'un jet de BaF^- formé à partir de molécules monocinétiques entraînées dans un jet supersonique en collision avec un jet croisé de césium. Il en ressort clairement que les distributions de vitesse s'étalent d'autant moins que l'énergie cinétique des molécules de BaF et des atomes de césium est élevée. Ce résultat se comprend simplement : si la vitesse relative v des réactifs est telle que $v \gg v_{cr}$, alors l'énergie cinétique des produits ainsi que l'orientation des vecteurs vitesse seront peu modifiées. En conséquence, il est préférable d'utiliser un jet supersonique rapide avec, par exemple, l'hélium comme gaz porteur.

Hormis la capture, il existe d'autres interactions susceptibles de chauffer le jet d'anions. Principalement, on trouve les effets de charge d'espace et d'interaction entre les anions et les autres types de particules présentes (ions positifs, atomes de Rydberg). Si on ne s'en tient qu'aux interactions entre anions sur une durée typique de $10 \mu\text{s}$ pendant laquelle les intermédiaires ioniques existent, les effets de charge d'espace devraient être circonscrits à un accroissement de la dispersion en vitesse inférieure à 10 m/s . Si on ajoute les interactions ioniques BaF^-/A^+ , la différence avec les interactions entre BaF^- peut être anticipée par le fait que la densité d'ions positifs sera supérieure à celle de BaF^- à cause de l'ionisation Penning : en effet, même si le taux d'ionisation est faible, la densité d'atomes de Rydberg est bien plus important que celle de BaF^- .

Un autre problème concerne les interactions entre BaF^- et les ions atomiques positifs (A^+) qui peuvent conduire à une neutralisation des anions (en dehors du chauffage). Avec les densités prévues pour BaF^- (jusque $\sim 10^5 \text{ mol/cm}^3$), et en supposant que celle des ions positif est similaire, la distance interparticule est de l'ordre de $\sim 100 \mu\text{m}$, soit deux ordres de grandeur supérieure à la distance à laquelle le champ électrique coulombien est suffisant pour détacher l'électron de l'anion ; on en déduit que les phénomènes de neutralisation devraient être marginaux.

Enfin, il faut aussi envisager le rôle des interactions $\text{BaF}^-/A^*(nl)$ mais l'estimation des sections efficaces de collision des différents processus est complexe. Ce processus comme les autres devront faire l'objet d'études spécifiques.

7.2 Étude d'un piège magnéto-optique moléculaire à deux couleurs

Bichromatic magneto-optical trapping for $J \rightarrow J, J-1$ configurations. A. Cournol, P. Pillet, H. Lignier and D. Comparat, *Phys. Rev. A* **93**, 053423 (2016)

Tous les premiers pièges magnéto-optiques de molécules obtenus à partir de 2014 (SrF , CaF , YO) ont été confrontés à deux problèmes bien identifiés. Tout d'abord, l'état excité par le laser

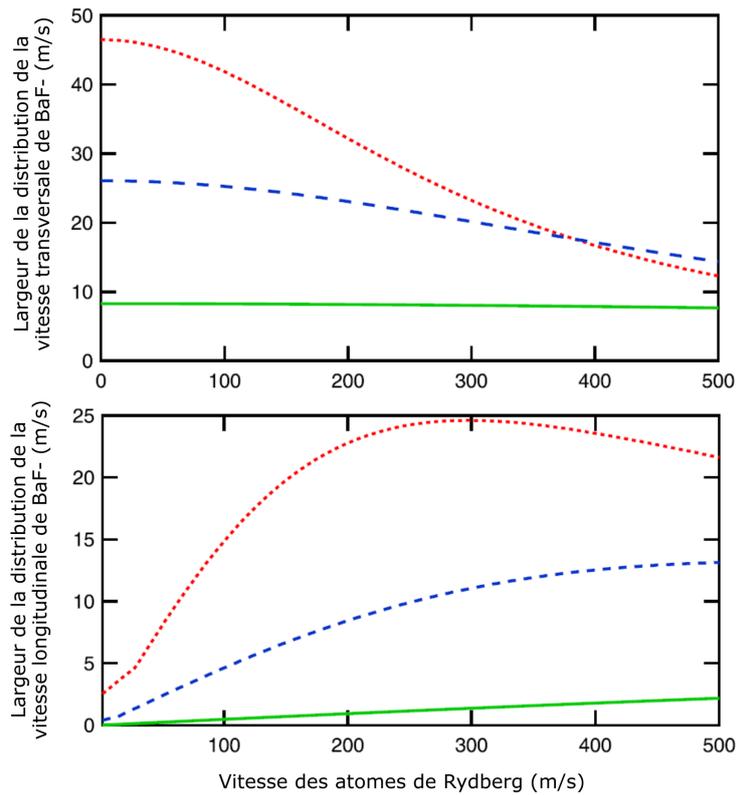


FIGURE 7.1.1 – Détermination théorique des largeurs de distribution de vitesse de BaF^- dans l'axe du jet (axe longitudinal) et dans la direction perpendiculaire à l'axe du jet (axe transversal) en fonction de la vitesse du jet d'atomes de Rydberg (Cs) avec lequel un transfert d'électron est réalisé. Les trois courbes correspondent à des molécules parentes (BaF) insérées dans des jets de gaz rare ayant des vitesses de propagation différentes : xénon (308 m/s, pointillés rouges), argon (559 m/s, tirets bleus) ou hélium (1770 m/s, trait plein vert).

a généralement un facteur gyromagnétique très faible comparé à celui de l'état fondamental, un caractéristique qui a pour conséquence de réduire drastiquement les forces de rappel du piège. Ensuite, pour éviter que les molécules peuplent de nombreux états de rotation, le refroidissement laser de molécules utilise une excitation qui réduit le moment angulaire. Cette configuration, déjà rencontrée avec les PMO atomique (dit de type II), est connue pour fournir des forces de rappel et de friction bien moins importantes que pour une excitation augmentant le moment angulaire (configuration la plus commune pour les PMO dit de type I)[238].

Pour rappel, les PMO utilisent des faisceaux laser contre-propageants, désaccordés vers le rouge, avec des polarisations orthogonales. Le faisceau laser qui se propage dans le sens opposé au déplacement de l'atome tend à se rapprocher de la résonance grâce à l'effet Doppler, ce qui favorise l'absorption de photons lorsque la vitesse de l'atome augmente. Il résulte de ce dispositif une force de friction radiative qui refroidit les atomes. On peut expliquer la force de rappel du confinement spatial d'une manière équivalente, le rapprochement de la résonance étant causé cette fois par le décalage Zeeman induit par les champs magnétiques externes lorsqu'un atome s'écarte du point d'équilibre.

Pour les PMO de type I, il suffit d'utiliser une seule fréquence laser (sans compter les éventuels lasers repompeur) pour induire efficacement l'absorption, quel que soit le sous-niveau magnétique peuplé dans l'état électronique de basse énergie. Il faut toutefois que l'état excité ait un facteur gyromagnétique non nul pour assurer la force de rappel. Les PMO de type II sont quant à eux caractérisés par l'existence d'états noirs dans lesquels les atomes sont rapidement pompés et n'absorbent plus de photons ce qui annule la force radiative. C'est du moins ce que l'on peut montrer pour un piège magnéto-optique unidimensionnel. En pratique, la tridimensionnalité des PMO permet de repomper en partie ces états noirs et assure le fonctionnement des MOT de type II. Dans le cadre des PMO moléculaires, les premières expériences sont parvenues à obtenir des forces de piégeage et de refroidissement suffisantes en modulant temporellement le champ magnétique et l'état de polarisation des lasers [239, 108]. Cette modulation étant effectuée à une fréquence d'une dizaine de kHz, on parle de piège magnéto-optique radio-fréquence. L'idée est simple : l'état noir dans lequel les atomes s'accumulent redevient brillant rapidement. et donc la force de friction se maintient. Il faut savoir qu'expérimentalement, cette approche est rendue difficile à cause des changements rapides de polarisation qu'il faut effectuer.

La stratégie que nous avons proposée consiste à utiliser deux fréquences laser (deux couleurs) avec des polarisations croisées. Ce schéma permet d'exciter tous les sous-niveaux magnétiques (élimination des états noirs) et de retrouver une force de friction. En outre, même en présence d'un facteur gyromagnétique nul des états excités, le PMO à deux couleurs permet de récupérer la force de rappel. Pour notre démonstration, nous avons considéré des schémas de transitions avec une variation du moment cinétique total $J \rightarrow J - 1$ pour $J = 1$ et $J = 3/2$ et un facteur gyromagnétique nul pour les états excités. Les forces ont été calculées en fonction de la vitesse et de la position à partir d'un système d'équations de taux (qui donne de bons résultats puisqu'ici les effets de cohérence ne sont pas étudiés). Comme on peut le voir sur la figure 7.2.1, les forces de friction d'un PMO de type II à deux couleurs sont typiquement inférieures d'un facteur 4 à celles d'un PMO de type I monochromatique. Ce rapport peut changer en fonction du choix des désaccords des fréquences de transitions, lequel peut favoriser les forces de piégeage ou de friction.

Depuis ces travaux, différents PMO à deux couleurs ont été réalisés expérimentalement. Le premier PMO de CaF en 2017 a été réalisé avec un PMO à deux couleurs qui a atteint une température sub-Doppler [109]. En 2018, un PMO à deux couleurs d'YO a été obtenu à une

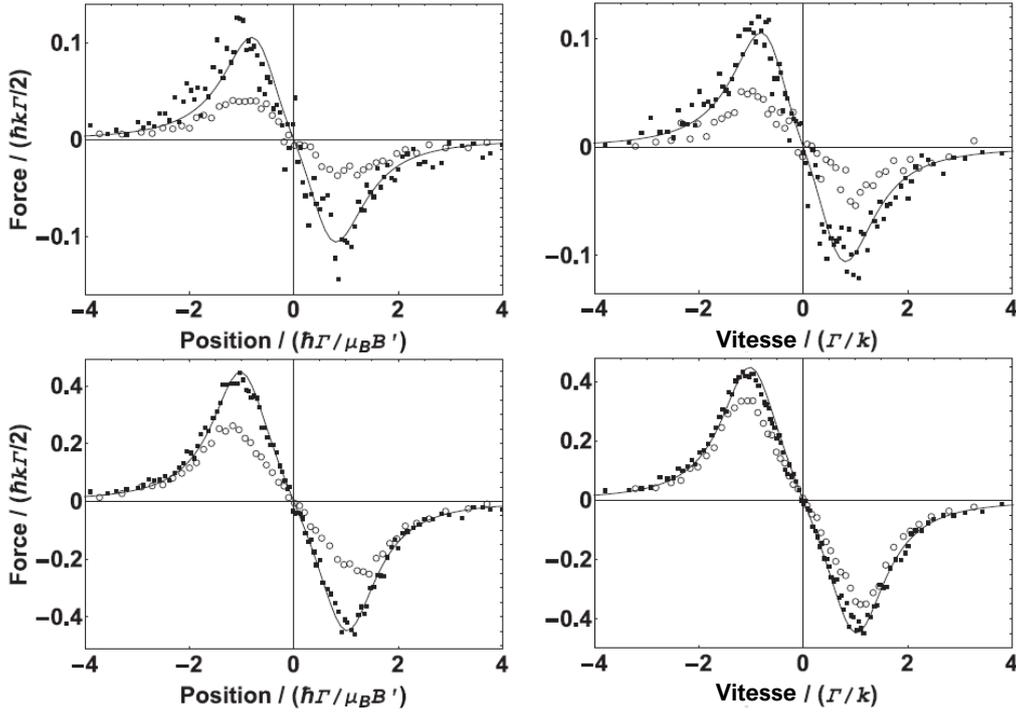


FIGURE 7.2.1 – Comparaison des forces de piégeage et friction pour un PMO de type II bichromatique (figures du haut) et un PMO de type I monochromatique (figures du bas). Dans le cas bichromatique, la transition de type $J'' = 1 \rightarrow J' = 0$ utilise deux fréquences avec des désaccords $\Delta = 0$ et $\Delta = -\Gamma$. Dans le cas monochromatique, la transition de type $J'' = 1 \rightarrow J' = 0$ utilise un laser avec un désaccord $\Delta = -\Gamma$. Les simulations sont en 1D (carrés noirs) et en 3D (ronds blancs). Les courbes correspondent à une résolution numérique des équations de taux en 1D.

température de $4 \mu\text{K}$ [111]. Dans ces démonstrations, le refroidissement Doppler est complété par la réalisation d'un mélasse grise, i.e. un refroidissement Sisyphé impliquant des états noirs [240].

7.3 Limite intrinsèque d'un schéma de refroidissement par laser

Phase space density limitation in laser cooling without spontaneous emission. T. Chanelière, D. Comparat and H. Lignier, *Phys. Rev. A*, **98**, 063432 (2018)

Le refroidissement d'un échantillon d'atomes ou de molécules requiert un processus dissipatif qui réduit l'entropie du système (ou, de manière équivalente, augmente la densité dans l'espace des phases). Dans le cas du refroidissement laser, la force optique dissipe l'entropie de l'échantillon d'atomes via l'émission spontanée. Cependant, on sait que la lumière peut aussi induire une force non dissipative, dite conservative, où l'émission stimulée est bien plus fréquente que l'émission spontanée. Cette force conservative n'est donc pas utilisée pour le refroidissement mais permet de réaliser un potentiel optique dépendant du gradient d'intensité.

Cette description très répandue tend à faire oublier qu’avec des champs électromagnétiques non stationnaires, on peut générer des forces optiques conservatives au moyen de cycles rapides d’absorption et d’émission induites. Un exemple simple est celui d’un atome à deux niveaux soumis à des transitions induites successivement par deux impulsions d’ondes planes se propageant dans des sens opposés. Une première impulsion, plus rapide que la durée de vie du niveau excité, provoque une absorption (transition π) ; la deuxième impulsion succède à la première pour stimuler aussi rapidement une émission. A la fin de ce cycle, l’atome est revenu dans l’état fondamental et a perdu (ou gagné) deux fois la quantité de mouvement transportée par un photon. Il n’y a ici pas de gradient d’intensité et l’atome a été ralenti (ou accéléré) sans recours à l’émission spontanée .

Des études expérimentales, numériques et théoriques sont menées sporadiquement depuis une trentaine d’années sur des protocoles similaires ; principalement, on trouve la force dite bichromatique ou encore la force par passage adiabatique rapide [241]. Pour les molécules, ces forces sont éventuellement très intéressantes car elles sont par définition peu consommatrices en émissions spontanées qui, rappelons-le, est le processus non contrôlé par lequel les molécules se perdent dans des états insensibles à l’interaction avec la lumière. En outre, l’intensité de ces forces peut dépasser les forces optiques dissipatives de plusieurs ordres de grandeur du fait que le taux d’absorption ou d’émission n’est pas limité par le taux d’émission spontanée. Ces caractéristiques pourraient donc être mises à profit pour un ralentissement optique efficace de jets moléculaires [242], un processus qui ne requiert pas de diminution d’entropie.

Certains auteurs suggèrent, depuis une quinzaine d’années, que ces forces sont susceptibles d’engendrer un refroidissement, même en l’absence total d’émission spontanée (dont il est difficile de se débarrasser expérimentalement). Ainsi un article publié en 2004 [243] démontre que la force bichromatique produit un effet (modeste) de refroidissement transverse sur un jet d’hélium métastable ; plusieurs articles théoriques ont ensuite appuyé ces observations [244, 245]. Sans phénomène dissipatif clairement identifié, ces résultats peuvent être légitimement accueillis avec perplexité. Mais un argument semble soutenir l’existence d’un refroidissement : la force bichromatique dépend de la vitesse à travers l’effet Doppler et peut donc, d’un point de vue classique, être en mesure d’induire une dissipation. Ce problème a généré une discussion avec quelques collègues – Daniel Comparat, Thierry Channelière principalement – et nous avons entrepris une étude théorique en reconsidérant certains points fondamentaux.

Tous les travaux théoriques antécédents au nôtre reposaient sur une approche où le champ électromagnétique était traité classiquement (ou quantiquement par la méthode de l’atome habillé) et où surtout, les degrés de liberté externes n’avaient jamais fait l’objet d’un traitement quantique. C’est ce deuxième point qui constitue le point de départ de notre étude. Dans un traitement classique des degrés externes, la vitesse et de la position sont des *grandeurs moyennes* dont l’évolution est calculée en utilisant l’expression de la force donnée par le théorème d’Ehrenfest. Implicitement, cela suppose que l’évolution des degrés internes ne dépend pas de l’extension du paquet d’onde. Dans le cas du refroidissement laser standard, ce cadre est valide parce que le paquet d’onde est régulièrement projeté sur le niveau interne de basse énergie par l’émission spontanée. En revanche, en absence d’émission spontanée, cette approche néglige l’intrication des degrés internes et externes, et le théorème d’Ehrenfest ne fournit plus un résultat valide.

Pour illustrer ce point, nous avons considéré un système unidimensionnel de particules sans interaction, avec deux niveaux internes, soumises à différents schémas d’excitation optiques (champs bichromatiques, transferts adiabatiques et impulsions π). Le champ électromagnétique

a systématiquement été traité par une approche classique ce qui se justifie par le fait que les expériences sont réalisées avec des champs cohérents. En revanche, nous avons employé et comparé des traitements classique et quantique pour les degrés de liberté externes. Comme notre étude porte sur le gain de densité dans l'espace position/impulsion, nous avons calculé l'évolution d'une distribution gaussienne selon les deux types de traitement. Pour le traitement quantique, nous avons eu recours au formalisme adapté des distributions de quasi-probabilité (fonction de Wigner, fonction Q de Husimi)². Le traitement classique repose sur les équations de Bloch et le théorème d'Ehrenfest, comme dans les publications soutenant le refroidissement sans émission spontanée.

Le cas simple d'une excitation par une paire d'impulsions π induites successivement par la gauche et par la droite est présenté sur la figure 7.3.1. On y voit clairement que l'évolution de la distribution est dépendante du type de traitement. Sur cette même figure, la distribution classique (a) fait apparaître un gain de densité dans l'espace position/impulsion qui peut atteindre 20 par rapport à la distribution initiale, alors que le gain associé à la distribution quantique (c) est limité à 2,5. Cela montre déjà que le traitement quantique des degrés externes impacte fortement les résultats. Pour ces figures (a) et (c), nous avons implicitement une mesure conjointe et infiniment précise de la position et de l'impulsion, en contradiction avec le principe d'incertitude. Une façon de tenir compte de ce point consiste à réaliser une convolution des distributions obtenues avec une fonction gaussienne respectant la limite de Heisenberg $\hbar/2$. On obtient ainsi les distributions « lissées » (b) et (d) de la figure 7.3.1. Celles-ci apparaissent d'emblée similaires et se caractérisent par un gain inférieur à 2.

Nous avons finalement justifié théoriquement que ce gain ne pouvait dépasser une valeur égale au nombre N_{int} de niveaux internes ($N_{\text{int}} = 2$ dans l'exemple précédent). Je donne ici les grandes lignes de cette approche qui utilise la notion d'entropie quantique ; plusieurs définitions de l'entropie sont possibles et nous en avons testé plusieurs, mais je m'en tiendrai ici à l'entropie de von Neumann $S_{\text{VN}} = -\text{Tr}[\hat{\rho} \ln \hat{\rho}]$ où $\hat{\rho}$ est la matrice densité du système. Il faut en premier lieu rappeler que notre système est mixte, c'est-à-dire qu'il est composé de deux sous-espaces associés aux degrés de liberté externe et interne. A l'instant t , on définit l'entropie totale $S_{\text{tot}}(t)$ sur l'ensemble du système et les entropies réduites $S_{\text{ext}}(t)$ et $S_{\text{int}}(t)$ liés respectivement aux sous-espaces des degrés externes et internes (dites entropies externe et interne). A tout moment, l'entropie totale et les entropies réduites respectent l'inégalité triangulaire d'Araki-Lieb $|S_{\text{ext}}(t) - S_{\text{int}}(t)| \leq S_{\text{tot}}(t) \leq S_{\text{ext}}(t) + S_{\text{int}}(t)$ [246].

On sait aussi que sous évolution hamiltonienne, l'entropie totale de von Neumann est constante tandis que les entropies réduites peuvent varier. Du fait qu'il y a N_{int} niveaux internes, l'entropie interne respecte $0 \leq S_{\text{int}}(t) \leq k_B \ln N_{\text{int}}$, la valeur nulle correspondant à un seul niveau peuplé et la valeur maximum à une équipartition des populations. Combinant ces deux derniers points avec les inégalités d'Araki-Lieb, on trouve que l'entropie externe ne peut être modifiée de plus de $k_B \ln N_{\text{int}}$. L'impact de ce résultat sur le gain en densité dans l'espace position/impulsion s'établit au moyen de la formule de Boltzmann $S_{\text{ext}} = k_B \ln(D_{\text{ext}})$ où D_{ext} est la densité associée aux degrés externes. Lorsqu'un seul état interne est initialement peuplé, elle implique *de facto* que le gain

$$D_{\text{ext}}(t)/D_{\text{ext}}(0) \leq N_{\text{int}}. \quad (7.3.1)$$

2. Le terme quasi-probabilité vient du fait que la fonction de Wigner évaluée en un point précis de l'espace position/impulsion peut être négative. La fonction Q de Husimi est une convolution de la fonction de Wigner avec une fonction Gaussienne (lissage par filtre Gaussien). La fonction Q de Husimi est, contrairement à la fonction de de Wigner, positive dans tout l'espace position/impulsion.

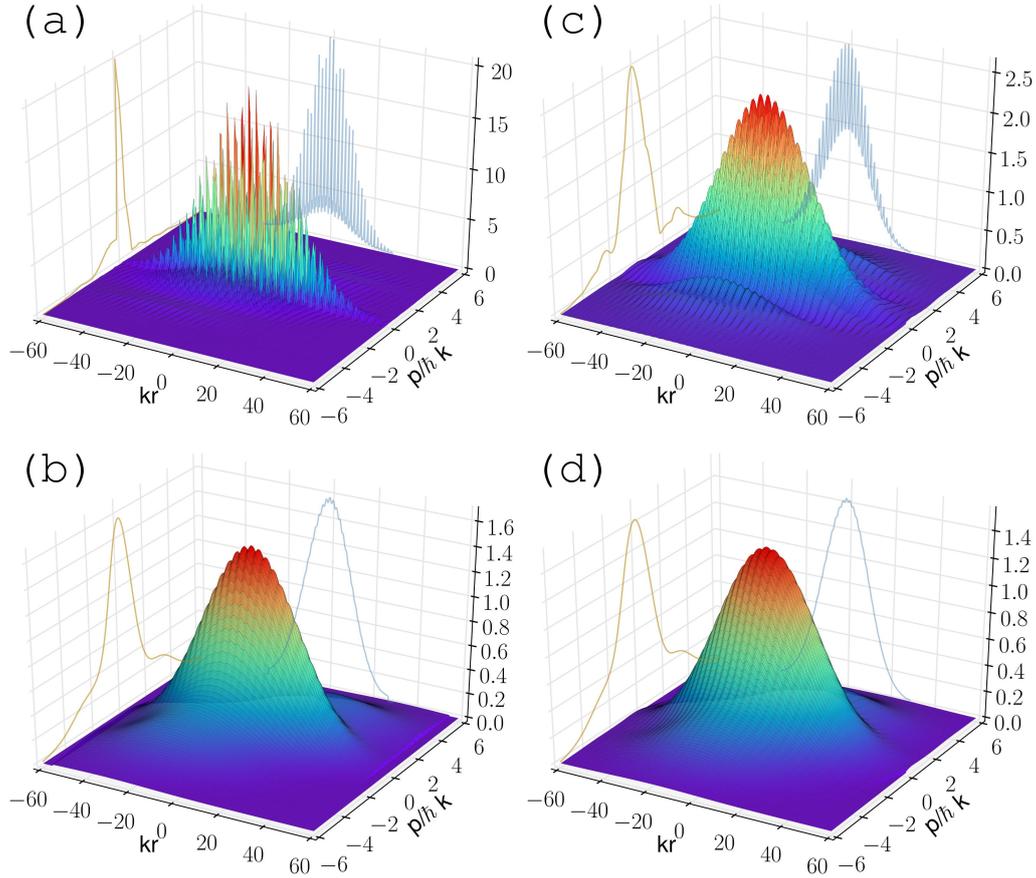


FIGURE 7.3.1 – Évolution de la distribution dans l'espace position/impulsion à partir d'une distribution gaussienne (courbes noires sur les projections) soumis à deux impulsions π provenant de la gauche et de la droite (pulsation de Rabi $2\omega_{\text{rec}}$, désaccord $\Delta = -2\omega_{\text{rec}}$ avec ω_{rec} la pulsation de recul). Avec un traitement classique des degrés externes de liberté, le résultat de l'évolution est la distribution (a), un histogramme sur des cellules de taille $1/(5k)$ en position et $\hbar k/10$ en impulsion. Le traitement quantique est la fonction de Wigner (sommée sur les états internes) donnée en (b). Les fonctions (c) et (d) sont des convolutions des fonctions (a) et (b) avec des fonctions gaussiennes dont le produit de la largeur en impulsion et de largeur en position vaut $\hbar/2$, satisfaisant ainsi le principe d'incertitude d'Heisenberg.

En résumé, nous avons établi que l'évolution des vitesses ne peut être déterminée rigoureusement avec le théorème d'Ehrenfest en absence d'émission spontanée. Sur ce point, toutes les études numériques précédemment réalisées qui appuient la thèse d'un refroidissement par la force bichromatique sont en défaut. Ensuite, les observations expérimentales semblent compatibles avec la limite de gain en densité donnée par l'expression (7.3.1) que nous avons établie (même en ne considérant pas l'émission spontanée qui n'est pourtant jamais totalement éliminée dans les expériences). Il faut enfin ajouter que nos conclusions reposent sur un traitement classique du champ électromagnétique (état cohérent avec une entropie associée nulle). En considérant un champ non-cohérent, proprement quantique, un refroidissement plus important pourrait être envisageable – du moins *a priori*.

Conclusion et perspectives générales

Bilan de mes activités sur les molécules froides

Depuis que mes activités de recherche se sont tournées vers les molécules froides, j'ai essentiellement travaillé sur le refroidissement des degrés internes de liberté par des sources lumineuses façonnées spectralement. Le changement de protocole expérimental – des molécules de Cs_2 ultra-froides aux molécules de BaF en jet froid – s'est accompagné d'une diminution du temps accessible à la manipulation optique. Ce renforcement de la contrainte temporelle explique les efforts fournis pour obtenir des sources optiques avec la plus grande densité spectrale possible. Le pompage de BaF a finalement pu être réalisé de manière très satisfaisante et, de ce fait, continuera à être employé dans nos expériences futures. Toutefois, il ne fera *a priori* plus l'objet de développement nouveau même si un perfectionnement des sources optiques est encore concevable. En effet, on pourrait chercher à tendre vers la réalisation d'une source « idéale », c'est-à-dire une source dont la puissance spectrale serait uniquement distribuée sur les transitions à exciter, et cela sans perte de puissance totale. Avec un taux d'excitation rapide, une telle source pourrait fonctionner comme un repompeur tandis qu'une transition relativement fermée pourrait être utilisée pour un refroidissement des degrés externes ou à un ralentissement optique. Mais ce type d'approche est finalement proche de la méthode mise en place pour les PMO moléculaires, la différence principale étant que les sources optiques sont façonnées sur une dizaine de GHz seulement, ce qui rend possible de les créer à partir d'une source laser fine spectralement au moyen de modulateurs électro-optiques et acousto-optiques.

Enfin, en guise de bilan, je voudrais signaler que le pompage large bande, imaginé dans notre groupe, a été adapté avec succès à d'autres systèmes : il a permis de refroidir la vibration de NaCs ultrafroid [247] ou encore la rotation d'ions moléculaires piégés, tels que AlH^+ [248] ou SiO^+ [249] (en une centaine de millisecondes contre typiquement une milliseconde avec BaF). Il est à noter que pour les ions, le pompage large bande s'est montré d'un à deux ordres de grandeurs plus rapide que les premières démonstrations de pompage combinant une action conjointe du rayonnement du corps noir et de sources laser fines (MgH^+ [250], HD^+ [251]).

Travaux en cours et perspectives à court terme : décélération de BaF via un intermédiaire ionique

Actuellement, mon objectif est la mise en place de la décélération par intermédiaire ionique décrite dans le chapitre 7. Nous avons conçu le décélérateur qui a été réalisé par l'atelier mécanique du laboratoire. Le dispositif est empilement de six électrodes annulaires qui sont espacées régulièrement et la différence de potentiel entre électrodes adjacentes est constante

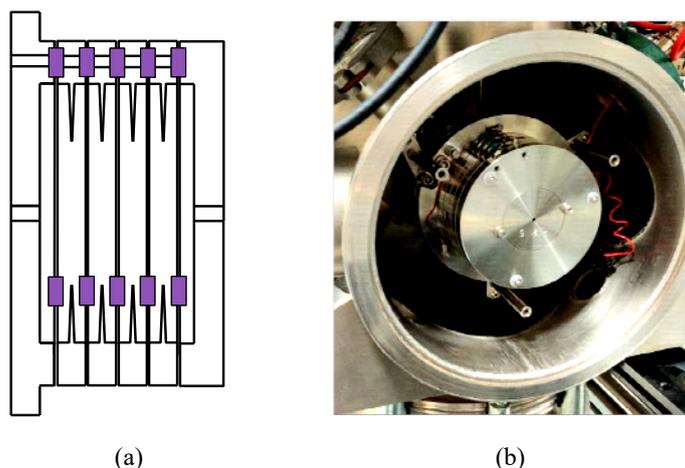


FIGURE 7.3.2 – Décélérateur d’ions fabriqué au laboratoire. (a) Plan de coupe (symétrie cylindrique). On distingue les six électrodes régulièrement espacées composant le décélérateur. (b) Photographie du décélérateur placé dans l’axe du jet de molécules.

(cf. figure 7.3.2). Les molécules traversent le décélérateur dans lequel on peut les soumettre à une ionisation puis à une force décélératrice ou accélératrice de manière impulsionnelle.

Dans un premier temps, nous avons choisi de tester le bon fonctionnement du décélérateur sur des ions BaF^+ . En effet, à la différence de notre projet basé sur l’anion dipolaire BaF^- , nous pouvons facilement former des ions positifs grâce à une photo-ionisation avec notre laser OPO. La caractérisation de la décélération a commencé en juin 2021. Elle consiste à mesurer l’évolution du temps d’arrivée des ions sur les MCP en fonction de la durée de vol libre entre deux impulsions de forçage, la première étant décélératrice et la seconde accélératrice (cf. figure 7.3.3). Avec ce protocole, les ions ne sont ralentis qu’à l’intérieur du décélérateur à une vitesse v_{dec} , l’accélération finale n’ayant pour objectif que de faciliter leur détection par des MCP placés à une dizaine de centimètres du décélérateur. Cette approche fournit des courbes telles que celle montrée en figure 7.3.3. Avec les paramètres de la figure 7.3.3, nous obtenons ainsi une vitesse décélérée de 70 m/s. Les études préliminaires, que je ne vais pas détailler ici, semblent indiquer que les effets de chauffage sont négligeables.

Depuis l’obtention de ces résultats, nous avons mis en place les sources optiques nécessaires pour l’excitation Rydberg d’un jet de césium qui traversera perpendiculairement le décélérateur. Dans un premier temps, nous allons utiliser ce jet de césium pour tester la possibilité de neutraliser les ions BaF^+ par capture d’électrons Rydberg (faiblement lié). Il s’agit d’un processus mal connu dont nous voulons étudier l’efficacité et déterminer les états finaux internes de BaF neutralisé³.

J’ai déjà entamé des discussions avec les théoriciens du laboratoire pour mettre en place une collaboration sur ce thème. Dans un second temps, le même dispositif servira à tester la formation, la décélération et la neutralisation des anions dipolaires selon les principes exposés au chapitre 7.

Quelles que soient nos conclusions sur la décélération, toutes ces expériences seront ap-

3. Comme le montre une étude expérimentale récente en régime ultra-froid [252], on s’attend à ce que le taux de capture d’un électron par les molécules BaF^+ augmente significativement si l’atome donneur est dans un état de Rydberg .

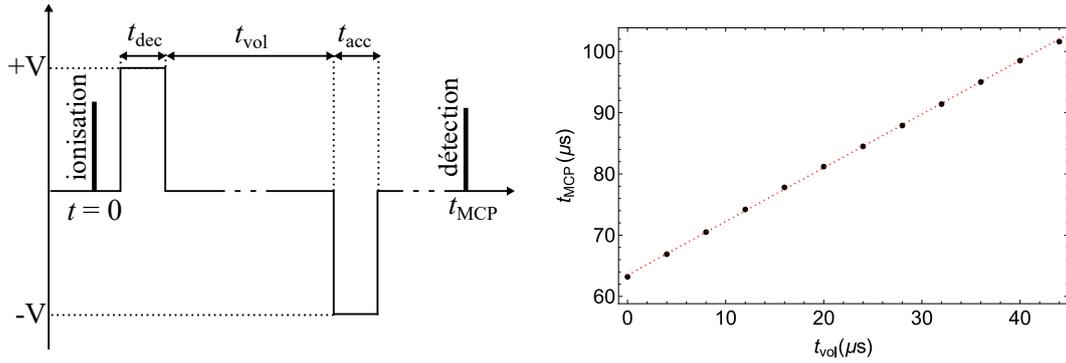


FIGURE 7.3.3 – Mise en évidence du ralentissement des ions BaF^+ A gauche, la séquence temporelle de la différence de potentiel appliquée au décélérateur. A droite, mesure du temps d’arrivée des ions sur les galettes MCP (par rapport au moment de l’ionisation) en fonction du temps de vol à vitesse réduite (t_{vol}) entre les deux impulsions de forçage. Les impulsions ont une durée de $t_{\text{acc}} = 8 \mu\text{s}$ et sont obtenus avec des différences de potentiel $\pm V = \pm 5$ volts. La pente de la courbe correspond au rapport $\alpha = (v_0 - v_{\text{dec}})/v_0 = 0.867$ où $v_0 = 560 \text{ m/s}$ est la vitesse initiale (mesurée) et $v_{\text{dec}} = 70 \text{ m/s}$ est la vitesse décélérée.

propriétés pour étudier des processus d’interaction entre différents types de particules (anions, ions, atomes de Rydberg) pour lesquels les états internes (état de Rydberg, état rovibrationnel) joueront un rôle à examiner. Je souhaite a priori circonscrire ces investigations à deux ans afin de suivre les perspectives à plus long terme que je vais exposer ci-dessous.

Perspectives à moyen et long termes

Depuis mon recrutement et encore plus depuis le lancement du jet supersonique de BaF , mon activité expérimentale se focalise essentiellement sur un développement instrumental ayant pour objectif la manipulation des molécules. On retrouve ce positionnement très méthodologique dans l’ensemble de la communauté des molécules froides. Toutefois, du fait des importants progrès obtenus par le refroidissement cryogénique, le refroidissement laser ou encore les décélérateurs électromagnétiques, les applications et les études envisagées avec des molécules froides il y a plus d’un décennie commencent à voir le jour. Du fait de ces évolutions, j’ai entamé une réflexion sur les objectifs à poursuivre avec BaF et au devenir de l’expérience actuelle. Quels objectifs scientifiques me semblent envisageables, accessibles et intéressants ? Par ailleurs, considérant les contraintes que je vais évoquer ensuite, quelle est la meilleure stratégie à adopter ?

Ces dernières années, j’ai nourri un intérêt croissant pour les mesures de précision qui ont pour enjeu de tester les limites du modèle standard. La raison en est simple : il s’agit d’une application accessible avec des molécules froides et cette thématique est de plus en plus représentée dans mon équipe. En effet, on y trouve une expérience nouvelle de mesure d’EDM de l’électron en matrice froide (je vais y revenir) et une activité liée à la manipulation et à la formation d’anti-hydrogène (pour l’instant localisée au CERN mais avec une extension expérimentale prévue au LAC). La mesure de précision exige des compétences spécifiques, un équipement et une infrastructure adaptée. Les compétences s’acquièrent progressivement à travers les collaborations entretenues depuis des années avec le LPL (contrat CMPV du DIM NanoK) – un laboratoire spécialisé dans la mesure de précision – et les échanges au sein de l’équipe qui compte notam-

ment des membres formés aux techniques nécessaires. D'un point de vue de l'équipement, il est intéressant de noter que le laboratoire va se doter, grâce à un financement régional, d'un peigne de fréquence asservi sur un signal ultrastable à $1,53 \mu\text{m}$ provenant du SYRTE et acheminé par fibre optique. C'est bien entendu un avantage considérable pour l'asservissement précis de nos sources laser. Enfin, en termes d'infrastructure, la rénovation récente du laboratoire a amélioré nettement la qualité de nos salles d'expérience.

Le contrôle optimisé de BaF ouvre la voie à plusieurs types de mesures de précision parmi lesquelles, comme je le disais, on trouve la détection de l'EDM de l'électron. La sensibilité de la mesure à l'EDM est d'autant plus importante que le champ électrique effectif auquel sont soumis les électrons du système moléculaire ou atomique est important (cf. chapitre 4). Pour BaF, il est évalué à $6\text{-}8,5 \text{ GV/cm.}$, une valeur qui est moindre que pour d'autres espèces moléculaires déjà utilisées dans ce type de test, telles que YbF (23 GV/cm) ou ThO ($75\text{-}85 \text{ GV/cm}$) [186]. Toutefois, BaF reste une très bonne option du fait que le refroidissement laser lui est potentiellement accessible. Le protocole de mesure EDM avec BaF exposé dans [186] donne une estimation des propriétés du jet de molécules pour obtenir une sensibilité d'un ordre de grandeur meilleure que celle actuelle ($|d_e| < 1,1 \times 10^{-29} \text{ e}\cdot\text{cm}$ [185]) : le jet doit compter environ 10^6 molécules, être ralenti à environ 30m/s et collimaté (par un refroidissement optique transverse conduisant à une dispersion en vitesse de l'ordre de 5m/s). Notre méthode de ralentissement attendra facilement des vitesses de l'ordre de 10m/s . Il reste à déterminer si notre stratégie par intermédiaire ionique sera en mesure de produire un grand nombre de molécules neutres.

Une autre mesure de précision possible, que nous allons d'ores et déjà investiguer, concerne la variation de la constante adimensionnée $\mu = m_p/m_e$ (cf. chapitre 7.3.1) grâce à la structure particulière des potentiels électroniques de BaF. Ceux-ci, comme, nous l'avons souligné au chapitre 7.3.1, ont des formes très similaires et sont très profonds (environ 50000 cm^{-1}). Comme leur séparation en énergie est inférieure à leur profondeur, ils sont aussi imbriqués les uns dans les autres. C'est cette imbrication qui est intéressante pour la mesure de variation relative $\delta\mu/\mu$. La figure 7.3.4 illustre cette situation avec les exemples des potentiels $X^2\Sigma^+$ et $A^2\Delta$, ce deuxième état excité ayant des niveaux vibrationnels de longue durée de vie ($> 1 \text{ ms}$, à déterminer plus précisément).

L'idée centrale de ce type d'expérience est de mesurer la différence de fréquence entre deux niveaux vibrationnels dont les énergies sont différemment affectées par une variation de μ . Si un état vibrationnel v a une énergie E_v , on s'attend au premier ordre à une variation $\delta E_v = W_v \delta\mu/\mu$ où W_v est un facteur de sensibilité dimensionné qui dépend du niveau v et du potentiel électronique. De manière générale, on montre facilement que W_v est une fonction présentant un maximum pour $v \approx v_{\text{max}}/2$ où v_{max} est le nombre vibrationnel maximal pour le potentiel électronique et des minima pour $v = 0$ et $v = v_{\text{max}}$ [253]. Typiquement, les niveaux vibrationnels en quasi-coïncidence de la figure 7.3.4, censés être $v_{A'} \approx 0$ et $v_X \approx 20$, sont associés à des sensibilités $W_{v_{A'}=0} \approx 100 \text{ cm}^{-1}$ et $W_{v_X=20} \approx 5000 \text{ cm}^{-1}$ (il faut retenir ici les ordres de grandeur). Expérimentalement, nous chercherons à mesurer la différence de fréquence entre les états vibrationnels concernés, laquelle aura en gros la sensibilité $W_{v_X=20}$. Cette sensibilité est environ 15 fois meilleure que celle de l'expérience utilisant des molécules de KRb [156]⁴.

Pour BaF, la résolution actuellement accessible de la transition sondée est de l'ordre du

4. Dans cette expérience, la largeur de raie est de 50 Hz , et le pointé du maximum de la raie a une résolution de 93 mHz . Avec la sensibilité de la transition d'environ 315 cm^{-1} , on trouve l'incertitude statistique $\delta\mu/\mu \approx 10^{-14}$ (record avec des molécules).

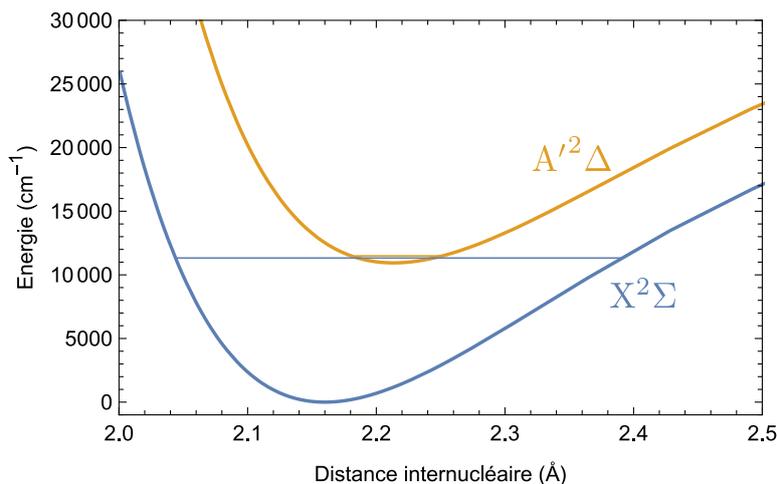


FIGURE 7.3.4 – Schémas des potentiels électroniques de BaF $X^2\Sigma$ et $A'^2\Delta$ (sans effet spin-orbite). Les deux états vibrationnels en quasi-coïncidence (indiqués par des lignes horizontales) dépendent différemment de la constante μ . Une mesure de l'évolution de leur séparation sur un temps typique d'une année est susceptible de renseigner sur la variation $\delta\mu/\mu$ avec une bonne sensibilité.

kHz (contre 50 Hz dans l'expérience avec KRb_2). Avec un pointé de raie de l'ordre du Herz, il devrait être possible d'atteindre une incertitude statistique $\delta\mu/\mu \approx 10^{-14}$, rivalisant ainsi avec les meilleures mesures obtenues avec des molécules [155, 156]. Encore une fois, l'augmentation du temps d'interrogation grâce au ralentissement du jet améliorerait notre résolution spectrale.

Pour mener à bien ces travaux, je vais, dans un premier temps, réaliser une spectroscopie vibrationnelle des états afin de sélectionner au mieux les niveaux vibrationnels. Ensuite, il faudra choisir comment détecter la variation d'énergie entre les états vibrationnels. On peut envisager des transitions dans le domaine radiofréquence ou microonde à condition que la séparation entre les niveaux vibrationnels choisis parmi les états $X^2\Sigma^+$ et $A'^2\Delta$ soit dans cette gamme de fréquence et que la force de transition ne soit pas trop faible. Une autre possibilité est d'effectuer une transition optique Raman en utilisant un état excité (par exemple l'état $C^2\Pi$ dont le fond de puits est à environ 20000 cm^{-1} au-dessus de celui de l'état $X^2\Sigma^+$). Dans cette perspective de mettre sur pied une mesure de variation des constantes, je viens de monter une collaboration avec Laurent Coudert de l'ISMO, très récemment concrétisée autour du projet (SMUPPHY) qui va bénéficier d'un petit financement par le labex PALM.

En résumé, que ce soit pour une mesure EDM ou pour une mesure de variation de μ , il est importante de réaliser une décélération du jet d'un grand nombre de molécules de BaF (au moins 10^5). Si la méthode par intermédiaire ionique ne donne pas les résultats escomptés, il faudra envisager le dépassement de la technique du jet supersonique. Dans ce cas, je vois deux prolongements possibles à mes activités.

Mise en place d'un jet cryogénique

La première est de remplacer le jet supersonique par un jet cryogénique. Le gain attendu est double : le jet serait plus lent et plus brillant (voir chapitre 4). Ainsi, même sans décélération, un jet cryogénique de BaF offrirait de meilleures performances pour des mesures de précision avec des techniques de type Ramsey. Le projet de décélération serait alors accessible à des

méthodes optiques ou des décélérateurs Stark/Zeman – bien que cela reste difficile comme on peut s’en convaincre à la lecture du projet EDMe [186]. Enfin, la cryogénie a le mérite d’être une technique versatile : il serait facile de changer l’espèce moléculaire étudiée si, par exemple, on en identifiait une qui serait meilleure candidate que BaF pour nos mesures de l’EDM de l’électron. Étant donné le contexte international, il serait souhaitable de réaliser la mise en place d’un tel dispositif en deux ou trois ans environ. Ceci requerrait des moyens humains et financiers conséquents, nettement supérieurs à ceux disponibles actuellement – pour être clair, un seul financement ANR me semble insuffisant. J’insiste sur le fait que les moyens ainsi que le savoir-faire cumulé sur une ou plusieurs décennies (en cryogénie, refroidissement laser, décélération) sont des atouts absolument cruciaux dans le domaine des molécules froides. Les groupes qui comptent dans le domaine possèdent ces moyens et ont désormais la capacité de monter des dispositifs expérimentaux imposants en des temps records. Le cas du refroidissement de CaOH est un bon exemple de ce que j’avance : l’idée de refroidir des molécules polyatomiques linéaires par laser est apparu dans quelques publications du groupe de Doyle en 2016 [254, 255] et le premier piège magnéto-optique (utilisant pas moins de 8 lasers) est obtenu en 2021 [116]. En résumé, la compétitivité internationale est une motivation mais aussi une contrainte dont il faut tenir compte dans le lancement d’un dispositif cryogénique. Je privilégie cette perspective mais sa mise en œuvre sera conditionnée par les moyens que je pourrais obtenir.

Expérience en matrice froide

La seconde perspective possible est de consacrer l’essentiel de mon activité à l’expérience de mesure de l’EDM de l’électron en matrice froide qui est actuellement en cours de montage dans le groupe MFC. Comme je l’ai évoqué dans l’introduction générale, j’ai pris part au lancement de ce projet en participant à son élaboration scientifique et en obtenant le financement partiel d’un cryostat en 2020. Il s’agit ici de piéger un grand nombre de molécules ou d’atomes (dopants) dans un cristal de gaz rare (ou de parahydrogène) dont on réalise la croissance sur un doigt refroidi à une température cryogénique grâce à cryostat. Essentiellement grâce au gain sur le nombre de particules sondés (10^{18} dopants contre 10^{13} molécules dans les expériences en phase gaz), cette approche pourrait permettre de gagner plusieurs ordres de grandeur sur la sensibilité de la mesure de l’EDM. Ce gain a pour pendant des complications liées aux effets d’interaction entre le dopant et la matrice dont il faut encore comprendre finement les mécanismes. L’équipe MFC va étudier systématiquement ces mécanismes afin de déterminer le système optimal pour la mesure de l’EDM.

Le socle expérimental se différenciant nettement des expériences en phase gaz, le groupe a entamé depuis deux ans des collaborations avec des équipes spécialisées expérimentalement (ISMO) et théoriquement (Caen) dans le domaine des matrices froides. Depuis 2021, ces collaborations se sont d’ailleurs renforcées grâce au financement d’un projet ANR obtenu et porté par D. Comparat dans lequel je suis impliqué. A l’heure actuelle, il est déjà possible de réaliser la croissance d’un cristal d’argon dopé avec du césium et d’effectuer des mesures d’absorption. Les techniques qui seront mises en place pour la manipulation et l’analyse du césium (ou d’autres dopants) sont communes à celles qu’on trouve dans la physique des milieux dilués (spectroscopie d’absorption et de fluorescence, pompage optique, interaction avec champs électriques et magnétiques externes). En bref, en me tournant vers les matrices froides, je continuerais à utiliser un bon nombre de connaissances et d’outils que je maîtrise déjà. Aussi, une jonction entre mes travaux actuels et les matrices froides est envisagée : BaF, qui est une molécule plus

sensible que tout autre atome à la mesure d'un EDM de l'électron, pourrait être utilisé comme dopant. C'est d'ailleurs le projet de la collaboration EDM³ [256] réunissant le groupe de E. A. Hessel de l'université de York et A. C. Vutha de l'université de Toronto (avec qui des contacts ont été pris 2020 pour une future collaboration). Toutefois, le piégeage adéquat de molécules en matrice froide est *a priori* plus difficile à réaliser qu'avec des atomes, principalement à cause de leur orientation dans les différents sites possibles.

Annexe : description quantique de molécules diatomiques

Cette annexe résume succinctement les notations de spectroscopie moléculaire et les règles de transitions de type dipolaire électrique qui sont utilisées dans ce manuscrit. Pour le lecteur qui souhaiterait approfondir ses connaissances sur les molécules diatomiques, il existe des ouvrages d'introduction assez complets [257, 258] et d'autres qui fournissent en plus de nombreux détails de calcul [259, 260].

Structure et notation moléculaire

Bien qu'une molécule diatomique soit l'édifice moléculaire le plus simple qu'on puisse concevoir, sa structure interne est formidablement complexe par rapport à celle de ses constituants atomiques. En faisant abstraction des couplages des moments cinétiques, l'énergie totale d'une molécule peut être sommairement décomposée en trois contributions : l'énergie électronique E_e , l'énergie vibrationnelle E_v et l'énergie rotationnelle E_r avec $E_r \ll E_v \ll E_e$. On peut calculer l'énergie associée à une configuration (ou état) électronique en fonction de la distance internucléaire, ce qui fournit une courbe d'énergie potentielle électronique (ou plus brièvement potentiel électronique).

A grande distance, l'asymptote du potentiel électronique correspond à l'énergie des deux atomes isolés. A très courte distance, l'énergie potentielle diverge du fait des répulsions électrostatiques. A distance intermédiaire, un potentiel électronique peut présenter un minimum local d'énergie, formant ainsi un puits de potentiel. Une molécule dans un puits de potentiel est liée et voit sa distance inter-atomique osciller : il s'agit du degré de liberté interne de vibration. L'état de vibration est repéré par un nombre quantique noté ν qui est associé à l'état électronique. Enfin, la molécule est animée d'un mouvement de rotation dont le moment d'inertie dépend des états électronique et vibrationnel.

Il existe aussi des potentiels sans minimum qui sont dissociatifs. Bien qu'ils ne permettent pas de former une liaison à proprement parler, ils peuvent jouer un rôle dans la dynamique moléculaire à travers d'éventuels couplages avec les états liés.

Dans cette description, les couplages des moments cinétiques n'ont pas été évoqués mais ils jouent cependant un rôle primordial dans la description des états moléculaires. Il existe un nombre non négligeable de couplages de ce type : couplage du moment orbital électronique à l'axe inter-nucléaire, couplage spin-orbite (associé à une énergie E_{so}), couplage spin-rotation (associé à une énergie E_{sr}), pour ne citer que les plus courants. La relation d'ordre des différentes énergies caractéristiques permet de définir le jeu de nombres quantiques définissant au mieux l'état de la molécule ; les nombres quantiques relatifs aux moments cinétiques sont décrits dans

Description	Notation du nombre quantique azimutal	Notation du nombre quantique de projection sur l'axe inter-nucléaire
Moment cinétique orbital électronique \mathbf{L}	L	$\Lambda = 0 (\Sigma), 1 (\Pi), 2 (\Delta) \dots$
Spin électronique \mathbf{S}	S	Σ
Moment cinétique de rotation de la molécule \mathbf{R}	R	0
Moment cinétique total $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} + \mathbf{R}$	J	Ω^a
Moment cinétique électronique $\mathbf{J}_a = \mathbf{L} + \mathbf{S} = \mathbf{J} - \mathbf{R}$	J_a	Ω
Moment cinétique total à l'exclusion du spin $\mathbf{N} = \mathbf{L} + \mathbf{R} = \mathbf{J} - \mathbf{S}$	N	Λ

a. Le moment cinétique total peut aussi être projeté dans le référentiel du laboratoire, le nombre quantique correspondant est noté M_J .

TABLE 7.3.1 – Ensemble des nombres quantiques associés aux moments cinétiques utilisés pour définir les états moléculaires. Les nombres quantiques associés au couplage hyperfin ne sont pas représentés.

le tableau 7.3.1, les autres dans le tableau 7.3.2. Le choix de la base suit une nomenclature de cinq ou six cas idéaux de couplage, dits cas de Hund, identifiés par une lettre allant de (a) à (e). Essentiellement, nous utilisons les cas de Hund (a), (b), (c) pour lesquels les conditions de validité, les bons nombres quantiques, et la notation de l'état électronique sont indiqués dans le tableau 7.3.3.

Transitions dipolaire-électriques

L'absorption et l'émission de photons stimulés par un champ externe ou encore l'émission spontanée d'un photon induisent une transition entre deux états de la molécule. Les changements autorisés sur les nombres quantiques sont soumis à des contraintes plus ou moins fortes (règles de sélection, principe de Frank-Condon). Suivant les usages de la spectroscopie moléculaire, les nombres quantiques de l'état de plus haute énergie sont affublés d'un signe « prime » (') tandis que ceux de l'état de plus basse énergie sont indiqués par un signe « seconde » ("). Dans le cas d'une transition de type dipolaire-électrique

Règles de sélection générales

— $\Delta J = 0, \pm 1$ et $\Delta J = J' - J'' = \pm 1$ pour les transitions $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$

— $+$ \leftrightarrow $-$

— $g \leftrightarrow u$

— $\Delta N = N' - N'' = -1, 0, +1$

— $\Delta R = 0$

— $\Delta \Sigma = 0,$

Description	Notation du nombre quantique
Symbole désignant tous les nombres quantiques autres que ceux associés aux moments cinétiques (vibration, parités,...)	η
Nombre quantique de vibration	v
Valeurs possibles de la parité électronique (symétrie par rapport un plan contenant l'axe internucléaire)	+/-
Valeurs possibles liées à l'inversion par rapport au centre de symétrie (molécule homonucléaire seulement)	g/u^a

a. g : gerade (pair), u : ungerade (impair)

TABLE 7.3.2 – Description des nombres quantiques non relatifs aux moments cinétiques.

Cas de Hund	Conditions de validité idéales ^a	Bons nombres quantique ^b	Notation de l'état électronique
(a)	$\Delta E_e \gg E_{so} \gg E_r$	$\eta, \Lambda, S, \Sigma, J, \Omega, M_J$	$^{2S+1}\Lambda_{\Omega(g/u)}^{\pm}$
(b)	$\Delta E_e \gg E_r \gg E_{so}$	$\eta, \Lambda, S, N, J, M_J$	$^{2S+1}\Lambda_{(g/u)}^{\pm}$
(c)	$E_{so} \ll \Delta E_e$	$\eta, J_a J, \Omega, M_J$	$\Omega_{(g/u)}^{\pm}$

a. ΔE_e désigne la différence d'énergie entre deux états électroniques

b. η désigne l'ensemble des autres nombres quantiques qui ne sont pas liés à un moment cinétique.

TABLE 7.3.3 – Description des cas de Hund (a), (b) et (c).

- $\Delta\Omega = -1, 0, +1$

Règles de sélection pour des transitions entre états décrits par le cas (a) de Hund seulement :

- $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ (pour des transitions entre états Σ , il n'y a pas de changement de parité \pm)
- $\Delta S = 0$
- $\Delta\Sigma = 0$
- $\Delta\Omega = 0, \pm 1$
- $\Delta J = 0, \pm 1$ mais $\Delta J \neq 0$ pour $(\Omega = 0) \leftrightarrow (\Omega = 0)$

Règles de sélection pour des transitions entre états décrits par le cas (b) de Hund seulement :

- $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ (pour des transitions entre états Σ , il n'y a pas de changement de parité \pm)
- $\Delta S = 0$
- $\Delta J = 0, \pm 1$
- $\Delta N = 0, \pm 1$ ($\Delta N \neq 0$ pour transitions entre états Σ)

Règles de sélection pour des transitions entre un état décrit par le cas (a) de Hund et un état décrit par le cas (b) de Hund :

- $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ (pour des transitions entre états Σ , il n'y a pas de changement de parité \pm)
- $\Delta S = 0$
- $\Delta J = 0, \pm 1$

Curriculum vitae

Nom : LIGNIER

Prénom : Hans

Naissance : Nationalité

Nationalité : française

Situation : Pacsé, 1 enfant

Adresse professionnelle

Laboratoire Aimé Cotton

Bât. 505, Campus d'Orsay

Téléphone : 01 69 35 21 46, Fax : 01 69 35 21 00

Adresse électronique : hans.lignier@u-psud.fr

Thèse de Doctorat

- Titre du mémoire : *Etude de la localisation dynamique avec des atomes refroidis par laser* (<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00011644>) soutenue le 9 décembre 2005
Laboratoire PhLAM, Université des Sciences et Technologies de Lille
Directeur : Jean-Claude Garreau (CNRS, Laboratoire Physique des Laser et Molécules, Lille) ;
Co-directeur : Pascal Szriftgiser (CNRS, Laboratoire Physique des Laser et Molécules, Lille) ;
Rapporteurs : Tania Monteiro (Professeur à l'University College London, Londres), Jacques Robert (Professeur, Laboratoire Aimé Cotton, Orsay) ;
Examineurs : Benoît Grémaud (CNRS, Laboratoire Kastler Brossel, Paris), Marc Douay (Professeur, Laboratoire Physique des Laser et Molécules, Lille)

Emplois

- Septembre 2009 : **Maitre de conférences à l'Université Paris-Saclay**, (section 30 du CNU)
Thème de recherche : *Refroidissement de molécules*.
- Septembre 2008-Septembre 2009 : **ATER** à l'Université des Sciences et Technologies de Lille (enseignement : 104 heures eq. TD)
Thème de recherche : *Étude de la transition métal-isolant avec un pendule pulsé quantique*.
- Avril 2006-Septembre 2008 : **Deuxième stage post-doctoral**
Dipartimento di Fisica "Enrico Fermi", Gruppo del Pr. Ennio Arimondo, Università di Pisa, Pisa, Italia
Thème de recherche : *Étude d'un condensat de Bose-Einstein dans un réseau optique*.
- Mars 2005-Mars 2006 : **Premier stage post-doctoral**

Research assistant puis Research associate

Blackett Laboratory, Center for Cold Matter, Ed Hind's Group, Imperial College, London, United Kingdom

Thème de recherche : *Développement d'une source intense de Fluorure d'Ytterbium froide*

- Septembre 2004 - Mars 2005 : **ATER** à l'Université des Sciences et Technologies de Lille
- Septembre 2002 - Juin 2004 : **Doctorant MENRT et enseignant vacataire** à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL)

Enseignements

- Enseignements L2 : cours et TD d'Electromagnétisme (anciennement responsable de deux UE) (filière PC, MP), TD de thermodynamique (Double licence MP), TD d'opto-électronique (IUT)
- Enseignements L3 : TD de Mécanique Analytique (Magistère de Physique), Cours-TD en physique statistique (Licence Physique et Applications)
- Enseignements M1/ : TD de Laser, TD d'Atomes et molécules ; TP Laser/Brossel (Magistère de Physique)
- Enseignements M2 : cours optionnel Manipulation Quantique de Systèmes Simples (Laser Optique et Matière) ; cours et TD Fibre Optique, TP Optique (Polytech)

Recherche

Communications scientifiques :

- Publications scientifiques : 29 articles parus dans des revues à comité de lecture dont 11 dans Physical Review Letter, 1 chapitre d'ouvrage collectif.
- 17 présentations orales en séminaires et conférences
- Rapporteur pour Phys. Rev. Lett, Phys. Rev. A, N. J. Phys,...

Suivi de jeunes chercheurs

- 2019 : examinateur dans un jury de thèse (Samir Zemmouri, PhLAM, Université de Lille)
- 2019 : membre du comité de suivi d'un doctorant (Louis Lecordier, LPL, Université Paris XIII)

Collaborations

- 2020- : Collaboration avec l'équipe Molécules en Matrice (MoMA) de l'ISMO
- 2014- : Collaboration avec l'équipe Métrologie, molécules et tests fondamentaux (Laboratoire de Physique des Lasers)

Séjours de recherche

- 2014 : Istituto Nazionale di Ottica "Adriano Gozzini", CNR, Pise, Italie
- 2011 : Groupe de Goran Pichler, Institute of Physics, Zagreb, Croatie

Financements obtenus :

- avril 2020 : co-porteur du projet EDM-COM financé par le Labex PALM émergence ;
- Depuis 2014 : Coordinateur local du projet CMPV financé par l'IFRAF, DIM NanoK (coordinateur : B. Darquié, LPL, Univ. Paris XIII)
- septembre 2013-septembre 2017 : Coordinateur du projet MolSisCool financé par l'ANR-JCJC :

Animation de la communauté scientifique

Représentant du personnel

- Membre extérieur d'un comité de sélection pour poste de MCF en section 30 à l'université Paris XIII (2020)
- Membre du comité technique de l'université Paris-Sud puis Paris-Saclay (2018-présent)
- Membre du conseil de laboratoire d'Aimé Cotton (2012-2014) ;
- Membre de deux commissions du laboratoire relatives aux travaux de restructuration (2013) et à la communication externe (2015-2019)

Diffusion des connaissances vers le grand public

- Vulgarisation sur internet par l'écriture et le perfectionnement d'articles encyclopédiques (exemple wikipedia : isolant de Mott, Landau-Zener, Fréquence de Rabi, etc.) et apports sur des forums scientifiques (physics.stackexchange.com)
- Participation à des événements de vulgarisation (*Fêtes de la Sciences, Arts et Sciences*, interview en ligne par un site dédiée à la science, interview sur France Culture)

Communications scientifiques

Articles en préparation

- [A21] *Broadband frequency shaping of an optical amplifier*
T. Courageux, A. Cournol, M. Khalal, H. Lignier
En préparation

Articles publiés et acceptés à publication dans des revues à comités de lecture

- [A29] *Comparative analysis of recirculating and collimating Cesium ovens*
R. Hahn, T. Battard, O. Boucher, Y. J. Picard, H. Lignier, D. Comparat, N-A. Keriél, C. Lopez, E. Oswald, M. Reveillard, and M. Viteau4
Rev. Sci. Inst. 93, 043302 (2022)
- [A28] *Efficient rotational cooling of a cold beam of barium monofluoride*
T. Courageux, A. Cournol, D. Comparat, B. Viaris de Lesegno, H. Lignier
N. J. Phys 22, (2022)
- [A27] *Determining a vibrational distribution with a broadband optical source*
T. Courageux, A. Cournol, D. Comparat, B. Viaris de Lesegno, H. Lignier
Phys. Chem. Chem. Phys. 22, 19864-19869 (2020)
- [A26] *Phase space density limitation in laser cooling without spontaneous emission*
T. Chanelière, D. Comparat and H. Lignier
Phys. Rev. A, 98, 063432 (2018)
- [A25] *Rovibrational optical pumping of a molecular beam*
A. Cournol, P. Pillet, H. Lignier and D. Comparat
Phys. Rev. A 97, 031401(R) (2018)
- [A24] *Bichromatic magneto-optical trapping for $J \rightarrow J, J - 1$ configurations*
A. Cournol, P. Pillet, H. Lignier and D. Comparat
Phys. Rev. A 93, 053423 (2016)
- [A23] *Universal deceleration of highly polar molecules*
M. Hamamda, P. Pillet, H. Lignier and D. Comparat
New J. Phys. 17, 045018 (2015)
- [A22] *Ro-vibrational cooling of molecules and prospects*
M. Hamamda, P. Pillet, H. Lignier and D. Comparat
J. Phys. B 48, 182001 (2015)

- [A21] *Laser cooling of rotation and vibration by optical pumping*
I. Manai, R. Horchani, M. Hamamda, A. Fioretti, M. Allegrini, H. Lignier, P. Pillet and D. Comparat
Mol. Phys. Vol. 111, Nos. 12–13, 1844–1854 (2013)
- [A20] *Rovibrational cooling of molecules by optical pumping*
I. Manai, R. Horchani, H. Lignier, A. Fioretti, M. Allegrini, P. Pillet, D. Comparat
Phys. Rev. Lett. 109, 183001 (2012) - Viewpoint : Deep Molecular Cooling
- [A19] *Wave-function-renormalization effects in resonantly enhanced tunneling*
N. Lörch, F. V. Pepe, H. Lignier, D. Ciampini, R. Mannella, O. Morsch, E. Arimondo, P. Facchi, G. Florio, S. Pascazio and S. Wimberger
Phys. Rev. A 85, 053602 (2012)
- [A18] *Triplet-singlet conversion by broadband optical pumping*
R. Horchani, H. Lignier, N. Bouloufa-Maafa, A. Fioretti, P. Pillet, D. Comparat
Phys. Rev. A 85, 030502(R) (2012)
- [A17] *Deeply bound cold caesium molecules formed after 0_g^- resonant coupling*
H. Lignier, A. Fioretti, R. Horchani, C. Drag, N. Bouloufa, M. Allegrini, O. Dulieu, L. Pruvost, P. Pillet and D. Comparat
Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 18910 (2011).
- [A16] *Critical State of the Anderson Transition : Between a Metal and an Insulator*
G. Lemarié, H. Lignier, D. Delande, P. Szriftgiser, J-C Garreau
Phys. Rev. Lett. 105, 090601 (2010) - Synopsis : Airy insight into the physics of Anderson localization
- [A15] *Tunneling Control and Localization for Bose–Einstein Condensates in a Frequency Modulated Optical Lattice*
A. Zenesini, H. Lignier, C. Sias, O. Morsch, D. Ciampini, E. Arimondo
Las. Phys. 20, 5, 1182–1189 (2010)
- [A14] *Time-Resolved Measurement of Landau-Zener Tunneling in Periodic Potentials*
A. Zenesini, H. Lignier, G. Tayebirad, D. Ciampini, R. Mannella, S. Wimberger, O. Morsch, E. Arimondo
Phys. Rev. Lett. 103, 090403 (2009)
- [A13] *Trap modulation spectroscopy of the Mott-insulator in optical lattices*
H. Lignier, A. Zenesini, D. Ciampini, O. Morsch, E. Arimondo, S. Montagero, G. Pupillo, R. Fazio,
Phys. Rev. A 79, 041601(R) (2009)
- [A12] *Coherent control of dressed matter waves,*
A. Zenesini, H. Lignier, D. Ciampini, O. Morsch, E. Arimondo,
Phys. Rev. Lett. 102, 100403 (2009)
- [A11] *Exploring dynamical localization with a Bose-Einstein Condensate*
A. Eckardt, M. Holthaus, H. Lignier, A. Zenesini, D. Ciampini, O. Morsch, E. Arimondo
Phys. Rev. A 79, 013611 (2009) - Synopsis : Shaking atoms to make them stop
- [A10] *Resonant tunneling of Bose-Einstein condensates in optical lattices*
A. Zenesini, C. Sias, H. Lignier, Y. P. Singh, D. Ciampini, O. Morsch, R. Manella, E. Arimondo, A. Tomadin, S. Winterberg
N. J. Phys. 10, 053038 (2008)

- [A9] *Observation of photon-assisted tunneling in optical lattices*
C. Sias, H. Lignier, Y. P. Singh, A. Zenesini, D. Ciampini, O. Morsch, E. Arimondo
Phys. Rev. Lett. 100, 040404 (2008)
- [A8] *Dynamical Control of Matter-Wave Tunneling in Periodic Potentials*
H. Lignier, C. Sias, D. Ciampini, Y. P. Singh, A. Zenesini, O. Morsch, E. Arimondo
Phys. Rev. Lett. 99, 220403 (2007)
- [A7] *Resonantly Enhanced Tunneling of Bose-Einstein Condensates in Periodic Potentials*
C. Sias, A. Zenesini, H. Lignier, S. Wimberger, D. Ciampini, O. Morsch, E. Arimondo
Phys. Rev. Lett. 98, 120403 (2007)
- [A6] *Improving Raman velocimetry of laser-cooled cesium atoms by spin-polarization*
J. Chabé, H. Lignier, P. Sziptgiser, J-C. Garreau
Opt. Comm. 274, 254-259 (2007)
- [A5] *Quantum scaling laws in the onset of dynamical localization*
J. Chabé, H. Lignier, Hugo L. D. Souza Cavalcante, Dominique Delande, P. Sziptgiser,
J-C. Garreau
Phys. Rev. Lett. 97, 264101 (2006)
- [A4] *Reversible Destruction of Dynamical Localization*
H. Lignier, J. Chabé, D. Delande, J-C.-Garreau, P. Sziptgiser
Phys. Rev. Lett. 95, 234101 (2005)
- [A3] *Quantum diffusion in the quasiperiodic kicked rotor*
H. Lignier, J-C Garreau, P. Sziptgiser, D. Delande
Europh. Lett. 69, 327-333 (2005)
- [A2] *Experimental study of quantum chaos with cold atoms*
P. Sziptgiser, H. Lignier, J. Ringot, J. C. Garreau, D. Delande
Commun. Nonlin. Sci. Num. Simul. 8 301-313 (2003)
- [A1] *The microwave Stark and Fourier transform spectra, structure and quadrupole coupling constants of 1,2 dicyanocyclobutene*
D. Petitprez, G. Wlodarczak, H. Lignier, J. Demaison, A. de Meijere, A G. Steiniz and
H. Mollendal
J. Mol. Struct. 612 315-324 (2002)

Articles de conférence

- [Ac1] *Chaos quantique avec des atomes refroidis par laser*,
H. Lignier, Q. Thommen, J. Chabé, D. Delande, J. C. Garreau, P. Sziptgiser, V. Zehnlé,
5° colloque Chaos Temporel et Chaos Spatio-Temporel,
December 12th 2005, Le Havre,
in Actes du 5° colloque 5 9-14 (2005)

Chapitre d'ouvrage

- [C1] *Refroidir les molécules* (chap. 7)
N. Bouloufa-Maafa, D. Comparat, O. Dulieu, H. Lignier, G. Quéméner

in Atomes, ions, molécules ultra-froids, EDP Sciences, coordonné par R. Kaiser, M. Leduc et H. Perrin (2020, à paraître)

Publications avec post-doctorants, doctorants co-encadrés et stagiaires

Thèse de Ridha Horchani (2008-2012) : **A17, A18, A20, A21**

Thèse d'Isam Manai (2010-2013) : **A20, A21**

Thèse de Thibault Courageux (2017-) : **A27, AP1, AP2 (encadrement à 95%)**

Post-doc de Mehdi Hamamda (2013-2015) : **A21, A22, A23**

Post-doc d'Anne Cournol (2015-2017) : **A24, A25, A27, A28, AP1**

Stagiaire M2 Mehdi Khalal (2016) : **AP1**

Présentations orales en conférences et séminaires

[S16] *A Broadband laser for manipulation and spectroscopy of Barium monofluoride (BaF)*

H. Lignier, A. Cournol, T. Courageux, D. Comparat and P. Pillet

LPhys'19, 8-12 Juillet 2019, Gyeongju, Corée du sud

[S15] *Ro-vibrational optical pumping of a molecular beam*

T. Courageux, H. Lignier, A. Cournol, D. Comparat and P. Pillet

Séminaire ISMO 27 mars 2018

[S14] *Ro-vibrational optical pumping of a molecular beam*

H. Lignier, A. Cournol, T. Courageux, D. Comparat and P. Pillet

Congrès de la Société Française de Physique, 2-5 Juillet 2017, Orsay

[S13] *Cooling and slowing molecules*

H. Lignier, A. Cournol, D. Comparat, P. Pillet

Journée de lancement du projet IQUPS, 20 janvier 2017, Palaiseau

[S12] *Cooling of vibration and rotation of BaF molecules using broadband lasers*

H. Lignier, A. Cournol, P. Pillet, D. Comparat

Control of Quantum Dynamics of Atoms, Molecules and Ensembles by Light XII, 27 juin-1er juillet 2016, Nessebar, Bulgarie

[S11] *Cold source of Neutral Molecules and Molecular Anions*

H. Lignier, A. Cournol, P. Pillet, D. Comparat

Workshop : continuous atomic sources and extreme cooling of atoms and molecules : techniques and applications, 24-29 Janvier 2016, Les Houches

[S10] *Internal cooling of molecules with broadband laser sources*

H. Lignier, A. Cournol, P. Pillet, D. Comparat

LPhys'15, 21-25 août 2015, Shanghai, Chine

[S9] *Rovibrational optical cooling of molecules*

H. Lignier, D. Comparat, P. Pillet, M. Hamamda,

Séminaire Area della Ricerca, CNR, 15 avril 2014, Pise, Italie

[S8] *Refroidissement rovibrationnels de molécules par laser*

Séminaire CEA, Bruyère Le Châtel, 3 février 2014

[S7] *Ro-vibrational cooling of molecules*

Séminaire Imperial College, 6 décembre 2013, Londres, Royaume-Uni

- [S6] *Ro-vibrational cooling of molecules. Towards Sisyphus cooling of molecules*
H. Lignier, M. Hamamda, I. Manai, P. Pillet, D. Comparat
Conférence IMAMPC, 2-5 Juillet 2013, Lille
- [S5] *Etude et contrôle du tunneling avec un condensat de Bose-Einstein*
H. Lignier, C. Sias, A. Zenesini, Y. P. Singh, D. Ciampini, O. Morsch, E. Arimondo
Séminaire, Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques, Université Paris Diderot
(VII), Paris,
16 Novembre 2007
- [S4] *Etude et contrôle du tunneling avec un condensat de Bose-Einstein*
H. Lignier, C. Sias, A. Zenesini, Y. P. Singh, D. Ciampini, O. Morsch, E. Arimondo
Séminaire,
Laboratoire Aimé Cotton, Université Paris XI, Orsay,
15 Novembre 2007
- [S3] *Tunneling résonant avec un Condensat de Bose-Einstein,*
H. Lignier, Y. Singh, A. Zenesini, C. Sias, S. Wimberger, D. Ciampini, O. Morsch, E.
Arimondo
Séminaire informel, Laboratoire de Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires,
Université de Provence, Marseille, 21 Décembre 2006
- [S2] *Chaos quantique : étude expérimentale de la localisation dynamique*
H. Lignier, P. Sznitgiser, J. C. Garreau,
Séminaire, Laboratoire de Physique des Lasers, Institut Galilée, Université Paris XIII,
27 Novembre 2005
- [S1] *Dynamical Localization and Delocalization in a Quasiperiodic Driven System*
H. Lignier, P. Sznitgiser, J. C. Garreau,
Trois jours de séminaires avec audience et intervenants internationaux, Laboratoire
PHLAM, Université des Sciences et technologie de Lille, 11 Septembre 2003

Bibliographie

- [1] C. Gross and I. Bloch, “Quantum simulations with ultracold atoms in optical lattices,” *Science*, vol. 357, pp. 995–1001, sep 2017.
- [2] F. Schäfer, T. Fukuhara, S. Sugawa, *et al.*, “Tools for quantum simulation with ultracold atoms in optical lattices,” *Nat. Rev. Phys.* 2020 28, vol. 2, pp. 411–425, jul 2020.
- [3] M. Glück, A. R. Kolovsky, and H. J. Korsch, “Wannier-Stark resonances in optical and semiconductor superlattices,” *Phys. Rep.*, vol. 366, pp. 103–182, aug 2002.
- [4] M. Greiner, O. Mandel, T. Esslinger, *et al.*, “Quantum phase transition from a superfluid to a Mott insulator in a gas of ultracold atoms,” *Nature*, vol. 415, no. 6867, pp. 39–44, 2002.
- [5] M. Greiner, I. Bloch, O. Mandel, *et al.*, “Exploring phase coherence in a 2D lattice of Bose-Einstein condensates,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 8716, oct 2001.
- [6] W. Zwerger, “Mott Hubbard transition of cold atoms in optical lattices,” *J. Opt. B Quantum Semiclassical Opt.*, vol. 5, pp. S9–S16, apr 2003.
- [7] Zenesini Alessandro, *Coherence and adiabaticity in dressed matter waves*. PhD thesis, Università degli Studi, Pisa, 2008.
- [8] J. H. Denschlag, J. E. Simsarian, H. Häffner, *et al.*, “A Bose-Einstein condensate in an optical lattice,” *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 35, p. 307, jul 2002.
- [9] M. Cristiani, O. Morsch, J. H. Müller, *et al.*, “Experimental properties of Bose-Einstein condensates in one-dimensional optical lattices : Bloch oscillations, Landau-Zener tunneling, and mean-field effects,” *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 65, p. 11, jun 2002.
- [10] M. Ben Dahan, E. Peik, J. Reichel, *et al.*, “Bloch Oscillations of Atoms in an Optical Potential,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, p. 4508, jun 1996.
- [11] O. Morsch, J. H. Müller, M. Cristiani, *et al.*, “Bloch Oscillations and Mean-Field Effects of Bose-Einstein Condensates in 1D Optical Lattices,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, p. 140402, sep 2001.
- [12] S. R. Wilkinson, C. F. Bharucha, K. W. Madison, *et al.*, “Observation of Atomic Wannier-Stark Ladders in an Accelerating Optical Potential,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, p. 4512, jun 1996.

- [13] C. F. Bharucha, K. W. Madison, P. R. Morrow, *et al.*, “Observation of atomic tunneling from an accelerating optical potential,” *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 55, no. 2, pp. R857–R860, 1997.
- [14] B. P. Anderson and M. A. Kasevich, “Macroscopic quantum interference from atomic tunnel arrays,” *Science*, vol. 282, pp. 1686–1689, nov 1998.
- [15] K. Leo, *High-Field Transport in Semiconductor Superlattices*, vol. 187 of *Springer Tracts in Modern Physics*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2003.
- [16] E. E. Mendez and G. Bastard, “Wannier-Stark Ladders and Bloch Oscillations in Superlattices,” *Phys. Today*, vol. 46, p. 34, jan 2008.
- [17] Q. Niu, X. G. Zhao, G. A. Georgakis, and M. G. Raizen, “Atomic Landau-Zener Tunneling and Wannier-Stark Ladders in Optical Potentials,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, p. 4504, jun 1996.
- [18] M. Glück, A. R. Kolovsky, and H. J. Korsch, “Bloch particle in the presence of dc and ac fields,” *Phys. Lett. A*, vol. 249, pp. 483–488, dec 1998.
- [19] F. Keck, H. J. Korsch, and S. Mossmann, “Unfolding a diabolic point : a generalized crossing scenario,” *J. Phys. A. Math. Gen.*, vol. 36, p. 2125, feb 2003.
- [20] D. I. Choi and Q. Niu, “Bose-Einstein Condensates in an Optical Lattice,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, p. 2022, mar 1999.
- [21] D. Bouwmeester, N. H. Dekker, F. E. Dorselaer, *et al.*, “Observation of Landau-Zener dynamics in classical optical systems,” *Phys. Rev. A*, vol. 51, p. 646, jan 1995.
- [22] N. V. Vitanov, “Transition times in the Landau-Zener model,” *Phys. Rev. A*, vol. 59, p. 988, feb 1999.
- [23] C. E. Creffield and T. S. Monteiro, “Tuning the Mott transition in a Bose-Einstein condensate by multiple photon absorption,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, p. 210403, jun 2006.
- [24] A. Eckardt, C. Weiss, and M. Holthaus, “Superfluid-insulator transition in a periodically driven optical lattice,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, p. 260404, dec 2005.
- [25] E. Kierig, U. Schnorrberger, A. Schietinger, *et al.*, “Single-particle tunneling in strongly driven double-well potentials,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 190405, may 2008.
- [26] A. Eckardt, M. Holthaus, H. Lignier, *et al.*, “Exploring dynamic localization with a Bose-Einstein condensate,” *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 79, p. 013611, jan 2009.
- [27] E. Michon, C. Cabrera-Gutiérrez, A. Fortun, *et al.*, “Phase transition kinetics for a Bose Einstein condensate in a periodically driven band system,” *New J. Phys.*, vol. 20, may 2018.
- [28] D. Jaksch, C. Bruder, J. I. Cirac, *et al.*, “Cold Bosonic Atoms in Optical Lattices,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, pp. 3108–3111, oct 1998.

- [29] J. F. Sherson, C. Weitenberg, M. Endres, *et al.*, “Single-atom-resolved fluorescence imaging of an atomic Mott insulator,” *Nature*, vol. 467, pp. 68–72, sep 2010.
- [30] W. S. Bakr, A. Peng, M. E. Tai, *et al.*, “Probing the superfluid-to-Mott insulator transition at the single-atom level,” *Science*, vol. 329, pp. 547–550, jul 2010.
- [31] A. Eckardt and E. Anisimovas, “High-frequency approximation for periodically driven quantum systems from a Floquet-space perspective,” sep 2015.
- [32] A. Eckardt, T. Jinasundera, C. Weiss, and M. Holthaus, “Analog of photon-assisted tunneling in a Bose-Einstein condensate,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, p. 200401, nov 2005.
- [33] N. Goldman and J. Dalibard, “Periodically driven quantum systems : Effective Hamiltonians and engineered gauge fields,” *Phys. Rev. X*, vol. 4, p. 031027, aug 2014.
- [34] J. Struck, C. Öschlager, R. Le Targat, *et al.*, “Quantum simulation of frustrated classical magnetism in triangular optical lattices,” *Science*, vol. 333, pp. 996–999, aug 2011.
- [35] H. Miyake, G. A. Siviloglou, C. J. Kennedy, *et al.*, “Realizing the harper hamiltonian with laser-assisted tunneling in optical lattices,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, p. 185302, oct 2013.
- [36] M. Aidelsburger, M. Lohse, C. Schweizer, *et al.*, “Measuring the Chern number of Hofstadter bands with ultracold bosonic atoms,” *Nat. Phys.* 2014 112, vol. 11, pp. 162–166, dec 2014.
- [37] G. Jotzu, M. Messer, R. Desbuquois, *et al.*, “Experimental realization of the topological Haldane model with ultracold fermions,” *Nat.* 2014 5157526, vol. 515, pp. 237–240, nov 2014.
- [38] L. D. Carr, D. DeMille, R. V. Krems, and J. Ye, “Cold and ultracold molecules : Science, technology and applications,” *New J. Phys.*, vol. 11, p. 55049, may 2009.
- [39] O. Dulieu and C. Gabbanini, “The formation and interactions of cold and ultracold molecules : new challenges for interdisciplinary physics,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 72, p. 086401, aug 2009.
- [40] G. Quemener and P. S. Julienne, “Ultracold molecules under control!,” *Chem. Rev.*, vol. 112, pp. 4949–5011, sep 2012.
- [41] N. Balakrishnan, “Perspective : Ultracold molecules and the dawn of cold controlled chemistry,” *J. Chem. Phys.*, vol. 145, p. 110901, oct 2016.
- [42] J. L. Bohn, A. M. Rey, and J. Ye, “Cold molecules : Progress in quantum engineering of chemistry and quantum matter,” *Science*, vol. 357, pp. 1002–1010, sep 2017.
- [43] H. J. Metcalf and P. van der Straten, *Laser Cooling and Trapping*. Springer, 1999.
- [44] G. Herzberg, “Molecular Spectra and Molecular Structure,” 1966.
- [45] O. Dulieu and F. Masnou-Seeuws, “Formation of ultracold molecules by photoassociation : theoretical developments,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 20, p. 1083, may 2003.

- [46] K. M. Jones, E. Tiesinga, P. D. Lett, and P. S. Julienne, “Ultracold photoassociation spectroscopy : Long-range molecules and atomic scattering,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 78, pp. 483–535, may 2006.
- [47] J. Ulmanis, J. Deiglmayr, M. Repp, *et al.*, “Ultracold molecules formed by photoassociation : Heteronuclear dimers, inelastic collisions, and interactions with ultrashort laser pulses,” sep 2012.
- [48] P. Zabawa, A. Wakim, M. Haruza, and N. P. Bigelow, “Formation of ultracold $X^1\Sigma^+(v'' = 0)$ NaCs molecules via coupled photoassociation channels,” *Phys. Rev. A*, vol. 84, p. 061401, dec 2011.
- [49] J. Deiglmayr, A. Grochola, M. Repp, *et al.*, “Formation of ultracold polar molecules in the rovibrational ground state,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 133004, sep 2008.
- [50] J. M. Sage, S. Sainis, T. Bergeman, and D. Demille, “Optical production of ultracold polar molecules,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, p. 203001, may 2005.
- [51] E. R. Abraham, N. W. Ritchie, W. I. McAlexander, and R. G. Hulet, “Photoassociative spectroscopy of long-range states of ultracold $^6\text{Li}_2$ and $^7\text{Li}_2$,” *J. Chem. Phys.*, vol. 103, pp. 7773–7778, nov 1995.
- [52] C. McKenzie, J. Hecker Denschlag, H. Häffner, *et al.*, “Photoassociation of Sodium in a Bose-Einstein Condensate,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, p. 4, mar 2002.
- [53] A. N. Nikolov, E. E. Eyler, X. T. Wang, *et al.*, “Observation of ultracold ground-state potassium molecules,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, pp. 703–706, jan 1999.
- [54] A. Fioretti, C. Amiot, C. M. Dion, *et al.*, “Cold rubidium molecule formation through photoassociation : A spectroscopic study of the 0-g long-range state of $^{87}\text{Rb}_2$,” *Eur. Phys. J. D*, vol. 15, pp. 189–198, aug 2001.
- [55] A. Fioretti, D. Comparat, A. Crubellier, *et al.*, “Formation of Cold Cs_2 Molecules through Photoassociation,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, pp. 4402–4405, may 1998.
- [56] M. Kitagawa, K. Enomoto, K. Kasa, *et al.*, “Two-color photoassociation spectroscopy of ytterbium atoms and the precise determinations of s -wave scattering lengths,” *Phys. Rev. A*, vol. 77, p. 012719, jan 2008.
- [57] U. Schlöder, C. Silber, and C. Zimmermann, “Photoassociation of heteronuclear lithium,” *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 73, pp. 801–805, dec 2001.
- [58] M. Borkowski, R. Ciuryło, P. S. Julienne, *et al.*, “Photoassociative production of ultracold heteronuclear ytterbium molecules,” *Phys. Rev. A*, vol. 84, p. 030702, sep 2011.
- [59] C. Haimberger, J. Kleinert, M. Bhattacharya, and N. P. Bigelow, “Formation and detection of ultracold ground-state polar molecules,” *Phys. Rev. A*, vol. 70, p. 021402, aug 2004.
- [60] D. Wang, J. Qi, M. F. Stone, *et al.*, “Photoassociative production and trapping of ultracold KRb molecules,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 243005, dec 2004.

- [61] N. Nemitz, F. Baumer, F. Münchow, *et al.*, “Production of heteronuclear molecules in an electronically excited state by photoassociation in a mixture of ultracold Yb and Rb,” *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 79, p. 061403, jun 2009.
- [62] A. Altaf, S. Dutta, J. Lorenz, *et al.*, “Formation of ultracold ${}^7\text{Li}{}^{85}\text{Rb}$ molecules in the lowest triplet electronic state by photoassociation and their detection by ionization spectroscopy,” *J. Chem. Phys.*, vol. 142, p. 114310, mar 2015.
- [63] A. Ridinger, S. Chaudhuri, T. Salez, *et al.*, “Photoassociative creation of ultracold heteronuclear ${}^6\text{Li}{}^{40}\text{K}^*$ molecules,” *EPL*, vol. 96, p. 33001, oct 2011.
- [64] T. Köhler, K. Góral, and P. S. Julienne, “Production of cold molecules via magnetically tunable Feshbach resonances,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 78, pp. 1311–1361, dec 2006.
- [65] K. Winkler, F. Lang, G. Thalhammer, *et al.*, “Coherent optical transfer of Feshbach molecules to a lower vibrational state,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 043201, jan 2007.
- [66] S. Ospelkaus, A. Pe’er, K. K. Ni, *et al.*, “Efficient state transfer in an ultracold dense gas of heteronuclear molecules,” *Nat. Phys.*, vol. 4, pp. 622–626, jun 2008.
- [67] E. Kuznetsova, M. Gacesa, P. Pellegrini, *et al.*, “Efficient formation of ground-state ultracold molecules via STIRAP from the continuum at a Feshbach resonance,” *New J. Phys.*, vol. 11, p. 55028, may 2009.
- [68] F. Lang, K. Winkler, C. Strauss, *et al.*, “Ultracold triplet molecules in the rovibrational ground state,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 133005, sep 2008.
- [69] P. K. Molony, P. D. Gregory, Z. Ji, *et al.*, “Creation of ultracold ${}^{87}\text{Rb}{}^{133}\text{Cs}$ molecules in the rovibrational ground state,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 113, p. 255301, dec 2014.
- [70] J. W. Park, S. A. Will, and M. W. Zwierlein, “Ultracold Dipolar Gas of Fermionic ${}^{23}\text{Na}{}^{40}\text{K}$ Molecules in Their Absolute Ground State,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 114, p. 205302, may 2015.
- [71] T. M. Rvachov, H. Son, A. T. Sommer, *et al.*, “Long-Lived Ultracold Molecules with Electric and Magnetic Dipole Moments,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 119, p. 143001, oct 2017.
- [72] M. Guo, B. Zhu, B. Lu, *et al.*, “Creation of an Ultracold Gas of Ground-State Dipolar ${}^{23}\text{Na}{}^{87}\text{Rb}$ Molecules,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 116, p. 205303, may 2016.
- [73] K. K. Ni, S. Ospelkaus, M. H. De Miranda, *et al.*, “A high phase-space-density gas of polar molecules,” *Science*, vol. 322, pp. 231–235, oct 2008.
- [74] L. De Marco, G. Valtolina, K. Matsuda, *et al.*, “A degenerate Fermi gas of polar molecules,” *Science*, vol. 363, pp. 853–856, feb 2019.
- [75] Z. Zhang, L. Chen, K.-X. Yao, and C. Chin, “Transition from an atomic to a molecular Bose-Einstein condensate,” *Nature*, vol. 592, pp. 708–711, apr 2021.
- [76] G. Scoles, *Atomic and Molecular Beam Methods. - V. 1 (1988)*. Oxford University Press, 1988.

- [77] M. D. Morse, “Supersonic Beam Sources,” in *Exp. Methods Phys. Sci.*, vol. 29, pp. 21–47, Academic Press, jan 1996.
- [78] N. R. Hutzler, H. I. Lu, and J. M. Doyle, “The buffer gas beam : An intense, cold, and slow source for atoms and molecules,” *Chem. Rev.*, vol. 112, pp. 4803–4827, 2012.
- [79] M. Hillenkamp, S. Keinan, and U. Even, “Condensation limited cooling in supersonic expansions,” *J. Chem. Phys.*, vol. 118, pp. 8699–8705, may 2003.
- [80] H. C. Beijerinck, R. J. Van Gerwen, E. R. Kerstel, *et al.*, “Campargue-type supersonic beam sources : Absolute intensities, skimmer transmission and scaling laws for monoatomic gases He, Ne and Ar,” *Chem. Phys.*, vol. 96, pp. 153–173, jun 1985.
- [81] A. Potapov, A. Canosa, E. Jiménez, and B. Rowe, “Uniform Supersonic Chemical Reactors : 30 Years of Astrochemical History and Future Challenges,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 56, pp. 8618–8640, jul 2017.
- [82] S. Truppe, M. Hambach, S. M. Skoff, *et al.*, “A buffer gas beam source for short, intense and slow molecular pulses,” *J. Mod. Opt.*, vol. 65, pp. 648–656, mar 2018.
- [83] A. Osterwalder, S. A. Meek, G. Hammer, *et al.*, “Deceleration of neutral molecules in macroscopic traveling traps,” *Phys. Rev. A*, vol. 81, p. 051401, may 2010.
- [84] A. Trimeche, M. N. Bera, J. P. Cromières, *et al.*, “Trapping of a supersonic beam in a traveling magnetic wave,” *Eur. Phys. J. D*, vol. 65, pp. 263–271, nov 2011.
- [85] E. Lavert-Ofir, S. Gersten, A. B. Henson, *et al.*, “A moving magnetic trap decelerator : A new source of cold atoms and molecules,” *New J. Phys.*, vol. 13, p. 103030, oct 2011.
- [86] P. Aggarwal, Y. Yin, K. Esajas, *et al.*, “Deceleration and Trapping of SrF Molecules,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 127, p. 173201, oct 2021.
- [87] S. Chervenkov, X. Wu, J. Bayerl, *et al.*, “Continuous centrifuge decelerator for polar molecules,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, p. 013001, jan 2014.
- [88] X. Wu, T. Gantner, M. Koller, *et al.*, “A cryofuge for cold-collision experiments with slow polar molecules,” *Science*, vol. 358, pp. 645–648, nov 2017.
- [89] S. D. Hogan, C. Seiler, and F. Merkt, “Rydberg-state-enabled deceleration and trapping of cold molecules,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, p. 123001, sep 2009.
- [90] A. Deller, M. H. Rayment, and S. D. Hogan, “Slow Decay Processes of Electrostatically Trapped Rydberg NO Molecules,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 125, p. 073201, aug 2020.
- [91] A. I. Bishop, L. Wang, and P. F. Barker, “Creating cold stationary molecular gases by optical Stark deceleration,” *New J. Phys.*, vol. 12, p. 073028, jul 2010.
- [92] N. Coppendale, L. Wang, P. Douglas, and P. F. Barker, “A high-energy, chirped laser system for optical Stark deceleration,” *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 104, pp. 569–576, sep 2011.

- [93] V. Zhelyazkova, A. Cournol, T. E. Wall, *et al.*, “Laser cooling and slowing of CaF molecules,” *Phys. Rev. A*, vol. 89, p. 53416, may 2014.
- [94] B. Hemmerling, E. Chae, A. Ravi, *et al.*, “Laser slowing of CaF molecules to near the capture velocity of a molecular MOT,” *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 49, p. 174001, aug 2016.
- [95] B. L. Augenbraun, A. Frenett, H. Sawaoka, *et al.*, “Zeeman-Sisyphus Deceleration of Molecular Beams,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 127, p. 263002, sep 2021.
- [96] M. Gupta and D. Herschbach, “Slowing and speeding molecular beams by means of a rapidly rotating source,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 105, pp. 1626–1637, mar 2001.
- [97] M. Strebel, F. Stienkemeier, and M. Mudrich, “Improved setup for producing slow beams of cold molecules using a rotating nozzle,” *Phys. Rev. A*, vol. 81, p. 033409, mar 2010.
- [98] M. S. Elioff, J. J. Valentini, and D. W. Chandler, “Subkelvin cooling NO molecules via "billiard-like" collisions with argon.,” *Science*, vol. 302, pp. 1940–3, dec 2003.
- [99] J. D. Weinstein, R. DeCarvalho, T. Guillet, *et al.*, “Magnetic trapping of calcium monohydride molecules at millikelvin temperatures,” *Nature*, vol. 395, pp. 148–150, sep 1998.
- [100] H. L. Bethlem, G. Berden, F. M. Cromptoets, *et al.*, “Electrostatic trapping of ammonia molecules,” *Nature*, vol. 406, pp. 491–494, aug 2000.
- [101] B. G. Englert, M. Mielenz, C. Sommer, *et al.*, “Storage and adiabatic cooling of polar molecules in a microstructured trap,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, p. 263003, dec 2011.
- [102] Y. Segev, M. Pitzer, M. Karpov, *et al.*, “Collisions between cold molecules in a superconducting magnetic trap,” *Nature*, vol. 572, pp. 189–193, aug 2019.
- [103] D. Haas, C. von Planta, T. Kierspel, *et al.*, “Long-term trapping of Stark-decelerated molecules,” *Commun. Phys.*, vol. 2, pp. 1–7, dec 2019.
- [104] D. Mitra, Z. D. Lasner, G.-Z. Zhu, *et al.*, “Pathway Towards Optical Cycling and Laser Cooling of Functionalized Arenes,” feb 2022.
- [105] G.-Z. Zhu, D. Mitra, B. L. Augenbraun, *et al.*, “Functionalizing Aromatic Compounds with Optical Cycling Centers,” feb 2022.
- [106] M. R. Tarbutt, “Laser cooling of molecules,” *Contemp. Phys.*, vol. 59, pp. 356–376, oct 2018.
- [107] J. F. Barry, D. J. McCarron, E. B. Norrgard, *et al.*, “Magneto-optical trapping of a diatomic molecule,” *Nature*, vol. 512, pp. 286–289, aug 2014.
- [108] L. Anderegg, B. L. Augenbraun, E. Chae, *et al.*, “Radio Frequency Magneto-Optical Trapping of CaF with High Density,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 119, p. 103201, sep 2017.
- [109] S. Truppe, H. J. Williams, M. Hambach, *et al.*, “Molecules cooled below the Doppler limit,” *Nat. Phys.*, vol. 13, pp. 1173–1176, dec 2017.

- [110] A. L. Collopy, S. Ding, Y. Wu, *et al.*, “3D Magneto-Optical Trap of Yttrium Monoxide,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 121, p. 213201, nov 2018.
- [111] S. Ding, Y. Wu, I. A. Finneran, *et al.*, “Sub-Doppler Cooling and Compressed Trapping of YO Molecules at μ K Temperatures,” *Phys. Rev. X*, vol. 10, p. 021049, jun 2020.
- [112] L. Caldwell, J. A. Devlin, H. J. Williams, *et al.*, “Deep Laser Cooling and Efficient Magnetic Compression of Molecules,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 123, p. 033202, jul 2019.
- [113] D. J. McCarron, M. H. Steinecker, Y. Zhu, and D. Demille, “Magnetic Trapping of an Ultracold Gas of Polar Molecules,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 121, p. 013202, jul 2018.
- [114] D. Mitra, N. B. Vilas, C. Hallas, *et al.*, “Direct laser cooling of a symmetric top molecule,” *Science*, vol. 369, pp. 1366–1369, sep 2020.
- [115] B. L. Augenbraun, Z. D. Lasner, A. Frenett, *et al.*, “Laser-cooled polyatomic molecules for improved electron electric dipole moment searches,” *New J. Phys.*, vol. 22, p. 022003, feb 2020.
- [116] N. B. Vilas, C. Hallas, L. Anderegg, *et al.*, “Magneto-Optical Trapping and Sub-Doppler Cooling of a Polyatomic Molecule,” dec 2021.
- [117] M. Zeppenfeld, B. G. Englert, R. Glöckner, *et al.*, “Sisyphus cooling of electrically trapped polyatomic molecules,” *Nature*, vol. 491, pp. 570–573, nov 2012.
- [118] A. Prehn, M. Ibrügger, R. Glöckner, *et al.*, “Optoelectrical Cooling of Polar Molecules to Submillikelvin Temperatures,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 116, p. 063005, feb 2016.
- [119] T. Wang, J. Chen, T. Yang, *et al.*, “Dynamical resonances accessible only by reagent vibrational excitation in the $F + HD \rightarrow HF + D$ reaction,” *Science*, vol. 342, pp. 1499–1502, dec 2013.
- [120] T. Yang, J. Chen, L. Huang, *et al.*, “Extremely short-lived reaction resonances in $Cl + HD (v = 1) \rightarrow DCl + H$ due to chemical bond softening,” *Science*, vol. 347, pp. 60–63, jan 2015.
- [121] L. Scharfenberg, S. Y. T. van de Meerakker, and G. Meijer, “Crossed beam scattering experiments with optimized energy resolution,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, p. 8448, may 2011.
- [122] R. G. Macdonald and K. Liu, “State-to-state integral cross sections for the inelastic scattering of $CH(X^2\Pi)+He$: Rotational rainbow and orbital alignment a,” *J. Chem. Phys.*, vol. 91, pp. 821–838, jul 1989.
- [123] D. M. Sonnenfroh, R. G. Macdonald, and K. Liu, “A crossed-beam study of the state-resolved integral cross sections for the inelastic scattering of $OH(X^2\Pi)$ with CO and N_2 ,” *J. Chem. Phys.*, vol. 94, pp. 6508–6518, may 1991.
- [124] D. Skouteris, D. E. Manolopoulos, W. Bian, *et al.*, “Van der Waals interactions in the $Cl + HD$ reaction,” *Science*, vol. 286, pp. 1713–1716, nov 1999.

- [125] R. T. Skodje, D. Skouteris, D. E. Manolopoulos, *et al.*, “Resonance-mediated chemical reaction : $F + HD \rightarrow HF + D$,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, pp. 1206–1209, aug 2000.
- [126] S. Chefdeville, T. Stoecklin, A. Bergeat, *et al.*, “Appearance of low energy resonances in CO-Para- H_2 inelastic collisions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, p. 023201, jul 2012.
- [127] S. Chefdeville, Y. Kalugina, S. Y. Van De Meerakker, *et al.*, “Observation of partial wave resonances in low-energy O_2-H_2 inelastic collisions,” *Science*, vol. 341, pp. 1094–1096, sep 2013.
- [128] I. W. M. Smith, “Reactions at Very Low Temperatures : Gas Kinetics at a New Frontier,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 45, pp. 2842–2861, apr 2006.
- [129] W. E. Perreault, N. Mukherjee, and R. N. Zare, “Quantum control of molecular collisions at 1 kelvin,” *Science*, vol. 358, pp. 356–359, oct 2017.
- [130] W. E. Perreault, N. Mukherjee, and R. N. Zare, “Supersonic beams of mixed gases : A method for studying cold collisions,” *Chem. Phys.*, vol. 514, pp. 150–153, oct 2018.
- [131] Y. Shagam and E. Narevicius, “Sub-Kelvin collision temperatures in merged neutral beams by correlation in phase-space,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, pp. 22454–22461, oct 2013.
- [132] J. Jankunas, B. Bertsche, K. Jachymski, *et al.*, “Dynamics of gas phase $Ne + NH-3$ and $Ne + ND-3$ Penning ionisation at low temperatures,” *J. Chem. Phys.*, vol. 140, p. 244302, jun 2014.
- [133] J. Zou, S. D. Gordon, and A. Osterwalder, “Sub-Kelvin Stereodynamics of the $Ne (P_{3/2}) + N_2$ Reaction,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 123, p. 133401, sep 2019.
- [134] A. B. Henson, S. Gersten, Y. Shagam, *et al.*, “Observation of resonances in penning ionization reactions at sub-kelvin temperatures in merged beams,” *Science*, vol. 338, pp. 234–238, oct 2012.
- [135] T. de Jongh, M. Besemer, Q. Shuai, *et al.*, “Imaging the onset of the resonance regime in low-energy NO-He collisions,” *Science*, vol. 368, pp. 626–630, may 2020.
- [136] J. Onvlee, S. D. Gordon, S. N. Vogels, *et al.*, “Imaging quantum stereodynamics through Fraunhofer scattering of NO radicals with rare-gas atoms,” *Nat. Chem.*, vol. 9, pp. 226–233, mar 2017.
- [137] Z. Gao, T. Karman, S. N. Vogels, *et al.*, “Observation of correlated excitations in bimolecular collisions,” *Nat. Chem.*, vol. 10, pp. 469–473, apr 2018.
- [138] B. C. Sawyer, B. K. Stuhl, M. Yeo, *et al.*, “Cold heteromolecular dipolar collisions,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, pp. 19059–19066, nov 2011.
- [139] P. Staantum, S. D. Kraft, J. Lange, *et al.*, “Experimental investigation of ultracold atom-molecule collisions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, p. 023201, jan 2006.
- [140] N. Zahzam, T. Vogt, M. Mudrich, *et al.*, “Atom-molecule collisions in an optically trapped gas,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, p. 023202, jan 2006.

- [141] E. R. Hudson, N. B. Gilfoy, S. Kotochigova, *et al.*, “Inelastic collisions of ultracold heteronuclear molecules in an optical trap,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 203201, may 2008.
- [142] J. Deiglmayr, M. Repp, R. Wester, *et al.*, “Inelastic collisions of ultracold polar LiCs molecules with caesium atoms in an optical dipole trap,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, pp. 19101–19105, nov 2011.
- [143] S. Ospelkaus, K. K. Ni, D. Wang, *et al.*, “Quantum-state controlled chemical reactions of ultracold potassium-rubidium molecules,” *Science*, vol. 327, pp. 853–857, feb 2010.
- [144] M. H. De Miranda, A. Chotia, B. Neyenhuis, *et al.*, “Controlling the quantum stereodynamics of ultracold bimolecular reactions,” *Nat. Phys.*, vol. 7, pp. 502–507, mar 2011.
- [145] X. Ye, M. Guo, M. L. González-Martínez, *et al.*, “Collisions of ultracold $^{23}\text{Na}^{87}\text{Rb}$ molecules with controlled chemical reactivities,” *Sci. Adv.*, vol. 4, p. eaaq0083, jan 2018.
- [146] P. D. Gregory, J. A. Blackmore, S. L. Bromley, and S. L. Cornish, “Loss of Ultracold $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ Molecules via Optical Excitation of Long-Lived Two-Body Collision Complexes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 124, p. 163402, apr 2020.
- [147] A. Christianen, M. W. Zwierlein, G. C. Groenenboom, and T. Karman, “Photoinduced Two-Body Loss of Ultracold Molecules,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 123, p. 123402, sep 2019.
- [148] S. A. Moses, J. P. Covey, M. T. Miecniowski, *et al.*, “Creation of a low-entropy quantum gas of polar molecules in an optical lattice,” *Science*, vol. 350, pp. 659–662, nov 2015.
- [149] L. Reichsöllner, A. Schindewolf, T. Takekoshi, *et al.*, “Quantum Engineering of a Low-Entropy Gas of Heteronuclear Bosonic Molecules in an Optical Lattice,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 118, p. 073201, feb 2017.
- [150] K. Matsuda, L. De Marco, J. R. Li, *et al.*, “Resonant collisional shielding of reactive molecules using electric fields,” *Science*, vol. 370, pp. 1324–1327, dec 2020.
- [151] M. S. Safronova, D. Budker, D. Demille, *et al.*, “Search for new physics with atoms and molecules,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 90, p. 025008, jun 2018.
- [152] J. P. Uzan, “The fundamental constants and their variation : Observational and theoretical status,” apr 2003.
- [153] T. Rosenband, D. B. Hume, P. O. Schmidt, *et al.*, “Frequency ratio of Al^+ and Hg^+ single-ion optical clocks ; metrology at the 17th decimal place,” *Science*, vol. 319, pp. 1808–1812, mar 2008.
- [154] R. M. Godun, P. B. R. Nisbet-Jones, J. M. Jones, *et al.*, “Frequency Ratio of Two Optical Clock Transitions in $^{171}\text{Yb}^+$ and Constraints on the Time Variation of Fundamental Constants,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 113, p. 210801, nov 2014.
- [155] A. Shelkovernikov, R. J. Butcher, C. Chardonnet, and A. Amy-Klein, “Stability of the proton-to-electron mass ratio,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 150801, apr 2008.

- [156] J. Kobayashi, A. Ogino, and S. Inouye, “Measurement of the variation of electron-to-proton mass ratio using ultracold molecules produced from laser-cooled atoms,” *Nat. Commun.*, vol. 10, pp. 1–5, dec 2019.
- [157] D. Demille, S. Sainis, J. Sage, *et al.*, “Enhanced sensitivity to variation of m_e/m_p in molecular spectra,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 043202, jan 2008.
- [158] C. Chin, V. V. Flambaum, and M. G. Kozlov, “Ultracold molecules : New probes on the variation of fundamental constants,” *New J. Phys.*, vol. 11, p. 055048, may 2009.
- [159] S. Truppe, R. J. Hendricks, S. K. Tokunaga, *et al.*, “A search for varying fundamental constants using hertz-level frequency measurements of cold CH molecules,” *Nat. Commun.*, vol. 4, pp. 1–7, oct 2013.
- [160] J. Bagdonaite, P. Jansen, C. Henkel, *et al.*, “A stringent limit on a drifting proton-to-electron mass ratio from alcohol in the early universe,” *Science*, vol. 339, pp. 46–48, jan 2013.
- [161] T. D. Lee and C. N. Yang, “Question of parity conservation in weak interactions,” *Phys. Rev.*, vol. 104, pp. 254–258, oct 1956.
- [162] C. S. Wu, E. Ambler, R. W. Hayward, *et al.*, “Experimental test of parity conservation in beta decay,” feb 1957.
- [163] C. S. Wood, S. C. Bennett, D. Cho, *et al.*, “Measurement of parity nonconservation and an anapole moment in cesium,” *Science*, vol. 275, pp. 1759–1763, mar 1997.
- [164] A. Cournol, M. Manceau, M. Pierens, *et al.*, “A new experiment to test parity symmetry in cold chiral molecules using vibrational spectroscopy,” *Quantum Electron.*, vol. 49, pp. 288–292, mar 2019.
- [165] C. Daussy, T. Marrel, A. Amy-Klein, *et al.*, “Limit on the parity nonconserving energy difference between the enantiomers of a chiral molecule by laser spectroscopy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, pp. 1554–1557, jan 1999.
- [166] J. Eills, J. W. Blanchard, L. Bougas, *et al.*, “Measuring molecular parity nonconservation using nuclear-magnetic-resonance spectroscopy,” *Phys. Rev. A*, vol. 96, p. 042119, oct 2017.
- [167] D. Demille, S. B. Cahn, D. Murphree, *et al.*, “Using molecules to measure nuclear spin-dependent parity violation,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 023003, jan 2008.
- [168] E. B. Norrgard, D. S. Barker, S. Eckel, *et al.*, “Nuclear-spin dependent parity violation in optically trapped polyatomic molecules,” *Commun. Phys.*, vol. 2, pp. 1–6, dec 2019.
- [169] M. A. Bouchiat and C. Bouchiat, “Parity violation induced by weak neutral currents in atomic physics. part II,” *J. Phys.*, vol. 36, pp. 493–509, jun 1975.
- [170] D. Budker, D. Demille, E. D. Commins, and M. S. Zolotarev, “Investigation of nearly degenerate opposite parity states in atomic dysprosium,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, pp. 3019–3022, may 1993.

- [171] E. Altuntaş, J. Ammon, S. B. Cahn, and D. Demille, “Demonstration of a Sensitive Method to Measure Nuclear-Spin-Dependent Parity Violation,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 120, p. 142501, apr 2018.
- [172] A. D. Sakharov, “Violation of CP Invariance, C Asymmetry, and Baryon Asymmetry of the Universe,” *JETP (Engl. Transl.)*, vol. 5, no. 1, p. 24, 1967.
- [173] I. B. Khriplovich and S. K. Lamoreaux, *CP Violation Without Strangeness*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1997.
- [174] T. E. Chupp, P. Fierlinger, M. J. Ramsey-Musolf, and J. T. Singh, “Electric dipole moments of atoms, molecules, nuclei, and particles,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 91, p. 015001, jan 2019.
- [175] L. I. Schiff, “Measurability of nuclear electric dipole moments,” *Phys. Rev.*, vol. 132, no. 5, pp. 2194–2200, 1963.
- [176] V. V. Flambaum and J. S. Ginges, “Nuclear Schiff moment and time-invariance violation in atoms,” *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 65, p. 9, feb 2002.
- [177] B. Graner, Y. Chen, E. G. Lindahl, and B. R. Heckel, “Reduced Limit on the Permanent Electric Dipole Moment of Hg 199,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 116, apr 2016.
- [178] M. Bishof, R. H. Parker, K. G. Bailey, *et al.*, “Improved limit on the Ra 225 electric dipole moment,” *Phys. Rev. C*, vol. 94, aug 2016.
- [179] V. V. Flambaum and V. A. Dzuba, “Electric dipole moments of atoms and molecules produced by enhanced nuclear Schiff moments,” *Phys. Rev. A*, vol. 101, p. 042504, apr 2020.
- [180] L. V. Skripnikov, N. S. Mosyagin, A. V. Titov, and V. V. Flambaum, “Actinide and lanthanide molecules to search for strong CP-violation,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, pp. 18374–18380, sep 2020.
- [181] N. B. Clayburn, T. H. Wright, E. B. Norrgard, *et al.*, “Measurement of the molecular dipole moment and the hyperfine and Λ -doublet splittings of the $B^3\Pi_1$ state of thallium fluoride,” *Phys. Rev. A*, vol. 102, p. 052802, nov 2020.
- [182] B. C. Regan, E. D. Commins, C. J. Schmidt, and D. DeMille, “New limit on the electron electric dipole moment,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, pp. 718051–718054, feb 2002.
- [183] J. J. Hudson, D. M. Kara, I. J. Smallman, *et al.*, “Improved measurement of the shape of the electron,” *Nature*, vol. 473, pp. 493–496, may 2011.
- [184] J. Baron, W. C. Campbell, D. DeMille, *et al.*, “Order of magnitude smaller limit on the electric dipole moment of the electron,” *Science*, vol. 343, pp. 269–272, jan 2014.
- [185] V. Andreev, D. G. Ang, D. DeMille, *et al.*, “Improved limit on the electric dipole moment of the electron,” *Nature*, vol. 562, pp. 355–360, oct 2018.
- [186] P. Aggarwal, H. L. Bethlem, A. Borschevsky, *et al.*, “Measuring the electric dipole moment of the electron in BaF,” *Eur. Phys. J. D*, vol. 72, p. 197, nov 2018.

- [187] W. B. Cairncross, D. N. Gresh, M. Grau, *et al.*, “Precision Measurement of the Electron’s Electric Dipole Moment Using Trapped Molecular Ions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 119, oct 2017.
- [188] R. Blatt and C. F. Roos, “Quantum simulations with trapped ions,” apr 2012.
- [189] N. Friis, O. Marty, C. Maier, *et al.*, “Observation of Entangled States of a Fully Controlled 20-Qubit System,” *Phys. Rev. X*, vol. 8, p. 021012, apr 2018.
- [190] M. Boll, T. A. Hilker, G. Salomon, *et al.*, “Spin- and density-resolved microscopy of antiferromagnetic correlations in Fermi-Hubbard chains,” *Science*, vol. 353, pp. 1257–1260, sep 2016.
- [191] L. W. Cheuk, M. A. Nichols, K. R. Lawrence, *et al.*, “Observation of spatial charge and spin correlations in the 2D Fermi-Hubbard model,” *Science*, vol. 353, pp. 1260–1264, sep 2016.
- [192] M. F. Parsons, A. Mazurenko, C. S. Chiu, *et al.*, “Site-resolved measurement of the spin-correlation function in the Fermi-Hubbard model,” *Science*, vol. 353, pp. 1253–1256, sep 2016.
- [193] J. A. Blackmore, L. Caldwell, P. D. Gregory, *et al.*, “Ultracold molecules for quantum simulation : Rotational coherences in CaF and RbCs,” *Quantum Sci. Technol.*, vol. 4, p. 014010, jan 2019.
- [194] J. W. Park, Z. Z. Yan, H. Loh, *et al.*, “Second-scale nuclear spin coherence time of ultracold $^{23}\text{Na}^{40}\text{K}$ molecules,” *Science*, vol. 357, pp. 372–375, jul 2017.
- [195] B. Yan, S. A. Moses, B. Gadway, *et al.*, “Observation of dipolar spin-exchange interactions with lattice-confined polar molecules,” *Nature*, vol. 501, pp. 521–525, sep 2013.
- [196] C. Drag, B. L. Tolra, D. Comparat, *et al.*, “Photoassociative spectroscopy of Cs_2 : formation of cold molecules and determination of the Cs-Cs scattering length,” *Proc. Work. Bose-Einstein Condens. EriceSicile*, 1999.
- [197] A. Fioretti, D. Comparat, C. Drag, *et al.*, “Long-Range Forces between Cold Atoms,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, p. 1839, 1999.
- [198] N. Vanhaecke, C. Lisdat, B. T’jampens, *et al.*, “Accurate asymptotic ground state potential curves of Cs_2 from two-colour photoassociation,” *Eur. Phys. J. D*, vol. 28, pp. 351–360, 2004.
- [199] N. Vanhaecke, W. de Souza Melo, B. Laburthe Tolra, *et al.*, “Accumulation of cold cesium molecules via photoassociation in a mixed atomic and molecular trap,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, p. 063001, aug 2002.
- [200] M. Viteau, A. Chotia, M. Allegrini, *et al.*, “Optical pumping and vibrational cooling of molecules,” *Science*, vol. 321, pp. 232–4, jul 2008.
- [201] D. Sofikitis, R. Horchani, X. Li, *et al.*, “Vibrational cooling of cesium molecules using noncoherent broadband light,” *Phys. Rev. A*, vol. 80, p. 051401, nov 2009.

- [202] D. Sofkitis, S. Weber, A. Fioretti, *et al.*, “Molecular vibrational cooling by optical pumping with shaped femtosecond pulses,” *New J. Phys.*, vol. 11, p. 055037, may 2009.
- [203] R. Horchani, *Pompage optique de molecules de cesium : refroidissement vibrationnel et conversion électronique*. PhD thesis, Université Paris Sud-XI, 2011.
- [204] I. Manai, *Pompage rovibrationnel optique des molécules de césium*. PhD thesis, Université Paris Sud -Paris XI, 2013.
- [205] D. Comparat, C. Drag, B. Laburthe Tolra, *et al.*, “Formation of cold Cs₂ ground state molecules through photoassociation in the 1_u pure long-range state,” *Eur. Phys. J. D*, vol. 11, pp. 59–71, 2000.
- [206] M. Pichler, H. Chen, and W. C. Stwalley, “Photoassociation spectroscopy of ultracold Cs below the 6P 1/2 limit,” *J. Chem. Phys.*, vol. 121, pp. 1796–1801, jul 2004.
- [207] B. Laburthe-Tolra, *Atomes, molecules et plasmas ultra-froids : - transition d’un gaz de rydberg gele vers un plasma ultra-froid. - controle de collisions de photoassociation dans des schemas de resonance de feshbach et de transition raman stimulee*. PhD thesis, Université Paris Sud-XI, 2001.
- [208] M. Viteau, *Pompage optique et refroidissement laser de la vibration de molécules froides*. PhD thesis, Université Paris Sud-XI, 2008.
- [209] A. Chiota, *Dynamique de l’interaction dans un gaz d’atomes de Rydberg froids. Blocage dipolaire, ionisation penning. Pompage optique et refroidissement de la vibration de molécules*. PhD thesis, Université Paris Sud-XI, 2009.
- [210] M. Viteau, A. Chotia, D. Sofkitis, *et al.*, “Broadband lasers to detect and cool the vibration of cold molecules,” *Faraday Discuss.*, vol. 142, no. 13, 2009.
- [211] N. Bouloufa, M. Pichler, M. Aymar, and O. Dulieu, “Triplet-singlet conversion in ultracold Cs₂ and production of ground-state molecules,” *Phys. Rev. A*, vol. 83, p. 022503, feb 2011.
- [212] M. Vatasescu, O. Dulieu, C. Amiot, *et al.*, “Multichannel tunneling in the Cs₂ 0_g⁻ photoassociation spectrum,” *Phys. Rev. A*, vol. 61, p. 044701, mar 2000.
- [213] C. M. Dion, C. Drag, O. Dulieu, *et al.*, “Resonant coupling in the formation of ultracold ground state molecules via photoassociation,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, pp. 2253–2256, mar 2001.
- [214] D. Comparat, “Improved LeRoy-Bernstein near-dissociation expansion formula, and prospect for photoassociation spectroscopy,” *J. Chem. Phys.*, vol. 120, pp. 1318–1329, jan 2004.
- [215] V. Kokoouline, C. Drag, P. Pillet, and F. Masnou-Seeuws, “Lu-Fano plot for interpretation of the photoassociation spectra,” *Phys. Rev. A*, vol. 65, p. 062710, jun 2002.
- [216] Y. N. . Demkov and V. N. Ostrovsky, “Crossing of two bands of potential curves,” *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 28, p. 403, feb 1995.

- [217] D. A. Rahmlow, *Towards a measurement of parity nonconservation in diatomic molecules*. PhD thesis, Yale University, 2010.
- [218] T. C. Steimle, S. Frey, A. Le, *et al.*, “Molecular-beam optical Stark and Zeeman study of the A $^2\Pi - X^2\Sigma^+$ (0,0) band system of BaF,” *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 84, p. 012508, jul 2011.
- [219] S. B. Cahn, J. Ammon, E. Kirilov, *et al.*, “Zeeman-tuned rotational level-crossing spectroscopy in a diatomic free radical,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, p. 163002, apr 2014.
- [220] W. Bu, T. Chen, G. Lv, and B. Yan, “Cold collision and high-resolution spectroscopy of buffer-gas-cooled BaF molecules,” *Phys. Rev. A*, vol. 95, p. 032701, mar 2017.
- [221] T. Chen, W. Bu, and B. Yan, “Radiative deflection of a BaF molecular beam via optical cycling,” *Phys. Rev. A*, vol. 96, p. 053401, nov 2017.
- [222] P. Aggarwal, V. R. Marshall, H. L. Bethlem, *et al.*, “Lifetime measurements of the A $^2\Pi_{1/2}$ and A $^2\Pi_{3/2}$ states in BaF,” *Phys. Rev. A*, vol. 100, p. 052503, nov 2019.
- [223] P. Aggarwal, H. L. Bethlem, A. Boeschoten, *et al.*, “A supersonic laser ablation beam source with narrow velocity spreads,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 92, p. 033202, mar 2021.
- [224] R. Albrecht, M. Scharwaechter, T. Sixt, *et al.*, “Buffer-gas cooling, high-resolution spectroscopy, and optical cycling of barium monofluoride molecules,” *Phys. Rev. A*, vol. 101, p. 013413, jan 2020.
- [225] A. Jadbabaie, N. H. Pilgram, J. Klos, *et al.*, “Enhanced molecular yield from a cryogenic buffer gas beam source via excited state chemistry,” *New J. Phys.*, vol. 22, p. 22002, jan 2020.
- [226] A. Bayerle, S. Tzanova, P. Vlaar, *et al.*, “Tapered amplifier laser with frequency-shifted feedback,” *SciPost Phys.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–9, 2016.
- [227] T. Fordell and T. Lindvall, “Broadband lasers for photo-ionization and repumping of trapped ions,” *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 36, pp. 415–420, feb 2019.
- [228] J. Chamoun and M. J. F. Digonnet, “Pseudo-random-bit-sequence phase modulation for reduced errors in a fiber optic gyroscope,” *Opt. Lett.*, vol. 41, no. 24, p. 5664, 2016.
- [229] C. M. Western, “PGOPHER : A program for simulating rotational, vibrational and electronic spectra,” *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 186, pp. 221–242, jan 2017.
- [230] C. Effantin, A. Bernard, J. D’Incani, *et al.*, “Studies of the electronic states of the BaF molecule Part I : Effective constants for seven states below 30 000 c m $^{-1}$,” *Mol. Phys.*, vol. 70, no. 5, pp. 735–745, 1990.
- [231] J. F. Barry, E. S. Shuman, and D. DeMille, “A bright, slow cryogenic molecular beam source for free radicals,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, p. 18936, oct 2011.
- [232] M. R. Tarbutt, J. J. Hudson, B. E. Sauer, *et al.*, “A jet beam source of cold YbF radicals,” *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 35, pp. 5013–5022, nov 2002.

- [233] T. E. Wall, “Preparation of cold molecules for high-precision measurements,” *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 49, no. 24, p. 243001, 2016.
- [234] K. Fosse, N. Michel, W. Nazarewicz, and M. Płoszajczak, “Bound states of dipolar molecules studied with the Berggren expansion method,” *Phys. Rev. A*, vol. 87, p. 042515, apr 2013.
- [235] H. Abdoul-Carime, A. Wakisaka, Y. Bouteiller, *et al.*, “Rigid or floppy water-containing dipole-bound dimer anions,” *Zeitschrift für Phys. D Atoms, Mol. Clust.*, vol. 40, pp. 55–61, may 1997.
- [236] C. Desfrancois, H. Abdoul-Carime, N. Khelifa, and J. Schermann, “From $1/r$ to $1/r^2$ potentials : Electron exchange between Rydberg atoms and polar molecules.,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 73, pp. 2436–2439, oct 1994.
- [237] C. Desfrancois, “Determination of electron binding energies of ground-state dipole-bound molecular anions,” *Phys. Rev. A*, vol. 51, pp. 3667–3675, may 1995.
- [238] M. R. Tarbutt, “Magneto-optical trapping forces for atoms and molecules with complex level structures,” *New J. Phys.*, vol. 17, p. 015007, jan 2015.
- [239] E. B. Norrgard, D. J. McCarron, M. H. Steinecker, *et al.*, “Submillikelvin Dipolar Molecules in a Radio-Frequency Magneto-Optical Trap,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 116, p. 063004, feb 2016.
- [240] M. Weidemüller, T. Esslinger, M. A. Ol’shanii, *et al.*, “A Novel Scheme for Efficient Cooling below the Photon Recoil Limit,” *Europhys. Lett.*, vol. 27, p. 109, jul 1994.
- [241] H. Metcalf, “Colloquium : Strong optical forces on atoms in multifrequency light,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 89, p. 041001, oct 2017.
- [242] M. A. Chieda and D. Ph, “Bichromatic Slowing of Metastable Helium Bichromatic Slowing of Metastable Helium,” vol. 06269, pp. 1–11, 2012.
- [243] M. Partlow, X. Miao, J. Bochmann, *et al.*, “Bichromatic slowing and collimation to make an intense helium beam,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 213004, nov 2004.
- [244] C. Corder, B. Arnold, X. Hua, and H. Metcalf, “Laser cooling without spontaneous emission using the bichromatic force,” *J. Opt. Soc. Am. B Opt. Phys.*, vol. 32, p. B75, 2015.
- [245] C. Corder, B. Arnold, and H. Metcalf, “Laser Cooling without Spontaneous Emission,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 114, no. 4, p. 43002, 2015.
- [246] H. Araki and E. H. Lieb, “Entropy inequalities,” *Commun. Math. Phys. 1970 182*, vol. 18, pp. 160–170, jun 1970.
- [247] A. Wakim, P. Zabawa, M. Haruza, and N. P. Bigelow, “Luminorefrigeration : vibrational cooling of NaCs,” *Opt. Express*, vol. 20, p. 16083, jul 2012.
- [248] C. Y. Lien, C. M. Seck, Y. W. Lin, *et al.*, “Broadband optical cooling of molecular rotors from room temperature to the ground state,” *Nat. Commun.*, vol. 5, pp. 1–7, sep 2014.

- [249] P. R. Stollenwerk, I. O. Antonov, S. Venkataramanababu, *et al.*, “Cooling of a Zero-Nuclear-Spin Molecular Ion to a Selected Rotational State,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 125, p. 113201, sep 2020.
- [250] P. F. Staunum, K. Højbjerg, P. S. Skyt, *et al.*, “Rotational laser cooling of vibrationally and translationally cold molecular ions,” *Nat. Phys.*, vol. 6, pp. 271–274, mar 2010.
- [251] T. Schneider, B. Roth, H. Duncker, *et al.*, “All-optical preparation of molecular ions in the rovibrational ground state,” *Nat. Phys.*, vol. 6, pp. 275–278, mar 2010.
- [252] N. V. Ewald, T. Feldker, H. Hirzler, *et al.*, “Observation of Interactions between Trapped Ions and Ultracold Rydberg Atoms,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 122, p. 253401, jun 2019.
- [253] T. Zelevinsky, S. Kotochigova, and J. Ye, “Precision test of mass-ratio variations with lattice-confined ultracold molecules,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 043201, jan 2008.
- [254] I. Kozyryev, L. Baum, K. Matsuda, *et al.*, “Radiation pressure force from optical cycling on a polyatomic molecule,” *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 49, p. 134002, jun 2016.
- [255] I. Kozyryev, L. Baum, K. Matsuda, and J. M. Doyle, “Proposal for Laser Cooling of Complex Polyatomic Molecules,” *ChemPhysChem*, vol. 17, pp. 3641–3648, nov 2016.
- [256] A. C. Vutha, M. Horbatsch, and E. A. Hessels, “Orientation-dependent hyperfine structure of polar molecules in a rare-gas matrix : A scheme for measuring the electron electric dipole moment,” *Phys. Rev. A*, vol. 98, p. 032513, sep 2018.
- [257] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure : I. Spectra of diatomic molecules*. Malabar : Krieger Publishing Company, second ed., 1950.
- [258] P. F. Bernath, *Spectra of atoms and molecules*. Press, Oxford University, third edit ed., 2016.
- [259] J. Brown and A. Carrington, *Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules*. Cambridge University Press, 2003.
- [260] H. Lefebvre-Brion and R. W. Field, *The spectra and dynamics of diatomic molecules*. Elsevier Inc., 2004.