



**HAL**  
open science

# Formation de molécules froides par photoassociation d'atomes froids de césium. Mise en évidence de forces à longue portée entre atomes froids excités de césium.

Daniel Comparat

► **To cite this version:**

Daniel Comparat. Formation de molécules froides par photoassociation d'atomes froids de césium. Mise en évidence de forces à longue portée entre atomes froids excités de césium.. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paris Sud - Paris XI, 1999. Français. NNT: . tel-00002752

**HAL Id: tel-00002752**

**<https://theses.hal.science/tel-00002752>**

Submitted on 13 Nov 2003

**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.

Orsay  
N° d'ordre :

UNIVERSITÉ PARIS XI  
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

# Thèse

*présentée pour obtenir*

le **TITRE de DOCTEUR EN SCIENCES**

*par*

**Daniel COMPARAT**

*Titre :*

Molécules froides :

Formation de molécules froides par photoassociation d'atomes froids de césium.  
Mise en évidence de forces à longue portée entre atomes froids excités de césium.

*Soutenue le jeudi 23 septembre 1999 à Orsay devant la commission d'examen*

Mr. Claude Amiot	<i>Examineur</i>
Mr. Jacques Baudon	<i>Président du jury</i>
Mr. Jean Dalibard,	<i>Rapporteur</i>
Mr. Pierre Pillet,	<i>Directeur de thèse</i>
Mr. Jacques Vigué,	<i>Rapporteur</i>



# Erratum

Cette version est corrigée de nombreuses erreurs par rapport à la version déposée à l'université Paris XI. Cet erratum fait une liste de ces erreurs ici corrigées.

Avec une étoile sont les corrections les plus importantes.

## 0.0.1 Chapitre 1

- Il faut changer l'unité page 32 (ancienne version) : la vraie est  $\alpha^{\text{pol}}(\text{Cs}) \approx 402 \pm 8.1a_0^3/e^2$ . Le vrai signe pour la formule est :  $\vec{\mu} \approx q_e$
- Il manque des "primes" dans la formule 1.13.
- \* Le signe dans formule de l'effet Zeeman dans la figure 1.1 (et dans le texte) est faux, car  $\mu_B < 0$  (car  $q_e < 0$ ). Il faut lire

$$\Delta E v = -M_f g_f \mu_B B_Z$$

- La longueur d'onde de la raie  $D_1$  est fautive dans la figure 1.1, c'est celle de la raie  $D_2$  !

## 0.0.2 Chapitre 2

- Il faut rajouter des parenthèses dans la formule 2.48 où il faut lire  $-(J^+L^- + J^-L^+)$  et  $-(J^+S^- + J^-S^+)$ .
- Le passage à la limite pour obtenir la formule 2.57 est en fait :  $\lim_{M \rightarrow +\infty} \frac{\sin(Mx)}{x} = \pi\delta(x)$
- A la suite de la formule 2.58 il faut lire "ainsi qu'au carré de la valeur du moment dipolaire électronique" au lieu de "ainsi qu'à la valeur du moment dipolaire électronique"

## 0.0.3 Chapitre 3

- Les forces de London sont évidemment les forces de dispersion et non d'induction comme écrit.
- Au début de la section 3.4.1, les nombres quantiques en cas (a) sont  $\Lambda, \Omega$  et  $S$ .
- Il n'y a évidemment pas de  $1/R^3$  dans la définition de  $C_3$  par la formule 3.63.
- \* Pour être cohérent il manque un facteur 2 dans la formule de  $H^{\text{SO}}$ . Les vraies définitions sont  $H^{\text{SO}} = \frac{A^{\text{SO}}(R)}{2}(\vec{L} \cdot \vec{S}) = A^{\text{SO}}(R) \frac{l_1^+ s_1^- + l_1^- s_1^+}{2} + l_{1z} s_{1z} + 1 \leftrightarrow 2$ . Le reste du calcul n'est pas affecté.

## 0.0.4 Chapitre 7

- La transition de photoassociation dans l'hydrogène est à un photon (et non 2).

## 0.0.5 Chapitre 8

- \* TOUS les  $\vec{E}_{\text{rad}}$  doivent être remplacés par  $\vec{E}_{\text{rad}}/2$ . Cela vient de l'approximation du champ tournant avec  $(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})/2 = \cos(\omega t)$ .
- \* Le taux d'émission stimulée, formule 8.42, n'est donc plus "différent d'un facteur 4 du précédent" mais égal !
- \* Il faut donc changer les valeurs numériques d'un facteur 4, la fréquence de Rabi étant deux fois plus faible. Ainsi la valeur de la formule 8.71 est  $5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$  et  $\Gamma_{\text{stim}} = 1,8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ .  $\mathcal{R}_{\text{PA}} \approx 0,08 \text{ s}^{-1}$  et  $\hbar\Gamma_{\text{stim}} = \hbar 3 \times 10^{10} \text{ J}$ .

### 0.0.6 Chapitre 9

- Il s'agit de l'état  $1^1\Sigma_g^+$  dans la formule 9.8 et non le triplet.
- Il manque un carré dans la formule d'alignement des molécules par champ laser. La formule réelle est :  

$$-\vec{d}\cdot\vec{E} - \frac{1}{2}q_e^2\mathcal{E}_Z^2(\alpha_{\parallel}\cos^2\theta_{\vec{R},\vec{e}_Z} + \alpha_{\perp}\sin^2\theta_{\vec{R},\vec{e}_Z})$$

### 0.0.7 Appendice A

- Le Magnéton de Bohr  $\mu_B$  est négatif dans le tableau des constantes physiques A.1.

### 0.0.8 Appendice C

- Dans la note de bas de page suivant la formule C.10, il faut lire  $\mu = q_e^2\alpha^{\text{pol}}\mathcal{E}_Z$  au lieu de  $\mu = \alpha^{\text{pol}}\mathcal{E}_Z$

### 0.0.9 Appendice D

- \* Il faut diviser  $\mu_B$  par  $\hbar$  dans les définitions des dipôles de la section D.9.6.
- \* La formule D.60 est celle de  $-g_J$  au lieu de  $g_J$ .

### 0.0.10 Appendice J

- Dans la formule J.13 il faut lire  $g_b$  au lieu de  $g_u$ .
- \* Il n'y a pas de facteur 1/3 dans la formule du facteur de Hönl-London J.23.

### 0.0.11 Appendice K

- Il faut évidemment lire  $x$  au lieu de  $z$  dans la formule K.7.

### 0.0.12 Appendice M

- Il faut évidemment lire "nous avons  $\alpha_i \ll 1$ " et non "nous avons  $\alpha_i \ll 0$ " dans la section M.3.1.
- Il y a quelques erreurs mathématiques corrigées dans un article accepté à J. Chem. Phys. (sans doute dec. 2003)

# Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire Aimé Cotton et je tiens à remercier C. Colliex son directeur pour m'y avoir accueilli et de m'avoir permis d'y travailler dans les meilleures conditions.

Je tiens tout d'abord à remercier mes prédécesseurs P. Nosbaum, A. Bleton, I. Mourachko etc., sans qui je n'aurais pas pu avoir la chance de travailler sur une expérience performante.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse P. Pillet qui malgré ma formation exclusivement théorique et mes deux années passées loin de la physique m'a fait confiance quant à la conduite de recherches expérimentales. Je tiens aussi à le remercier pour son calme et sa compétence dans la direction conciliante d'une équipe chaleureuse mais où les discussions étaient parfois acharnées.

Je tiens aussi à remercier F. de Tomasi et principalement A. Fioretti avec qui j'ai passé près de deux années. Ils ont très largement contribué à combler mes lacunes dans le domaine des techniques expérimentales, leur connaissance approfondie des théories de refroidissement d'atomes par lasers m'ont aussi été très profitables.

Je suis aussi très reconnaissant à L. Pruvost et T. F. Gallagher pour m'avoir fait partager leur approche de la physique des atomes froids.

Que J. Dalibard et J. Vigué trouvent ici toute ma reconnaissance pour avoir accepté le rôle difficile et exigeant de rapporteur. J'exprime aussi toute ma gratitude à C. Amiot et J. Baudon pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant de faire partie du jury.

Merci également à C. Amiot, A. Crubellier, O. Dulieu et F. Masnou pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée tout au long de cette thèse; la différence d'un ou deux étages n'a jamais été un obstacle aux discussions bénéfiques entre expérimentateurs et théoriciens!

Je remercie aussi tout le personnel de l'université de Marne la Vallée pour m'avoir donné l'opportunité d'enseigner au cours de cette thèse.

L'atelier de mécanique, le service électronique et la plupart du personnel du laboratoire Aimé Cotton m'ont toujours accueilli chaleureusement et ont toujours accompli mes demandes dans les plus brefs délais. Merci à tous.

Ces remerciements ne seraient pas complets sans que j'exprime ma profonde gratitude à tous ceux (C. Amiot, A. Crubellier, C. Drag, B. Laburthe, D. Hardin etc.) qui ont bien voulu relire mon manuscrit pour y traquer les imprécisions et les fautes d'orthographe.

À mes collègues et amis qui ont partagé l'exaltation des découvertes scientifiques : Ferdinando, Andréa, Cyril, Bruno, Samuel, etc., je leur dis à tous : "merci et bonne continuation".

Je tiens finalement à remercier toute ma famille, mes ami(e)s et tout particulièrement Delphine qui m'ont soutenu et supporté tout au long de ces trois années.



# Introduction générale

Le domaine du refroidissement et de la manipulation d'atomes par laser s'est considérablement développé depuis une dizaine d'années, et est devenu un thème de recherche majeur en physique atomique. Le prix Nobel de physique 1997 attribué à Steven Chu, Claude N. Cohen-Tannoudji et William D. Phillips récompensa ces années de recherche tant pour la maîtrise des techniques expérimentales que pour la compréhension théorique des mécanismes d'interaction. Depuis les premières expériences de ralentissement de jet atomique dans les années 1980, de multiples avancées expérimentales sont survenues. On peut citer, entre autres, les mélasses optiques, le piégeage d'atomes neutres dans des pièges (magnéto-)optique, magnétique ou dans des réseaux optiques, l'amélioration des horloges atomiques, ou l'observation en 1995 de la condensation de Bose-Einstein. Parallèlement à ces expériences, des modèles théoriques de plus en plus précis furent proposés. Ils sont basés sur la compréhension de processus aussi fondamentaux que l'interaction d'un atome à deux niveaux d'énergie (le niveau fondamental et le premier niveau excité) avec un champ laser. La prise en compte de la dégénérescence des niveaux a permis de préciser les mécanismes de refroidissement comme le refroidissement sub-Doppler Sisyphus. L'examen du comportement d'un gaz d'atomes froids porte aujourd'hui d'avantage sur l'étude des mécanismes mis en jeu lors des collisions et des interactions entre deux ou plusieurs atomes ultra-froids. Ce développement avait pour point de départ la compréhension des phénomènes collisionnels engendrant des pertes dans les pièges d'atomes froids. Les températures extrêmes atteintes (typiquement quelques micro-kelvin) autorisent des temps de collisions entre deux atomes ultra-lents dépassant largement les temps observés lors des collisions ordinaires ainsi que la durée de vie des états excités. Il devient alors possible d'agir en temps réel sur la collision et de la modifier.

Du fait du caractère à longue portée de l'interaction dipolaire entre deux atomes, la compréhension de ces processus collisionnels est à la frontière entre la physique atomique et la physique moléculaire. L'énergie mise en jeu lors de la collision de deux atomes froids est tellement faible qu'elle devient comparable aux termes du hamiltonien habituellement négligés comme les termes hyperfins. Que ce soit lors de la modélisation des collisions entre deux atomes ou de l'étude des molécules diatomiques, il est donc crucial de connaître parfaitement l'interaction entre les deux atomes. L'interaction à courte distance peut être déterminée par des travaux de spectroscopie moléculaire. Cela est loin d'être le cas pour l'interaction entre deux atomes éloignés qui est difficile à déterminer expérimentalement. L'utilisation d'atomes froids rend possible l'étude d'interactions de type van der Waals — i.e. dipôle(induit)-dipôle(induit) — car la très faible vitesse de collision permet une étude spectroscopique à haute résolution. Une nouvelle spectroscopie s'est ainsi développée depuis 1993 : la spectroscopie de photoassociation. L'idée de base de cette spectroscopie de photoassociation fut suggérée par H. R. Thorsheim, J. Weiner et P. Julienne dès 1987. Pour réaliser la spectroscopie de photoassociation, il suffit d'illuminer un échantillon d'atomes froids avec un faisceau laser en résonance sur une transition : deux atomes proches dans leur niveau fondamental vers un niveaux ro-vibrationnel d'une molécule électroniquement excitée. Les densités relativement faibles dans les pièges magnéto optique alliées au fait que le nombre de paires d'atomes séparés d'une distance  $R$  varie en  $4\pi R^2$  font que le processus de photoassociation n'est efficace que lorsque que les deux atomes sont relativement éloignés l'un de l'autre. L'excitation est donc plus probable à longue distance interatomique, la photoassociation permet ainsi d'étudier des molécules "lâches" de grande élongation et donc le comportement asymptotique en  $C_n/R_n$  ( $n = 3$  le plus souvent pour des dimères alcalins) des puits de potentiel. La très faible dispersion en vitesse des atomes photoassociés a permis des mesures spectroscopiques de très grande précision incluant la première observation, par l'équipe de P. Lett, d'effets liés à la vitesse finie du photon entre atomes individuels : les effets de retard relativistes. *Cette thèse relate la première expérience de photoassociation sur l'atome de césium froid qui était le seul atome*



*alcalin métallique stable*<sup>1</sup> n'ayant pas encore été photoassocié au début de ma thèse. Cette thèse expose aussi les résultats spectroscopiques concernant essentiellement l'état  $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$ , leur interprétation permettant de comprendre la nature des interactions dipolaires en  $C_3/R^3$  entre les deux atomes. L'état  $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$  présente un puits de potentiel à longue distance pour lequel les états moléculaires peuvent être à la limite considérés comme deux atomes faiblement liés par des forces multipolaires. Le caractère particulier de ces états fera de l'atome de césium un candidat idéal pour la formation de molécules froides.

Les techniques cryogéniques usuelles n'atteignent qu'une fraction de Kelvin. Pour pouvoir former des molécules encore plus froides, on peut songer à élargir le processus refroidissement des atomes par laser aux molécules, et en premier lieu aux plus simples d'entre-elles : les molécules diatomiques. Le procédé de refroidissement par laser est basé sur des absorptions répétées de la quantité de mouvement des photons laser par l'atome. Pour pouvoir recommencer le cycle, il est donc nécessaire que l'atome une fois excité par l'absorption d'un photon, se désexcite par émission spontanée dans le niveau de départ. Malheureusement, la grande densité des niveaux ro-vibrationnels d'une molécule ne laisse que peu de chance à la molécule excitée de retourner dans le niveau de départ. Le nombre de cycle d'absorption-émission nécessaire au refroidissement est donc trop faible pour permettre un refroidissement des molécules efficace. Le lien étroit que tisse la photoassociation entre la physique atomique et la physique moléculaire amena néanmoins une lueur d'espoir : il suffit en effet que la molécule photoassociée se désexcite dans un niveau ro-vibrationnel du puits de potentiel de l'état fondamental pour que l'on obtienne une molécule ayant la même température (translationnelle) que celle des atomes qui ont été photoassociés. La probabilité de désexcitation en une molécule stable et non en une paire d'atomes libres est en général très faible. De plus, on peut mentionner une autre difficulté qui est celle de la détection.

*La première expérience ayant amené à l'observation de molécules ayant une température inférieure au millikelvin, a été réalisée au cours de cette thèse, et est exposée ici en détail.* Cette expérience fut accomplie en photoassociant des atomes de césium dans un niveau moléculaire particulier (de l'état  $0_g^-(v, J)$ ) ayant la particularité d'être facilement accessible par photoassociation, ainsi que d'avoir une probabilité raisonnable de se désexciter en une molécule stable. La détection de ces molécules fut réalisée en les ionisant à l'aide d'un laser pulsé intense puis en détectant sélectivement les ions  $\text{Cs}_2^+$  formés. Des centaines de milliers de ces molécules sont ainsi produites par seconde à des températures approchant  $10 \mu\text{K}$ . Les perspectives de développement de ce nouveau sujet de recherche sont multiples et proches de celles qui ont fait le succès de la recherche sur les atomes froids jusqu'à l'observation éventuelle de la condensation de Bose-Einstein. Plus généralement on peut mentionner le contrôle en temps réel des collisions et donc la réalisation de chimie froide, la spectroscopie de très haute résolution, etc.

Cette thèse est scindée en deux tomes : le premier est articulée en six parties composant le cœur de l'ouvrage, le seconde tome est composé d'une série de complément de chapitre et d'appendices développant, démontrant ou élargissant les sujets traités dans le premier tome. La plupart des chapitres commencent par une introduction où sont rapidement mentionnés les résultats majeurs du chapitre (qui sont présentés en italique ou encadrer dans le texte), afin de faciliter la lecture des autres chapitres sans avoir à se plonger dans le détail des calculs. Les résultats sont ensuite établis, en omettant parfois les démonstrations les plus longues. Ces démonstrations, souvent personnelles, sont présentées pour la plupart en annexe ou dans les compléments de chapitre.

La thèse est écrite avec le souci de rapporter de façon complète et détaillée, dans le domaine aussi bien expérimental que théorique, les divers sujets que j'ai découvert au cours de mes trois années de thèse. Je me suis donc essentiellement appuyé sur les articles que j'ai utilisés au cours de cette thèse et qui sont souvent des articles récents. La bibliographie, bien que riche, n'est évidemment pas exhaustive, on peut néanmoins retrouver les références des articles fondateurs dans les articles cités.

La première partie de ce manuscrit, elle-même découpée en trois chapitres, est consacrée à l'étude détaillée des interactions entre deux atomes alcalins neutres. Cette partie introduit les concepts de physique moléculaire connus mais nécessaires pour la compréhension des expériences de photoassociation. Ils sont utiles pour l'interprétation des spectres de photoassociation qui présentent une très grande richesse et demandent

---

<sup>1</sup>Parmi Li, Na, K, Rb et Cs, le francium étant pour sa part radioactif.

de décrire avec précision tous les termes du hamiltonien d'interaction. Ils permettent également d'éclairer les développements futurs pour des expériences où la résolution expérimentale des spectres peut atteindre le mégahertz.

Le premier chapitre très court traite le sujet d'un atome individuel on peut voir cela comme l'étude des atomes infiniment éloignés l'un de l'autre. Y sont détaillés en particulier la modélisation de la structure atomique, le potentiel effectif permettant de ne traiter que le seul électron de valence au prix de certaines corrections dues aux effets du cœur, les perturbations relativistes (fine et hyperfine) ou créées par un champ électromagnétique. Le second chapitre aborde l'étude des atomes proches et présente un panorama de la physique des molécules diatomiques. J'y détaille en particulier l'obtention du hamiltonien d'interaction, son écriture dans le repère moléculaire (centré sur le centre de masse des noyaux et tournant avec la molécule), ses symétries, la résolution de l'équation de Schrödinger correspondante en usant d'approximations de plus en plus précises, ainsi que des cas limites simples obtenus en négligeant certains termes du hamiltonien (les cas de Hund). Je termine par une étude de l'interaction avec un champ laser. Le troisième chapitre concerne les atomes avec des noyaux séparés par une longue distance, i.e. suffisamment proches pour s'attirer (ou se repousser) l'un l'autre, mais assez éloignés pour que l'on puisse négliger le recouvrement spatial de leur fonction d'onde. Les interactions multipolaires entre les deux atomes, ainsi que l'utilisation des symétries moléculaires permettant d'obtenir les courbes de potentiel moléculaire à grande distance sont exposées. La partie asymptotique des états à longues distances et en particulier celle de l'état  $0_g^-$  est étudié de façon originale et précise, j'y présente de plus une étude personnelle des effets relativistes de retard.

Le seconde partie de ce manuscrit est consacrée au dispositif expérimental permettant d'obtenir un échantillon d'atomes froids de césium. Après une introduction historique et théorique sur les mécanismes de refroidissement d'atomes, je présente notre dispositif expérimental, comprenant entre autre les lasers de refroidissement et de photoassociation ainsi que les différents dispositifs de détection, en expliquant en détail le fonctionnement des divers composants.

La troisième partie de cette thèse traite des processus collisionnels entre atomes froids et en particulier de l'étude du processus de photoassociation vu comme une collision assistée par laser. Elle débute par une description de la théorie des collisions entre atomes froids : la très faible température permet de simplifier le traitement, malheureusement compliqué par l'influence de la structure interne des atomes ! Elle comprend ensuite une revue des expériences sur le thème de la photoassociation réalisées en dehors de notre équipe. Une théorie de la photoassociation en présence d'un laser de photoassociation de faible puissance est alors développée en utilisant le formalisme collisionnel, en négligeant dans un premier temps la structure interne de l'atome, puis en traitant dans un deuxième temps l'effet des spins électroniques. Cette théorie relie les différents modèles existant et les complète sur certains points, elle permet de calculer analytiquement le taux de molécules photoassociées dans l'état  $0_g^-$  et de le comparer à l'expérience malheureusement réalisée en présence d'un laser de photoassociation de forte puissance.

La quatrième partie est consacrée aux molécules froides et à leur formation. Après une description des expériences effectuées dans d'autres équipes que la nôtre, de production de molécules froides en cours, je détaille le dispositif expérimental qui nous a permis d'observer la molécule de  $\text{Cs}_2$  froide (ayant une température de moins de  $100 \mu\text{K}$ ). L'étude chronologique de l'expérience, son interprétation théorique ainsi que quelques perspectives sont présentées. Ce chapitre essentiellement expérimental se conclut par l'exposé du modèle théorique permettant d'ajuster nos données pour en extraire la température des molécules froides.

La cinquième partie est exclusivement consacrée à la spectroscopie photoassociative. J'y explique comment sont interprétés les spectres ro-vibrationnels obtenus en changeant la longueur d'onde du laser de photoassociation. La spectroscopie à très haute résolution de plusieurs états moléculaires, et en particulier celle de l'état  $0_g^-$  y est développée, ainsi que la comparaison à la théorie qui nous permet d'extraire des informations concernant la durée de vie du premier état excité de l'atome de césium, et le comportement collisionnel de l'atome de césium à très basse température.

La sixième et dernière partie est consacrée à l'étude et au contrôle expérimental des interactions de type dipôle-dipôle entre atomes de Rydberg froids. Le caractère similaire des interactions étudiées dans les expériences de photoassociation est mis en évidence. Je présente l'étude comparée de ces deux expériences, qui démontrent le contrôle des forces à longue portée par des champs électriques ou laser lors d'une collision entre une paire d'atomes de césium froids excités ou très excités. Cette partie montre également qu'une

assemblée d'atomes froids de grande taille (excités dans un état de Rydberg) est un système très particulier où des effets collectifs à  $N$  corps se manifestent.

Le second tome de cette thèse regroupe les compléments de chapitre et les annexes et débute par une introduction bibliographique et par une table détaillant la valeur des constantes physiques dans les divers systèmes d'unités utilisés pour effectuer les calculs. Les compléments de chapitres regroupent différents calculs qu'il aurait été trop long de développer dans le corps de l'ouvrage comme les calculs concernant les changements de repère, les symétries, l'interaction avec le rayonnement en physique moléculaire, les calculs semi-classiques concernant les effets de retard ou la collision entre deux atomes ayant des spins électroniques et nucléaires non nuls. Les compléments de chapitres comportent aussi de nombreux renseignements bibliographiques, expérimentaux ou théoriques qui élargissent et enrichissent le domaine traité dans le premier tome. La présentation de la méthode semi-classique B.K.W. (Brillouin, Kramers, Wentzel), de la démonstration des formules R.K.R. (Rydberg, Klein, Rees), ainsi qu'une présentation originale des théories N.D.E. (Near Dissociation Expansion) comprenant la théorie de LeRoy-Bernstein et son amélioration, ainsi que la modélisation de la chute des molécules froides sous l'effet de la gravité viennent compléter ce manuscrit sous la forme d'appendices.

# Table des matières

0.0.1	Chapitre 1 . . . . .	3
0.0.2	Chapitre 2 . . . . .	3
0.0.3	Chapitre 3 . . . . .	3
0.0.4	Chapitre 7 . . . . .	3
0.0.5	Chapitre 8 . . . . .	3
0.0.6	Chapitre 9 . . . . .	4
0.0.7	Appendice A . . . . .	4
0.0.8	Appendice C . . . . .	4
0.0.9	Appendice D . . . . .	4
0.0.10	Appendice J . . . . .	4
0.0.11	Appendice K . . . . .	4
0.0.12	Appendice M . . . . .	4
<b>Remerciements</b>		<b>5</b>
<b>Introduction générale</b>		<b>7</b>
<b>I L'atome de césium et la molécule dimère de césium.</b>		
<b>Les interactions moléculaires à longue distance</b>		<b>25</b>
<b>1</b>	<b>L'atome de césium</b>	<b>29</b>
1.1	Introduction . . . . .	29
1.1.1	But du chapitre . . . . .	29
1.1.2	Présentation de l'atome de césium . . . . .	29
1.1.3	Motivation et plan du chapitre . . . . .	29
1.2	Énergie et fonction d'onde multi-électronique . . . . .	30
1.2.1	Atome hydrogénoïde . . . . .	30
1.2.2	Atome à plusieurs électrons. Potentiel effectif à un électron . . . . .	31
1.3	Traitement général mono-électronique, effet du cœur polarisable . . . . .	34
1.3.1	Fonction d'onde et potentiel effectif . . . . .	34
1.3.2	Correction au moment dipolaire . . . . .	34
1.4	Perturbations . . . . .	35
1.4.1	Structure hyperfine . . . . .	36
1.5	Conclusion . . . . .	38
<b>2</b>	<b>Les interactions à courtes portées : la molécule Cs<sub>2</sub></b>	<b>39</b>
2.1	Introduction . . . . .	39
2.1.1	But du chapitre . . . . .	39
2.1.2	Motivation et plan du chapitre . . . . .	39
2.2	Présentation rapide . . . . .	40
2.2.1	Approximation de Born Oppenheimer (ABO) . . . . .	40
2.2.2	Forme du potentiel $E^{\text{el}}(R)$ . . . . .	40

2.2.3	Vibration et rotation des noyaux . . . . .	41
2.2.4	Règles de symétrie, transitions radiatives et principe de Franck-Condon . . . . .	42
2.3	Hamiltonien, axes et opérateurs moléculaires . . . . .	43
2.3.1	Changement de repère . . . . .	43
2.3.2	Hamiltonien moléculaire . . . . .	43
2.4	Éléments matriciels de la molécule diatomique . . . . .	44
2.4.1	Opérateurs de moments cinétiques . . . . .	44
2.4.2	Relations de commutation anormales . . . . .	44
2.5	Hypothèse de séparation du CMN . . . . .	45
2.6	L'approximation de Born-Oppenheimer (1927) . . . . .	45
2.6.1	Hamiltonien électronique . . . . .	46
2.6.2	Traitement perturbatif à l'ordre 0 en $m_e/M$ . . . . .	46
2.6.3	Traitement des noyaux, effet Coriolis . . . . .	46
2.7	Les symétries moléculaires (non relativistes) et les notations spectroscopiques . . . . .	47
2.7.1	Symétries du hamiltonien total $H^{\text{non rel}}$ . . . . .	48
2.7.2	Symétries dans le cadre de l'ABO . . . . .	48
2.8	Au-delà de l'ABO : l'approximation adiabatique . . . . .	50
2.8.1	Fonction d'onde adiabatique . . . . .	50
2.8.2	Équation de Schrödinger et courbes de potentiel . . . . .	51
2.8.3	Séparation en vibration et rotation . . . . .	51
2.8.4	Etude de la vibration . . . . .	52
2.8.5	Symétries générales en approximation adiabatique . . . . .	52
2.9	Au-delà de l'approximation adiabatique : les perturbations et les équations couplées . . . . .	52
2.9.1	Limites des traitements de Born-Oppenheimer et adiabatique . . . . .	52
2.9.2	Équations couplées . . . . .	53
2.10	Calcul de l'énergie . . . . .	54
2.10.1	Développement du potentiel au voisinage de $R_e = R_{\text{équilibre}}$ . . . . .	54
2.10.2	Approximation harmonique et du solide indéformable . . . . .	54
2.10.3	Traitement de la rotation par perturbation dans un potentiel anharmonique . . . . .	54
2.10.4	Développement de Dunham (1932) . . . . .	55
2.11	Introduction des spins . . . . .	55
2.11.1	Introduction passive du spin électronique total $\vec{S}$ . . . . .	55
2.11.2	Introduction passive du spin nucléaire $\vec{I}$ . . . . .	56
2.11.3	Nouvelles fonctions d'onde . . . . .	56
2.12	Perturbations . . . . .	56
2.12.1	Hamiltonien relativiste . . . . .	56
2.12.2	Traitement de deux courbes se coupant en $R = R_C$ . Règle de non-croisement . . . . .	56
2.12.3	Règles de sélection des perturbations . . . . .	57
2.12.4	Spin-orbite . . . . .	57
2.12.5	Perturbations rotationnelles et couplages cinétiques . . . . .	58
2.12.6	Effet d'un champ statique extérieur . . . . .	58
2.13	Les différents cas de Hund (1926) . . . . .	58
2.13.1	Influence des différents termes en fonction de $R$ . . . . .	58
2.13.2	Cas (a) de Hund : $\Delta E^{\text{el}} \gg \Delta E^{\text{SO}} \gg \Delta E^{\text{rot}}$ . . . . .	60
2.13.3	Cas (b) de Hund : $\Delta E^{\text{el}} \gg \Delta E^{\text{rot}} \gg \Delta E^{\text{SO}}$ . . . . .	62
2.13.4	Cas (c) de Hund : $\Delta E^{\text{SO}} \gtrsim \Delta E^{\text{el}} \gg \Delta E^{\text{rot}}$ . . . . .	62
2.13.5	Cas (d) de Hund : $\Delta E^{\text{rot}} \gg \Delta E^{\text{el}} \gg \Delta E^{\text{SO}}$ . . . . .	62
2.13.6	Cas (e) et (e') de Hund : $\Delta E^{\text{SO}}, \Delta E^{\text{rot}} \gg \Delta E^{\text{el}}$ . . . . .	62
2.13.7	Liens entre les différents cas de Hund . . . . .	63
2.14	Etats du continuum . . . . .	63
2.14.1	Forme asymptotique de la fonction d'onde radiale . . . . .	63
2.14.2	Normalisation . . . . .	64

2.15	Prédissociation . . . . .	64
2.16	Autoionisation . . . . .	65
2.17	Interaction de la molécule avec le rayonnement . . . . .	65
2.18	Conclusion . . . . .	66
<b>3</b>	<b>Interactions à longue portée entre deux atomes. Les molécules de grande élancement</b>	<b>75</b>
3.1	Introduction . . . . .	75
3.1.1	But du chapitre . . . . .	75
3.1.2	Intérêt des molécules à longue distance pour la photoassociation. Plan du chapitre . . . . .	75
3.1.3	Découverte historique des molécules de grande élancement . . . . .	76
3.2	Vision rapide de l'interaction entre deux atomes alcalins neutres éloignés . . . . .	76
3.3	Les interactions électrostatiques et le développement multipolaire pour les grandes distances . . . . .	77
3.3.1	Développement multipolaire de l'interaction entre deux atomes quelconques . . . . .	77
3.3.2	Termes du premier ordre : l'interaction électrostatique . . . . .	78
3.3.3	Les termes du deuxième ordre : termes de polarisation . . . . .	79
3.3.4	Comment se ramener à un seul électron de valence ? . . . . .	80
3.3.5	Éléments de matrice généraux . . . . .	80
3.4	États propres du cas (a) de Hund ayant la bonne symétrie . . . . .	81
3.4.1	Notations, base atomique adaptée aux symétries moléculaires . . . . .	81
3.4.2	Problème de normalisation due aux recouvrements . . . . .	82
3.4.3	Étude des symétries . . . . .	83
3.4.4	Liste des états du cas (a) à la limite $ns + ns$ et $ns + np$ . . . . .	84
3.4.5	Symétrie des "vraies" fonctions d'ondes . . . . .	85
3.5	Courbes de potentiel du cas (a) . . . . .	86
3.5.1	Intégrale d'échange . . . . .	86
3.5.2	Limite asymptotique $ns + np$ . . . . .	87
3.5.3	Cas où les deux atomes sont dans leur état fondamental. Limite $ns + ns$ . . . . .	88
3.6	Introduction de l'interaction spin-orbite. Cas (c) de Hund . . . . .	90
3.6.1	Calcul de l'interaction à partir de la base du cas (a) . . . . .	90
3.6.2	Calcul de l'interaction à partir de la base atomique fine . . . . .	92
3.6.3	Prise en compte des durées de vie atomiques "relativistes" . . . . .	94
3.6.4	Limite $np + np$ . . . . .	95
3.7	Moment dipolaire de transition . . . . .	96
3.7.1	En cas (a) . . . . .	96
3.7.2	Cas (c) . . . . .	97
3.7.3	Coefficients asymptotiques . . . . .	98
3.8	Effets relativistes de retard . . . . .	98
3.8.1	Correction au terme en $C_3/R^3$ . . . . .	99
3.8.2	Correction du terme en $C_6/R^6$ pour l'état fondamental . . . . .	99
3.8.3	Autres corrections et effet du spin électronique . . . . .	100
3.9	La courbe $0_g^-$ en approximation adiabatique . . . . .	100
3.9.1	Présentation des principales perturbations . . . . .	100
3.9.2	Résultats . . . . .	101
3.10	Les courbes avec structure hyperfine . . . . .	101
3.11	Conclusion . . . . .	102
<b>II</b>	<b>Dispositif expérimental de refroidissement et de piégeage d'atomes neutres. Détection d'ions</b>	<b>107</b>
<b>4</b>	<b>Le principe d'un piège magnéto-optique de césium</b>	<b>111</b>
4.1	Introduction . . . . .	111
4.1.1	Historique . . . . .	111

4.1.2	Applications . . . . .	113
4.2	Force de pression de radiation à une dimension . . . . .	113
4.2.1	Effet Doppler . . . . .	114
4.2.2	Force moyenne . . . . .	114
4.2.3	Force due à des lasers contre-propageant . . . . .	114
4.2.4	Force sub-Doppler et champ magnétique . . . . .	116
4.2.5	Force générale à trois dimensions . . . . .	116
4.2.6	Nécessité d'un laser de repompage . . . . .	117
4.3	Caractéristiques d'un P.M.O. et régime de fonctionnement . . . . .	117
4.3.1	Évolution du nombre d'atomes dans le piège . . . . .	117
4.3.2	Différents régimes de fonctionnements . . . . .	117
<b>5</b>	<b>Dispositif expérimental</b> . . . . .	<b>121</b>
5.1	Schéma d'ensemble du montage expérimental . . . . .	121
5.2	L'enceinte à vide . . . . .	121
5.2.1	Le vide . . . . .	121
5.2.2	Les bobines magnétiques . . . . .	121
5.2.3	La source de césium . . . . .	122
5.3	Les lasers de refroidissement . . . . .	122
5.3.1	Le principe de fonctionnement . . . . .	123
5.3.2	La cavité externe et les diodes D.B.R. . . . .	123
5.3.3	L'isolateur optique . . . . .	124
5.3.4	L'absorption saturée et l'asservissement en fréquence . . . . .	125
5.3.5	L'injection d'une diode de puissance . . . . .	128
5.3.6	Le laser repompeur . . . . .	128
5.3.7	Manipulation des faisceaux lasers et réglage du piège . . . . .	129
5.4	Le dispositif expérimental de photoassociation. Les lasers . . . . .	129
5.4.1	Le laser Y.A.G. . . . .	129
5.4.2	Le laser à colorant . . . . .	130
5.4.3	Les lasers de photoassociation et leur calibration . . . . .	132
5.5	La détection des ions . . . . .	134
5.5.1	Les plaques accélératrices . . . . .	134
5.5.2	Les galettes de micro-canaux . . . . .	134
5.5.3	Les "BoxCar" . . . . .	135
5.5.4	Le programme d'acquisition . . . . .	135
5.6	Conclusions . . . . .	135
<b>III</b>	<b>La photoassociation moléculaire et la collision d'atomes froids</b> . . . . .	<b>139</b>
	Introduction . . . . .	141
	Présentation de la photoassociation . . . . .	141
	Rapide présentation historique de la photoassociation . . . . .	142
	Intérêt de la photoassociation . . . . .	142
	La photoassociation vue comme un processus collisionnel . . . . .	142
	Plan de la partie . . . . .	143
<b>6</b>	<b>La théorie des collisions</b> . . . . .	<b>145</b>
6.1	introduction . . . . .	145
6.1.1	Avant-Propos . . . . .	145
6.1.2	Cadre général . . . . .	145
6.1.3	État stationnaire de diffusion. Section efficace . . . . .	146
6.1.4	Résolution du problème . . . . .	146
6.2	Traitement simplifié. Collision élastique entre états sans structure interne . . . . .	148

6.2.1	Potentiel complexe . . . . .	148
6.2.2	Équation d'onde . . . . .	148
6.2.3	Développement en ondes partielles . . . . .	148
6.2.4	Forme asymptotique . . . . .	149
6.2.5	Comparaison des deux limites asymptotiques . . . . .	149
6.2.6	Normalisation en énergie . . . . .	150
6.2.7	Collision inélastique . . . . .	150
6.2.8	Cas de deux particules identiques : bosons ou fermions . . . . .	151
6.3	Formules générales donnant les amplitudes et les sections efficaces de collision . . . . .	152
6.3.1	Formules générales en fonctions des déphasages . . . . .	152
6.3.2	Section efficace inélastique . . . . .	153
6.4	Évaluation des déphasages et comportement aux faibles énergies . . . . .	153
6.4.1	Formule de seuil de Wigner (1948). Comportement à base énergie . . . . .	154
6.4.2	La longueur de diffusion en onde $s$ . Portée effective . . . . .	155
6.4.3	Résonance de diffusion. Résonance de forme . . . . .	158
6.4.4	Résonance de Feshbach (1962) . . . . .	161
6.5	Conclusion . . . . .	162
<b>7</b>	<b>Expérience de photoassociation avec des atomes froids.</b>	<b>165</b>
7.1	$H_2$ . . . . .	165
7.2	$He_2^*$ . . . . .	166
7.3	$Li_2$ . . . . .	167
7.3.1	La durée de vie et les effets de retard . . . . .	167
7.3.2	Les expériences "à deux couleurs". L'observation de l'état fondamental . . . . .	167
7.3.3	Photoassociation dans un condensat de Bose-Einstein . . . . .	167
7.4	$Na_2$ . . . . .	168
7.4.1	L'histoire de la photoassociation avec des atomes froids . . . . .	168
7.4.2	La détection ionique . . . . .	168
7.4.3	La forme des raies de photoassociation et la structure hyperfine . . . . .	168
7.4.4	Les effets de retard . . . . .	169
7.4.5	Étude de la prédissociation . . . . .	169
7.4.6	Étude poussée des processus de détection . . . . .	169
7.4.7	Autres expériences et futurs développements . . . . .	169
7.5	$K_2$ . . . . .	170
7.5.1	Premiers spectres et prédissociation . . . . .	170
7.5.2	La photoassociation à deux étages . . . . .	170
7.5.3	Détection des fragments de prédissociation . . . . .	170
7.5.4	L'état $1_u$ . . . . .	171
7.5.5	Molécules froides . . . . .	171
7.6	$Rb_2$ . . . . .	172
7.6.1	La photoassociation en piège dipolaire . . . . .	172
7.6.2	La photoassociation d'atomes polarisés . . . . .	172
7.6.3	Les analyses R.K.R. et N.D.E. . . . .	173
7.6.4	La détection ionique . . . . .	173
7.6.5	Les résonances de forme . . . . .	173
7.6.6	Recherche du dernier niveau lié du potentiel . . . . .	174
7.6.7	Résonance de Feshbach . . . . .	174
7.7	Molécules hétéronucléaires . . . . .	175
7.7.1	Motivation de l'étude des molécules hétéronucléaires . . . . .	175
7.7.2	Expériences de photoassociation . . . . .	175



<b>8</b>	<b>Théorie de la photoassociation d'atomes froids</b>	<b>177</b>
8.1	Introduction, notations et considérations énergétiques . . . . .	177
8.1.1	Concept de base . . . . .	177
8.1.2	Considérations énergétiques . . . . .	177
8.1.3	Intérêt des faibles énergies . . . . .	178
8.1.4	Déroulement du chapitre . . . . .	178
8.2	Une théorie de photoassociation à deux (ou trois) états . . . . .	179
8.2.1	Équation couplée à deux (ou trois) états . . . . .	179
8.2.2	Résolution des équations couplées . . . . .	180
8.2.3	Traitement simplifié . . . . .	184
8.2.4	Changement de la longueur de diffusion . . . . .	185
8.2.5	Largeur spectrale du laser et taux d'émission stimulée . . . . .	185
8.3	Taux de photoassociation . . . . .	186
8.3.1	Utilisation de la section efficace inélastique pour une voie fermée à deux états . . . . .	186
8.3.2	Définitions et calcul des taux de photoassociation . . . . .	187
8.3.3	Calcul du taux $K_{f,i}$ de formation pour une voie ouverte . . . . .	188
8.3.4	Calcul du taux de réaction . . . . .	188
8.4	Traitement avec spin . . . . .	189
8.5	Calcul de l'interaction avec le champ laser de photoassociation . . . . .	190
8.5.1	Approximation delta et facteur de Franck-Condon . . . . .	190
8.5.2	Approximation de la réflexion (Jablonski 1945) . . . . .	191
8.5.3	Fonction d'onde du fondamental . . . . .	192
8.6	Application au cas de l'état $0_g^-$ . . . . .	192
8.6.1	Matrice de Rabi . . . . .	193
8.6.2	Ordre de grandeur du taux de photoassociation . . . . .	193
8.6.3	Dérive en température et comparaison avec l'expérience . . . . .	195
8.6.4	Calcul de la durée de vie d'un état ro-vibrationnel . . . . .	195
8.6.5	Un mot de l'énergie cinétique de perte . . . . .	198
8.7	Conclusion . . . . .	198
<b>IV</b>	<b>La création de molécules froides de Cs<sub>2</sub></b>	<b>201</b>
<b>9</b>	<b>Formation de molécules froides de Cs<sub>2</sub></b>	<b>203</b>
9.1	Introduction : comment et pourquoi former des molécules froides ? . . . . .	203
9.1.1	Plan du chapitre . . . . .	203
9.1.2	Intérêt des molécules froides . . . . .	203
9.1.3	Notion de température . . . . .	203
9.1.4	Utiliser le refroidissement par laser ? . . . . .	204
9.1.5	Le refroidissement par photoassociation . . . . .	205
9.2	Chronologie de la découverte des molécules froides de Cs <sub>2</sub> . . . . .	206
9.2.1	Choix d'un laser à colorant . . . . .	206
9.2.2	Obtention du premier spectre en utilisant une diode laser. Production d'ions sans la diode laser ! . . . . .	207
9.2.3	Grande durée de vie des molécules créées par le laser de photoassociation et les lasers pièges . . . . .	209
9.3	Interprétation de la formation et de la détection des molécules stables de Cs <sub>2</sub> . . . . .	209
9.3.1	Production des molécules stables : importance de la branche répulsive à distance intermédiaire du puits $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$ . . . . .	210
9.3.2	Processus d'ionisation des molécules dans l'état fondamental . . . . .	210
9.3.3	La formation de molécules froides <i>via</i> l'état $1_u$ . . . . .	211
9.4	États ro-vibrationnels des molécules formées . . . . .	213

9.4.1	Calculs théoriques . . . . .	213
9.4.2	Utilisation de la spectroscopie expérimentale . . . . .	213
9.4.3	Ionisation à un photon ? . . . . .	216
9.4.4	Peupler des états vibrationnels bas. Les raies "géantes" . . . . .	216
9.5	Mesure de la température des molécules froides . . . . .	217
9.5.1	Mesure de la température atomique . . . . .	217
9.5.2	Modélisation utilisée . . . . .	217
9.5.3	Les trois méthodes de mesure utilisées . . . . .	218
9.5.4	Améliorations possibles du modèle . . . . .	220
9.5.5	Mesure du taux de photoassociation et de création de molécules froides en utilisant le nombre d'ions . . . . .	220
9.6	Les autres expériences de molécules froides, existantes ou à venir . . . . .	221
9.6.1	Les autres créations de molécules froides . . . . .	221
9.6.2	Comment refroidir $T_{\text{vib}}$ et $T_{\text{rot}}$ ? . . . . .	223
9.6.3	La question du piégeage des molécules froides . . . . .	224
9.6.4	Est-il possible d'observer la recombinaison à trois corps ? . . . . .	227
9.7	Conclusion . . . . .	228

## V La spectroscopie photoassociative 229

<b>10</b>	<b>Spectroscopie photoassociative. Étude détaillée de l'état <math>0_g^-</math></b>	<b>231</b>
10.1	Introduction . . . . .	231
10.2	Comparaison du spectre en perte de piège du spectre ionique . . . . .	231
10.2.1	Conditions expérimentales de la prise du spectre en perte d'atomes . . . . .	231
10.2.2	Série observée en perte : $1_g, 0_g^-, 0_u^+ ! 1_u$ ? . . . . .	233
10.2.3	Quels états donnent des molécules froides ? . . . . .	234
10.2.4	Spectre ionique et en perte sous la limite $6s + 6p_{1/2}$ . . . . .	234
10.3	Spectre en dark SPOT et autres essais . . . . .	235
10.3.1	Augmentation drastique du signal provenant de l'état $1_u$ . . . . .	235
10.3.2	Autres essais de spectres . . . . .	236
10.4	Utilisation du signal de perte de piège pour calculer le taux de photoassociation . . . . .	237
10.5	Détermination des coefficients asymptotiques . . . . .	238
10.5.1	Difficulté de l'état $0_g^-$ et de la formule de LeRoy-Bernstein . . . . .	239
10.5.2	Utilisation de la formule de LeRoy-Bernstein améliorée . . . . .	239
10.5.3	Application aux états $1_g$ et $0_u^+$ . . . . .	240
10.5.4	Conclusion . . . . .	240
10.6	Le spectre ro-vibrationnel "quasi-complet" de l'état (externe) $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$ . . . . .	241
10.6.1	Détermination du fond du puits. L'état $v = 0$ . . . . .	241
10.6.2	Détermination des positions des raies ro-vibrationnelles . . . . .	241
10.6.3	Utilisation des raies géantes . . . . .	242
10.6.4	Le potentiel R.K.R. représente-t-il la réalité ? . . . . .	243
10.7	Extraction des longueurs de diffusion . . . . .	244
10.7.1	Méthode asymptotique adiabatique . . . . .	244
10.7.2	Utilisation des zéros du spectre de l'état $0_g^-$ . . . . .	245
10.8	Conclusion . . . . .	247

## VI Le contrôle des forces à longues distances entre atomes froids. Deux exemples :

<b>Les interactions entre atomes de Rydberg froids et la photoassociation en présence des lasers de refroidissement</b>	<b>249</b>
<b>Introduction</b>	<b>251</b>
<b>11 Interaction entre atomes de Rydberg froids</b>	<b>253</b>
11.1 Présentation des atomes de Rydberg . . . . .	253
11.1.1 Introduction . . . . .	253
11.1.2 Énergie et défaut quantique . . . . .	254
11.1.3 Création d'états de Rydberg $A(nl)$ . . . . .	254
11.1.4 Évolution des propriétés avec $n$ . . . . .	255
11.1.5 Interprétation des propriétés avec $n$ . . . . .	255
11.1.6 Durée de vie . . . . .	255
11.1.7 Effet d'un champ électrique . . . . .	257
11.1.8 Ionisation par champ. Le problème du suivi adiabatique des niveaux d'énergie . . . . .	258
11.1.9 Effet Zeeman . . . . .	261
11.1.10 Collisions avec un atome de Rydberg . . . . .	261
11.2 Collisions entre atomes de Rydberg . . . . .	261
11.2.1 Transfert d'énergie par collisions résonantes entre atomes de Rydberg . . . . .	261
11.2.2 Étude théorique des collisions thermiques . . . . .	262
11.3 Les interactions entre atomes de Rydberg froids : modèle d'un gaz de Rydberg gelé . . . . .	265
11.3.1 Principe de l'expérience . . . . .	265
11.3.2 Résultats expérimentaux . . . . .	266
11.3.3 Première interprétation . . . . .	267
11.4 Traitement théorique dans un modèle à deux corps . . . . .	268
11.4.1 Définition de la distance moyenne entre atomes . . . . .	268
11.4.2 Hypothèse pour le traitement théorique . . . . .	269
11.4.3 Théorie de l'interaction à deux corps . . . . .	269
11.5 Le modèle à $N$ corps . . . . .	272
11.5.1 Migration de l'excitation . . . . .	272
11.5.2 Présentation succincte du modèle . . . . .	273
11.5.3 Couplage avec une bande d'états . . . . .	273
11.5.4 La migration en tant que couplage avec une bande . . . . .	273
11.5.5 La migration traitée phénoménologiquement comme une diffusion . . . . .	273
11.5.6 Autres modèles . . . . .	274
11.6 Conclusion . . . . .	274
<b>12 La modification dynamique des interactions à longue distance entre atomes de Rydberg</b>	<b>277</b>
12.1 Vision moléculaire des interactions entre atomes de Rydberg, courbes attractives et répulsives . . . . .	277
12.1.1 Courbes de potentiel purement longue distance . . . . .	277
12.1.2 Vision des forces entre atomes de Rydberg via l'asymétrie des raies? . . . . .	278
12.1.3 Remarque concernant les autres processus pouvant rendre la raie asymétrique . . . . .	278
12.2 Modification dynamique des forces à longues portées . . . . .	280
12.2.1 Conception et réalisation de l'expérience . . . . .	280
12.2.2 Interprétation par passage (a-)adiabatique . . . . .	282
12.2.3 Remarque concernant les difficultés et améliorations possibles du modèle . . . . .	282
12.3 Conclusion . . . . .	283
<b>13 Retour à la photoassociation : mise en évidence des forces à longue portée</b>	<b>285</b>
13.1 Un effet coopératif entre les lasers de piégeage et le laser de photoassociation . . . . .	285
13.1.1 Augmentation radiative de l'énergie de collision . . . . .	286
13.1.2 Observation de l'augmentation du nombre d'ondes partielles dans la photoassociation . . . . .	286
13.1.3 Modélisation semi-classique simple . . . . .	287

13.1.4	Le rôle du repompeur et les expériences futures . . . . .	290
13.1.5	Autres manifestations du processus de redistribution créées par les lasers de refroidissement . . . . .	291
13.1.6	Dédoublment de pics et observation d'une résonance de forme? . . . . .	292
13.2	Autres expériences d'augmentation radiative de l'énergie de collision . . . . .	293
13.3	Conclusion . . . . .	293
<b>Conclusion générale</b>		<b>295</b>
<b>A Système d'unités</b>		<b>299</b>
A.1	Unités internationales . . . . .	299
A.2	Unité atomiques . . . . .	301
A.3	Conversion entres systèmes d'unités . . . . .	301
<b>B Commentaires sur la bibliographie</b>		<b>303</b>
<b>C Complément au chapitre 1</b>		<b>305</b>
C.1	Fonction d'onde de l'atome hydrogénoïde . . . . .	305
C.2	Exemple de l'interaction de l'atome de césium avec un champ électrique constant. Vision à cœur gelé . . . . .	305
C.2.1	Ordre 1. On peut se ramener à un seul électron . . . . .	305
C.2.2	Ordre 2. Termes de polarisation du cœur . . . . .	306
C.3	Perturbations relativistes . . . . .	307
C.3.1	Structure fine et hamiltonien de Breit-Pauli à plusieurs électrons . . . . .	307
C.3.2	Structure hyperfine . . . . .	308
<b>D Complément au chapitre 2</b>		<b>309</b>
D.1	Hamiltonien moléculaire . . . . .	309
D.1.1	Référentiel fixe : $(\mathcal{R}^0)$ . . . . .	309
D.1.2	Repère du centre de masse des noyaux : $(\mathcal{R}_{\text{CMN}})$ . . . . .	309
D.1.3	Coordonnées polaires pour les noyaux : $(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}})$ . . . . .	311
D.1.4	Repère moléculaire . . . . .	311
D.2	Éléments matriciels de la molécule diatomique . . . . .	313
D.2.1	Relation de commutations anormales de l'opérateur $\vec{l}$ . . . . .	313
D.2.2	Traitement général . . . . .	313
D.3	L'approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	313
D.3.1	Traitement des noyaux, vibration et rotation . . . . .	314
D.4	Les symétries moléculaires (non relativistes) et les notations spectroscopiques . . . . .	315
D.4.1	Symétrie du hamiltonien total $H^{\text{non rel}}$ . . . . .	315
D.4.2	Symétries dans l'ABO . . . . .	315
D.4.3	Groupe de rotation . . . . .	318
D.5	L'approximation adiabatique . . . . .	318
D.5.1	L'interaction de Coriolis moyennée sur un état électronique $ \Psi_{\alpha,\Lambda}^{\text{el,ad}}\rangle =  \alpha, \Lambda\rangle$ donné . . . . .	318
D.5.2	Obtention du hamiltonien . . . . .	318
D.5.3	Séparation en vibration et rotation . . . . .	319
D.5.4	Symétrie des états . . . . .	319
D.6	Les équations couplées et les termes de couplage . . . . .	320
D.6.1	Le couplage cinétique d'ordre 1 . . . . .	320
D.6.2	Le couplage cinétique d'ordre 2 . . . . .	320
D.6.3	Le couplage cinétique de Coriolis (ou couplage gyroscopique). . . . .	321
D.7	Développement de Dunham dans le calcul de l'énergie . . . . .	321
D.7.1	Termes anharmoniques . . . . .	321
D.7.2	Rotateur non rigide . . . . .	321

D.7.3	Ro-vibreur et utilisation de la théorie des perturbations . . . . .	321
D.7.4	Calcul "exact" de Dunham . . . . .	321
D.7.5	Lien entre les coefficients . . . . .	322
D.8	Introduction des spins . . . . .	322
D.8.1	Traitement opératoire des changements de repères . . . . .	322
D.8.2	Autres symétries en ABO . . . . .	322
D.8.3	Symétrie $s$ ou $a$ . . . . .	323
D.8.4	Introduction active des spins : termes de $H^{\text{relativiste}}$ . . . . .	323
D.9	Perturbations indépendantes du temps . . . . .	324
D.9.1	Bases diabatiques . . . . .	324
D.9.2	Traitement de deux courbes se coupant en $R = R_C$ . . . . .	324
D.9.3	Dédoublément $\Lambda$ . . . . .	325
D.9.4	Spin-rotation . . . . .	325
D.9.5	Spin-Spin . . . . .	325
D.9.6	Effet d'un champ statique extérieur . . . . .	326
D.10	Cas de Hund . . . . .	326
D.10.1	Cas (b) de Hund : $\Delta E^{\text{el}} \gg \Delta E^{\text{rot}} \gg \Delta E^{\text{SO}}$ . . . . .	326
D.10.2	Cas (d) de Hund : $\Delta E^{\text{rot}} \gg \Delta E^{\text{el}} \gg \Delta E^{\text{SO}}$ . . . . .	328
D.11	Prédissociation . . . . .	328
D.11.1	Déplacement énergétique . . . . .	328
D.11.2	Changement dans la durée de vie . . . . .	329
D.11.3	Élargissement des raies d'absorption . . . . .	329
D.11.4	Traitement semi-classique. . . . .	329
<b>E</b>	<b>Complément au chapitre 3</b> . . . . .	<b>331</b>
E.1	Méthode générale d'étude des potentiels moléculaires . . . . .	331
E.2	Les interactions électrostatiques et le développement multipolaire pour les grandes distances . . . . .	332
E.2.1	Hamiltonien d'interaction . . . . .	332
E.2.2	Développement multipolaire du potentiel d'un atome . . . . .	333
E.2.3	Écriture du hamiltonien en fonction des multipôles . . . . .	333
E.3	États propres du cas (a) de Hund ayant la bonne symétrie . . . . .	334
E.3.1	Effet de l'inversion électronique $I^{\text{orb,el}}$ . État $g$ ou $u$ . . . . .	334
E.3.2	Effet de la réflexion électronique. États $\Sigma^+$ et $\Sigma^-$ . . . . .	335
E.3.3	Effet de la permutation des noyaux . . . . .	336
E.3.4	Effet du spin nucléaire . . . . .	336
E.3.5	Symétrisation complète des fonctions d'ondes . . . . .	337
E.3.6	Parité totale . . . . .	338
E.3.7	Effet de $\sigma_v^{\text{orb+spin,el}}$ et nouvelle base adaptée à cette symétrie . . . . .	338
E.3.8	Formule à un centre . . . . .	339
E.3.9	Domaine de validité de l'expansion multipolaire . . . . .	339
E.4	Intégrale d'échange . . . . .	339
E.4.1	Calcul des intégrales d'échange . . . . .	340
E.4.2	Simplification des éléments de matrices . . . . .	341
E.5	Transition par changement de structure fine . . . . .	341
E.6	Effets relativistes de retard . . . . .	341
E.6.1	Correction au terme en $C_3/R^3$ . . . . .	341
E.6.2	Correction du terme en $C_6/R^6$ . . . . .	344
E.7	La courbe $0_g^-$ en approximation adiabatique . . . . .	346
E.7.1	Le terme de spin-orbite . . . . .	347
E.7.2	Le terme de spin-spin . . . . .	348
E.7.3	Le terme de spin rotation . . . . .	348
E.7.4	Perturbations rotationnelles . . . . .	348

E.7.5	Terme de couplage cinétique . . . . .	348
E.7.6	Terme de polarisation de masse . . . . .	349
<b>F</b>	<b>Complément aux chapitres 4 et 5</b>	<b>351</b>
F.1	Avant-propos bibliographique . . . . .	351
F.2	Caractéristiques d'un P.M.O. . . . .	351
F.2.1	Cas d'un atome à plusieurs niveaux, force sub-Doppler . . . . .	351
F.2.2	Vitesse de capture et chargement du piège . . . . .	352
F.2.3	Différents régimes de fonctionnement . . . . .	352
F.2.4	Conclusion . . . . .	354
F.3	Collisions froides. Perte dans les pièges magnéto-optiques . . . . .	355
F.3.1	Collision avec le gaz résiduel . . . . .	355
F.3.2	Collision avec un atome excité . . . . .	355
F.3.3	Collision entre deux atomes dans l'état fondamental . . . . .	356
F.3.4	Que vaut $\beta$ ? . . . . .	356
F.4	Les diodes laser de refroidissement. Complément à la section 5.4 . . . . .	356
F.4.1	Le principe de fonctionnement . . . . .	357
F.4.2	La cavité externe . . . . .	359
F.4.3	L'isolateur optique . . . . .	361
F.5	Manipulation des faisceaux lasers. L'optique . . . . .	362
F.5.1	Rappel d'optique gaussienne . . . . .	362
F.5.2	Les prismes anamorphoseurs et les lois de la réflexion de Fresnel . . . . .	364
F.5.3	Les miroirs . . . . .	364
F.5.4	Les lentilles . . . . .	364
F.5.5	Les cubes polariseurs et les lames retardatrices . . . . .	365
F.5.6	Les modulateurs acousto-optique. . . . .	366
F.5.7	Contrôle de l'injection . . . . .	367
F.5.8	Cellule de Pockels . . . . .	367
F.6	L'optique et le réglage du piège . . . . .	368
F.6.1	Réglage du piège . . . . .	368
F.6.2	Zéro du champ magnétique . . . . .	368
F.6.3	Réglage final . . . . .	368
F.7	Un mot à propos de la polarisation . . . . .	369
F.7.1	Polarisation droite ou gauche, $\sigma^\pm$ . . . . .	369
F.7.2	Réflexion sur un miroir. . . . .	369
F.8	Nombre d'atomes dans le piège . . . . .	369
F.9	Dark SPOT . . . . .	370
F.9.1	Réalisation et cas particulier du césium . . . . .	370
F.9.2	Réalisation expérimentale . . . . .	371
F.9.3	Comment n'avoir que du $f = 3$ ? . . . . .	371
<b>G</b>	<b>Complément aux chapitres 6 et 8</b>	<b>375</b>
G.1	Traitement des collisions dans l'état électronique fondamental sans structure hyperfine. Complément à la section 6.2 . . . . .	375
G.1.1	Introduction . . . . .	375
G.1.2	Écriture des équations couplées atomiques. Lien avec l'ABO . . . . .	375
G.1.3	Cas particulier des deux atomes dans l'état $6s$ . . . . .	377
G.1.4	Résolution des équations couplées et amplitude de diffusion pour les atomes $6s$ . . . . .	378
G.1.5	Résolution des équations couplées et amplitude de diffusion. . . . .	380
G.1.6	Introduction passive des spins nucléaires . . . . .	380
G.1.7	Utilisation de la symétrie $P^N$ . . . . .	381
G.1.8	Section efficace et amplitude de diffusion. Résumé des calculs . . . . .	382

G.1.9	Généralisation . . . . .	383
G.2	Complément à la théorie de la photoassociation (chapitre 8. Introduction des spins. Traitement à plusieurs états) . . . . .	383
G.2.1	Écriture des équations couplées . . . . .	384
G.2.2	Calcul de $\hbar\Omega$ . . . . .	384
G.2.3	Écriture des équations couplées avec le champ laser . . . . .	385
G.2.4	Solution simplifiée des équations couplées . . . . .	386
G.2.5	Utilisation du canal $ p\rangle$ (canal produit) pour simuler l'émission spontanée . . . . .	386
G.2.6	Utilisation de la section efficace inélastique pour plusieurs voies fermées . . . . .	387
G.3	Fonction d'onde du fondamental. Formules semi-classiques . . . . .	389
G.4	Effet du spin nucléaire sur l'état $0_g^-$ . . . . .	389
<b>H</b>	<b>Complément au chapitre 11</b> . . . . .	<b>391</b>
H.1	Présentation des atomes de Rydberg . . . . .	391
H.1.1	Vision semi-classique . . . . .	391
H.1.2	Formule de Ritz . . . . .	391
H.1.3	Effet Zeeman . . . . .	392
H.2	Matrice d'interaction entre deux atomes . . . . .	392
H.3	Théorie d'interaction à deux corps . . . . .	393
H.3.1	Traitement prenant en compte les spins et le dipôle permanent de l'état $23p$ . . . . .	393
H.3.2	Diagonalisation de la matrice d'interaction . . . . .	394
H.3.3	Étude de raies plus simples . . . . .	396
H.4	Complément à la partie expérimentale . . . . .	396
H.4.1	Utilisation des fluctuations du laser pulsé pour améliorer la prise de données . . . . .	396
H.4.2	Autres expériences réalisées . . . . .	397
H.4.3	Autres expériences possibles . . . . .	398
<b>I</b>	<b>Système à deux niveaux. Modèle Landau-Zener</b> . . . . .	<b>401</b>
I.1	Système à deux niveaux indépendants du temps . . . . .	401
I.2	Modèle de passage adiabatique. Le modèle Landau Zener. . . . .	401
<b>J</b>	<b>Interaction d'un atome ou d'une molécule avec une onde électromagnétique</b> . . . . .	<b>403</b>
J.1	Traitement simple du cas d'un atome . . . . .	403
J.1.1	Étude générale . . . . .	403
J.1.2	Atome à deux niveaux . . . . .	404
J.1.3	Interaction avec une onde électromagnétique . . . . .	404
J.1.4	Règle de sélection . . . . .	405
J.2	Relations générales concernant les coefficients d'Einstein . . . . .	406
J.3	Interaction d'une molécules avec le rayonnement . . . . .	406
J.3.1	Transition multipolaire électronique dans le cas général . . . . .	406
J.3.2	Cas d'une transition dipolaire en cas (a) ou (c) de Hund . . . . .	408
J.3.3	Principe de Franck-Condon . . . . .	410
J.3.4	Approximation du $R$ -centroïde . . . . .	410
J.3.5	Photo-ionisation. . . . .	411
<b>K</b>	<b>Formule semi-classique B.K.W.</b> . . . . .	<b>413</b>
K.1	Développement en puissance de $\hbar$ . . . . .	413
K.1.1	Fonctions d'onde BKW . . . . .	413
K.1.2	Résolution approchée de l'équation de Schrödinger . . . . .	413
K.2	Validité et condition de quantification de Bohr-Sommerfeld . . . . .	414
K.2.1	Validité de l'approximation W.K.B. . . . .	414
K.2.2	Condition de raccordement aux points tournants classiques . . . . .	415
K.2.3	Étude des états liés. . . . .	416

<b>L</b>	<b>Méthode R.K.R. semi-classique</b>	<b>419</b>
L.1	Dérivation des formules R.K.R. (1932)	419
L.1.1	Notations	419
L.1.2	Lien entre l'aire et les points tournants classiques	420
L.1.3	Lien entre l'aire et la vibration	421
L.1.4	Formules de Klein	422
L.2	Amélioration des formules	422
L.2.1	Les intégrales sont impropres	422
L.2.2	Méthode I.P.A. (Inverted Perturbation Analysis) (1975)	422
<b>M</b>	<b>Niveaux ro-vibrationnels près de la limite de dissociation. Théorie N.D.E.</b>	<b>423</b>
M.1	Théorie de LeRoy-Bernstein 1970	423
M.1.1	Idée de base	423
M.1.2	Le potentiel asymptotique en $C_n/R^n$	423
M.1.3	Validité des hypothèses	426
M.2	Amélioration de la formule	426
M.2.1	Modèle simplifié concernant la partie non asymptotique	426
M.2.2	Modèle simplifié concernant la fonction de coupure	427
M.2.3	Formule modifiée	428
M.3	Prise en compte des autres termes asymptotiques	428
M.3.1	Reprise de la démonstration originale	428
M.3.2	Utilisation	431
M.3.3	Coefficients de Padé	431
M.4	Énergie cinétique moyenne près de la limite de dissociation	432
<b>N</b>	<b>Calcul du taux de formation, de chute et d'ionisation des molécules froides</b>	<b>433</b>
N.1	Hypothèses et notations	433
N.2	Chute des molécules photoassociées	435
N.2.1	Nombre de molécules photoassociées	435
N.2.2	Optimisation de la focalisation	435
N.2.3	Vitesse des molécules photoassociées	436
N.2.4	Densité dans l'espace des phases	436
N.2.5	Expansion balistique des molécules froides	436
N.3	Ionisation des molécules	437
N.3.1	Ionisation des molécules créées durant $dt$	437
N.3.2	Intégration sur le temps de photoassociation	438
N.3.3	Hypothèse simplificatrices?	439





## Première partie

L'atome de césium et la molécule dimère de  
césium.

Les interactions moléculaires à longue  
distance



# Notations spectroscopiques

TAB. 1: Notations spectroscopiques utilisées dans cette thèse. Elles respectent grossièrement : lettre minuscule pour les électrons individuels  $i$  (par exemple  $l_i$  ou  $s_i$ ) et lettre majuscule pour les sommes et les termes moléculaires (par exemple  $F, J$  ou  $L$ ) On note avec \* les notations non universellement utilisées ; dans ce cas on donne les autres notations les plus utilisées. Lorsque  $2S + 1$  vaut 1 on parle de singulet, 2 de doublet, 3 de triplet etc. car ils sont souvent dégénérés en  $2S + 1$  valeurs de  $m_S$ . Le symbole  $\stackrel{\text{def}}{=}$  signifiant "égal par définition" permet de définir la notation utilisée.

Moment angulaire	Opérateur vectoriel $\vec{A}$	Projection sur $\vec{n} = \vec{R} / \ \vec{R}\ $ divisée par $\hbar$ $m_A$	not. spectr. associé à $m_A$
Spin nucléaire	$\vec{I} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{I}_A + \vec{I}_B^*$ ou $\vec{i} = \vec{i}_A + \vec{i}_B$		
Electronique orbital de l'électron $i$	$\vec{\ell}_i$	$\lambda_i^*$	$\sigma, \pi, \delta \dots$ pour $ \lambda_i  = 0, 1, 2 \dots$
Spin de l'électron $i$	$\vec{s}_i$	$\sigma_i$	
Total électronique de l'électron $i$	$\vec{j}_i \stackrel{\text{def}}{=} \vec{\ell}_i + \vec{s}_i$	$\omega_i = \lambda_i + \sigma_i$	
Total électronique orbital	$\vec{L} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_i \vec{\ell}_i$	$\Lambda^* \text{ }^a$	$\Sigma, \Pi, \Delta \dots$ pour $ \Lambda  = 0, 1, 2 \dots$
Spin total électronique	$\vec{S} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_i \vec{s}_i$	$\Sigma^b$	
Total électronique	$\vec{J} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{L} + \vec{S}^*$ ou $\vec{J}_{\text{at}}$ ou $\vec{J}_a$		
Total atomique	$\vec{f} = \vec{f}_A + \vec{f}_B^*$ ou $\vec{F} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{F}_A + \vec{F}_B$		
Rotation de la molécule	$\vec{\ell}^*$ ou $\vec{R}$	0	
Total	$\vec{F} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{L} + \vec{S} + \vec{I} + \vec{\ell}^*$ ou T pour Total		
Total sans spin nucléaire	$\vec{J} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{L} + \vec{S} + \vec{\ell}$	$\Omega = \Lambda + \Sigma$	0, 1, 2 ... pour $ \Omega  = 0, 1, 2 \dots$
Total sans spin	$\vec{N} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{L} + \vec{\ell}^*$ ou $\vec{K} \text{ }^c$	$m_N = m_L = \Lambda$	$\Sigma, \Pi, \Delta \dots$ pour $ \Lambda  = 0, 1, 2 \dots$

<sup>a</sup>Nikitin note  $\tilde{\Lambda} = m_L$  et  $\Lambda = |m_L| = |\tilde{\Lambda}|$ , de même pour  $\lambda_i, \Omega$  etc..

<sup>b</sup>ne pas confondre avec la notation  $\Sigma$  lorsque  $\Lambda = 0$

<sup>c</sup>Signalons aussi la notation un peu différente  $\vec{K} = \vec{L} + \vec{\ell} \stackrel{\text{def}}{=} L_z \vec{n} + \vec{\ell}$  utilisée dans [Landau and Lifchitz, 1988].



# Chapitre 1

## L'atome de césium

### 1.1 Introduction

#### 1.1.1 But du chapitre

Le but de ce chapitre est double.

1. Il traitera les perturbations fines et hyperfines du césium afin d'aboutir aux niveaux d'énergie donnés par la figure 1.1. La connaissance de ces énergies est en effet indispensable pour les expériences de piégeage et de manipulation d'atomes froids.
2. Il expliquera comment il est possible de se ramener à ne traiter que l'électron de valence, mais que cela nécessite de modifier les opérateurs à un électron. La théorie ne sera qu'esquissée, mais il nous a semblé utile de la présenter ici. Cette simplification sera, en effet, très utile au chapitre 3 pour décrire simplement les forces qui agissent entre deux atomes de césium éloignés.

#### 1.1.2 Présentation de l'atome de césium

L'atome de césium ( $^{55}_{133}\text{Cs}$ ) fut découvert spectroscopiquement en 1860 par Bunsen (l'inventeur du bec Bunsen) et Kirchoff (ce sont les découvreurs des raies d'émissions atomiques) dans de l'eau minérale de Durkheim. C'est un métal alcalin<sup>1</sup> i.e. qui n'a qu'un électron de valence (première colonne du tableau périodique de Mendeleïev H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) et ressemble donc à l'hydrogène. Il est caractérisé par deux raies d'émission brillantes dans le bleu (les raies  $7p - 6s$  vers 460 nm) ce qui lui a valu son nom (caesius = "bleu" en latin), c'est pourquoi césium est encore parfois écrit caesium. Il est l'un des rares métaux (avec le mercure et le gallium) à être liquide à température ambiante (28° C). Il réagit explosivement avec l'eau froide et a de très nombreuses propriétés chimiques (électropositivité énorme, grande affinité avec l'oxygène). Le césium est utilisé dans les cellules photoélectriques, mais son intérêt "industriel" le plus proche de nos recherches fondamentales réside dans son utilisation dans les horloges atomiques. C'est de plus l'élément qui a le plus d'isotopes (32 d'après [Stolzenberg et al., 1990]), mais il est à l'état naturel quasiment à 100% formé de  $^{55}_{133}\text{Cs}$ . Son prix est d'environ 30\$ le gramme<sup>2</sup>.

#### 1.1.3 Motivation et plan du chapitre

Ce chapitre est consacré à l'étude rapide des fonctions d'onde et des énergies de l'atome de césium. La précision requise par les expériences avec des atomes froids demande en effet une compréhension profonde de la structure de l'atome. Les expériences de formation de molécules froides de  $\text{Cs}_2$  par photoassociation avec des atomes froids requièrent, quant à elles, une compréhension très aiguë de la molécule de  $\text{Cs}_2$ , notamment des forces de Van der Waals entre deux atomes de césium éloignés l'un de l'autre. En conséquence ce chapitre consacré à l'étude de l'atome de césium sera guidé par la volonté d'une future extension des résultats à la

---

<sup>1</sup>À distinguer des terres alcalines Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg qui ont deux électrons de valence et se rapprochent donc de l'hélium. *Dans toute la suite lorsque nous parlerons d'alcalins ce terme désignera un métal alcalin.*

<sup>2</sup>Ces renseignements sont tirés de la Toile "CST Web Team" et "WebElements".

molécule de césium. Nous commencerons à définir le hamiltonien de l'atome de césium ainsi que la fonction d'onde décrivant les niveaux du césium. Nous montrerons ensuite que pour l'on peut se ramener à l'étude de la seule fonction d'onde de l'électron de valence. Pour cela, il sera nécessaire d'effectuer des corrections dues aux effets du cœur. Ces corrections sont très importantes pour l'étude des forces s'exerçant entre atomes de césium éloignés, seul un résultat introductif sera présenté ici et la démonstration sera faite dans le complément C. Nous traiterons ensuite les perturbations, relativistes ou dues à un champ extérieur, permettant une détermination plus précise de la fonction d'onde de l'électron de valence ainsi que celles des niveaux d'énergie de l'atome. Un tableau récapitulatif (figure 1.1) des énergies de l'état fondamental et des premiers états excités avec leurs sous structure (fine et hyperfine) viendra conclure cette présentation. Les résultats de ce chapitre seront en grande partie utilisés lors de l'étude de la molécule de Cs<sub>2</sub>.

L'étude des états avec un grand nombre quantique principal  $n \gg 1$ , appelés états de Rydberg, est effectuée au chapitre 11.

## 1.2 Énergie et fonction d'onde multi-électronique

Nous allons rappeler ici brièvement la théorie atomique usuelle. Nous nous baserons principalement sur l'excellent livre de [Bransden and Joachain, 1986], on pourra aussi consulter les livres, plus complets mais plus anciens, de [Slater, 1960, Condon and Shortley, 1967].

Les atomes alcalins n'ayant qu'un électron périphérique, ils ressemblent à l'atome d'hydrogène. L'électron de valence verra toutefois la charge  $Z$  du noyau écrantée par les électrons du cœur, il verra donc une charge  $Z^{\text{eff}} < Z$ .

### 1.2.1 Atome hydrogéoïde

Traisons tout d'abord du problème d'un noyau (de charge  $Z^{\text{eff}}$  et de masse  $m$ ) et d'un électron. Cette vision à un seul électron est encore appelée "l'atome hydrogéoïde". Notons  $\mu_e = \frac{m_e m}{m_e + m} \approx m_e$  la masse réduite<sup>3</sup> et  $e^2 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$ . Le traitement de l'atome d'hydrogène se généralise facilement (voir [Cohen-Tannoudji et al., 1996] A<sub>VII</sub>) au potentiel coulombien  $V(r) = -Z^{\text{eff}}e^2/r$ . Il suffit de changer  $e^2$  en  $Z^{\text{eff}}e^2$  dans toutes les formules. Une fois le mouvement du centre de masse séparé du mouvement relatif nous obtenons pour l'équation de Schrödinger (indépendante du temps) :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu_e} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{Z^{\text{eff}}e^2}{r} \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \text{ avec} \quad (1.1)$$

$$\psi(\vec{r}) = \psi^{\text{hydr}}(\vec{r}) = \psi_{n,l,m}^{\text{hydr}}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}^{\text{hydr}}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (1.2)$$

Nous ne nous intéresserons en effet qu'aux états liés, c'est pourquoi nous avons noté  $\psi_{n,l,m}^{\text{hydr}}$  au lieu de  $\psi_{E,l,m}^{\text{hydr}}$ .

L'énergie est alors donnée par :

$$E_n^{\text{hydr}} = \frac{-e^2}{a_0} \frac{\mu_e}{m_e} \frac{Z^{\text{eff}^2}}{2n^2} = \frac{-e^2}{a_{\mu_e}} \frac{Z^{\text{eff}^2}}{2n^2} \quad (1.3)$$

où  $a_{\mu_e} \stackrel{\text{def}}{=} a_0 m_e / \mu_e \approx a_0$  est le rayon de Bohr modifié (i.e. tenant compte de la masse finie du noyau). On pose souvent  $u_{n,l}^{\text{hydr}}(r) = r R_{n,l}^{\text{hydr}}(r)$ . L'équation d'onde radiale devient alors :

$$\boxed{\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu_e} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu_e r^2} + V(r) \right] u_{n,l}(r) = E_n u_{n,l}(r)} \quad (1.4)$$

Nous avons abandonné l'exposant <sup>hydr</sup> car cette équation est valable pour tout potentiel central  $V(r)$ . Les solutions hydrogéoïdes sont données dans le complément C.1.

<sup>3</sup>Nous l'affectons de l'indice <sub>e</sub> afin de la différencier plus tard de la masse réduite des noyaux de la molécule diatomique Cs<sub>2</sub>.

### 1.2.2 Atome à plusieurs électrons. Potentiel effectif à un électron

Nous étudions principalement ici l'atome de césium qui comporte un noyau de charge  $Z = 55$ , de masse  $m$  et  $N = 55$  électrons. Lors des réactions chimiques, seul l'électron périphérique joue un rôle. Le but de ce chapitre est d'établir comment il est possible de se ramener au cas du seul électron de valence pour tous les problèmes que nous rencontrerons. Cette méthode pourra se généraliser à la molécule de  $\text{Cs}_2$  ; c'est pourquoi elle est présentée ici en détail.

#### Séparation du centre de masse

Dans le référentiel fixe  $\mathcal{R}^0$  du laboratoire, notons  $\vec{R}^0$  les coordonnées du noyau et  $\vec{r}_i^0$  celles des électrons. L'hamiltonien s'écrit alors :

$$H(\mathcal{R}^0) = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_{\vec{R}^0}^2}_{T^{\text{noyau}}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_{\vec{r}_i^0}^2}_{T^{\text{elec}}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \left( \frac{e^2 Z}{|\vec{R}_A^0 - \vec{r}_i^0|} \right)}_{V^{eN}} + \underbrace{\sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{e^2}{|\vec{r}_i^0 - \vec{r}_j^0|}}_{V^{ee}}$$

où  $T^{\text{noyau}}$  est l'énergie cinétique du noyau,  $T^{\text{elec}}$  celle des électrons,  $V^{eN}$  le potentiel d'interaction des électrons avec le noyau, et  $V^{ee}$  le potentiel d'interaction des électrons entre eux. En se plaçant dans le repère du centre de masse et en posant  $\vec{r}_i = \vec{r}_i^0 - \vec{R}^0$ , on obtient un nouvel hamiltonien (nous effectuerons le même genre de calcul lors de l'étude des molécules diatomiques, on pourra néanmoins consulter [Bransden and Joachain, 1986] Appendice 8). Une fois séparé du mouvement rectiligne uniforme du centre de masse, cet hamiltonien s'écrit :

$$\left[ \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2\mu_e} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2 - \frac{e^2 Z}{r_i} \right) - \frac{\hbar^2}{m} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_j} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \Psi(q_i) = E \Psi(q_i) \quad (1.5)$$

où  $q_i$  contient les coordonnées spatiales  $\vec{r}_i$  et de spin de l'électron  $i$ . On factorise ainsi  $\Psi(q_1, \dots, q_N) \stackrel{\text{def}}{=} \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \chi(1, \dots, N)$  en une partie orbitale et une partie de spin, ce qui sera utile pour antisymétriser correctement les fonctions d'onde.

Le terme  $-\frac{\hbar^2}{m} \sum_{i < j} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_j}$ , dit de polarisation de masse, est très souvent négligé car  $m \gg \mu_e$  et est traité par la théorie des perturbations. L'article de revue de [King, 1999] donne par exemple une correction due au terme de polarisation de masse d'environ  $2.5 \cdot 10^{-5} e^2/a_0 \approx 5,5 \text{ cm}^{-1}$  à l'énergie de l'état fondamental du lithium  ${}^7\text{Li}$  qui se situe environ  $43\,000 \text{ cm}^{-1}$  sous le seuil d'ionisation, mais  $200 \text{ eV} \approx 1\,610\,000 \text{ cm}^{-1}$  sous le seuil des 3 électrons libres, alors que  $\mu_e/m \approx 8 \cdot 10^{-5}$  qui est bien du même ordre de grandeur que  $5,5/43\,000$ .<sup>4</sup>

#### Hamiltonien et approximation du champ central

La résolution complète de l'équation 1.5 est très difficile (surtout pour  $Z$  grand), il faut donc la traiter par des méthodes approchées. L'équation de Schrödinger serait simple à traiter si la somme en  $e^2/r_{ij}$  était négligeable (en négligeant aussi le terme de polarisation de masse), car les différents électrons seraient alors indépendants. Ce n'est pas le cas mais on peut s'y ramener grâce à l'idée (due à Hartree et Slater) d'interpréter le potentiel vu par l'électron de valence (le  $N^{\text{ème}}$ )<sup>5</sup> comme un potentiel moyen dû aux autres électrons et au noyau. C'est assez proche de l'approximation du champ central. En changeant  $V(r) = -Ze^2/r$ , par un

<sup>4</sup>Pour les conversions entre différentes unités on pourra consulter la table A.3 page 302, ainsi que la table A.1 des constantes physiques. Une table donnant la définition des unités atomiques est aussi donnée dans l'annexe A.

<sup>5</sup>On ne peut évidemment pas indiquer ainsi les électrons, qui sont des fermions et qui doivent donc être antisymétrisés. La théorie du potentiel effectif considère les électrons de cœur comme indiscernables (et les antisymétrises donc) mais l'électron de valence comme discernables.



potentiel effectif  $V_{\text{pot.eff.}}(r) = -(Z - S(r))e^2/r$  avec  $S(r)$  bien choisi pour le  $N^{\text{ème}}$  électron on est ramené à :

$$H^{(N)} \stackrel{\text{def}}{=} H = \underbrace{H^{(N-1)} - \frac{\hbar^2}{2\mu_e} \nabla_{\vec{r}_N}^2 + V_{\text{pot.eff.}}(r_N)}_{H^0} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{m} \sum_{i=1}^{N-1} \nabla_{\vec{r}_i} \cdot \nabla_{\vec{r}_N} + \sum_{i=1}^{N-1} \frac{e^2}{r_{iN}} - \frac{S(r_N)e^2}{r_N}}_{H^{\text{per}}} \quad (1.6)$$

où  $H^{(N-1)}$  est le même hamiltonien que celui donné par la formule 1.5 mais avec  $N - 1$  électrons, et  $H^{\text{per}}$  est une petite perturbation. En cela on améliore l'approximation hydrogénoïde qui est définie grâce à  $S$  constant et  $Z^{\text{eff}} = Z - S$ .

### Choix du potentiel effectif

Le choix du potentiel effectif  $V_{\text{pot.eff.}}$  est difficile et peut se faire de plusieurs façons. On peut appliquer la théorie semi-classique de Thomas-Fermi (1927) (voir la revue de [Spruch, 1991] ou [Landau and Lifchitz, 1988] chapitre 70 ou [Messiah, 1964] XIV-13), ou la méthode variationnelle d'Hartree-Fock(-Dirac) (voir [Messiah, 1964] XVIII-7 ou [Bransden and Joachain, 1986] [7.128]). Il est encore possible de prendre une fonction "au hasard" et de vérifier qu'elle donne les bonnes énergies (et fonction d'onde) expérimentales. Notons aussi le choix simple de [Cagnac and Pebay-Peyroula, 1975] chap XIII permettant d'effectuer des calculs analytiques qualitatifs. Un bon résumé des différentes méthodes est donné par [Friedrich, 1998] 2.3. La théorie du potentiel effectif est développée dans l'article de revue de [Laughlin and Victor, 1988].

Dans le cas des atomes alcalins neutres nous pouvons utiliser par exemple (en unités atomiques) :

$$V_{\text{pot.eff.}}(r) = -\frac{1 + (Z - 1)e^{-\alpha_1 r} - r(\alpha_3 + \alpha_4 r)e^{-\alpha_2 r}}{r} - \frac{\alpha_c}{2r^4} \left[ 1 - e^{-(r/r_c)^6} \right] \quad r \rightarrow +\infty \rightarrow -\frac{1}{r} \quad (1.7)$$

dont les coefficients sont ajustés pour reproduire les expériences et qui est la modification du potentiel introduit pour la première fois par M. Klapisch dans sa thèse de 1969.<sup>6</sup> Les coefficients précis peuvent être trouvés dans [Marinescu et al., 1994b]. Pour le césium : (en unités atomiques)  $\alpha_1 \approx 4, \alpha_2 \approx 1.5, \alpha_3 \approx -10, \alpha_4 \approx 0, \alpha_c \approx 15.644, r_c \approx 2$ . En fait ces coefficients peuvent être pris dépendant de  $l$  pour plus de précision. Nous verrons au chapitre 3 que le terme en  $1/r^4$  provient de l'interaction (au second ordre) de l'électron avec le dipôle induit de l'atome neutre polarisable.

### Fonction d'onde pour un électron

Notons  $\psi_{nlM_l}$  les fonctions d'onde solutions de l'hamiltonien individuel  $h$  (défini par l'équation 1.6) dont la partie radiale est donnée par l'équation 1.4 :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu_e} \nabla_{\vec{r}}^2 + V_{\text{pot.eff.}}(r) \right) \psi_{nlM_l}(\vec{r}) = E_{nl} \psi_{nlM_l}(\vec{r}) \quad (1.8)$$

Au vu du comportement asymptotique du potentiel effectif, ces fonctions seront proches des fonctions d'onde hydrogénoïdes (avec  $Z^{\text{eff}} = 1$ )  $\psi_{nlM_l}^{\text{hydr}}$  pour  $r$  grand. Le potentiel effectif n'ayant pas les mêmes symétries que le champ coulombien, la dégénérescence en énergie selon la valeur de  $l$  est en général levée. L'égalité 1.3 devient :

$$E_{nl} = \frac{-e^2}{a_{\mu_e}} \frac{1}{2(n - \delta_{nl})^2} \quad (1.9)$$

<sup>6</sup>Ces potentiels effectifs sont appelés "potentiels modèles" ou "pseudo-potentiels". La différence entre les deux dénominations réside dans l'existence d'une partie répulsive (pseudo-potentiel) ou non (potentiel modèle) dans le potentiel. Nous n'entrerons pas dans ces considérations basées sur le nombre de nœuds et l'orthogonalité des fonctions d'onde de valence et de cœur.

où  $\delta_{nl}$  s'appelle le défaut quantique (ou correction de Rydberg). On note parfois  $n^* = n - \delta_{nl}$  le nombre quantique principal effectif.

Le potentiel effectif est ajusté sur les énergies expérimentales, il ne peut être valable pour tout  $n$ , mais nous travaillerons principalement avec  $n = n_0 = 6$ . Pour les états de  $n$  très grands, on peut utiliser d'autres techniques que l'on détaillera en section 11.

### Fonction d'onde à cœur gelé

Nous allons dans un premier temps négliger  $H^{\text{per}}$  dans le hamiltonien  $H^{(N)}$  donné par l'équation 1.6, ainsi quand dans tous les hamiltoniens  $H^{(N-1)}$ ,  $H^{(N-2)}$  etc.. Ainsi  $H \approx \sum_{i=1}^N h(\vec{r}_i)$  est la somme des hamiltoniens pour un électron individuel, que nous venons d'étudier. Nous allons traiter explicitement dans le cadre de cette approximation (pour le traiter au moins une fois) l'antisymétrie des électrons.

La fonction d'onde d'ordre zéro de l'équation de Schrödinger doit être antisymétrisée (les électrons étant des fermions). Elle s'écrit donc :

$$\Psi(q_1, \dots, q_N) = \sqrt{N!} \mathcal{A}^{\text{orb}+\text{spin}} \Psi_\alpha(q_1) \Psi_\beta(q_2) \cdots \Psi_\gamma(q_N)$$

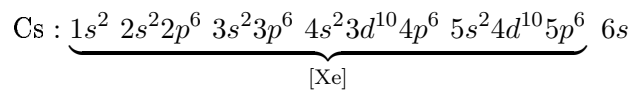
pour une énergie  $E = \sum_i E_{n_i l_i}$ , où les indices  $\alpha, \beta, \gamma$  décrivent chacun l'état d'un électron :  $\alpha = \{n, l, M_l, M_s\}$ ,  $\beta = \{n', l', M_l', M_s'\}$ , etc. L'opérateur d'antisymétrie des électrons  $\mathcal{A}^{\text{orb}+\text{spin}} = \frac{1}{N!} \sum_{\sigma} \epsilon(\sigma) P_\sigma$  agit sur les coordonnées orbitales et de spin  $q_i$ . *Nous utilisons la notation avec une majuscule  $M_l$  au lieu de  $m_l$  pour indiquer que l'axe de quantification est un axe fixe. Cela aura une grande importance lors de l'étude de la molécule de  $\text{Cs}_2$ . Les notations spectroscopiques pour l'atome de césium et la molécule de  $\text{Cs}_2$  que j'utilise sont rappelées dans la table 1 page 27.*

L'ensemble des  $n$  fonctions  $\psi_{nlm}$  (appelées orbitales), qui possèdent la même énergie  $E_{nl}$  (ou plutôt les mêmes nombres quantiques  $n$  et  $l$ ), constitue une sous-couche électronique. Le nombre  $l$  est conventionnellement remplacé par une lettre, en suivant le code  $s$  pour  $l = 0$ ,  $p$  pour  $l = 1$ ,  $d$  pour  $l = 2$ ,  $f$  pour  $l = 3$ ,  $g$  pour  $l = 4$  etc.. Dans toute la suite nous utiliserons les deux notations. Une sous couche remplie se note donc  $n l^{2(2l+1)}$ , car  $(2s+1)(2l+1) = 2(2l+1)$  est sa dégénérescence. Les couches sont formées du même  $n$  et notées  $K, L, M, N, \dots$  pour  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ .

L'ordre des énergies  $E_{nl}$  est à peu près indépendant du potentiel effectif (et donc de l'élément). Il est alors très facile de trouver l'état fondamental de l'atome, il suffit de remplir les sous-couches de plus basse énergie en respectant le principe de Pauli.

### Cas du césium

Pour le césium on obtient la configuration suivante :



Le cœur est donc formé des mêmes sous couches remplies que le xénon Xe. En regardant les énergies  $E_{nl}$ , on remarque que les premiers états excités du Cs sont  $[\text{Xe}] nl$  avec  $n \geq n_0 = 6$ . D'après [Moore, 1971], il faut environ  $100\,000 \text{ cm}^{-1}$  pour exciter un électron du cœur, ce qui est bien supérieur aux énergies (notamment des photons) utilisées dans nos expériences. En conséquence, nous n'allons nous intéresser qu'aux premiers états excités notés  $|\gamma_c^0; n l M_l M_s\rangle$  correspondant à la fonction d'onde :

$$\Psi_{\gamma_c^0; n l M_l M_s}(q_1, \dots, q_N) = \sqrt{N!} \mathcal{A}^{\text{orb}+\text{spin}} \Psi_{\gamma_c^0}(q_1, \dots, q_{N-1}) \Psi_{n l M_l M_s}(q_N) \quad (1.10)$$

où  $\Psi_{\gamma_c^0}(q_1, \dots, q_{N-1}) = \Psi_{1s0+}(q_1) \Psi_{1s0-}(q_2) \cdots \Psi_{5p1+}(q_{N-1})$ ;  $\pm$  désignant la valeur propre correspondant à l'état de spin  $\pm \hbar/2$ . En utilisant la relation  $Y_{lm}(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi)$ , on constate que sous inversion spatiale  $\vec{r}_i \rightarrow -\vec{r}_i$ ,  $\Psi_{\gamma_c^0; n l M_l M_s}$  est multipliée par  $(-1)^l$  (le produit des  $(-1)^{l_i}$  venant des sous couches pleines du cœur est égal à 1). On dit que *la parité de l'état  $|\gamma_c^0; n l M_l M_s\rangle$  est  $(-1)^l$* . Ces résultats restent valables pour tous les alcalins.

## Introduction de la polarisabilité atomique

Continuons dans notre vision à "cœur gelé" et montrons que l'on peut se ramener à la fonction d'onde de l'électron externe, mais qu'il faut tout de même prendre en compte les effets du cœur et ce malgré l'hypothèse de non-excitation des électrons du cœur.

L'interaction entre deux atomes de césium sera régie par des forces dipolaires entre les dipôles  $\vec{\mu} = \sum_{i=1}^N q_e \vec{r}_i$  des deux atomes. Par exemple, comme il est démontré au complément C.2 (voir la formule C.8), le changement d'énergie  $\Delta E$  résultant de l'action du potentiel dipolaire  $-\vec{\mu} \cdot \vec{\mathcal{E}}$  où  $\vec{\mathcal{E}}$  est un champ magnétique extérieur s'écrit au premier ordre :

$$\Delta E^{(1)} = \langle \gamma_c^0; n l M_l M_s | -\mu_Z \mathcal{E}_Z | \gamma_c^0; n' l' M_l' M_s' \rangle = -\delta_{M_s M_s'} q_e \mathcal{E}_Z \int d^3 \vec{r} \psi_{n l M_l}^*(\vec{r}) Z \psi_{n' l' M_l'}(\vec{r}) \quad (1.11)$$

où on a supposé que le champ  $\vec{\mathcal{E}}$  est dirigé selon l'axe des  $Z$ . *Comme annoncé, nous nous sommes donc ramenés à l'étude de la seule fonction d'onde de l'état de valence.* Par contre pour le second ordre de la théorie des perturbations, nous devons utiliser tous les états possibles de l'atome, en particulier les états  $\gamma_c \neq \gamma_c^0$ . Ainsi (voir la formule C.10), le changement d'énergie s'écrit au second ordre :

$$\Delta E^{(2)} = -\frac{1}{2} q_e^2 \alpha^{\text{pol}} \quad (1.12)$$

Le calcul fait intervenir ce qu'on appelle la polarisabilité (dipolaire) de l'atome; pour le césium, on a  $\alpha^{\text{pol}}(\text{Cs}) \approx 402 \pm 8.1 a_0^3 / e^2$  (d'après [Marinescu et al., 1994b]). Notons que le coefficient  $\alpha_c \approx 15.644$  apparaissant dans le potentiel effectif 1.7 est la polarisabilité de  $\text{Cs}^+$ .

## 1.3 Traitement général mono-électronique, effet du cœur polarisable

### 1.3.1 Fonction d'onde et potentiel effectif

Nous allons reprendre le hamiltonien exact  $H^{(N)} = H^0 + H^{\text{per}}$  donné par la formule 1.6, en traitant le terme  $H^{\text{per}}$  par la théorie des perturbations.

Comme  $H^0 = H^{(N-1)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N-1}) + h(\vec{r}_N)$ , la fonction d'onde d'ordre 0 (i.e. celle de  $H^0$ ) se factorise donc en une partie de cœur et une partie de valence comme dans l'équation 1.10 (en supposant de nouveau l'électrons de valence comme discernable par rapport aux électrons de cœur) :

$$\Psi_{\gamma_c^0; n l M_l M_s}(q_1, \dots, q_N)^{(0)} = \Psi_{\gamma_c^0}(q_1, \dots, q_{N-1}) \Psi_{n l M_l M_s}(q_N)$$

l'exposant  $^{(0)}$  indique que la fonction d'onde est d'ordre zéro. Évidemment ici  $\Psi_{\gamma_c^0}$  n'est plus factorisée par un produit.

Le but de cette partie est de montrer que l'on peut calculer toutes les interactions voulues, en utilisant les seules fonctions  $\Psi_{n l M_l M_s}(q_N)$ , qui nous sont connues par la résolution de l'équation 1.8. Nous n'allons traiter ici que le cas du moment dipolaire, sans démonstration.

### 1.3.2 Correction au moment dipolaire

L'interaction entre deux atomes de césium est régie par l'interaction entre les dipôles  $\vec{\mu} = \sum_{i=1}^N q_e \vec{r}_i$  des deux atomes; nous serons donc amenés au cours de ce manuscrit à calculer  $\langle \gamma_c^0; n l M_l M_s | \vec{\mu} | \gamma_c^0; n' l' M_l' M_s' \rangle$  où  $|\gamma_c^0; n l M_l M_s\rangle$  désigne la fonction d'onde exacte :

$$\Psi_{\gamma_c^0; n l M_l M_s}(q_1, \dots, q_N) = \Psi_{\gamma_c^0; n l M_l M_s}(q_1, \dots, q_N)^{(0)} + \Delta \Psi$$

On peut calculer  $\Delta \Psi$  par la théorie des perturbations; le calcul au premier ordre se rapproche de ce qui a été fait pour le cœur gelé pour l'obtention de l'équation 1.12.

Tous calculs faits, on trouve (voir les références dans [Bottcher and Dalgarno, 1974, Valiron et al., 1979, Laughlin and Victor, 1988]) que

$$\langle \gamma_c^0; n l M_l M_s | \vec{\mu} | \gamma_c^0; n' l' M_l' M_s' \rangle = \langle N : n l M_l M_s | \vec{\mu} | N : n' l' M_l' M_s' \rangle \quad (1.13)$$

nous avons ainsi réalisé notre but, calculer l'interaction en utilisant les seules fonctions  $\Psi_{nlM_lM_s}(q_N)$ . En utilisant le premier ordre de la théorie des perturbations pour calculer  $\Delta\Psi$ , on trouve (voir par exemple [Marinescu et al., 1994b] (19)) la formule :

$$\vec{\mu} \approx q_e \vec{r}_N \left[ 1 - \frac{\alpha_c}{r_N^3} (1 - e^{(r_N/r'_c)^3}) \right]$$

avec  $r'_c \approx 4.92 a_0$ .

*En conclusion, tout se passe donc comme si il n'y avait qu'un seul électron soumis à un potentiel effectif. La prise en compte des effets du cœur s'effectue en modifiant un peu les opérateurs caractérisant l'atome en un opérateur n'agissant que sur l'électron de valence.*

## 1.4 Perturbations

L'électron ayant une vitesse très grande, il faut tenir compte des corrections relativistes. Il faut pour cela utiliser l'équation de Dirac — dont une présentation simple et claire est donnée par [Bransden and Joachain, 1986] Appendice 7 — pour obtenir ce qui s'appelle le hamiltonien de Breit. Il suffit ensuite d'en prendre l'approximation faiblement relativiste (dite de Pauli). Les différents termes sont exposés dans le complément C.3 ainsi que le calcul de certains d'entre eux. Je ne rappelle ici que les termes les plus importants, le hamiltonien dit de spin-orbite  $H^{\text{SO}}$  amenant à la structure fine et le hamiltonien hyperfin amenant à la structure hyperfine.

Dans le complément C.3, il est démontré que le hamiltonien dit de spin-orbite  $H^{\text{SO}}$  peut être remplacé par un hamiltonien effectif :

$$H^{\text{SO}} = A_{nl}^{\text{SO}} \vec{l} \cdot \vec{s} \quad (1.14)$$

qui est valable dans l'espace des états de même  $n$  et  $l$ . La base  $|nlM_lM_s\rangle$  est mal adaptée à ce problème car ce hamiltonien n'y est pas diagonal ; il est donc préférable de définir l'opérateur moment cinétique total  $\vec{j} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{l} + \vec{s}$ , et de construire à l'aide des coefficients de Clebsch-Gordan<sup>7</sup> la base suivante :

$$|nljM_j\rangle = \sum_{M_lM_s} \langle l s = \frac{1}{2} M_l M_s | j M_l \rangle |nlM_lM_s\rangle$$

L'équation

$$\vec{l} \cdot \vec{s} = \frac{1}{2} [\vec{j}^2 - \vec{l}^2 - \vec{s}^2] \quad (1.16)$$

permet alors d'évaluer les énergies des nouveaux états notés  $nl_j$  par la formule :

$$\langle nljM_j | H^{\text{SO}} | nljM_j \rangle = A_{nl}^{\text{SO}} \frac{\hbar^2 [j(j+1) - l(l+1) - 3/4]}{2} \quad (1.17)$$

On remarque que la dégénérescence précédente (pour les différentes valeurs de  $m_l$ ) est partiellement levée. Par exemple, l'intervalle de structure fine de l'état  $2p$  de l'hydrogène, i.e.  $E(2p_{3/2}) - E(2p_{1/2})$ , est de  $3\hbar^2 A_{2p}^{\text{SO}}(\text{H})/2 \approx 0.365 \text{ cm}^{-1}$ . Pour le césium, on a  $3\hbar^2 A_{6p}^{\text{SO}}(\text{Cs})/2 = 554.040 60(42) \text{ cm}^{-1}$  (voir la figure 1.1 page 37). On peut remarquer qu'il suffirait de prendre  $Z^{\text{eff}} \approx 14$  pour retrouver ce résultat dans une hypothèse hydrogénoïde, ce qui est naturel car les états très liés ont une extension spatiale petite et ne voient que la partie interne de  $V_{\text{pot. eff.}}$  qui proche d'un cœur ionique peu écranté.

Dans le cas d'atomes à plusieurs électrons de valence, toute la théorie précédente effectuée pour se ramener aux électrons de valence est applicable en remplaçant  $l$  par  $L$ ,  $s$  par  $S$  et  $j$  par  $J$  car le hamiltonien commute alors avec  $\vec{L}^2, \vec{S}^2, \vec{J}^2$  où  $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$  etc.. C'est pourquoi on note en général les niveaux par  $^{2S+1}L_J$ . L'état fondamental du césium est noté par exemple  $^2S_{1/2}$ , on le note parfois  $6s^2S_{1/2}$  ou  $^26s$ , nous utiliserons pour notre part la notation simplifiée  $6s_{1/2}$  ou  $6s$ .

<sup>7</sup>Le coefficient (réel) de Clebsch-Gordan  $C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{j m_j}$  est relié au 3-j par [Varshalovich et al., 1989] 8.1(7) et 8.1(12) :

$$C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{j m_j} \stackrel{\text{def}}{=} \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j, m_j \rangle = (-1)^{j_1 - j_2 + m_j} \sqrt{2j+1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m_j \end{pmatrix} \quad (1.15)$$

### 1.4.1 Structure hyperfine

La structure hyperfine atomique a été observée pour la première fois par A. Michelson en 1891. Elle provient du fait que l'électron tourne autour du noyau ; par transformation de Lorentz du champ, on constate que l'électron crée un champ magnétique qui va interagir avec le moment cinétique de spin du noyau  $\vec{I}$ . D'après le calcul effectué dans [Bransden and Joachain, 1986] [5.156] et [5.165], qui est repris et développé dans le complément C.3.2, le terme principal du hamiltonien peut s'écrire sous la forme d'un hamiltonien effectif :

$$H_{Inlj}^{\text{eff,hyperf}} = C_{Inlj}^{\text{magn-dip}} \vec{I} \cdot \vec{j} \quad (1.18)$$

Pour calculer son effet, il suffit là aussi de changer de base en définissant  $\vec{f} = \vec{I} + \vec{j}$  le moment cinétique total. En utilisant par exemple  $\vec{I} \cdot \vec{j} = \frac{1}{2}(\vec{f}^2 - \vec{I}^2 - \vec{j}^2)$ , on voit apparaître le terme  $k = f(f+1) - I(I+1) - j(j+1)$  dans le calcul du changement d'énergie :

$$\Delta E(f) \stackrel{\text{def}}{=} \langle nljIf | H^{\text{eff,hyperf}} | nljIf \rangle = \hbar^2 C_{Inlj}^{\text{magn-dip}} \frac{k}{2}$$

Notons aussi qu'il reste une dégénérescence en  $M_f$ . La formule précédente fournit un écart  $f \hbar^2 C_{Inlj}^{\text{magn-dip}}$  entre les niveaux  $f$  et  $f - 1$ . C'est la règle des intervalles de Landé qui est très bien vérifiée pour le césium comme cela se voit pour les états  $6p_{3/2}$  sur la figure 1.1 qui résume les données les plus récentes sur les niveaux d'énergie de l'atome de césium. Pour le césium,  $I = 7/2$ . L'état fondamental du césium est donc composé des états  $6s_{1/2}f = 4$  et  $6s_{1/2}f = 3$  qui sont séparés de

$$\Delta E(f = 4) - \Delta E(f = 3) = 9,192\,631\,770 \text{ GHz}$$

qui est la base de la définition de la seconde dans le système d'unités internationales.

#### Autres effets

Nous ne parlerons pas ici d'effets encore plus petits, en  $1/c^3$  et non en  $1/c^2$  comme le hamiltonien fin (voir la formule C.15), comme les corrections radiatives telles que les déplacements de Lamb. Des précisions sont données par [Bethe and Salpeter, 1957, Fischer, 1996]. Indiquons tout de même que d'après [King, 1999] cela apporte (pour le lithium) une correction de l'ordre de  $-0.23 \text{ cm}^{-1}$  à l'énergie de l'état fondamental.

Quant aux effets isotopiques, l'effet principal du changement d'isotope est de modifier la masse réduite  $\mu_e$ . Cette correction est immédiatement prise en compte par une homothétie sur tous les résultats. D'autres effets plus fins viennent parfois perturber celui-là, comme le terme de polarisation de masse ou le terme hyperfin qui dépend de la taille du noyau (effet de "shift field"). En général on se contente de changer  $\mu_e$ .

#### Effet Zeeman

*Notons enfin que l'interaction d'une particule (atome ou molécule dans notre cas) avec un champ électromagnétique est détaillée dans l'appendice J.*

Mentionnons seulement ici l'effet Zeeman qui permet de changer l'énergie  $E$  des niveaux par un champ magnétique  $B$ . Cet effet sera utilisé (voir le chapitre 4) pour piéger les atomes dans une zone de champ nul. Nous ne détaillerons pas la théorie (voir cependant les sections D.9.6 et H.1.3), nous renvoyons à l'article "Zeeman" de l'Encyclopedia Universalis pour une présentation générale ainsi qu'aux articles de [Landau and Lifchitz, 1988] chap113 et de [Cohen-Tannoudji et al., 1996] XII E. Indiquons seulement la formule (attention  $\mu_B < 0$  ici) pour un champ statique selon l'axe  $Z$  :

$$\Delta E = -M_f g_f \mu_B B_Z$$

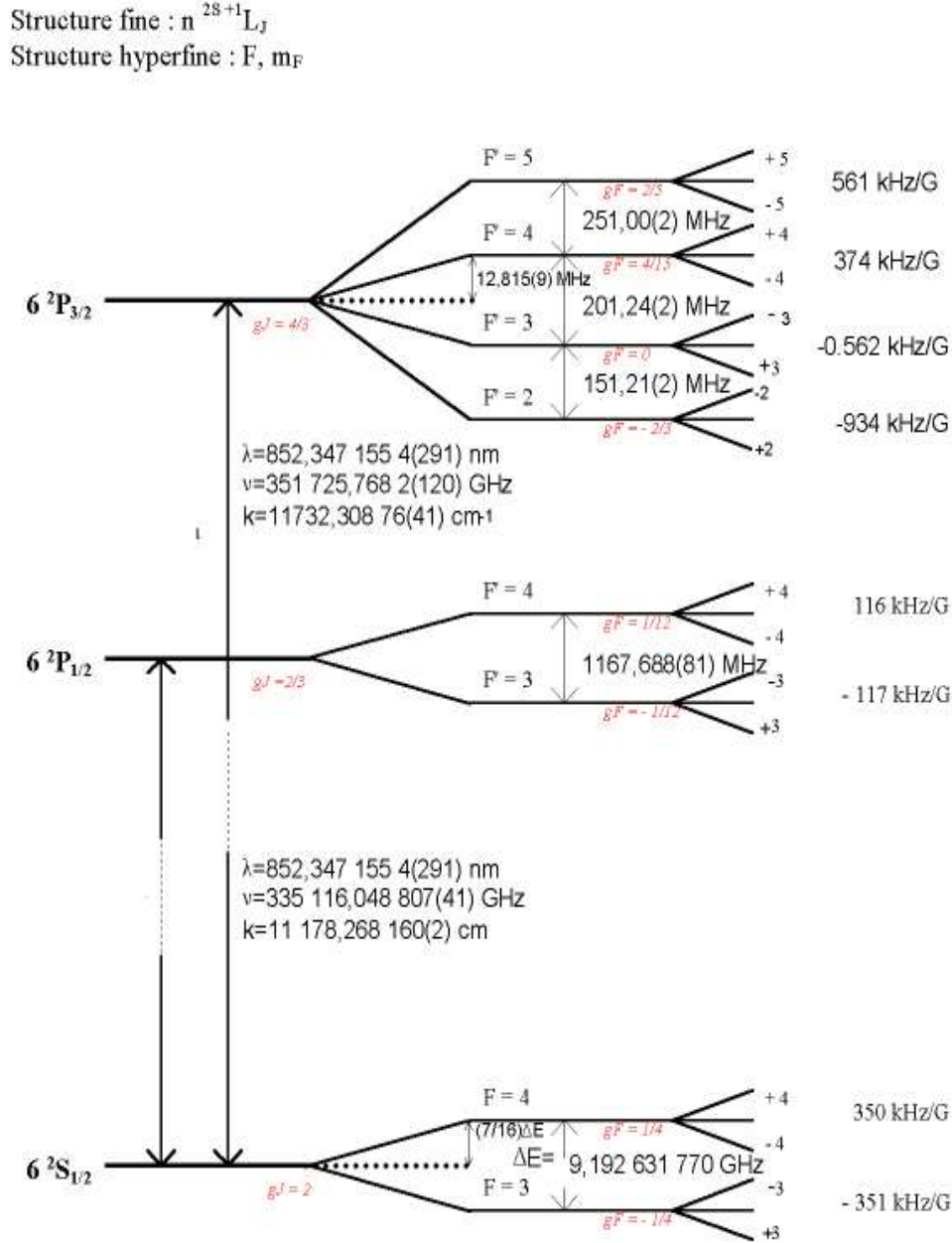
où  $g_f$  s'appelle le facteur de Landé et est donné par la formule

$$g_f = g_J \frac{f(f+1) + j(j+1) - I(I+1)}{2f(f+1)} + g_I \frac{m_e}{m_p} \frac{f(f+1) + I(I+1) - j(j+1)}{2f(f+1)} \quad (1.19)$$

avec

$$g_J = 1 + \frac{g_e - 1}{2} \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{j(j+1)} \quad (1.20)$$

et  $g_I \approx 0,7369$  pour le césium d'après la table 5.1 de [Bransden and Joachain, 1986].



Niveau d'énergie dans un champ magnétique : 
$$\frac{\nu}{B} = \frac{m_F \cdot \mu_B \cdot g_F}{h}$$

Poids des transitions = 
$$\sum_{P=-1,0,+1} \left| \left\langle FM_F \left| \vec{\mu} \cdot \vec{\epsilon}_P \right| F(M_F+P) \right\rangle \right|^2 = (2F+1)(2J+1) \begin{Bmatrix} J & J & 1 \\ F & F & I \end{Bmatrix}^2 \left| \left\langle J \left| \vec{\mu} \right| J' \right\rangle \right|^2$$

FIG. 1.1: Diagramme d'énergies du césium. Les longueurs d'onde proviennent de [Carlsson et al., 1996, Weber and Sansonetti, 1987, Udem et al., 1999]. Le poids des transitions provient de l'annexe 1 de [Grelu, 1996] et surtout de [Steck, 1999] qui donne les formules pour toutes les transitions possibles selon la polarisation de la lumière. Nous avons aussi donné à côté des "vraies" valeurs de l'effet Zeeman, calculées avec les formules 1.19 et 1.20, les valeurs calculées avec les approximations  $g_e = 2$  et  $g_I = 0$ .

## 1.5 Conclusion

Le calcul quantique des niveaux d'énergie et des fonctions d'onde de l'atome de césium est ardu car celui-ci comporte 55 électrons. Plusieurs approximations nous ont permis de traiter plus simplement le problème. La première est celle de la séparation du centre de masse, la seconde consiste à n'étudier que les états de plus basse énergie, essentiellement l'état  $6s$  et l'état  $6p$ . Nous avons ainsi pu nous ramener à ne traiter que le seul électron de valence se déplaçant sous l'effet d'un potentiel effectif (potentiel modèle ou pseudo-potentiel). Afin de conserver cette vision simple à un électron, lors du traitement par perturbation, il est nécessaire de modifier légèrement les opérateurs, en particulier l'opérateur dipolaire, agissant sur cet unique électron pour prendre en compte les corrections dues au cœur. Les effets relativistes provenant de la grande vitesse de rotation de l'électron peuvent aussi être pris en compte par des hamiltoniens effectifs. L'utilisation des hamiltoniens fin (de spin-orbite) et hyperfin permet déjà une bonne compréhension et permet de reproduire convenablement les énergies des niveaux expérimentaux.

Nous allons continuer à utiliser le plus possible cette vision à un électron lors de l'étude de la molécule de  $\text{Cs}_2$  qui suit.

# Chapitre 2

## Les interactions à courtes portées : la molécule $\text{Cs}_2$

### 2.1 Introduction

#### 2.1.1 But du chapitre

La photoassociation d'atomes froids nous a permis de créer, ce pour la première fois au monde, des molécules froides de  $\text{Cs}_2$ . La très faible température des atomes et des molécules permet alors d'effectuer des mesures spectroscopiques très fines des niveaux d'énergie de la molécule de  $\text{Cs}_2$ . C'est pourquoi il est important de consacrer un chapitre à l'obtention du hamiltonien de deux atomes en interaction et à l'étude de la résolution de l'équation de Schrödinger associée. Je présente ici les résultats principaux, ainsi que des méthodes de résolution de plus en plus précises. Les calculs sont quant à eux détaillés dans le complément D.

Le but du chapitre est plus précisément d'introduire tous les outils théoriques nécessaires pour pouvoir interpréter le plus précisément possible, les spectres obtenus par photoassociation notamment pour l'étude de la partie asymptotique de la courbe de l'état  $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$  qui est effectuée au chapitre suivant. Ce chapitre théorique est assez vaste mais non exhaustif, Notre point de vue ne s'apparente pas à cours de physique moléculaire, mais est celui de rassembler différents sujets utiles pour la spectroscopie de photoassociation et parfois moins bien connu des physiciens atomistes que des physiciens moléculaires (interaction molécule rayonnement, différents termes généralement négligés dans le hamiltonien, symétries permettant de construire les états en cas (a) et (c) de Hund etc.). Les diverses approximations, conventions de phases, notations et validités des symétries et des cas de Hund (par exemple) varient beaucoup d'un auteur à l'autre, et sont parfois présentés de manière disparate dans les livres ou les articles ; il nous a donc semblé utile de détailler la vision adoptée dans cet ouvrage et de la comparer à celles couramment utilisées.

#### 2.1.2 Motivation et plan du chapitre

Cette étude commence par une présentation rapide (section 2.2) où nous exposons de façon simple les résultats physiques essentiels : l'approximation de Born-Oppenheimer, la forme du potentiel de la molécule, les phénomènes de vibration et de rotation des noyaux et le principe de Franck-Condon. En ajoutant à cette première présentation, l'introduction du chapitre suivant (section 3.1), ainsi que la figure 3.1, qui sera présentée page 93, il est possible de comprendre globalement les expériences décrites dans les trois dernières parties de cette thèse.

En vue d'une compréhension plus fine nous établirons ensuite dans la section 2.3 l'équation de Schrödinger pour le système moléculaire. La section 2.4 présente les procédés de calcul des éléments de matrice des différents opérateurs moléculaires en présence. La séparation (incomplète) du mouvement du centre de masse est ensuite traitée (section 2.5). La section suivante (section 2.6) est consacrée à une présentation personnelle de l'approximation de Born-Oppenheimer. Nous présentons ensuite (section 2.7) les symétries du hamiltonien, dont l'étude permet de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger. L'approximation de Born-Oppenheimer s'avérant insuffisante à la vue de la précision des expériences de spectroscopie photoassociative,



il est nécessaire d'introduire (en section 2.8) l'approximation adiabatique, et au-delà de cette approximation, les équations couplées (section 2.9). Les niveaux d'énergie ro-vibrationnels sont calculés dans la section 2.10. Les spins et les perturbations qu'ils engendrent sont présentés en sections 2.11 et 2.12. Nous passerons alors en revue (au travers d'une vision personnelle décrite en section 2.13) les approximations correspondant aux différents cas de Hund, qui permettent de décrire les nombreuses situations que l'on rencontre lorsque l'on forme, par collision de deux atomes, une molécule de CS<sub>2</sub> excitée à longue distance qui se désexcite ensuite en une molécule stable. Enfin, après avoir décrit rapidement les états du continuum (section 2.14), nous évoquerons les phénomènes de prédissociation (section 2.15), d'autoionisation (section 2.16) ainsi que l'interaction de la molécule avec le rayonnement (section 2.17).

## 2.2 Présentation rapide

Soulignons que nous n'étudions dans cette thèse que des gaz dilués. Ainsi, sauf dans le cas particulier des atomes de Rydberg, seules les interactions entre deux plus proches voisins interviennent. Nous pouvons donc nous restreindre aux interactions à deux corps. Dans le cas des molécules, les interactions entre molécules étant faibles (les forces de Van der Waals décroissent rapidement), les informations sont reliées aux propriétés d'une molécule isolée. Nous allons étudier très rapidement cette molécule diatomique AB composée de deux atomes A et B en interaction. Les notations utilisées sont présentées en figure 2.1. On ne considère dans cette partie que l'exemple de deux électrons, on peut penser aux électrons de valence. Cette section introductive, presque vulgarisatrice, s'inspire des thèses de [Crépin, 1984, Hafid, 1994], ainsi que des articles de spectroscopie de l'Encyclopedia Universalis.

### 2.2.1 Approximation de Born Oppenheimer (ABO)

Une fois que l'on a séparé le mouvement du centre de masse (qui sera assimilé au milieu des noyaux), l'approximation la plus simple, pour traiter la fonction d'onde et l'énergie d'une molécule diatomique AB, est de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux. Born et Oppenheimer ont suggéré en 1927 l'hypothèse suivante : comme les électrons sont beaucoup plus légers que les noyaux mais qu'ils subissent des forces coulombiennes du même ordre de grandeur que celles subies par les noyaux, ils vont effectuer un grand nombre de révolutions autour des noyaux quasi-fixes séparés par la distance  $R$ . Les noyaux eux-mêmes ne verront que l'effet du potentiel  $E^{\text{el}}(R) = \langle \Psi^{\text{el}} | H | \Psi^{\text{el}} \rangle$  moyenné sur la fonction d'onde électronique  $\Psi^{\text{el}}$ . Le mouvement des électrons sera donc découplé de celui des noyaux.

### 2.2.2 Forme du potentiel $E^{\text{el}}(R)$ .

La forme des courbes de potentiel  $E^{\text{el}}(R)$  s'explique qualitativement en considérant que deux atomes neutres s'attirent par des forces de Van der Waals, alors que les noyaux ne peuvent s'approcher indéfiniment du fait de la répulsion coulombienne. Pour  $R \rightarrow \infty$ , l'énergie de AB est la somme de l'énergie de A et de l'énergie de B. Pour  $R = 0$ , si on retranche la répulsion coulombienne des noyaux, on doit retrouver l'énergie de l'atome uni, i.e. formé des deux noyaux, par exemple  ${}^2_2\text{He}^+$  si  $A = {}^1_1\text{H}$  et  $B = {}^1_1\text{H}^+$ .

Nous obtenons alors les courbes  $E^{\text{el}}(R)$  tracées sur la figure 2.2. Leur forme peut être représentée par des formules simples contenant des paramètres ajustables  $\alpha, \beta$  dans les deux exemples suivants :

$$\begin{aligned} \text{Potentiel de Morse (1920)} : \quad E^{\text{el}}(R) &= D_e(1 - e^{-\beta(R-R_e)})^2; \\ \text{Potentiel de Lennard-Jones (ou potentiel LJ 6-12)} : \quad E^{\text{el}}(R) &= -\alpha R^{-6} + \beta R^{-12}. \end{aligned}$$

On utilise la notation X pour l'état fondamental (en général<sup>1</sup> de spin total  $S = 0$ ). Les notations A,B,C sont utilisées — dans l'ordre de la découverte historique des états — pour les états excités de même spin que l'état fondamental (comme  $S = 0$ , on les appelle états singulets ou singlets). On note a,b,c pour les états excités de spin différents ( $S = 1$  : états triplets).

<sup>1</sup>Il y a certaines exceptions comme O<sub>2</sub> (<sup>3</sup>Σ<sup>+</sup>) avec  $S = 1$  ou NO (<sup>2</sup>Π) avec  $S = 1/2$ .

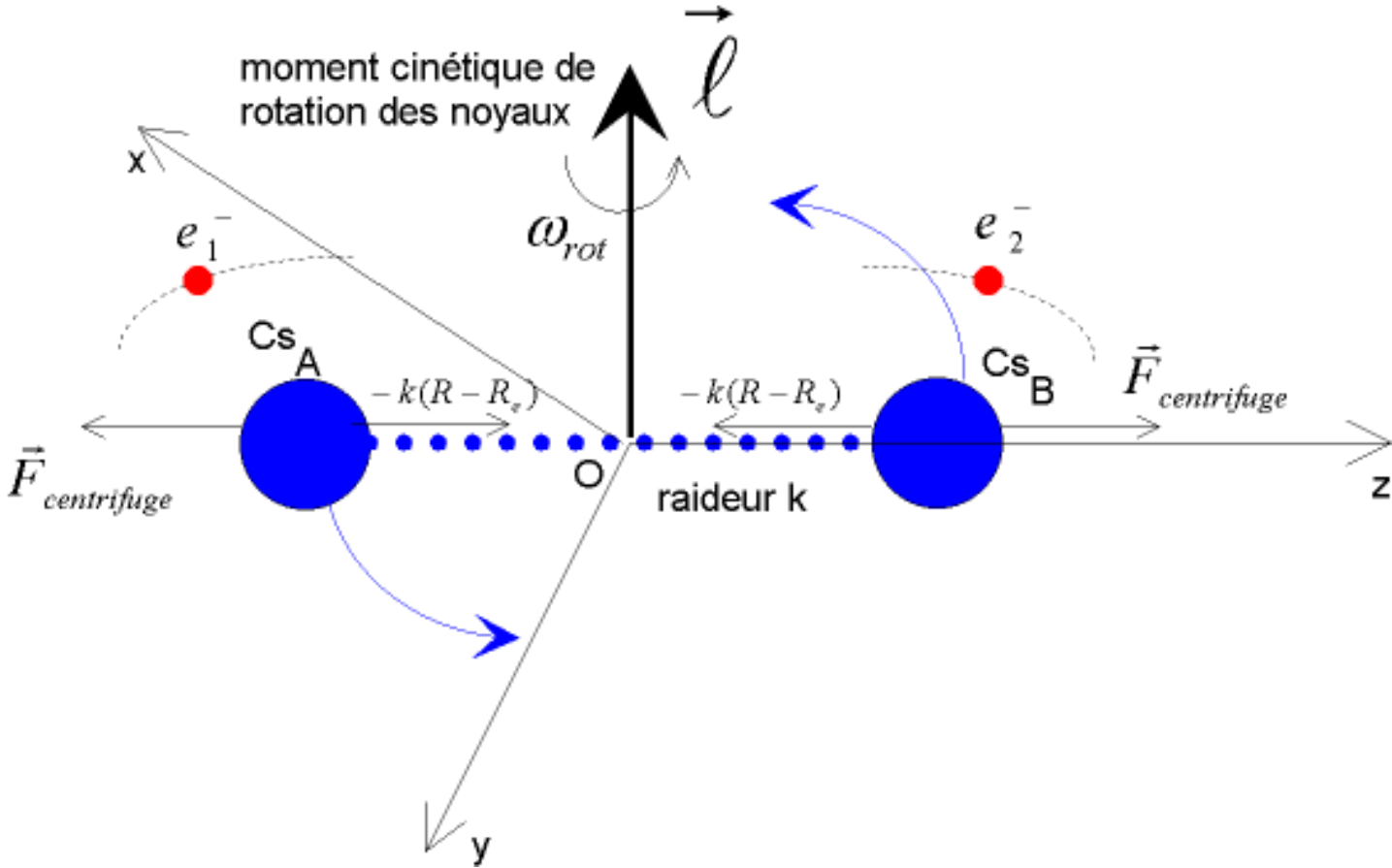


FIG. 2.1: Vision schématique d'une molécule diatomique. Dans le cas présenté du dimère de césium, le centre de gravité (ou centre de masse) est au milieu des deux atomes. On modélise l'interaction par un ressort de raideur  $k$  et de longueur à vide  $R_e$ .

Comme nous le verrons lors de l'étude des symétries selon l'axe  $Oz$  liant  $A$  à  $B$ , on note plus précisément un état selon la formule schématique  $(n^\circ)^{2S+1}|\Lambda|_{\Omega;g,u}^\pm$ . Toutes les notations sont résumées dans la table 1 page 27. Le numéro  $n^\circ$  est celui de l'état d'énergie et l'exposant  $2S + 1$  donne la multiplicité. Selon que  $|\Lambda| = |m_L| = 0, 1, 2, \dots$ , on utilise les lettres  $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ . L'indice  $\Omega$  est égal à  $m_J = m_L + m_S$ . L'indice  $g$  (resp.  $u$ ) indique que la fonction d'onde électronique est paire (resp. impaire) lorsque l'on échange les électrons par rapport au centre d'une molécule homonucléaire (i.e. dont les deux noyaux  $A$  et  $B$  sont identiques). Enfin, l'exposant  $+$  (resp.  $-$ ) signifie que cette fonction d'onde est paire (resp. impaire) pour la réflexion des électrons par rapport à un plan contenant l'axe des noyaux.

Par exemple,  $(3)^1\Pi_{0,g}^+$  désigne le troisième état  $^1\Pi_{0,g}^+$  (en énergie). L'exposant  $1$  reflète la multiplicité (ici  $S = 0$ , donc l'état est un singulet),  $|m_L|$  est égal à 1,  $m_J$  est égal à 0 etc..

Pour être complet, signalons que la notation  $(nb)^{2S+1}|\Lambda|_{\Omega;g,u}^\pm$  est celle du cas (a) de Hund qui décrit les molécules "normales". Pour les molécules ayant une forte contribution spin-orbite (comme pour le cas de  $\text{Cs}_2$  lorsque les atomes sont éloignés l'un de l'autre), on préfère utiliser la notation  $(nb)^{2S+1}|\Omega|_{g,u}^\pm$  dite du cas (c) de Hund. L'étude des symétries et des cas de Hund est assez délicate et sera précisée au cours de ce chapitre.

### 2.2.3 Vibration et rotation des noyaux

Intéressons-nous maintenant au mouvement relatif des noyaux représentés comme une particule fictive de masse réduite  $\mu$ , se déplaçant dans le potentiel central  $E^{\text{el}}(R)$ .

Une première approximation est celle des petites variations autour de la position d'équilibre  $R_e$  où

le potentiel est presque harmonique, le mouvement radial est un mouvement de vibration à la fréquence  $\nu^{\text{vib}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ . On numérote par  $v$  les niveaux d'énergie quantifiés du puits harmonique  $E^{\text{vib}} = h\nu^{\text{vib}}(v+1/2)$ .

Le mouvement de rotation peut être étudié en supposant la molécule indéformable, i.e. en supposant la distance internucléaire figée à la valeur  $R_e$ . La quantification (voir [Cohen-Tannoudji et al., 1996] C<sub>VI</sub>) du moment cinétique dans l'expression de l'énergie classique  $E^{\text{rot,class}} = \frac{1}{2}I\omega_{\text{rot}}^2 = \frac{\mathcal{L}_{\text{cin}}^2}{2\mu R_e^2}$  fournit alors l'énergie quantifiée  $E^{\text{rot}} = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu R_e^2}$ .

Pour être plus précis, il faut tenir compte de l'anharmonicité de  $E^{\text{el}}(R)$ , dû au fait que la molécule est déformable<sup>2</sup>. Il y a donc des corrections centrifuges, on trouve alors :

$$E_{v,\ell}^{\text{totale}} = \underbrace{E^{\text{el}}(R)}_{\text{énergie pot.}} + \underbrace{h\nu^{\text{vib}}(v+1/2) + \text{anharmon.}}_{\text{énergie vib.}} + \underbrace{\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu R_e^2} + \text{centrif.}}_{\text{énergie cin.}} \quad (2.1)$$

$$\Psi^{\text{totale}} = \Psi^{\text{el}}(R, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{1}{R} \underbrace{\chi_{v,\ell}(R)}_{\psi^{\text{vib}}(R)} \underbrace{Y_\ell^m(\theta, \varphi)}_{\psi^{\text{rot}}(\theta, \varphi)} \quad (2.2)$$

où  $\vec{r}_i$  désigne les coordonnées des électrons et  $\theta, \varphi$  les angles polaires permettant de repérer l'axe intermoléculaire  $Oz$  reliant  $A$  à  $B$ . Les écarts d'énergie sont visualisés sur la figure 2.2.

Il faudra évidemment aussi tenir compte des spins électroniques (surtout pour bien antisymétriser les fonctions d'ondes) et des perturbations que cela engendre.

### 2.2.4 Règles de symétrie, transitions radiatives et principe de Franck-Condon

Les transitions les plus simples conduisant à l'émission ou à l'absorption d'un photon se feront par l'interaction entre le dipôle électronique  $\vec{\mu} = -q_e(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)$  de la molécule et le champ électromagnétique  $\vec{E}_{\text{rad}}$  lumineux (ou radiatif). La probabilité de la transition est proportionnelle au module de la matrice d'interaction et donc à  $|\int \Psi_{\text{fin}}^{\text{totale},*}(-\vec{\mu} \cdot \vec{E}_{\text{rad}}) \Psi_{\text{ini}}^{\text{totale}} dr_1 dr_2 dR|^2$ .

Une molécule homonucléaire, i.e. ayant deux noyaux identiques, n'a évidemment pas de dipôle permanent (par symétrie d'inversion par rapport au centre de la molécule); le même raisonnement montre, par ailleurs, que les transitions entre niveaux rotationnels ou (et) vibrationnel d'un même état électronique sont interdites. Nous verrons que, comme dans le cas atomique, il existe d'autres règles de sélection.

Les transitions permises sont soumises au principe de Franck-Condon : *les transitions auront préférentiellement lieu là où l'énergie cinétique du mouvement nucléaire est la même dans les deux états*. En effet les transitions par émission ou absorption de photons sont si rapides que les noyaux peuvent être considérés comme immobiles, leur énergie cinétique ne change pas.

Les noyaux passent le plus clair de leur temps aux points où leur vitesse (radiale) est nulle, i.e. où l'énergie potentielle est égale à l'énergie totale, les transitions auront donc encore plus préférentiellement lieu aux points de retournement classiques du mouvement vibrationnel. Cela est résumé sur la figure 2.3.

Une autre façon semi-classique de traduire cela est de supposer le dipôle constant, avec l'aide de la formule 2.2; on factorise alors  $|\int \Psi_{\text{fin}}^{\text{totale},*}(-\vec{\mu} \cdot \vec{E}_{\text{rad}}) \Psi_{\text{ini}}^{\text{totale}} dr_1 dr_2 dR|^2$  qui devient ainsi proportionnel à  $|\int \Psi_{\text{fin}}^{\text{vib},*} \Psi_{\text{ini}}^{\text{vib}} dR|^2$ . Pour qu'il y ait transition, il faut que cette intégrale soit non nulle. Ce recouvrement non nul des fonctions d'ondes radiales (ou vibrationnelles) s'interprète simplement par la nécessité d'avoir une probabilité importante de trouver les noyaux (ayant la même vitesse relative) à la même place.

Nous allons dans la suite de ce chapitre, ainsi que dans le complément D, détailler toutes les notions développés dans cette introduction. Je me suis inspiré principalement, pour les démonstrations, des livres et articles de [Beswick, 1994, Goodisman, 1973, Bunker, 1968, Kolos and Wolniewicz, 1963, Herzberg, 1950].

<sup>2</sup>Mais ces moments d'inertie selon  $Ox$  et  $Oy$  sont égaux par symétrie. On parle de toupie symétrique (symetric top).

## 2.3 Hamiltonien, axes et opérateurs moléculaires

Nous allons effectuer en détail ce que nous avons esquissé pour l'obtention de la formule 1.5 donnant hamiltonien atomique. Le cas atomique peut facilement s'obtenir en "oubliant" le noyau  $B$ .

Soit une molécule constituée de deux noyaux  $A$  et  $B$  de masses  $M_A$  et  $M_B$ , de charges  $Z_A$  et  $Z_B$ , comportant  $Z$  électrons de masse  $m_e$  et de charge  $q_e = -q$ . On définit alors  $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$  la masse réduite et  $M = M_A + M_B$  la masse totale des noyaux<sup>3</sup>.

### 2.3.1 Changement de repère

En première approximation on peut considérer — en utilisant le fait que  $m_e \ll M_A, M_B$  — que le centre de masse (CM) du système est confondu avec le centre de masse des noyaux (CMN). En conséquence, on va repérer les particules par rapport au centre de masse des noyaux (CMN). Les conséquences de l'hypothèse  $\text{CM} \approx \text{CMN}$  sont étudiées en détail dans le complément D.1. Nous présentons ici les résultats issus de cette étude.

Les différentes notations et repères utilisés : repère fixe, repère du centre de masse des noyaux et repère moléculaire, ainsi que le passage d'un repère à un autre sont résumées en figure 2.4.

### 2.3.2 Hamiltonien moléculaire

Afin d'étudier la molécule, il semble naturel d'utiliser les symétries et donc de choisir comme axe de quantification l'axe internucléaire (appelé parfois intermoléculaire) que l'on oriente de  $A$  vers  $B$  par le vecteur  $\vec{e}_z \stackrel{\text{def}}{=} \vec{n} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\vec{R}'}{\|\vec{R}'\|} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\vec{R}}{\|\vec{R}\|}$ . Dans ce nouveau repère ( $\mathcal{R}^{\text{mol}}$ ), i.e. le repère moléculaire tournant avec les noyaux, la fonction d'onde s'écrit  $\Psi^{\text{tot}}(X_{\text{CMN}}^0, Y_{\text{CMN}}^0, Z_{\text{CMN}}^0, R, \varphi, \theta, \{x_i, y_i, z_i\}, \text{spins})$  et le hamiltonien devient :

$$\begin{aligned}
 H(\mathcal{R}^{\text{mol}}) = & \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M} \vec{\nabla}_{\vec{R}_{\text{CMN}}}^2}_{T^{\text{CMN}}(\vec{R}_{\text{CMN}})} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}_{R\varphi\theta\vec{r}_i}^2}_{T^N(R, \varphi, \theta, \vec{r}_i)} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^Z \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2}_{T^e(\vec{r}_i)} + \quad (2.3) \\
 & \underbrace{\frac{e^2 Z_A Z_B}{R}}_{V^{NN}(R)} - \underbrace{\sum_{i=1}^Z \left( \frac{e^2 Z_A}{r_{Ai}} + \frac{e^2 Z_B}{r_{Bi}} \right)}_{V^{eN}(\vec{r}_i, R)} + \underbrace{\sum_{1 \leq i < j \leq Z} \frac{e^2}{r_{ij}}}_{V^{ee}(\vec{r}_i)} + \\
 & T^{\text{couplage}} + H^{\text{relativiste}} + H^{\text{champ}}
 \end{aligned}$$

$$\text{où } \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}.$$

Le sens des différents termes est clair, en particulier l'énergie cinétique relative  $T^N$  des noyaux est formée d'une énergie relative de translation et d'une énergie de rotation et s'écrit :

$$\begin{aligned}
 T^N(R, \varphi, \theta, \vec{r}_i) = & \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R}_{T^{\text{radial}}(R)} + \underbrace{\frac{\vec{\ell}^2}{2\mu R^2}}_{H^{\text{rot}}} \quad (2.4)
 \end{aligned}$$

où l'opérateur  $\vec{\ell}$  est appelé opérateur vectoriel moment cinétique de rotation des noyaux<sup>4</sup> défini par :

$$\vec{\ell} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{R}' \wedge \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_{\vec{R}'}$$

<sup>3</sup>Ne pas confondre avec la masse réduite atomique  $\mu_e = m_e/M_A$ , ni avec le dipôle  $\vec{\mu}$ .

<sup>4</sup>Même si la formule D.5 montre que  $\vec{\ell}$  est le vrai opérateur de rotation des noyaux seulement si  $\text{CM} = \text{CMN}$ , ce qui n'est que partiellement vrai !

$H^{\text{relativiste}}$  contient les termes de spin et regroupe les interactions fines et hyperfines. Il sera la somme de termes tels que : orbite-orbite, spin-orbite, spin-spin, spin-rotation, spin électronique-spin nucléaire etc..  $H^{\text{champ}}$  regroupe les interactions avec les champs électromagnétiques extérieurs.

Dans un premier temps — jusqu'à la section 2.11 — on ne tiendra compte que du hamiltonien non relativiste et sans champs extérieurs  $H^{\text{non rel.}} = T^{\text{CMN}} + T^{\text{N}} + T^e + V^{\text{NN}} + V^{e\text{N}} + V^{ee}$ .

Les termes de couplage s'écrivent alors :

$$T^{\text{couplage}}(\vec{R}_{\text{CMN}}, \varphi, \theta, \vec{r}_i) = T^{\text{couplage eeN}} + T^{e,\text{CMN}} \quad (2.6)$$

$$= \frac{1}{2M} \left( \sum_i \vec{p}_i \right)^2 - \frac{1}{M} \vec{P}_{\vec{R}_{\text{CMN}}} \cdot \sum_i \vec{p}_i \quad (2.7)$$

et montrent (surtout  $T^{e,\text{CMN}}$ ) que le mouvement du centre de masse des noyaux ne se factorise pas parfaitement sous le seul terme  $T^{\text{CMN}}(\vec{R}_{\text{CMN}})$ . En effet, le CMN n'est pas le centre de masse total du mouvement : il oscillera faiblement à cause de la présence des électrons<sup>5</sup>. Ces termes de couplage sont de l'ordre de  $m_e/M \times T^e$  : ils seront donc négligeables en première approximation. Par exemple, [Bunker, 1968] (43) montre que le terme de polarisation des masses :  $T^{\text{couplage eeN}} = \frac{1}{2M} \sum_{i,j} \vec{p}_i \cdot \vec{p}_j$  vaut environ  $38 \text{ cm}^{-1}$  pour l'état fondamental de  $H_2$  de profondeur  $36\,000 \text{ cm}^{-1}$  (d'après [Bransden and Joachain, 1986] p 393). Nous verrons en section 3.9.2 que la spectroscopie photoassociative est tellement précise qu'il faut parfois prendre en compte ce terme pour interpréter les spectres.

## 2.4 Éléments matriciels de la molécule diatomique

### 2.4.1 Opérateurs de moments cinétiques

L'opérateur vectoriel moment cinétique total électronique  $\vec{L}$  est défini de manière identique à  $\vec{\ell}$  (avec les mêmes réserves) par :

$$\vec{L} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_i \vec{r}_i \wedge \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \quad (2.8)$$

Les coordonnées sont ici repérées par rapport aux axes tournants.

Nous savons déjà (d'après la définition de  $\vec{\ell}$ ) que  $\vec{\ell}^2$  et  $\ell_z$  commutent entre eux. En remarquant (de par le choix même de l'axe  $Oz$  ou grâce à l'équation D.16) que  $\ell_z = 0$  on aboutit au résultat surprenant (démontré pour la première fois par Klein en 1929) que  $\vec{\ell}^2$ ,  $\ell_z$  et  $\ell_x$  commutent entre eux. Ce n'est évidemment pas le cas pour les "vecteurs ordinaires" (i.e. qui ne contiennent pas  $\vec{\ell}$ ) comme  $\vec{L}$ . Étudions plus précisément ces faits. Signalons que l'expression 2.5 de  $\vec{\ell}$  dans le repère avec des axes fixes est simple mais que dans  $(\mathcal{R}^{\text{mol}})$ ,  $\vec{\ell}$  agit sur les coordonnées électroniques  $\vec{r}_i$  (ce qui explique que nous ayons explicité  $\vec{r}_i$  dans la formule 2.4) et a une expression compliquée.

### 2.4.2 Relations de commutation anormales

Il est important de noter que les relations de commutation des projections sur les axes de  $(\mathcal{R}_{\text{mol}})$  des opérateurs  $\vec{A}$  incluant  $\vec{\ell}$  dans leur définition (voir la table 1) — tels que  $\vec{N} = \vec{L} + \vec{\ell}$  ou  $\vec{J} = \vec{N} + \vec{S}$  — n'auront pas dans  $(\mathcal{R}^{\text{mol}})$  les relations canoniques  $[A_i, A_j] = i\hbar \sum_{k=x,y,z} \varepsilon_{ijk} A_k$ , mais des relations de commutation anormales  $[A_i, A_j] = -i\hbar \sum_{k=x,y,z} \varepsilon_{ijk} A_k$ . [Lefebvre-Brion and Field, 1986] (1.3.6) montre, par exemple que  $[\ell_x, \ell_y] = -i\hbar \ell_z$ .

Une méthode simple pour comprendre le problème est de constater que l'action de  $\ell_x \stackrel{\text{def}}{=} \vec{e}_x \cdot \vec{\ell}$  sur  $\ell_z \stackrel{\text{def}}{=} \vec{e}_z \cdot \vec{\ell}$  fera intervenir les dérivées du vecteur tournant  $\vec{e}_z$  car celui-ci est défini par la position des noyaux  $A$  et  $B$  et que  $\ell_x$  traduit la rotation des noyaux.

Les résultats qui permettront de calculer presque tous les éléments de matrices seront donnés ici sans démonstration (voir tout de même le complément D.2.2).

<sup>5</sup>Cet effet peut être pris en compte à l'aide d'une masse effective  $M + \delta M$  comme le font [Aubert-Frécon et al., 1994]. Nous le traiterons ici par la théorie des perturbations.

Soit  $\vec{A}$  une grandeur physique angulaire vectorielle (donnée par la table 1) caractérisant la molécule. On note  $|Am_A M_A\rangle$  le vecteur propre<sup>6</sup> de :

- $\vec{A}^2$  pour la valeur propre  $\hbar^2 A(A+1)$ .
- $A_z$  pour la valeur propre  $\hbar m_A$ .
- $A_Z$  pour la valeur propre  $\hbar M_A$ .

On notera la convention choisie et qui est rappelée dans la table 1 : lettre majuscule  $Z, M_A, \dots$  pour les axes fixes, et lettres minuscules  $z, m_A, \dots$  pour les axes moléculaires.

Les projections  $A_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} A_X \pm iA_Y$  ou  $A_Z$  de  $\vec{A}$  sur un repère fixe<sup>7</sup> vérifient évidemment les relations de commutations classiques des moments cinétiques. Par contre les projections de  $\vec{A}$  dans le repère ( $\mathcal{R}^{\text{mol}}$ ), peuvent avoir des comportements anormaux dans le cas (et seulement dans ce cas) où  $\vec{A} = \vec{\ell}, \vec{N}, \vec{J}, \vec{F} \dots$ , i.e. lorsque  $\vec{A}$  comporte  $\vec{\ell}$ , on a alors les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \langle A' m'_A M'_A | \vec{A}^2 | Am_A M_A \rangle &= \hbar^2 A(A+1) \delta_{A'A} \delta_{m'_A m_A} \delta_{M'_A M_A} \\ \langle A' m'_A M'_A | A_z | Am_A M_A \rangle &= \hbar m_A \delta_{A'A} \delta_{m'_A m_A} \delta_{M'_A M_A} \\ \langle A' m'_A M'_A | A_{\pm} | Am_A M_A \rangle &= \hbar \sqrt{A(A+1) - m_A(m_A \mp 1)} \delta_{A'A} \delta_{m'_A m_A \mp 1} \delta_{M'_A M_A} \end{aligned} \quad (2.9)$$

C'est-à-dire que l'opérateur  $A^+ \stackrel{\text{def}}{=} A_x + iA_y$  diminue d'une unité  $m_A$  au lieu de l'augmenter, et l'opérateur  $A^- \stackrel{\text{def}}{=} A_x - iA_y$  augmente  $m_A$  d'une unité au lieu de la diminuer. Pour les autres opérateurs  $\vec{I}, \vec{L}, \vec{S} \dots$  :  $A^+ = A_x + iA_y$  augmente d'une unité  $m_A$  et  $A^- = A_x - iA_y$  diminue d'une unité  $m_A$ .

## 2.5 Hypothèse de séparation du CMN

Il nous faut maintenant résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour le hamiltonien moléculaire donné par la formule 2.3. Notons ici que les méthodes de paquet d'onde et autres méthodes moléculaires dépendant du temps sont présentées dans l'article de revue [Deumens et al., 1994].

Pour la clarté de l'exposé, on négligera dans toute la suite  $T^{e,\text{CMN}}$  en le traitant en temps utile par la théorie des perturbations. Le mouvement du centre de masse se sépare donc et on peut écrire :

$$\Psi^{\text{tot}}(\vec{R}_{\text{CMN}}, R, \varphi, \theta, \{\vec{r}_i\}) \approx e^{i\vec{k}_{\text{CMN}} \cdot \vec{R}_{\text{CMN}}} \Psi(R, \varphi, \theta, \{\vec{r}_i\}) \quad (2.10)$$

où  $\frac{\hbar^2 k_{\text{CMN}}^2}{2M}$  est l'énergie cinétique de translation du CMN, valeur propre de  $T^{\text{CMN}}$ . Il nous reste à déterminer  $\Psi$ . Nous noterons  $E^{\text{tot}}$  l'énergie de  $\Psi$ . La "vraie" énergie totale — cela peut être important pour l'effet Doppler — est (environ)  $E^{\text{tot}} + \frac{\hbar^2 k_{\text{CMN}}^2}{2M}$ .

Je vais traiter successivement trois types d'approximation, de plus en plus fines, pour résoudre l'équation de Schrödinger : l'approximation de Born-Oppenheimer (ABO) qui suppose  $m_e/M = 0$ , l'approximation adiabatique qui factorise (tensorise) le mouvement des noyaux de celui des électrons et enfin les équations couplées qui donnent la solution "exacte".

## 2.6 L'approximation de Born-Oppenheimer (1927)

L'approximation de Born-Oppenheimer, ou ABO, s'appuie sur la séparation complète des mouvements électroniques et nucléaires. Sa définition varie selon les auteurs, elle est parfois confondue avec l'approximation adiabatique que nous détaillerons dans la section 2.8.

<sup>6</sup>Précisons un point : cette notation n'est bien définie que pour les opérateurs comportant  $\vec{\ell}$ . Pour les autres, seuls  $m_A$  ou  $M_A$  sont définis mais pas les deux ensembles.

<sup>7</sup>Ne pas confondre avec la notation  $A_{\pm 1}^{(1)} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} A_{\pm 1}$  des opérateurs tensoriels irréductibles.

### 2.6.1 Hamiltonien électronique

A partir du hamiltonien donné par la formule 2.3, on définit le hamiltonien électronique Born-Oppenheimer par :

$$H^{\text{el,BO}}(R, \vec{r}_i) \stackrel{\text{def}}{=} T^e(\vec{r}_i) + \underbrace{V^{NN}(R) + V^{eN}(R, \vec{r}_i) + V^{ee}(\vec{r}_i)}_{V^{\text{el,BO}}(R, \vec{r}_i)} \quad (2.11)$$

Il ne comprend donc pas les dérivées sur  $R, \theta, \varphi$  contenue dans  $T^N$  i.e. les couplages entre le mouvement des électrons et celui des noyaux, ni le terme  $T^{\text{couplage eeN}}$ .

On obtient alors pour les noyaux et les électrons, le hamiltonien :

$$H^{\text{non rel,BO}}(R, \varphi, \theta, \vec{r}_i) \stackrel{\text{def}}{=} T^N(R, \varphi, \theta, \vec{r}_i) + H^{\text{el,BO}}(R, \vec{r}_i) \quad (2.12)$$

### 2.6.2 Traitement perturbatif à l'ordre 0 en $m_e/M$

Nous étudions ici l'ABO proprement dite.

#### Conception de l'ABO

La masse d'un noyau étant plus de 1836 fois supérieure à celle d'un électron, Born et Oppenheimer ont eut l'idée de résoudre l'équation de Schrödinger par la théorie des perturbations, en développant  $H$  donné par la formule 2.12 selon les puissances de  $m_e/M$ .

[Messiah, 1964] (XVIII-16) rappelle l'idée originale de Born et Oppenheimer qui consiste à effectuer le changement de variable radiale  $R \stackrel{\text{def}}{=} R_0 + \frac{m_e}{M}u$  (avec  $R_0$  fixe) et à développer à la fois  $H$  selon les puissances de  $m_e/M$  et  $\Psi$  selon les puissances de  $u$ . Je propose ici une vision différente, basée dans un premier temps sur le seul ordre 0 où  $m_e/M = 0$ .

#### Noyaux bloqués (ordre 0) et courbes de potentiel moléculaire

Travaillons à l'ordre 0, on suppose donc que la masse des noyaux  $M$  (ou  $\mu$ ) est infinie. D'après la définition 2.4, on constate que cela revient à négliger  $T^N$  dans le hamiltonien 2.12. Tout se passe comme si les noyaux ne bougeaient pas. On parle d'équation à noyaux bloqués,  $H^{\text{non rel,BO}}$  se réduit alors à  $H^{\text{el,BO}}$  où  $R$  est un paramètre fixé<sup>8</sup>. La solution de l'équation de Schrödinger fournit alors les fonctions d'onde du mouvement électronique  $\Psi_\alpha^{\text{el,BO}}$  ainsi que l'ensemble, indicé par  $\alpha$ , des courbes  $E_\alpha^{\text{el,BO}}(R)$  paramétrées par  $R$ , qui forment l'ensemble des courbes de potentiel (dans l'ABO) moléculaire.

### 2.6.3 Traitement des noyaux, effet Coriolis

Avant de traiter le mouvement des noyaux, je vais introduire le moment angulaire total qui est mieux adapté au problème que  $\ell$ .

#### Utilité du moment angulaire total

L'étude des symétries montrera que l'écriture 2.4 de  $T^N(R, \varphi, \theta, \vec{r}_i)$  en fonction de  $\vec{\ell}^2$ , bien qu'utile, n'est pas satisfaisante : il est en effet évident qu'une rotation des seuls noyaux (i.e. une action de  $\vec{\ell}$ ) ne conserve pas le hamiltonien. Il faut faire tourner à la fois les noyaux et les électrons. Cette rotation est engendrée par  $\vec{N} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{\ell} + \vec{L}$ . En anticipant un peu sur les symétries, on peut supposer que tous les états que nous étudions vivront dans les sous-espaces correspondant aux valeurs propres  $\hbar^2 N(N+1)$  de  $\vec{N}^2$ .

<sup>8</sup>C'est pourquoi on a introduit  $V_{NN}$  qui est alors constant dans le hamiltonien électronique.

### Expression de l'interaction de Coriolis

En réécrivant  $\vec{\ell}^2 = (\vec{N} - \vec{L})^2 = (\vec{N}^2 - \vec{N} \cdot \vec{L} - \vec{L} \cdot \vec{N} + \vec{L}^2)$  et en constatant que  $\vec{N} \cdot \vec{L} = \vec{L} \cdot \vec{N}$ <sup>9</sup>, on obtient :

$$T^N(R, \varphi, \theta, \vec{r}_i) = -\frac{\hbar^2}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{N^2}{2\mu R^2} + \underbrace{\frac{\vec{L}^2 - 2\vec{N} \cdot \vec{L}}{2\mu R^2}}_{H^{\text{Coriolis}}} \quad (2.13)$$

Le nom de Coriolis est donné au terme de couplage : produit (vectoriel en mécanique classique) de la vitesse relative des électrons (faisant partie de  $\vec{L}$ ) par le vecteur rotation  $\vec{N}$ .

### Méthode de la variation de la constante

La suite de la démarche (personnelle) est détaillée dans le complément D.3.1. Nous contenterons d'indiquer les principales étapes car nous expliciterons celles-ci dans la partie 2.8.

On commence par effectuer une variation de la constante  $R$ , on déduit ensuite un hamiltonien nucléaire effectif  $H_{\Psi_{\alpha}^{\text{el,BO}}}^{\text{nucl,eff,BO}}$ , puis on néglige les termes couplant le mouvement nucléaire au mouvement électronique comme le terme  $H^{\text{Coriolis}}$ . La fonction d'onde :

$$\Psi_{\alpha}^{\text{BO}}(\vec{R}, \vec{r}_i) \stackrel{\text{def}}{=} \Psi_{\alpha}^{\text{el,BO}}(R, \vec{r}_i) \Psi_{\alpha}^{\text{nucl,BO}}(\vec{R}) / R \stackrel{\text{def}}{=} \Psi_{\alpha}^{\text{el,BO}}(R, \vec{r}_i) \Psi_{\alpha}^{\text{rot}}(\varphi, \theta) \Psi_{\alpha}^{\text{vib,ad}}(R) / R$$

vérifie alors les équations électronique (2.14), rotationnelle (2.15) et vibrationnelle (2.16) suivantes :

$H^{\text{el,BO}}(R, \vec{r}_i) \Psi_{\alpha}^{\text{el,BO}}(R, \vec{r}_i) = E_{\alpha}^{\text{el,BO}}(R) \Psi_{\alpha}^{\text{el,BO}}(R, \vec{r}_i)$	(2.14)
$\left\langle \Psi_{\alpha}^{\text{el,BO}} \left  \frac{N^2}{2\mu R^2} \right  \Psi_{\alpha}^{\text{el,BO}} \right\rangle_{\vec{r}_i} \Psi_{\alpha}^{\text{rot}} = \frac{\hbar^2 N(N+1)}{2\mu R^2} \Psi_{\alpha}^{\text{rot}}$	(2.15)
$H_{\Psi_{\alpha}^{\text{el,BO}}}^{\text{nucl,eff,BO}} \Psi_{\alpha}^{\text{vib,BO}}(\vec{R}) = E_{\alpha}^{\text{tot,BO}} \Psi_{\alpha}^{\text{vib,BO}}(\vec{R})$	(2.16)
avec $H_{\Psi_{\alpha}^{\text{el,BO}}}^{\text{nucl,eff,BO}} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hbar^2 N(N+1)}{2\mu R^2} + E_{\alpha}^{\text{el,BO}}(R) \right]$	(2.17)

L'indice  $\vec{r}_i$  dans  $\rangle_{\vec{r}_i}$  désigne les variables d'intégration.

Signalons ici, en suivant la remarque du début de la section 2.3, que nous pouvons traiter par l'ABO le mouvement très lent de l'électron externe d'un atome en comparaison au mouvement rapide des électrons de cœur. Le cas atomique peut facilement s'obtenir en reprenant les équations, mais en changeant le noyau  $B$  en un électron externe de  $A$ . Cette vision permet d'interpréter simplement le potentiel effectif (donné par la formule 1.7) comme le potentiel  $E_{\alpha}^{\text{el,BO}}(R)$  le rôle de l'équation 2.17 étant joué dans le cas atomique par l'équation 1.8.

Avant d'aborder l'approximation adiabatique, qui précisera les approximations et les calculs faits lors de l'ABO, nous allons traiter rapidement dans la section qui suit les symétries moléculaires.

## 2.7 Les symétries moléculaires (non relativistes) et les notations spectroscopiques

La recherche des symétries du hamiltonien est une démarche importante : *les états propres de  $H$  se regroupent en effet en multiplets correspondant à des représentations irréductibles des groupes de symétries de  $H$ . Les notations spectroscopiques des valeurs propres des opérateurs de symétrie trouvés sont résumées dans la table 1 page 27.*

<sup>9</sup>Il faut là aussi être prudent car  $\vec{N}$  a des relations de commutation anormales. Nous démontrerons cette relation en page 318 (voir la note 18).



La résolution de l'équation de Schrödinger n'est pas aisée à effectuer. Il est indispensable de faire appel à la théorie des perturbations en partant par exemple de  $\Psi^{\text{BO}}$  (ou de  $\Psi^{\text{ad}}$  déterminée en section 2.8). Il faudra donc, si possible, trouver des symétries valables aussi bien pour  $H^{\text{el,BO}}$  (ou pour  $H^{\text{ad,BO}}$ ) que pour  $H^{\text{non rel}}$ .

*Le vocabulaire (inversion, parité, réflexion, permutation, symétrie etc.) varie beaucoup selon les auteurs. De même, l'effet sur les spins est souvent passé sous silence.* Nous essayerons pour notre part de ne parler de parité qu'au regard des inversions et non des réflexions. Notons enfin qu'il y a lieu aussi de distinguer les symétries du hamiltonien des symétries de la fonction d'onde.

Nous négligeons toujours les spins dans cette section, mais pour éviter les confusions, nous noterons par la suite explicitement par un exposant <sup>orb</sup> les opérateurs qui n'agissent que sur les coordonnées orbitales<sup>10</sup> et non sur les spins. Soulignons que des symétries définies dans cette section avec les spins (lors de l'ajout "passif" des spins) ne seront peut-être plus des symétries lorsque nous ajouterons (ajout "actif") réellement les termes perturbatifs provenant des spins dans le hamiltonien.

Les symétries les plus utiles pour la classification des niveaux moléculaires sont présentées ci-dessous. Les détails sont donnés dans le complément D.4.1. L'existence de certaines symétries dépend du caractère homonucléaire ou hétéronucléaire de la molécule, nous précisons donc s'il est nécessaire d'avoir  $M_A = M_B$  ou (et)  $Z_A = Z_B$ .

### 2.7.1 Symétries du hamiltonien total $H^{\text{non rel}}$

En plus des symétries comme le renversement du temps ou la translation du centre de masse (CM), les symétries du hamiltonien total  $H^{\text{non rel}}$  sont :

1. Permutation de deux noyaux identiques : opérateur  $P^{\text{N}}$ . Dans le cas où  $M_A = M_B$  et  $Z_A = Z_B$ , on parle de molécule homonucléaire, l'opérateur  $P^{\text{N}}$  défini par :

$$P^{\text{N}} : f(\vec{R}_A^0, \text{spin}_A, \text{spin}_B, \vec{R}_B^0, \vec{r}_i^0, \text{spins el}) \mapsto f(\vec{R}_B^0, \text{spin}_B, \text{spin}_A, \vec{R}_A^0, \vec{r}_i^0, \text{spins el})$$

laisse le hamiltonien invariant. On pourra s'en convaincre en regardant la figure 2.4 ou en utilisant la formule D.1 définissant  $H^{\text{non rel}}(\mathcal{R}^0)$ .

$\Psi^{\text{tot}}$  est donc fonction propre de  $P^{\text{N}}$  pour la valeur propre  $p^{\text{N}}$ , avec  $p^{\text{N}} = -1$  si les noyaux sont des fermions (i.e.  $I_A = I_B$  demi-entier) et  $p^{\text{N}} = 1$  si les noyaux sont des bosons (i.e.  $I_A = I_B$  entier).

2. Rotation de l'ensemble de la molécule (noyaux+électrons) autour d'axes fixes : elle est engendrée par l'opérateur moment angulaire total  $\vec{N} = \vec{\ell} + \vec{L}$ .

Les nombres quantiques  $N$  et  $M_N$  seront donc conservés.

En effet, le choix de l'orientation des axes de départ est arbitraire,  $H$  n'en dépend pas. Soulignons qu'un champ extérieur donne une orientation à l'espace et donc brise cette symétrie. *Lorsqu'on ajoutera les spins électroniques, on utilisera le moment angulaire total  $\vec{J}$  au lieu de  $\vec{N}$ , et si l'on ajoute les spins nucléaires on utilisera le moment angulaire totale  $\vec{F}$ .*

Notons aussi que  $\vec{N}$  n'est pas le vrai opérateur de moment cinétique total (voir la note 4 de la page 43),  $\vec{N}$  convient lorsqu'on néglige, comme nous l'avons fait, les termes en  $Te$ , CMN.

### 2.7.2 Symétries dans le cadre de l'ABO

Nous n'allons traiter dans ce chapitre que les symétries dans le cadre de l'ABO, les symétries des autres approximations seront traitées lors de l'introduction des spins.

Nous allons traiter tout d'abord des symétries ne concernant que la partie électronique (et laissant donc inchangée la partie nucléaire). Nous nous intéresserons ensuite à la partie nucléaire. Les définitions précises (qui permettent d'écrire soigneusement les états propres) ainsi que les démonstrations sont effectuées dans le complément D.4.2. Je ne présenterai ici que les idées physiques simples.

<sup>10</sup>Nikitin les note avec un prime. Nous lui emprunterons parfois cette convention pour les valeurs propres.

### Symétries du hamiltonien électronique $H^{\text{el,BO}}$ non relativiste

1. Rotation orbitale électronique autour de  $Oz$  : opérateur  $R_{Oz}^{\text{orb,el}}(\eta)$ , engendré par  $L_z$ .  
En utilisant la définition 2.11 de  $V^{\text{el,BO}}(R, \vec{r}_i)$  et l'équation 2.3, on constate que  $H^{\text{el,BO}}$  est invariant par la symétrie cylindrique autour de  $Oz$ , car seules les distances des électrons entre eux ou à un point de l'axe interviennent. Ainsi,  $[L_z, H^{\text{el,BO}}] = 0$ .

On peut donc choisir les fonctions d'ondes électroniques  $\Psi_\alpha^{\text{el,BO}}$  — déjà fonctions propres de  $H^{\text{el,BO}}$  — comme fonctions propres de  $L_z$  pour la valeur propre  $\hbar\Lambda \stackrel{\text{def}}{=} \hbar m_L$ . On les note  $\Psi_{\alpha,\Lambda}^{\text{el,BO}}$  ou  $|\alpha, \Lambda\rangle$  en notation de Dirac (par souci de simplification, on omet alors l'indice BO)

*Nous désignerons par  $\alpha$  les bons nombres quantiques autres que ceux déjà précisés ainsi que les dégénérescences. Ainsi, on indexe ici les fonctions d'onde d'abord par  $\alpha$ , puis une fois découvert  $\Lambda$  par  $\alpha, \Lambda$ . Ceci peut prêter à confusion mais permet d'avoir une seule notation pour les différentes dégénérescences.*

2. Réflexion orbitale électronique par rapport au plan  $yOz$  : opérateur  $\sigma_v^{\text{orb,el}}$ .  
Il suffit d'un dessin (on pourra s'inspirer de la figure E.3 page 335) pour se convaincre de cette symétrie. On remarque que  $(\sigma_v^{\text{orb,el}})^2 = Id$ , les valeurs propres notées  $\sigma'$  de  $\sigma_v^{\text{orb,el}}$  seront donc  $\sigma' = \pm 1$ .  $\sigma'$  est appelée parité de Krönig.

Cependant :

$$\sigma_v^{\text{orb,el}} L_z = -L_z \sigma_v^{\text{orb,el}} \quad (2.18)$$

Ainsi  $H^{\text{el,BO}}$ ,  $L_z$  et  $\sigma_v^{\text{orb,el}}$  ne commutent pas deux à deux, sauf si  $L_z = 0$ . On peut par contre construire des états propres de  $H^{\text{el,BO}}$ ,  $\sigma_v^{\text{orb,el}}$  (pour la valeur propre  $\sigma'$ ) ainsi que de  $|L_z|$  (pour la valeur propre  $|\Lambda|$ ).

En conclusion, on notera par exemple (voir la table 1)  $\Sigma^{+11}$ , les états  $|\alpha, \Lambda = 0; \sigma' = 1\rangle$ ,  $\Sigma^-$ , les états  $|\alpha, \Lambda = 0; \sigma' = -1\rangle$ , et  $\Pi$  les états  $|\alpha, |\Lambda| = 1\rangle$  dégénérés en deux états de même énergie  $|\alpha, \Lambda = 1; \sigma' = 1\rangle$  et  $|\alpha, \Lambda = -1; \sigma' = 1\rangle$  notés  $\Pi^+$  et  $\Pi^-$ .

3. Inversion orbitale (par rapport au centre de la molécule) électronique dans le cas de noyaux de charges ( $Z_A = Z_B$ ) identiques : opérateur  $I^{\text{orb,el}}$ .

C'est le cas de  $^{85}\text{Rb}^{87}\text{Rb}$  (et de  $\text{Cs}_2$ ). On parle parfois (improprement) de molécule homonucléaire.

Par définition, les inversions<sup>12</sup> n'affectent pas les spins (voir [Messiah, 1964] (XV-10)), mais pour plus de sûreté nous avons imposé l'exposant orb. En suivant ce qui précède, *on appelle états pairs (notés  $g$ , "gerade" en allemand) ceux de valeur propre  $\omega' \stackrel{\text{def}}{=} i^{\text{orb,el}} = +1$ , et impair (notés  $u$ , "ungerade" en allemand) ceux de valeur propre  $\omega' = -1$ .  $\omega'$  caractérise la parité orbitale électronique de la fonction d'onde.*

Une simple figure (on pourra s'inspirer de la figure E.2 page 334) permet de voir que  $I^{\text{orb,el}}$  commute aussi avec  $L_z$  et  $\sigma_v^{\text{orb,el}}$ .

*La notation des courbes de potentiel devient finalement  $|\alpha, |\Lambda|; \sigma', \omega'\rangle$ ,  $|\Lambda|_{g,u}^{\pm 1}$  (ou  $|\Lambda|_{\omega'}^{\sigma'}$ ) pour les états propres de ces 4 symétries. On note par exemple  $\Sigma_u^+$  les états  $|\alpha, \Lambda = 0; \sigma' = 1, \omega' = -1\rangle$ , et  $\Delta_g$  les états  $|\alpha, \Lambda = \pm 2; \omega' = 1\rangle$*

### Symétries concernant aussi la partie nucléaire

Nous venons d'achever la présentation des symétries concernant la seule partie électronique de la fonction d'onde  $\Psi_{\alpha,|\Lambda|;\sigma',\omega'}^{\text{el,BO}}$ , c'est-à-dire celles ne touchant pas  $\vec{R}$ ; elles laissent donc inchangée la fonction d'onde nucléaire ro-vibrationnelle. L'action de ces symétries sur  $\Psi_\alpha^{\text{BO}}$  est la même que sur  $\Psi_\alpha^{\text{el,BO}}$ . Nous allons à présent étudier les symétries de la fonction d'onde totale  $\Psi_\alpha^{\text{BO}}$ .

Une fois fixé l'état électronique  $|\alpha, |\Lambda|; \sigma', \omega'\rangle$ , il nous faut étudier les symétries qui conservent le hamiltonien nucléaire effectif  $H_{\alpha,|\Lambda|;\sigma',\omega'}^{\text{nucl,eff,BO}}$  (défini par l'équation 2.17) et la fonction d'onde électronique  $\Psi_{\alpha,|\Lambda|;\sigma',\omega'}^{\text{el,BO}}(R, \vec{r}_i)$ . Ce sont :

<sup>11</sup>Ne pas confondre avec le  $\Sigma$  venant de  $S_Z$ .

<sup>12</sup>[Messiah, 1964] ou à [Lefebvre-Brion and Field, 1986] l'appellent réflexion, nous réservons pour notre part le mot réflexion à son sens mathématique de réflexion par rapport à un (hyper)plan.

1. Inversion orbitale (par rapport au centre de la molécule) des deux noyaux de charges ( $Z_A, Z_B$ ) et de masses  $M_A = M_B$  identiques : opérateur  $I^{\text{orb},N}$ .

Cette symétrie est illustrée en figure D.1 page 317.<sup>13</sup> On appelle symétriques (états  $s$ ), il peut être préférable de préciser "symétriques pour l'inversion des noyaux", les états  $\Psi^{\text{tot}}$  dont la partie orbitale vérifie  $i^{\text{orb},N} = 1$  et antisymétriques (états  $a$ ) les états  $\Psi^{\text{tot}}$  dont la partie orbitale vérifie  $i^{\text{orb},N} = -1$ . Notons qu'on ne peut parler du caractère  $s$  ou  $a$  que pour un niveau rotationnel d'un certain état électronique et non pour un niveau électronique seul, car la symétrie requiert l'existence de  $\Psi^{\text{tot}}$ . Soulignons aussi qu'il ne faut pas confondre  $I^{\text{orb},N}$  avec  $P^N$ , ce dernier agissant aussi sur les spins.

2. Inversion orbitale totale (par rapport au centre de la molécule) dans le cas de deux noyaux de charges ( $Z_A = Z_B$ ) et de masse ( $M_A = M_B$ ) identiques : opérateur  $I^{\text{orb}}$ .

Les états dits positifs correspondent à la valeur propre  $i^{\text{orb}} = +1$  et ceux dits négatifs à la valeur propre  $i^{\text{orb}} = -1$ <sup>14</sup>. En écrivant  $I^{\text{orb}} \stackrel{\text{def}}{=} I^{\text{orb},N} I^{\text{orb},\text{el}}$ , on constate qu'un état symétrique ( $s$ ) est soit pair ( $g$ ) et positif, soit  $u$  et négatif, et inversement pour un état antisymétrique. On note symboliquement  $i^{\text{orb},N} = i^{\text{orb}}\omega'$  sous la forme :

$$i^{\text{orb},N} = i^{\text{orb}}\omega' \iff \begin{bmatrix} s \\ a \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} + \\ - \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} g \\ u \end{bmatrix} \quad (2.19)$$

$i^{\text{orb}}$  est parfois appelé la parité totale de l'état et est souvent noté  $\Pi$ . Nous n'emploierons pas cette notation afin d'éviter les confusions avec la notation  $\Pi$  correspondant à  $|\Lambda| = 1$ .

Notons enfin que la théorie générale des symétries s'appuie sur la théorie des groupes (finis ou de Lie). Cette théorie n'est pleinement utile que pour les molécules polyatomiques. Pour notre part, ce sont les groupes  $C_{\infty v}$  pour les molécules hétéronucléaires et  $D_{\infty h}$  pour les molécules homonucléaires. Ces groupes sont rapidement présentés dans le complément D.4.3.

## Conclusion

En vérifiant que toutes les symétries précédentes commutent avec  $\vec{N}^2, N_Z, H^{\text{el},\text{BO}}$  et  $H_{\alpha,|\Lambda|;\sigma',\omega'}^{\text{nucl,eff,BO}}$ , on peut les regrouper et *désigner les états de l'ABO* par  $|\alpha, |\Lambda|; M_N, N; \sigma', \omega', i^{\text{orb}}\rangle$ , auquel il faudra encore ajouter le nombre  $v$  numérotant le niveau vibrationnel.

## 2.8 Au-delà de l'ABO : l'approximation adiabatique

L'ABO n'est pas complètement satisfaisante, en effet le hamiltonien  $H^{\text{el},\text{BO}}$  défini par 2.11 ne tient compte des masses des noyaux qu'au travers des termes  $r_{Ai} = \|\vec{r}_i + M_B \vec{R}/M\|$  et  $r_{Bi} = \|\vec{r}_i - M_A \vec{R}/M\|$ , comme cela est visible avec l'expression 2.3. Ainsi, l'expression 2.14 établie dans le cadre de l'ABO fournit les mêmes courbes de potentiels pour des dimères isotopiquement différents comme  $H_2$  et  $D_2$  ou  $^{85}\text{Rb}_2$  et  $^{87}\text{Rb}_2$  par exemple, ce qui n'est pas satisfaisant. Nous allons donc développer ici une approximation meilleure que l'ABO. Les démonstrations sont là aussi effectuées dans le complément D.5.

### 2.8.1 Fonction d'onde adiabatique

L'approximation adiabatique consiste à trouver la meilleure courbe de potentiel possible selon l'expression de [Bunker, 1968] (voir aussi [Goodisman, 1973]). Pour cela *on ne conserve que l'hypothèse de factorisation des fonctions électroniques et nucléaires, ce qui constitue en soi l'approximation adiabatique*.

On définit donc la fonction d'onde adiabatique par :

$$\Psi_{\alpha}^{\text{ad}}(\vec{R}, \vec{r}_i) \stackrel{\text{def}}{=} \Psi_{\alpha}^{\text{el,ad}}(R, \vec{r}_i) \frac{\Psi_{\alpha}^{\text{nucl,ad}}(\vec{R})}{R} \quad (2.20)$$

<sup>13</sup>Il y a souvent une confusion avec  $I^{\text{orb},\text{el}}$  ou avec  $\sigma_v^{\text{orb,el}}$ , selon que l'on applique  $I^{\text{orb},N}$  sur la partie électronique, nucléaire ou sur la fonction d'onde totale. Le 4<sup>ème</sup> point du complément page 317 tente de dissiper cette confusion.

<sup>14</sup>Pour les états  $\Sigma$ , ne pas confondre avec les signes mis en indices supérieurs qui sont liés à  $\sigma'$  la parité de Krönig.

où  $\frac{\Psi_{\alpha}^{\text{nucl,ad}}(\vec{R})}{R} \stackrel{\text{def}}{=} \Psi_{\alpha}^{\text{nucl,ad}}(\vec{R})$ . Le hamiltonien électronique est défini par :

$$H^{\text{el,ad}}(R, \vec{r}_i) \stackrel{\text{def}}{=} H^{\text{el,BO}}(R, \vec{r}_i)$$

L'équation électronique est :

$$H^{\text{el,ad}}(R, \vec{r}_i) \Psi_{\alpha}^{\text{el,ad}}(R, \vec{r}_i) = E_{\alpha}^{\text{el,ad}}(R) \Psi_{\alpha}^{\text{el,ad}}(R, \vec{r}_i) \quad (2.21)$$

*La partie électronique de l'approximation adiabatique est la même que celle de l'ABO.* En fait ceci est un choix (personnel, il peut varier avec les auteurs), nous aurions pu choisir d'ajouter  $T^{\text{couplage eeN}}$  au hamiltonien électronique, nous ne l'avons pas fait afin de conserver les mêmes symétries électroniques que celles de l'ABO. Nous conservons tout de même l'exposant  $^{\text{el,ad}}$  pour des questions de cohérence de notation et de lisibilité.

### 2.8.2 Équation de Schrödinger et courbes de potentiel

Nous allons étudier à présent le mouvement des noyaux dans un état électronique donné  $|\Psi_{\alpha,\Lambda}^{\text{el,ad}}\rangle = |\alpha, \Lambda\rangle = |\Psi_{\alpha,\Lambda}^{\text{el,BO}}\rangle$ . Il suffit d'insérer la fonction  $\Psi_{\alpha,\Lambda}^{\text{ad}}(\vec{R}, \vec{r}_i)$  dans l'équation de Schrödinger comportant le hamiltonien 2.3 (non relativiste et sans champ extérieur) pour trouver l'équation recherchée. On la simplifie, en utilisant l'orthogonalité des fonctions d'onde électroniques, en la multipliant à gauche par  $\Psi_{\alpha,\Lambda}^{\text{el,ad}*}(R, \vec{r}_i)$  et en intégrant sur les coordonnées électroniques  $\vec{r}_i$ . En utilisant là encore l'opérateur  $\vec{N}$  au travers de la définition 2.13, on obtient facilement l'équation (en abrégant par  $|\rangle$  l'état électronique  $|\alpha, \Lambda\rangle$ ) :

$$\left[ \underbrace{\frac{H_{\alpha,\Lambda;\alpha,\Lambda}^{\text{Coriolis}}(R)}{2\mu R^2} - \frac{C_{\alpha,\Lambda;\alpha,\Lambda}^{\text{cin}(2)}}{2\mu} \left\langle \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right\rangle_{\vec{r}_i} - \frac{C_{\alpha,\Lambda;\alpha,\Lambda}^{\text{cin}(1)}}{\mu R} \left\langle \frac{\partial}{\partial R} \right\rangle_{\vec{r}_i} + \left\langle T^{\text{couplage eeN}} \right\rangle_{\vec{r}_i} + E_{\alpha,\Lambda}^{\text{el,BO}}(R)}_{E_{\alpha,\Lambda}^{\text{ad}}(R)} \right] \Psi_{\alpha,\Lambda}^{\text{nucl,ad}}(R, \varphi, \theta) = E^{\text{tot}} \Psi_{\alpha,\Lambda}^{\text{nucl,ad}}(R, \varphi, \theta) + \left[ \frac{T^{\text{radiale}}(R)}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\langle \vec{N}^2 \rangle_{\vec{r}_i}(\varphi, \theta)}{2\mu R^2} \right] \Psi_{\alpha,\Lambda}^{\text{nucl,ad}}(R, \varphi, \theta) \quad (2.22)$$

On rappelle que  $E_{\alpha,\Lambda}^{\text{tot,ad}}$  ne contient pas l'énergie cinétique de translation du CMN. *Les courbes  $E_{\alpha,\Lambda}^{\text{ad}}(R)$  sont les courbes de potentiel adiabatiques, c'est-à-dire les "meilleures" possibles. Elles tiennent compte de la perturbation par le mouvement nucléaire des courbes purement électroniques de l'ABO.*

Une autre formulation de la même équation est rappelée, et sa démonstration est détaillée (expression D.31) dans le complément D. L'expression 2.22 a l'avantage d'être compacte et de montrer clairement, par comparaison avec la formule 2.17, que l'ABO consiste à négliger tous les termes nucléaires perturbant les courbes électroniques de l'ABO que sont  $H^{\text{Coriolis}}(R)$ , les termes dit cinétiques  $C^{\text{cin}}$  dont nous reparlerons, et  $T^{\text{couplage eeN}}$ .

### 2.8.3 Séparation en vibration et rotation

Le traitement de  $\Psi^{\text{nucl}}$  est celui d'une particule de masse  $\mu$  dans un potentiel central avec un hamiltonien :

$$T^{\text{nucl,ad}}(R, \varphi, \theta) = E_{\alpha,\Lambda}^{\text{ad}}(R) + T^{\text{radiale}}(R) + \frac{\langle \vec{N}^2 \rangle_{\vec{r}_i}(\varphi, \theta)}{2\mu R^2}$$

Cela se traite comme on traite l'atome d'hydrogène. On peut (voir [Cohen-Tannoudji et al., 1996] (VII, A-2)) donc séparer les variables angulaires  $\varphi$  et  $\theta$  de rotation, et la variable radiale  $R$  de vibration. On note :

$$\Psi_{\alpha,\Lambda}^{\text{nucl,ad}}(R, \varphi, \theta) = \Psi_{\alpha,\Lambda}^{\text{rot}}(\varphi, \theta) \Psi_{\alpha,\Lambda}^{\text{vib,ad}}(R) \quad (2.23)$$

Ainsi

$$\Psi_{\alpha,\Lambda}^{\text{ad}}(R, \varphi, \theta, \vec{r}_i) = \Psi_{\alpha,\Lambda}^{\text{el,ad}}(R, \vec{r}_i) \Psi_{\alpha,\Lambda}^{\text{rot}}(\varphi, \theta) \Psi_{\alpha}^{\text{vib,ad}}(R)/R \quad (2.24)$$

En l'insérant dans l'équation 2.22, on constate que la partie en  $(\varphi, \theta)$  (appelée partie rotationnelle) se factorise. On cherche donc un état propre de  $\vec{N}^2$  contenant l'état électronique  $|\alpha, m_N = m_L = \Lambda\rangle$ . On va en profiter pour le prendre aussi état propre de  $N_Z$ . La formule D.34 du complément montre que la solution (normalisée) est donnée en fonction des matrices de Wigner par :

$$\Psi_{m_N=\Lambda}^{\text{rot}, M_N, N}(\varphi, \theta) = \sqrt{\frac{2N+1}{4\pi}} D_{M_N \Lambda}^{*N}(\varphi, \theta, 0) \quad (2.25)$$

Elle est parfaitement déterminée et ne dépend ni de  $\alpha$  ni du fait qu'on travaille dans l'approximation adiabatique ou dans l'ABO (c'est pourquoi nous avons omis l'exposant <sup>ad</sup>).

### 2.8.4 Etude de la vibration

Le mouvement vibrationnel vérifie quant à lui l'équation radiale suivante :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \underbrace{\frac{\hbar^2 N(N+1)}{2\mu R^2}}_{\text{barrière centrifuge}} + E_{\alpha,\Lambda}^{\text{ad}}(R) - E^{\text{tot}} \right) \Psi_{\alpha,\Lambda}^{\text{vib,ad},N}(R) = 0 \quad (2.26)$$

$V^{\text{eff,ad}} = \text{pot effectif}$

*Soulignons qu'il faut alors ajouter l'hypothèse  $\Psi_{\alpha,\Lambda}^{\text{vib,ad},N}(R) = 0$  venant de la division par  $R$  dans la définition de la partie nucléaire (voir par exemple [Cohen-Tannoudji et al., 1996] VII A.2.c). Pour chaque valeur de  $\alpha, \Lambda$  et pour  $N = 0$ , on indicera par un nombre  $v$  (i.e.  $v_{\alpha,\Lambda}$ ) appelé nombre vibrationnel les valeurs propres du mouvement vibrationnel. Signalons que certaines courbes de potentiel, par exemple celles où  $\Lambda \neq 0$ , ne peuvent pas avoir de nombre de rotation  $N = 0$ , car  $m_N = m_L = \Lambda$ . Cela ne perturbe pas notre notation car la formule 2.26 restera formellement valable pour  $N = 0$ . On pourra donc toujours définir  $v$ .*

Notons qu'il est possible d'écrire différemment cette équation. Si on regroupe par exemple le terme en  $-2\hbar^2\Lambda^2/(2\mu R^2)$  de l'équation 2.22 avec le terme en  $\hbar^2 N(N+1)/(2\mu R^2)$  au lieu de le prendre en compte dans l'énergie de la courbe de potentiel, on peut réécrire la barrière centrifuge sous la forme :

$$\hbar^2 \frac{N(N+1) - 2\Lambda^2}{2\mu R^2} \quad (2.27)$$

### 2.8.5 Symétries générales en approximation adiabatique

L'étude des symétries de ces termes est présentée dans le complément D.5.4. Signalons simplement que la symétrie  $g$  ou  $u$  qui provenait de  $I^{\text{orb,el}}$ , est brisée dans le cas  $M_A \neq M_B$  à cause des couplages cinétiques non adiabatiques (voir [Gao, 1996]) (ref [52]). Ce point sera évoqué en section J.3.3. Pour retrouver le caractère  $g$  ou  $u$  il faut donc que les noyaux soit identiques ( $Z_A = Z_B$  et  $M_A = M_B$ ).

## 2.9 Au-delà de l'approximation adiabatique : les perturbations et les équations couplées

### 2.9.1 Limites des traitements de Born-Oppenheimer et adiabatique

Une étude qualitative effectuée par [Messiah, 1964] (XVIII-14) et qui s'appuie sur l'important théorème adiabatique (voir [Messiah, 1964] (XVII-13)) montre que l'ABO<sup>15</sup> est valable si la condition

$$\left( \frac{m_e}{M} \right) \frac{E^{\text{cin rel noyaux}}}{\Delta E^{\text{el}}} \ll 1 \quad (2.28)$$

<sup>15</sup>[Messiah, 1964] utilise le mot adiabatique dans le sens de ABO.

est vérifiée, où  $\Delta E^{\text{el}}(R) = \Delta E^{\text{el,BO}}(R)$  désigne l'écart entre deux courbes de potentiel. La vision de la dynamique moléculaire selon une seule courbe de potentiel cesse donc d'être valable là où ces courbes se croisent i.e. lorsque  $\Delta E^{\text{el}} = 0$ . Mais l'ABO est très bonne dans les autres cas. L'utilisation de l'approximation adiabatique ne permet pas de résoudre ce problème.

### 2.9.2 Équations couplées

Le but est de résoudre l'équation de Schrödinger moléculaire de façon exacte pour  $\Psi(\vec{R}, \{\vec{r}_i\})$ . On néglige toujours  $T^{e,\text{CMN}}$  ainsi que les spins.

Nous supposons (sans démonstration) que, pour chaque  $R$ , les solutions  $\Psi_{\alpha',\Lambda'}^{\text{el,BO}}(R, \vec{r}_i)$  de l'équation 2.14 forment une base complète sur laquelle on peut développer toute fonction d'onde dépendant des  $\vec{r}_i$ . On sait d'après l'étude des symétries (section 2.7.1) qu'on peut choisir  $N$  et  $M_N$  comme nombres quantiques de la fonction d'onde exacte cherchée. Celle-ci peut donc s'écrire :

$$\Psi^{M_N, N}(R, \varphi, \theta, \vec{r}_i) = \sum_{\Lambda'} \Psi_{m_N=\Lambda'}^{\text{rot}, M_N, N}(\varphi, \theta) \sum_{\alpha'} \Psi_{\alpha', \Lambda'}^{\text{coupl, vib}, M_N, N}(R) \Psi_{\alpha', \Lambda'}^{\text{el, ad}}(R, \vec{r}_i) / R \quad (2.29)$$

Pour résoudre l'équation de Schrödinger, on procède comme lors de la démonstration de la formule 2.22. On multiplie l'équation de Schrödinger par  $\Psi_{\alpha, \Lambda}^{*\text{el, ad}}(R, \vec{r}_i)$  et on intègre sur  $\vec{r}_i$ . En utilisant l'orthonormalisation des  $\Psi^{\text{el, ad}}$ , on trouve facilement (en séparant les termes avec  $\{\alpha, \Lambda\} = \{\alpha', \Lambda'\}$ ) :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hbar^2 N(N+1)}{2\mu R^2} + E_{\alpha, \Lambda}^{\text{ad}}(R) - E^{\text{tot}} \right] \Psi_{\alpha, \Lambda}^{\text{coupl, vib}, M_N, N}(R) = - \sum_{\{\alpha', \Lambda'\} \neq \{\alpha, \Lambda\}} \left[ H_{\alpha, \Lambda; \alpha', \Lambda'}^{\text{Coriolis}}(R) + C_{\alpha, \Lambda; \alpha', \Lambda'}^{\text{cin}(1)}(R) + C_{\alpha, \Lambda; \alpha', \Lambda'}^{\text{cin}(2)}(R) + T_{\alpha, \Lambda; \alpha', \Lambda'}^{\text{eeN}}(R) \right] \Psi_{\alpha', \Lambda'}^{\text{coupl, vib}, M_N, N}(R) \quad (2.30)$$

$$\text{où } H_{\alpha, \Lambda; \alpha', \Lambda'}^{\text{Coriolis}}(R) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\langle \Psi_{\alpha, \Lambda}^{\text{el, ad}} | \vec{L}^2 - 2\vec{N} \cdot \vec{L} | \Psi_{\alpha', \Lambda'}^{\text{el, ad}} \rangle_{\vec{r}_i}}{2\mu R^2} \quad (2.31)$$

$$C_{\alpha, \Lambda; \alpha', \Lambda'}^{\text{cin}(2)}(R) \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left\langle \Psi_{\alpha, \Lambda}^{\text{el, ad}} \left| \frac{\partial^2 \Psi_{\alpha', \Lambda'}^{\text{el, ad}}}{\partial R^2} \right. \right\rangle_{\vec{r}_i} \quad (\text{couplage cinétique d'ordre 2}) \quad (2.32)$$

$$C_{\alpha, \Lambda; \alpha', \Lambda'}^{\text{cin}(1)}(R) \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{\hbar^2}{\mu R} \left\langle \Psi_{\alpha, \Lambda}^{\text{el, ad}} \left| \frac{\partial \Psi_{\alpha', \Lambda'}^{\text{el, ad}}}{\partial R} \right. \right\rangle_{\vec{r}_i} \quad (\text{couplage cinétique d'ordre 1}) \quad (2.33)$$

$$T_{\alpha, \Lambda; \alpha', \Lambda'}^{\text{eeN}}(R) \stackrel{\text{def}}{=} \left\langle \Psi_{\alpha, \Lambda}^{\text{el, ad}} \left| T^{\text{couplage eeN}} \right| \Psi_{\alpha', \Lambda'}^{\text{el, ad}} \right\rangle_{\vec{r}_i} \quad (2.34)$$

On s'aperçoit que le mouvement de vibration des noyaux peut établir un couplage entre différentes courbes de potentiel. L'approximation adiabatique consistait à négliger ces termes  $\{\alpha', \Lambda'\} \neq \{\alpha, \Lambda\}$ . On s'attend donc à avoir  $\Psi_{\alpha, \Lambda}^{\text{coupl, vib}, M_N, N}(R) \approx \Psi_{\alpha, \Lambda}^{\text{vib}, M_N, N}(R)$ . Les différents termes de couplages sont évalués dans le complément D.6 et permettent d'arriver au résultat prévu par l'étude naïve de l'introduction 2.9.1 et qui est : *lorsqu'une courbe est isolée, on peut négliger les couplages cinétiques. On obtient alors l'approximation adiabatique :*

$$\Psi_{\alpha, \Lambda, v}^{\text{ad, tot}, M_N, N}(\vec{R}_{\text{CMN}}, R, \varphi, \theta, \vec{r}_i) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\text{CMN}}} \Psi_{\alpha, \Lambda}^{\text{el, ad}}(R, \vec{r}_i) \Psi_{\Lambda}^{\text{rot}, M_N, N}(\varphi, \theta) \Psi_{\alpha, \Lambda, v}^{\text{vib}, M_N, N}(R) / R \quad (2.35)$$

où  $\Psi^{\text{el, ad}}$  est solution de l'équation 2.21,  $\Psi^{\text{rot}}$  est donné par 2.25 et  $\Psi^{\text{vib}}$  est solution de l'équation 2.26. Il reste à traiter  $T^{e,\text{CMN}}$  par perturbation.

La section 2.12 traite le cas, extrêmement fréquent, de deux courbes de potentiel qui se croisent.

## 2.10 Calcul de l'énergie

Revenons à présent au cas d'une courbe isolée.

### 2.10.1 Développement du potentiel au voisinage de $R_e = R_{\text{équilibre}}$

Pour avoir la solution approchée de l'équation vibrationnelle<sup>16</sup>, il est naturel de développer le potentiel adiabatique effectif  $V^{\text{eff,ad}}$  défini par l'équation 2.26 près de la position d'équilibre  $R_e$ . Ce développement s'écrit :

$$E_{\alpha,\Lambda}^{\text{ad}}(R) = E_{\alpha,\Lambda}^{\text{ad}}(R_e) + \frac{1}{2}k(R - R_e)^2 + \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 E_{\alpha,\Lambda}^{\text{el,ad}}}{\partial R^3} \Big|_{R=R_e} (R - R_e)^3 + \dots \quad (2.36)$$

$$\text{et } \frac{\hbar^2 N(N+1)}{2\mu R^2} = \frac{\hbar^2 N(N+1)}{2\mu R_e^2} + \text{termes en } (R - R_e)^n \quad (2.37)$$

Dans toute cette section, on peut évidemment ajouter le terme  $-2\Lambda^2$  à  $N(N+1)$  si on le souhaite (voir la formule 2.27).

### 2.10.2 Approximation harmonique et du solide indéformable

La résolution de l'équation radiale 2.26 est analytique et simple si on s'arrête à l'ordre 2 (potentiel harmonique) dans 2.36 et à l'ordre 0 dans 2.37 : *c'est l'approximation harmonique et du solide indéformable* (on parle aussi de rotateur rigide). On remarque alors que la fonction d'onde vibrationnelle ne dépend pas de la rotation, i.e.  $\Psi_{\alpha,\Lambda;v}^{\text{vib};M_N,N} = \Psi_{\alpha,\Lambda;v}^{\text{vib}}$ . On note pour simplifier  $E_{\alpha,\Lambda;v}^{\text{tot,ad};M_N,N} = E_{v,N}$  où  $E_{v,N}$  est donnée par :

$$E_{v,N} \approx E_{\alpha,\Lambda}^{\text{ad}}(R_e) + \underbrace{\frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2}}_{B_e} N(N+1) + \hbar\omega_e(v + 1/2) \quad (2.38)$$

$B_e$  s'appelle la constante de rotation et  $\omega_e \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$  est la pulsation de vibration (indépendante de  $N$ ).

Les spectroscopistes utilisent souvent le  $\text{cm}^{-1}$  comme unité d'énergie et définissent donc les constantes spectroscopiques par rapport à  $E_{v,N}/(hc)$ . Ainsi il est courant de voir comme définition  $B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R_e^2}$  qui est alors en unité  $\text{m}^{-1}$ . Dans toute cette thèse nous garderons les notations définies ci-dessus et nous préciserons le cas échéant les relations avec  $E_{v,N}/(hc)$ .

Traisons à présent les termes anharmoniques et les couplages rotation-vibration. Ils impliqueront que  $\Psi_{\alpha,\Lambda;v}^{\text{vib};M_N,N}$  dépend en fait de  $N$ , la fonction d'onde vibrationnelle  $\Psi_v^{\text{vib}}$  est donc "contaminée" par les autres fonctions où  $v' \neq v$ .

### 2.10.3 Traitement de la rotation par perturbation dans un potentiel anharmonique

Un traitement de la rotation  $H^{\text{rot}} = \frac{\hbar^2 N(N+1)}{2\mu R^2}$  par perturbation dans un potentiel anharmonique fournit (en définissant  $B^{\text{rot}}(R) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}$ ) :

$$\begin{aligned} E_{v,N} &\approx E_{\alpha,\Lambda}^{\text{ad}}(R_e) + G(v) + F_v(N) \\ &\stackrel{\text{def}}{=} E_{\alpha,\Lambda}^{\text{ad}}(R_e) + \hbar\omega_e(v + 1/2) + \hbar\omega_e x_e (v + 1/2)^2 + \dots \\ &\quad + B_v N(N+1) - D_v (N(N+1))^2 + \dots \text{ où} \end{aligned} \quad (2.39)$$

$$B_v = \langle v | B^{\text{rot}}(R) | v \rangle = \frac{\hbar^2}{2\mu} \langle v | \frac{1}{R^2} | v \rangle \stackrel{\text{def}}{=} B_e + \alpha_e (v + 1/2) + \gamma_e (v + 1/2)^2 + \dots \quad (2.40)$$

$$D_v = \sum_{v' \neq v} \frac{\langle v | B^{\text{rot}}(R) | v' \rangle \langle v' | B^{\text{rot}}(R) | v \rangle}{E_{v'} - E_v} \stackrel{\text{def}}{=} -D_e - \beta_e (v + 1/2) - \dots \quad (2.41)$$

<sup>16</sup>L'équation vibrationnelle étant difficile à résoudre, on utilise souvent la méthode numérique de Numérov-Cooley (voir par exemple [Almazor, 1998] et [Boisseau, 1999]).

### 2.10.4 Développement de Dunham (1932)

Le calcul "exact" effectué par [Dunham, 1932] fournit :

$$E_{v,N} = E_{\alpha,\Lambda}^{\text{ad}}(R_e) + \sum_{l,m \geq 0} Y_{lm} (N(N+1))^m (v+1/2)^l \quad (2.42)$$

en comparant les deux expressions 2.39 et 2.42, on peut penser que  $Y_{00} = 0$ ,  $G_v = \sum_{l \geq 1} Y_{l0} Y_{10} = \hbar\omega_e$ ,  $Y_{01} = B_e$  ou encore  $Y_{11} = \alpha_e$ ,  $Y_{20} = \hbar\omega_e x_e$ ,  $Y_{02} = D_e$  etc.. Il y a en fait des corrections (d'un facteur inférieur à 1/1000) à ces égalités qui ne sont que des lois approchées. Par exemple

$$Y_{00} \approx \frac{B_e + \hbar\omega_e x_e}{4} - \frac{\alpha_e \hbar\omega_e}{12B_e} + \left( \frac{\alpha_e \hbar\omega_e}{12B_e} \right)^2 \frac{1}{B_e} \quad (2.43)$$

d'autres précisions sont fournies par le complément D.7.

## 2.11 Introduction des spins

Nous allons introduire ici le hamiltonien relativiste  $H^{\text{relativiste}}$ .

### 2.11.1 Introduction passive du spin électronique total $\vec{S}$

Introduisons dans un premier temps le spin sans introduire les termes de couplage  $H^{\text{relativiste}}$  avec les autres opérateurs. L'introduction du spin nous permettra de symétriser les fonctions d'ondes (les électrons sont des fermions). Ceci a un rôle extrêmement important dans l'interaction d'échange, et permet notamment de lever des dégénérescences. On étudie ainsi le cas (a) de Hund sur lequel nous reviendrons.

Par exemple  $\vec{N}$  n'est plus un opérateur intéressant, il faut utiliser  $\vec{J} = \vec{N} + \vec{S}$ . Dans le complément D.8.1, on montre que si l'on reprend la théorie développée jusqu'ici, il faut lors des changements de repère de faire tourner les électrons (opération engendrée par  $\vec{L}$ ) mais aussi les spins (opération engendrée par  $\vec{S}$ ). *Il suffit donc de reprendre toutes les formules en changeant  $\vec{L}$  en  $\vec{L} + \vec{S}$ , et donc  $\vec{N} = \vec{\ell} + \vec{L}$  en  $\vec{J} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{\ell} + \vec{L} + \vec{S} = \vec{N} + \vec{S}$ .*

### Nouvelle fonction d'onde et symétries en ABO

Tant que nous n'ajoutons pas le hamiltonien relativiste, le hamiltonien reste le même, i.e. défini par l'équation 2.3 :

$$H^{\text{non rel+spin el}}(\mathcal{R}^{\text{mol}}) = T^{\text{CMN}} + T^N + T^e + V^{NN} + V^{eN} + V^{ee} + T^{\text{couplage}}$$

Le spin n'intervenant pas dans cet hamiltonien, il est évident qu'on peut ajouter les symétries suivantes (valables dans l'ABO) à celles étudiées précédemment et qui sont toutes encore valables (par exemple  $\Lambda$  est encore un bon nombre quantique) :

1. Rotation des spins électroniques seuls.

Ainsi on peut choisir  $\vec{S}^2$  et  $\vec{S}_z$  comme opérateurs qui commutent entre eux et avec tous ceux qui précèdent. Ainsi  $\hbar^2 S(S+1)$  et  $\Sigma \stackrel{\text{def}}{=} m_S$  seront de bons nombres quantiques, en plus de  $J^2$ ,  $M_J$  et  $\Lambda$ . De plus  $m_J \stackrel{\text{def}}{=} \Omega = \Lambda + \Sigma$  sera aussi un bon nombre quantique.

2. Rotation électronique autour de  $Oz$  : opérateur  $R_{Oz}^{\text{orb+spin,el}}(\eta) = R_{Oz}^{\text{orb,el}}(\eta) R_{Oz}^{\text{spin,el}}(\eta)$ , engendré par  $\vec{j} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{L} + \vec{S}$ . Ce qui permet aussi de déduire que  $\Omega$  sera un bon nombre quantique.
3. Réflexion électronique par rapport à  $yOz$  : opérateur  $\sigma_v^{\text{orb+spin,el}} \stackrel{\text{def}}{=} \sigma_v^{\text{orb,el}} \sigma_v^{\text{spin,el}}$ .

Nous n'exploitons pas cette symétrie pour l'instant, car nous continuons à désigner nos états comme positifs ou négatifs par rapport à l'effet de  $\sigma_v^{\text{orb,el}}$ . Nous en donnons néanmoins la définition qui sera utile lors de l'étude des différents cas de Hund, notamment le cas (c).

*On note  $\sigma$  la valeur propre de  $\sigma_v^{\text{orb+spin,el}}$ , par analogie avec  $\sigma'$  la valeur propre de  $\sigma_v^{\text{orb,el}}$ . Par contre les inversions ne dépendent pas des spins, on note  $\omega = \omega'$  la valeur propre de  $I^{\text{orb,el}}$ .*



D'autres formules ainsi que la définition de la symétrie  $e$  et  $f$  (introduite en 1975 et que nous n'utiliserons presque pas) sont données dans le complément D.8.2.

### 2.11.2 Introduction passive du spin nucléaire $\vec{I}$

L'effet du spin nucléaire  $\vec{I} = \vec{I}_A + \vec{I}_B$  est très faible en terme de perturbation du hamiltonien, car il n'intervient que pour l'effet hyperfin. Par contre son effet peut être important en terme de symétrie de la fonction d'onde.

Le complément D.8.3, montre en particulier que : les états seront  $s$  si  $I$  est pair et  $a$  si  $I$  est impair, où  $\vec{I} = \vec{I}_A + \vec{I}_B$ .

### 2.11.3 Nouvelles fonctions d'onde

L'introduction passive des spins nous conduit à reprendre la formule 2.16 de l'ABO pour obtenir, en notant  $\alpha = \alpha, \Lambda, \Omega, S, \Sigma$ , on arrive à la fonction d'onde suivante :

$$\Psi_{\alpha;v}^{\text{BO},M_J,J}(\vec{R}, \vec{r}_i) = \Psi_{\alpha}^{\text{el,BO}}(R, \vec{r}_i) \Psi_{\Omega}^{\text{rot},M_J,J}(\varphi, \theta) \Psi_{\alpha;v}^{\text{vib,BO},J}(R)/R$$

à l'équation électronique :

$$H^{\text{el,BO}}(R, \vec{r}_i) \Psi_{\alpha}^{\text{el,BO}}(R, \vec{r}_i) = E_{\alpha}^{\text{el,BO}}(R) \Psi_{\alpha}^{\text{el,BO}}(R, \vec{r}_i) \quad (2.44)$$

rotationnelle :

$$\Psi_{\Omega}^{\text{rot},M_J,J}(\varphi, \theta) = \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi}} D_{M_J \Omega}^{*J}(\varphi, \theta, 0) \quad (2.45)$$

et vibrationnelle :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + E_{\alpha}^{\text{el,BO}}(R) \right] \Psi_{\alpha;v}^{\text{vib,BO},J}(\vec{R}) = E_{\alpha;v}^{\text{tot,BO},M_J,J} \Psi_{\alpha;v}^{\text{vib,BO},J}(\vec{R}) \quad (2.46)$$

L'introduction active des spins fait apparaître des termes correctifs dans l'équation vibrationnelle. Nous allons examiner quelques-uns des termes les plus importants, comme celui concernant la structure fine.

## 2.12 Perturbations

### 2.12.1 Hamiltonien relativiste

Les différents termes de  $H^{\text{relativiste}}$ , comme le terme  $H^{\text{Spin-Orbite}} = H^{\text{SO}}$ ,  $H^{\text{Spin-Spin}} = H^{\text{SS}}$  ou encore  $H^{\text{hyperfin}}$ , sont donnés dans le complément D.8.4. Nous n'allons traiter dans la section suivante que les principales perturbations (indépendantes du temps) comme les perturbations fines et rotationnelles. Les autres termes sont présentés dans le complément D.9.

### 2.12.2 Traitement de deux courbes se coupant en $R = R_C$ . Règle de non-croisement

Avec ces notation revenons sur le cas de deux courbes se croisant.

[Herzberg, 1950] rappelle que Von Neumann et Wigner en 1929 ont énoncée ainsi la règle dite de non-croisement : *les courbes de potentiel de même symétrie ne se croisent pas, il y a un croisement évité*. Ce résultat est en fait très général en mécanique quantique (voir [Landau and Lifchitz, 1988] chap 79 et 97), des termes ne peuvent se croiser que s'ils se rapportent à des représentations irréductibles différentes du groupe de symétrie du hamiltonien.

Comme signalé au cours de l'étude de la validité de l'ABO, lorsqu'il y a un croisement entre courbes, il y a perturbation. Prenons le cas très fréquent où le croisement intervient entre deux courbes (avec des notations simplifiées)  $E_1^{\text{el}}(R)$  et  $E_2^{\text{el}}(R)$ , reliées aux états

$$\Psi_{1;v_1}^{J_1} = \Psi_1^{\text{el},J_1} \Psi_1^{\text{rot},J_1} \Psi_{v_1}^{\text{vib},J_1} / R$$

et

$$\Psi_{2;v_2}^{J_2} = \Psi_2^{\text{el},J_2} \Psi_2^{\text{rot},J_2} \Psi_{v_2}^{\text{vib},J_2} / R ,$$

bien isolées des autres et se croisant en  $R = R_C$ . On peut considérer par exemple les courbes adiabatiques sans spin. Couplons-les via une perturbation  $\hat{W}(R)$ , par exemple le hamiltonien spin-orbite. Il suffit alors de fixer  $R$  et d'utiliser la théorie générale d'une perturbation entre deux états exposée dans l'appendice I ou dans le complément D.9.2. Cette théorie permet de construire les nouveaux états propres  $\Psi_+^{\text{el}}$  et  $\Psi_-^{\text{el}}$  avec des énergies  $E_+^{\text{el}}(R)$  et  $E_-^{\text{el}}(R)$ .<sup>17</sup> Les courbes de potentiel sont représentées en figure 2.5.

Nous savons que la perturbation sera d'autant plus forte que  $E_1^{\text{el}}(R) \approx E_2^{\text{el}}(R)$ , elle sera donc forte près du croisement. Les équations vibrationnelles sont donc un peu modifiées. On obtient de nouveaux états ro-vibrationnels que l'on peut évaluer avec des traitements semi-classiques.

Expérimentalement, la perturbation est détectée en remarquant que dans le spectre, près de l'énergie  $E_1^{\text{el}}(R_C) = E_2^{\text{el}}(R_C)$ , les niveaux ro-vibrationnels sont perturbés.

### 2.12.3 Règles de sélection des perturbations

Toutes les perturbations que nous étudions (sauf la structure hyperfine et l'interaction avec un champ extérieur) couplent des états vérifiant :  $\Delta J = 0$  et  $g \not\leftrightarrow u$ . La parité totale sera elle aussi conservée.

Les autres règles de sélection sont  $+$   $\not\leftrightarrow$   $-$ ,  $s \not\leftrightarrow a$  (d'après la formule 2.19) ainsi que (sauf pour le terme en spin-spin)  $\Delta\Omega$ ,  $\Delta\Sigma$ ,  $\Delta\Lambda$  et  $\Delta S$  valent  $0, \pm 1$ .

Si la règle est  $\Delta\Lambda = \Delta\Omega = 0$  la perturbation est appelée homogène, et hétérogène dans les autres cas<sup>18</sup>. Ces règles proviennent des éléments de matrice des perturbations décrites dans la section 2.4, pour plus de détail, on se reportera à la table 2.2 de [Lefebvre-Brion and Field, 1986] à la thèse de [Hafid, 1994] où à [Nikitin, 1996].

Venons en enfin à la description des perturbations spin-orbite, rotationnelle ou dues à un champ statique extérieur. D'autres perturbations comme le dédoublement  $\Lambda$ , le terme spin-spin ou le terme de spin-rotation sont présentées dans le complément D.9.

### 2.12.4 Spin-orbite

Si on travaille dans la base d'un même multiplet où  $\Delta S = 0$ , on peut montrer (nous le démontrerons sur un cas particulier au chapitre E.7.1) qu'on peut souvent écrire  $H^{\text{SO}}$  sous la forme

$$H^{\text{SO}} = A^{\text{SO}}(R) \vec{L} \cdot \vec{S} = A^{\text{SO}}(R) \left( L_z S_z + \frac{L^+ S^- + L^- S^+}{2} \right)$$

On pourra comparer cette expression au hamiltonien atomique 1.14. L'interaction spin-orbite couple donc les courbes avec différents  $\Lambda, \Sigma, S$ . Il est aisé de vérifier en utilisant les relations de commutation que  $J_z = L_z + S_z$  commute avec  $H^{\text{SO}}$ . Ainsi  $J_z$  commute avec le hamiltonien total et  $\Omega$  est donc toujours un bon nombre quantique. Notons, que, si l'on introduit la perturbation  $H^{\text{SO}}$ , il est facile de voir que la symétrie  $\sigma_v^{\text{orb,el}}$  n'est plus valable : il faut la remplacer par  $\sigma_v^{\text{orb}+\text{spin,el}}$ . Nous étudierons plus précisément l'effet de  $H^{\text{SO}}$  lors de l'étude du cas (c) de Hund.

<sup>17</sup>On parle souvent de courbes "adiabatiques" lorsqu'elles se coupent et de courbes "adiabatiques" lorsqu'elles ne se coupent plus une fois la perturbation diagonalisée. Signalons que les mots "adiabatiques" et "adiabatiques" peuvent avoir un autre sens comme il est expliqué dans le complément D.9.1.

<sup>18</sup>Là aussi la définition change selon les auteurs, certains n'incluant pas  $\Delta\Omega = 0$ .

### 2.12.5 Perturbations rotationnelles et couplages cinétiques

En utilisant  $\vec{\ell}^2 = (\vec{J} - \vec{L} - \vec{S})^2$ , un calcul (d'après [Lefebvre-Brion and Field, 1986] (2.1.13))<sup>19</sup> fournit

$$\begin{aligned}
 H^{\text{rot}} &= \frac{\vec{\ell}^2}{2\mu R^2} \\
 &= \frac{J^2}{2\mu R^2} + \overbrace{\frac{-J_z^2 + \vec{L}^2 - L_z^2 + \vec{S}^2 - S_z^2}{2\mu R^2} + \frac{L^+ S^- + L^- S^+}{2\mu R^2} + \frac{-(J^+ L^- + J^- L^+)}{2\mu R^2} + \frac{-(J^+ S^- + J^- S^+)}{2\mu R^2}}^{H^{\text{Coriolis}}} \quad (2.47) \\
 &\quad \underbrace{\hspace{10em}}_{H^J \text{ uncoupling}} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{H^S \text{ uncoupling}} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{H^L \text{ uncoupling}}
 \end{aligned}$$

on peut remarquer la similitude entre  $H^J \text{ uncoupling}$  et  $H^{\text{SO}}$ .

On peut ainsi généraliser la formule 2.27, en annonçant que les termes d'énergie de rotation comportent une expression (diagonale) en  $J(J+1) - \Omega^2 + S(S+1) - \Sigma^2 - \Lambda^2$ .

La formule 2.47, ainsi que la formule 2.9, montrent que le terme de Coriolis couple des états de symétries différentes ( $\Delta\Omega = \pm 1$ ,  $\Delta\Lambda = \pm 1$ ). En revanche, les couplages cinétiques définis par les formules 2.32 et 2.33, n'agissant que sur  $R$  et non sur  $(\varphi, \theta)$ , ne couplent que des états de même symétrie ( $\Delta\Omega = 0$ ,  $\Delta\Lambda = 0$ ).

### 2.12.6 Effet d'un champ statique extérieur

l'effet d'un champ statique extérieur est décrit dans le complément D.9.6, son étude est importante pour la compréhension des pièges magnétiques et dipolaires des molécules.

## 2.13 Les différents cas de Hund (1926)

Les cas de Hund traitent de plusieurs situations que nous rencontrons dans nos expériences : la collision entre atomes dont les états sont quantifiés selon les axes fixes (proche du cas (e) de Hund), une molécule de Cs<sub>2</sub> excitée à longue distance (proche du cas (c) de Hund), ou une molécule stable (proche du cas (a) de Hund).

Nous proposons ici une tentative de vision synthétique des cas de Hund. Nous évoquerons parfois la vision différente proposée par [Lefebvre-Brion and Field, 1986] 2.2.1 et [Nikitin and Umanskii, 1984] p 82, notamment pour d'autres nombres quantiques dans les cas (b) et (d). Enfin, mentionnons aussi l'article récent de [Aquilanti et al., 1996]. *Soulignons là aussi que les définitions, les hamiltoniens et le choix des bons nombres quantiques dépendent des auteurs. Nos choix sont résumés dans l'importante table 2.1*

### 2.13.1 Influence des différents termes en fonction de $R$

#### Présentation du problème

L'introduction passive des spins nous a amené à considérer la base  $|\alpha, |\Lambda|, |\Omega|, (\omega'), (\sigma'); S, \Sigma; M_J, J; v\rangle$ , où l'on a écrit  $\omega'$  entre parenthèses car cette notation est valable uniquement si la molécule est homonucléaire. De même pour  $(\sigma')$ . On note parfois cette base  $|\alpha, |\Lambda|, (\omega'), (\sigma')\rangle^{\text{el}} |S, \Sigma\rangle^{\text{spins}} |J, |\Omega|, M_J\rangle^{\text{rot}} |v\rangle^{\text{vib}}$  afin de découpler chaque partie<sup>20</sup>.

Nous avons précédemment choisi de privilégier le nombre quantique  $\Lambda$ , car le hamiltonien dominant était  $H^{\text{el,BO}}$ , puis de développer la fonction d'onde totale sur  $\Psi_{\alpha, \Lambda}^{\text{el,BO}}(R, \vec{r}_i)$  car alors seule  $\Psi_{\alpha, \Lambda, \alpha, \Lambda}^{\text{coupl, vib, } M_J, J}(R) \approx \Psi_{\alpha, \Lambda}^{\text{vib, } M_J, J}(R)$ , les autres fonctions de couplage vibrationnel étant quasi nulles. Il est évident d'après les études des perturbations précédentes que l'influence du spin  $\vec{S}$  électronique peut être importante, notamment sous l'effet du couplage spin-orbite :  $H^{\text{SO}} = A^{\text{SO}} \vec{L} \cdot \vec{S}$ , et du couplage rotationnel :  $H^{\text{Rot}} = \frac{J^2}{2\mu R^2} + H^{\text{Coriolis}}$  où  $H^{\text{Coriolis}} = \frac{\vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S} - 2\vec{J} \cdot \vec{L} - 2\vec{J} \cdot \vec{S}}{2\mu R^2}$ .

<sup>19</sup> Attention aux vecteurs mobiles ; par exemple  $\vec{J}^2 \neq J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$  !

<sup>20</sup> Cette notation est dangereuse car elle peut laisser croire à un produit tensoriel, ce qui est faux. En particulier nous savons que  $v$  (par exemple) ne permet pas à elle seule à décrire  $\Psi^{\text{vib}}$  qui dépend de tous les autres nombres quantiques.

TAB. 2.1: Cas de Hund. On utilise les notations de [Nikitin and Zare, 1994] qui sont F : Fort, M : Moyen , f : faible.  $\sigma'$  désigne  $\sigma^{\text{orb,el}}$ ,  $\sigma$  désigne  $\sigma^{\text{orb+spin,el}}$  et  $\omega = \omega' = \pm 1$  selon le caractère  $g$  ou  $u$ .  $H^{\text{el}}$  désigne  $H^{\text{el,BO}}$  tel qu'il est défini par l'équation 2.11, le terme entre crochet dans  $H^0$  est la principale perturbation prise en compte pour la désignation des cas de Hund.

Cas	Couplage entre :			Bons nombres quantiques	nom des états électroniques	Validité	$H^0$	Rotation
	$\vec{L}$ et $\vec{n}$ $V^{\text{el}}$	$\vec{L}$ et $\vec{S}$ $V^{\text{SO}}$	$\vec{L}, \vec{S}$ et $\vec{\ell}$ $V^{\text{rot}} = V^{\text{cor}}$					
(a)	F	M	f	$\Lambda, S, \Sigma; J, M_J, \Omega; (\sigma'), (\omega')$	${}^{2S+1} \Lambda _{ \Omega , (\omega')}^{(\sigma')}$	$A^{\text{SO}} \Lambda  \gg B_v J$	$H^{\text{el}} + [H^{\text{SO}}]$	$B_v(J(J+1) - 2\Omega^2)$
(b)	F	f	M	$\Lambda, S, M_S; M_N, N; (\sigma'), (\omega')$	${}^{2S+1} \Lambda _{(\omega')}^{(\sigma')}$	$B_v J \gg A^{\text{SO}} \Lambda $	$H^{\text{el}} + [H^{\text{rot}}]$	$B_v(N(N+1) - 2\Lambda^2)$
(c)	M	F	f	$\Omega, M_J, J; (\sigma), (\omega)$	$ \Omega _{(\omega)}^{(\sigma)}$	$A^{\text{SO}}\Lambda \gg E^0({}^{2S+1} \Lambda _{ \Omega })$ $- E^0({}^{2S-1} \Lambda _{ \Omega })$	$H^{\text{SO}} + H^{\text{el}}$	$B_v(J(J+1) - 2\Omega^2)$
(d)	M	f	F	$L, S, N, J; M_J, \ell; (\sigma'), (\omega')$	non établi	$B_v J \gg E^0({}^{2S+1} \Lambda _{ \Omega })$ $- E^0({}^{2S+1} \Lambda - 1 _{ \Omega })$ et $A^{\text{SO}} \Lambda  \ll B_v J$	$H^{\text{rot}} + [H^{\text{el}}]$	$B_v \ell(\ell + 1)$
(e)	f	M	F	$j, J, (\sigma), (\omega)$	non établi	extrêmement rare	$H^{\text{rot}} + H^{\text{SO}}$	
(e')	f	F	M	„	„	„	„	

La résolution exacte du hamiltonien électronique total avec spin est très complexe. En suivant la méthode utilisée précédemment : il nous faut donc choisir un hamiltonien de départ  $H^0$  comportant les termes dominants, et traiter ensuite les autres comme des perturbations dans la base définie par  $H^0$ . On va donc choisir  $H^0$  en fonction du poids relatif de  $H^{\text{SO}}$  (exprimant le couplage de  $\vec{L}$  avec  $\vec{S}$ ),  $H^{\text{Rot}}$  (couplage  $\vec{L}, \vec{S}$  avec  $\vec{\ell}$ )<sup>21</sup> et de  $H^{\text{el,BO}}$ . Ces trois termes dominent presque toujours tous les autres.

Soulignons que les bases de  $H^0$  dites bases de Hund (résumées dans la table 2.1 page 59) ainsi trouvées décrivent des cas limites. On peut comparer cette méthode avec celle du choix du couplage  $L, S$  (ou Russell et Sanders) ou du couplage  $j, j$  en atomistique. Les bases correspondant aux différents cas de Hund sont des premières approximations utiles si  $\Lambda, \Sigma$  ou  $S$  sont (quasiment) de bons nombres quantiques. Lorsque l'on traite le terme restant  $H'$ , les caractéristiques des autres cas apparaissent. En pratique, on utilise le cas le plus voisin de la situation physique étudiée. La représentation (ou base) choisie change avec  $R$ , comme cela est décrit dans le paragraphe suivant.

### Exemple des dimères alcalins

Les différents termes provenant de  $H^{\text{SO}}$ ,  $H^{\text{Rot}}$  et  $H^{\text{el,BO}}$  peuvent être évalués à partir de données expérimentales concernant l'écart entre niveaux fins, rotationnels et électroniques. On note  $\Delta E^{\text{SO}}$ , noté aussi  $\Delta E^{\text{SF}}$  (pour "structure fine"), l'écart entre deux courbes fines différentes, i.e. dont seul  $\Omega$  change. De même,  $\Delta E^{\text{rot}}$  (resp.  $\Delta E^{\text{el}}$ ) désigne l'écart entre deux courbes de  $J$  (resp.  $\Lambda$ ) différents.

Les ordres de grandeur de ces écarts sont donnés ci-dessous en fonction de  $R$  pour différents dimères alcalins  $A_2$ , caractérisés par leur masse réduite  $\mu = M_A/2$ , l'état fondamental atomique  $n_0s$  et la charge d'un noyau  $Z_A$ . Ces ordres de grandeur donnent des valeurs raisonnables pour  $R > 15a_0$ . Nous allons les utiliser afin de comprendre la hiérarchie des cas de Hund.

$$- \Delta E^{\text{SO}}(A_2) \approx \hbar^2 A^{\text{SO}}(n_0p) \propto \frac{Z^{\text{eff}4}}{n_0^3}.$$

où nous avons utilisé la formule C.19. Par exemple pour le césium  $\Delta E^{\text{SO}}(\text{Cs}_2) \approx 100 \text{ cm}^{-1}$ . Cela permet d'avoir le coefficient de proportionnalité de façon simple.

$$- \Delta E^{\text{rot}}(A_2) \approx 2B_v J \propto \frac{J}{\mu R^2}.$$

Nous avons utilisé l'équation 2.39 (avec  $N$  changé en  $J$ ). Pour le césium, on verra au chapitre 10.6.1 que pour  $R \approx 25a_0$ ,  $\Delta E^{\text{rot}}(\text{Cs}_2) \approx 50 \text{ MHz}$ .

$$- \Delta E^{\text{el}}(A_2) \approx \frac{C_3}{R^3} \propto \frac{n_0^2(n_0^2-1)}{(Z^{\text{eff}})^2} \frac{1}{R^3}.$$

Le terme  $C_3$  sera explicité dans l'équation 3.38. Pour établir la formule ci-dessus, nous l'avons reliée au moment dipolaire de la transition  $n_0s \rightarrow n_0p$  évalué dans la table 11.1 page 256.

Pour le césium,  $\Delta E^{\text{el}}(\text{Cs}_2) \approx \frac{10}{(R/a_0)^3} e^2/a_0$ .

Comme on le constate sur la figure 2.6, l'importance des couplages est fonction de la distance.

### 2.13.2 Cas (a) de Hund : $\Delta E^{\text{el}} \gg \Delta E^{\text{SO}} \gg \Delta E^{\text{rot}}$

C'est le cas le plus commun, où la séparation en énergie entre les états électroniques, caractérisés par différentes valeurs de  $|\Lambda|$ , est plus grande que l'écart de structure fine (du au terme de spin-orbite).

### Hamiltonien et notation spectroscopique

On choisit

$$H^{0,(a)} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_e} + \overbrace{V^{ee} + V^{NN} + V^{eN}}^{H^{\text{el}}} + [H^{\text{SO}}].$$

*Nous noterons toujours ainsi le hamiltonien définissant le cas de Hund. La partie principale est suivie de la perturbation principale de  $H'$  notée entre crochet. Les deux termes les plus importants parmi*

<sup>21</sup>Certains auteurs incluent le terme de spin-rotation  $H^{\text{SR}} = \gamma^{\text{SR}}(R)\vec{\ell}\cdot\vec{S}$  dans  $H^{\text{rot}}$ . Cela ne change rien à nos conclusions et son ajout est immédiat.

$\Delta E^{\text{el}}, \Delta E^{\text{SO}}, \Delta E^{\text{rot}}$  définissent le cas. C'est à partir de ce hamiltonien que l'on obtient les bons nombres quantiques.

Le cas (a) est donc le cas que nous avons étudié dans toutes les sections précédentes (notamment l'ABO), celui où  $\Lambda$  et  $\Sigma$  sont bien définis. En effet  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  sont faiblement couplés entre eux, mais ils sont chacun couplés fortement avec  $\vec{n}$  i.e. avec l'axe internucléaire. La quantité  $\Omega = \Sigma + \Lambda$  est bien définie (voir la section 2.11.1 1). La notation spectroscopique des états électroniques (i.e. les courbes de potentiel) sera donc  $^{2S+1}|\Lambda|_{|\Omega|, (g, u)}^{(\pm)}$ .

### Énergie et dégénérescence

Il y a une dégénérescence en énergie selon la valeur de  $\Omega$  (ou de  $\Sigma = m_S$ , ce qui revient presque au même). Cela vient du fait que le spin n'intervient pas dans le hamiltonien. Il n'intervient que par sa valeur  $S$  pour symétriser les fonctions d'onde. Ainsi l'état électronique noté  $^{2S+1}|\Lambda|_{(\omega')}^{(\sigma')}$  est dégénéré<sup>22</sup>  $2S + 1$  fois selon la valeur de  $\Sigma$ .

Étudions brièvement l'effet de  $H'$  et notamment l'effet du terme dominant qu'est l'interaction spin-orbite. Le terme diagonal de l'interaction spin-orbite s'écrit  $\hbar^2 A^{\text{SO}} \Lambda \Sigma$  et peut donc prendre  $2S + 1$  valeurs<sup>23</sup>. Il y aura donc  $2S + 1$  paires de niveaux d'énergie quasi-dégénérés séparés par la constante de spin-orbite<sup>24</sup>  $\hbar^2 A^{\text{SO}}$ . Un exemple en sera donné par la figure 9.2 page 9.2 pour l'état  $(2)^3\Pi_g$ .

On peut ainsi facilement "repérer" expérimentalement que nous sommes dans le cas (a). L'écart rotationnel étudié ci-dessous en fournira la confirmation.

### Énergie rotationnelle.

Revenons au cas (a) pur, i.e. sans la perturbation principale  $[H^{\text{SO}}]$ . Il est facile de voir (par exemple sur le modèle vectoriel du dessin 2.7) que pour un état électronique  $^{2S+1}|\Lambda|_{|\Omega|, (g, u)}^{(\pm)}$ , la grandeur  $J$  ne peut prendre que les valeurs  $J = |\Omega|, |\Omega| + 1, |\Omega| + 2, \dots$

La partie diagonale du terme rotationnel donné par le hamiltonien 2.48. fournit :  $E^{\text{rot}} = B_v(J(J + 1) - 2\Omega^2)$ <sup>25</sup>.

### Symétries et fonctions d'onde

Les fonctions d'onde sont donc de la forme :

$$\Psi_{\alpha, \Lambda; S, \Sigma; \Omega; v}^{\text{ad, tot, } M_J, J}(\vec{R}_{\text{CMN}}, R, \varphi, \theta, \vec{r}_i) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\text{CMN}}} \Psi_{\alpha, \Lambda; S, \Sigma}^{\text{el, ad}}(R, \vec{r}_i) \Psi_{\Omega}^{\text{rot, } M_J, J}(\varphi, \theta) \Psi_{\alpha, \Lambda; S, \Sigma; \Omega; v}^{\text{vib, } M_J, J}(R)/R$$

Elles sont notées  $|\alpha, \Lambda, (\omega'); S, \Sigma; J, \Omega, M_J; v\rangle$ .

Selon la section 2.11.1 les fonctions d'onde avec les bonnes symétries sont de la forme :

$$\begin{aligned} \Psi_{\alpha, |\Lambda|, (\sigma'), (\omega'); S, \Sigma; |\Omega|, v}^{M_J, J} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi}} \left( D_{M_J, \Omega}^{*, J} |\alpha, \Lambda, (\omega'); S, \Sigma; v\rangle \pm D_{M_J, -\Omega}^{*, J} |\alpha, -\Lambda, (\omega'); S, -\Sigma; v\rangle \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( |\alpha, \Lambda, (\omega'); S, \Sigma; J, \Omega, M_J; v\rangle \pm |\alpha, -\Lambda, (\omega'); S, -\Sigma; J, -\Omega, M_J; v\rangle \right) \\ &\stackrel{\text{def}}{=} |\alpha, |\Lambda|, (\sigma'), (\omega'); S, \Sigma; J, M_J, |\Omega|; v\rangle \end{aligned} \quad (2.49)$$

Le signe  $\pm$  est lié à la parité totale (voir la formule E.26)  $i^{\text{orb}26}$ . On appelle cette base la base de Wang. Elle est très utile pour le calcul des perturbations qui ne couplent (en général) pas les états de parités différentes. La perturbation se décompose alors en blocs de parités différentes.

<sup>22</sup>Dégénérescence à multiplier par deux si  $|\Lambda| \neq 0$ , car il y a  $\Lambda$  et  $-\Lambda$ .

<sup>23</sup>Pour  $\Lambda \neq 0$  il y a encore une dégénérescence de signe de  $\Sigma$ .

<sup>24</sup> En général  $A^{\text{SO}}$  est la constante de spin-orbite. Mais comme nous travaillons en unités S.I. et non en unités atomiques, un facteur  $\hbar^2$  s'introduit.

<sup>25</sup> Les autres termes comme celui en  $\frac{S(S+1)}{2\mu R^2}$  ou  $\langle \frac{\vec{L}^2}{2\mu R^2} \rangle_{\vec{r}_i}$  sont supposés inclus dans l'énergie de la courbe adiabatique. On a suivi ainsi la discussion précédant l'établissement de la formule 2.27. C'est le choix opéré par plusieurs auteurs dont [Landau and Lifchitz, 1988] chap 83.

### 2.13.3 Cas (b) de Hund : $\Delta E^{\text{el}} \gg \Delta E^{\text{rot}} \gg \Delta E^{\text{SO}}$

Ne concernant pas les niveaux du césium que nous observons (voir la figure 2.6), il est traité dans le complément D.10.1.

### 2.13.4 Cas (c) de Hund : $\Delta E^{\text{SO}} \gtrsim \Delta E^{\text{el}} \gg \Delta E^{\text{rot}}$

Ce cas se rencontre dans les molécules lourdes comme I<sub>2</sub> ou Cs<sub>2</sub>, ou bien pour des états de Rydberg de molécules légères. Le cas (c) s'apparente au cas (a) (ou au couplage  $L.S$  en atomistique), la différence réside dans l'importance du couplage spin-orbite purement électronique. Le traitement théorique peut être trouvé dans l'article de [Pegarkov, 1993].

## Hamiltonien et notations spectroscopiques

$$H^{0,(c)} = H^{\text{SO}} + H^{\text{el}}$$

Ici, à cause du signe  $\gtrsim$  dans  $\Delta E^{\text{SO}} \gtrsim \Delta E^{\text{el}}$ , nous traitons les deux hamiltoniens simultanément.

En section 2.12.4, nous avons vu que  $J_z$  commute avec  $H^{\text{SO}}$ . On en déduit que  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  sont couplés pour former une résultante  $\vec{j} = \vec{J}_{\text{at}} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{L} + \vec{S}$  dont la projection sur l'axe internucléaire est  $\Omega = m_J = m_{J_{\text{at}}}$ . Dans ces conditions,  $\Lambda$  et  $\Sigma$  ne sont plus définis (voir figure 2.8).

La notation des états électroniques est donc  $|\Omega|_{g,u}^{\sigma=\pm}$ , où  $\Omega$  est un chiffre : la valeur  $\Omega = 0$  correspond à l'état  $0_{g,u}^{\pm}$ , la valeur  $\Omega = 1$  à l'état  $1_{g,u}$ , etc.. *Le caractère  $\pm$ , est à présent donné par  $\sigma_v^{\text{orb}+\text{spin,el}}$  (et non par  $\sigma_v^{\text{orb,el}}$  comme dans le cas (a) de Hund.)*

## Énergie

L'énergie de rotation s'écrit :  $E_{\text{rot}} = B_v(J(J+1) - 2\Omega^2)$ .

## Symétries et fonctions d'onde

Les fonctions d'onde du cas (c) de Hund  $|\alpha, \Omega; J, M_J, v\rangle$  sont des combinaisons linéaires de celles du cas (a) avec un même  $\Omega$  mais des  $\Lambda, S$  et  $\Sigma$  différents. Ceci est étudié en détail au chapitre 3.6.1.

### 2.13.5 Cas (d) de Hund : $\Delta E^{\text{rot}} \gg \Delta E^{\text{el}} \gg \Delta E^{\text{SO}}$

Ne concernant pas les niveaux du césium que nous observons (voir la figure 2.6), il est traité dans le complément D.10.2.

### 2.13.6 Cas (e) et (e') de Hund : $\Delta E^{\text{SO}}, \Delta E^{\text{rot}} \gg \Delta E^{\text{el}}$ .

Ces deux cas (souvent confondus en un seul) étant très "pathologiques", nous ne les détaillons pas. Ils n'ont été observés que très récemment, la première fois dans des spectres de photoassociation de l'état  $0_g^-(5s+5p_{1/2})$  (avec les notations du cas (c)) du rubidium. Leur (quasi-)observation dans des états de Rydberg ioniques a été relatée dans l'article de [Lefebvre-Brion, 1990]. Nous reviendrons sur ce phénomène à la section 7.6.2 page 173.

Ces cas sont néanmoins intéressants du point de vue théorique, car les états ressemblent à la base donnée par deux atomes libres mais quantifiés sur l'axe tournant et non sur l'axe fixe. Nous utiliserons cela au chapitre 3.6.2.

<sup>26</sup>La parité totale n'est en fait définie que pour la fonction d'onde totale, voir la formule D.36. Si on ne veut représenter que la partie électronique on peut utiliser la parité  $e/f$ . Pour d'autres conventions on pourra lire [Zare, 1988] Application 15 (12) et (48) ou [Lefebvre-Brion and Field, 1986] (2.2.36).

### 2.13.7 Liens entre les différents cas de Hund

On passe d'un cas de Hund à l'autre par des coefficients de Clebsch-Gordan (ou des (3j)). Ce point sera détaillé au fur et à mesure de nos besoins, comme au chapitre 3.6.1. On pourra consulter, par exemple, [Aquilanti and Grossi, 1980].

## 2.14 Etats du continuum

La photoassociation ayant comme état de départ deux atomes libres, entrant en collision, il est nécessaire d'étudier ici de tels états : les états du continuum.

L'équation vibrationnelle 2.26 a un spectre discret — des états liés : les états vibrationnels — et un spectre continu — les états du continuum. Remarquons que le spectre continu peut être rendu discret en mettant le système dans une boîte, ce qui permet de traiter le continuum comme un quasi-continuum. En particulier, dans les calculs numériques, on peut ainsi traiter les deux parties du spectre, discret et continue, de la même manière (voir [Almazor, 1998]).

Reprenons l'équation radiale 2.26 pour un état  $|\chi\rangle^{27}$  du continuum d'énergie  $E$  au-dessus de la limite asymptotique :  $E_\alpha^{\text{ad}}(\infty) \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{R \rightarrow \infty} E_\alpha^{\text{ad}}(R)$ , c'est-à-dire que  $E = E_\alpha^{\text{tot,ad}} - E_\alpha^{\text{ad}}(\infty)$ . Posons  $k_E = \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}}$ . L'équation s'écrit alors :

$$\left( -\frac{d^2}{dR^2} + \frac{J(J+1)}{R^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E_\alpha^{\text{ad}}(R) - E_\alpha^{\text{ad}}(\infty)) - k_E^2 \right) \chi_{\alpha,E}^J(R) = 0 \text{ avec } \chi_{\alpha,E}^J(R=0) = 0 \quad (2.50)$$

On peut évidemment si on le souhaite ajouter le terme en  $-2\Omega^2$  dans  $J(J+1)$ .

### 2.14.1 Forme asymptotique de la fonction d'onde radiale

On va supposer que  $E_\alpha^{\text{ad}}(R) - E_\alpha^{\text{ad}}(\infty)$  décroît plus vite que  $1/R^2$  à l'infini. On verra au chapitre 3.1 que pour l'interaction entre deux atomes neutres (qui est le cas qui nous intéresse)  $E_\alpha^{\text{ad}}(R) - E_\alpha^{\text{ad}}(\infty)$  décroît au moins aussi vite que  $1/R^3$ , i.e. plus vite que la barrière centrifuge.

Notons  $r_\alpha^{\text{action}}$  le "rayon d'action" du potentiel, i.e. le point au delà duquel on peut négliger le terme de potentiel  $E_\alpha^{\text{ad}}(R) - E_\alpha^{\text{ad}}(\infty)$  devant les autres termes, notamment le terme centrifuge.

Lorsque  $R > r_\alpha^{\text{action}}$ , on obtient une équation dont la solution (voir par exemple [Cohen-Tannoudji et al., 1996] A<sub>VIII</sub>, [Bransden and Joachain, 1986] p 470 ou [Landau and Lifchitz, 1988] (132,5)) est une combinaison linéaire de  $j_J$  et  $n_J$ . Ces fonctions de Bessel ( $j_l$ ) et de Neumann ( $n_l$ ) sphériques sont définies par :

$$j_l(\rho) \stackrel{\text{def}}{=} (-1)^l \rho^l \left( \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \frac{\sin \rho}{\rho} \approx \begin{cases} \frac{\rho^l}{(2l+1)!!} & \text{si } \rho \rightarrow 0 \\ \frac{1}{\rho} \sin(\rho - l\frac{\pi}{2}) & \text{si } \rho \rightarrow +\infty \end{cases} \quad (2.51)$$

$$n_l(\rho) \stackrel{\text{def}}{=} -(-1)^l \rho^l \left( \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \frac{\cos \rho}{\rho} \approx \begin{cases} -\frac{(2l-1)!!}{\rho^{l+1}} & \text{si } \rho \rightarrow 0 \\ -\frac{1}{\rho} \cos(\rho - l\frac{\pi}{2}) & \text{si } \rho \rightarrow +\infty \end{cases} \quad (2.52)$$

où  $(2l+1)!! \stackrel{\text{def}}{=} 1.3.5 \dots (2l-1)$  et  $(-1)!! \stackrel{\text{def}}{=} 1$ . Les limites sont facilement obtenues à partir des définitions (on pourra néanmoins consulter [Cohen-Tannoudji et al., 1996] A<sub>VIII</sub> 2.c et [Bransden and Joachain, 1986] p471).

La solution s'écrit, avec un facteur de normalisation bien choisi (pour obtenir à la fin la formule 2.55) :

$$\chi_{\alpha,E}^J(R) \stackrel{R > r_\alpha^{\text{action}}}{\approx} \sqrt{\frac{2\mu}{\pi \hbar^2 k_E}} [\cos(\delta_J(E))(k_E R) j_J(k_E R) - \sin(\delta_J(E))(k_E R) n_J(k_E R)] \quad (2.53)$$

<sup>27</sup>Nous adoptons ici la notation courante  $\chi = \Psi^{\text{vib}}$ .



ce qui définit le paramètre  $\delta_J(E)$ . Pour  $R$  encore plus grand, on peut négliger aussi la barrière de potentiel et on obtient la solution en sinus et cosinus bien connue :

$$\chi_{\alpha,E}^J(R) \stackrel{R \rightarrow \infty}{\approx} \sqrt{\frac{2\mu}{\pi \hbar^2 k_E}} \left[ \cos(\delta_J(E)) \sin(k_E R - J\frac{\pi}{2}) + \sin(\delta_J(E)) \cos(k_E R - J\frac{\pi}{2}) \right]$$

que l'on peut aussi obtenir par limite asymptotique des fonctions de Bessel. On préfère parfois réécrire :

$$\chi_{\alpha,E}^J(R) \stackrel{R \rightarrow \infty}{\approx} \sqrt{\frac{2\mu}{\pi \hbar^2 k_E}} \sin(k_E R - J\frac{\pi}{2} + \delta_J(E)) \quad (2.54)$$

$$\delta(E - E') = \int_0^{+\infty} \chi_{\alpha,E}^J(R) \chi_{\alpha,E'}^J(R) dR \quad (2.55)$$

En résolvant 2.50, on remarque que  $\delta_J(E) = 0$  en l'absence de potentiel (i.e. si  $E_{\alpha}^{\text{ad}} = 0$ ) :  $\delta_J(E)$  est donc un déphasage créé par la présence du potentiel.

Il est aussi possible d'écrire cela en utilisant des exponentielles :

$$\chi_{\alpha,E}^J(R) \stackrel{R \rightarrow \infty}{\approx} \sqrt{\frac{2\mu}{\pi \hbar^2 k_E}} \frac{(-1)^{Ji^J}}{2i} e^{-i\delta_J(E)} \left[ e^{ik_E R} e^{2i\delta_J(E)} - (-1)^J e^{-ik_E R} \right] \quad (2.56)$$

Cette expression contenant des ondes planes sera utilisée au chapitre G.1.2 traitant des collisions.

### 2.14.2 Normalisation

Montrons que l'amplitude choisie dans l'équation 2.53 est bien celle qui amène à la normalisation en énergie choisie et donnée par la formule 2.55. On peut aussi normaliser en nombre d'onde  $\delta(k_E - k'_E)$  (voir [Beswick, 1994]).

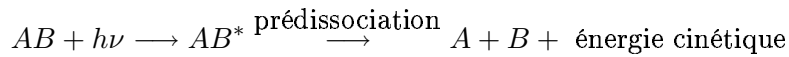
Pour simplifier, notons  $[\chi_E]$  l'équation 2.50. Il suffit de calculer  $\int_0^M \chi_{\alpha,E'}^J[\chi_E] - \chi_{\alpha,E}^J[\chi_{E'}] dR$  pour trouver l'égalité :

$$\left[ \chi_{\alpha,E}^J \frac{\partial \chi_{\alpha,E'}^J}{\partial R} - \chi_{\alpha,E'}^J \frac{\partial \chi_{\alpha,E}^J}{\partial R} \right]_{R=0}^{R=M} = \int_{R=0}^{R=M} dR (k_E^2 - k_{E'}^2) \chi_{\alpha,E'}^J(R) \chi_{\alpha,E}^J(R) \quad (2.57)$$

On conclut en passant à la limite  $\lim_{M \rightarrow +\infty} \frac{\sin(Mx)}{M} = \pi\delta(x)$ .

## 2.15 Prédissociation

On parle de prédissociation lorsqu'une molécule dans un état  $AB^*$  instable, appelé aussi résonnant (l'étoile désignant un état excité de la molécule  $AB$ ), se dissocie par une transition non radiative  $AB^* \rightarrow A + B +$  énergie cinétique. La prédissociation est souvent observée lors d'une excitation par laser, i.e. selon le schéma :



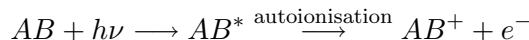
Cette dissociation résulte toujours d'un mélange entre l'état lié  $|\Psi_{1,v}^J\rangle = AB^*$  et un état du continuum  $|\Psi_{2,E}^J\rangle$ . Ce mélange est réalisé par le couplage  $W_{1,2}(E) = \langle \Psi_{1,v}^J | W | \Psi_{2,E}^J \rangle$  qui peut être radial, Coriolis, tunnel etc.. Un traitement théorique du couplage avec un continuum peut être trouvé dans [Cohen-Tannoudji et al., 1996] D<sub>XIII</sub>, ou dans [Beswick, 1994], qui traite aussi le cas général les profils de (Beutler-)Fano ; on pourra également consulter le chapitre 6 de [Lefebvre-Brion and Field, 1986]. La figure 2.9 regroupe les principaux cas.

L'effet sera important au point de croisement ( $R = R_C, E = E_C$ ) des courbes de potentiel 1 et 2. Le complément D.11 propose quelques formules permettant d'évaluer (semi-classiquement) les effets tels que : le déplacement en énergie des niveaux, le changement de leur durée de vie, l'élargissement des raies d'absorption.

Expérimentalement, on étudie les différents  $v', J'$  d'un même état électronique et on observe une perturbation pour  $v, J$ . Mentionnons aussi la détection des fragments  $A + B$  qui est une méthode directe dont nous reparlerons au chapitre 7.5.3.

## 2.16 Autoionisation

C'est un problème très proche de celui de la prédissociation. En conséquence, les résultats de prédissociation sont immédiatement transposables et il est inutile de détailler plus avant la théorie. Nous renvoyons donc à [Huynh, 1998] et [Lefebvre-Brion and Field, 1986] chap 7. L'autoionisation est décrite par le processus suivant :



Ce processus est utilisé pour détecter la photoassociation dans le sodium (voir la section 7.4.2), car certains états  $\text{Na}_2^*$  reliés à la limite  $\text{Na}(3p)+\text{Na}(3p)$  sont autoionisant.

Notons que cet effet est souvent observé dans des séries d'états de Rydberg moléculaires. En effet, le puits de potentiel lié asymptotiquement à  $A + B^+$  (ou  $A^+ + B$ ) vient couper les courbes de potentiel asymptotiquement liées à  $A+B(nl)$ . Le traitement de ce cas se rapproche du cas atomique que nous traiterons au chapitre 11.1.5 : les couplages (spin-orbite, rotationnel, vibrationnel, électronique etc.)  $|W_{12}^{\text{auto ion.}}|^2$ , les taux  $\Gamma^{\text{auto ion.}}$ , les déplacements d'énergies  $\Delta E(nl)$  sont donc tous proportionnels à  $(n^*)^{-3}$ .

## 2.17 Interaction de la molécule avec le rayonnement

L'étude générale des transitions multipolaires électroniques est effectuée en détail dans l'appendice J.3. La théorie est plus compliquée que dans le cas atomique, car la lumière se propage selon un axe fixe  $OZ$  alors que les états de la molécule sont quantifiés selon l'axe tournant  $Oz$ . Les règles suivantes sont établies dans le complément J.3.2 et sont valables dans les cas (a) ou (c) de Hund.

### Règles de sélection pour les transitions dipolaires dans les cas (a) ou (c) de Hund

Les états "bas"  $|b\rangle = |\alpha', m'_J; M'_J, J'; v'\rangle$  et "hauts"  $|h\rangle = |\alpha'', m''_J; M''_J, J''; v''\rangle$  sont couplés par la rayonnement dipolaire à un photon, seulement si tous les points suivants sont vérifiés :

- $\Delta M_J \stackrel{\text{def}}{=} M'_J - M''_J = p = 0, \pm 1$ , où la valeur de  $p$  dépend de la polarisation du photon (qui est respectivement pour  $0, \pm 1$  la polarisation  $\pi, \sigma_{\pm}$ ).
- $\Delta \Omega = \Delta m_J \stackrel{\text{def}}{=} m'_J - m''_J = 0, \pm 1$ .
- $\Delta J \stackrel{\text{def}}{=} J' - J'' = \begin{cases} -1 & \text{raie appelée P} \\ 0 & \text{raie appelée Q} \\ +1 & \text{raie appelée R} \end{cases}$ .

La transition  $J'' = 0 \mapsto J' = 0$  interdite.

- Conservation du spin  $\Delta S = \Delta \Sigma = 0$  (dans le cas (a), on peut regrouper cela avec  $\Delta \Omega = 0, \pm 1$  pour obtenir  $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$ ).

Notons que l'état fondamental (qui est l'état de départ naturel pour la spectroscopie) des molécules est souvent un singulet. Il est donc très difficile d'avoir des données expérimentales concernant les états triplets.

- $\Sigma^+ \not\leftrightarrow \Sigma^-$ . Cela signifant (en suivant [Herzberg, 1950]) que les transitions  $\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^-$  et  $\Sigma^- \rightarrow \Sigma^+$  ne sont pas permises.
- Parité totale changée :  $+ \leftrightarrow -$ .
- Symétrie inchangée. On note  $s \not\leftrightarrow a^{28}$ .
- $g \leftrightarrow u$ . Il suffit de combiner les deux règles précédentes en utilisant la relation 2.19.

Les quatre dernières règles proviennent du fait que la parité du photon est  $-1$ .

### Facteur de Franck-Condon

L'amplitude de transition est donnée par la formule J.22, que l'on rappelle ici :

<sup>28</sup>Cette règle n'est plus valable si l'interaction hyperfine existe car (voir la section 2.11.2) le signe de  $(-1)^J$  est "aléatoire". Notons d'ailleurs que la seule règle parfaitement rigoureuse est celle de la parité. Les autres ne le sont souvent que dans le cadre de l'ABO.

$$\begin{aligned}
\langle'|\vec{\mu}\cdot\vec{e}^*|''\rangle &= (-1)^{M'_J+m'_J}\sqrt{2J'+1}\sqrt{2J''+1}\sum_{q=0,\pm 1}\begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -m'_J & q & m''_J \end{pmatrix}\times \\
&\underbrace{\left\langle\Psi_{\alpha',m'_J,v'}^{\text{vib},M'_J,J'}\left|\mu_q^{\alpha',m'_J;\alpha'',m''_J}(R)\right|\Psi_{\alpha'',m''_J,v''}^{\text{vib},M''_J,J''}\right\rangle_R}_{\mu_q^{v';v''}}\sum_{p=0,\pm 1}(-1)^p\epsilon_{-p}\begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -M'_J & p & M''_J \end{pmatrix} \quad (2.58)
\end{aligned}$$

L'étude de  $\mu_q^{v';v''}$  par la formule J.29 indique alors que la probabilité de transition est proportionnelle au facteur de Franck-Condon :

$$q_{v';v''} = \left| \int dR \Psi_{v'}^{\text{vib},*} \Psi_{v''}^{\text{vib}} \right|^2$$

ainsi qu'au carré de la valeur du moment dipolaire électronique polarisé en  $q = \Delta\Omega$  :

$$\mu_q^{\alpha',m'_J;\alpha'',m''_J}(R) = \left\langle \Psi_{\alpha',m'_J}^{\text{el}} \left| q_e \sum_{i=1}^Z \vec{r}_i \cdot \vec{e}_q^* \right| \Psi_{\alpha'',m''_J}^{\text{el}} \right\rangle_{\vec{r}_i}(R)$$

pris au point centroïde  $R_0 \approx \langle v'|R|v'' \rangle$  où s'effectue la transition.

Pour que  $q_{v';v''} \neq 0$ , il faut qu'il existe un point  $R_C$  où les deux fonctions vibrationnelles "oscillent" à la même fréquence. Une vision semi-classique BKW (voir la formule K.12) permet de montrer que cela ce produit si les deux impulsions du mouvement relatif des noyaux sont les mêmes en  $R_C$ , on retrouve bien le principe énoncé lors de la présentation rapide 2.2.

## 2.18 Conclusion

La théorie des molécules diatomiques est compliquée par la nécessité de traiter simultanément deux systèmes d'axes de quantification : les axes fixes du laboratoire selon lesquels les expériences sont réalisées et les axes de quantification des états moléculaires liés à la molécule et qui suivent donc sa rotation. La théorie de la photoassociation utilise la collision entre des atomes dont les états sont quantifiés selon les axes fixes (proche du cas (e) de Hund), pour former une molécule de Cs<sub>2</sub> excitée à longue distance (proche du cas (c) de Hund). Cette molécule excitée, dont les états sont quantifiés selon les axes tournants, peut se désexciter en une molécule stable (proche du cas (a) de Hund) ou en deux atomes libres (état du continuum). Ce chapitre était donc nécessaire pour la compréhension du processus de formation de molécules froides de Cs<sub>2</sub>. La plupart des points développés ici dans le cas général sont repris dans le chapitre suivant pour étudier le cas particulier des états moléculaires à longue distance qui sont particulièrement importants pour interpréter nos expériences.

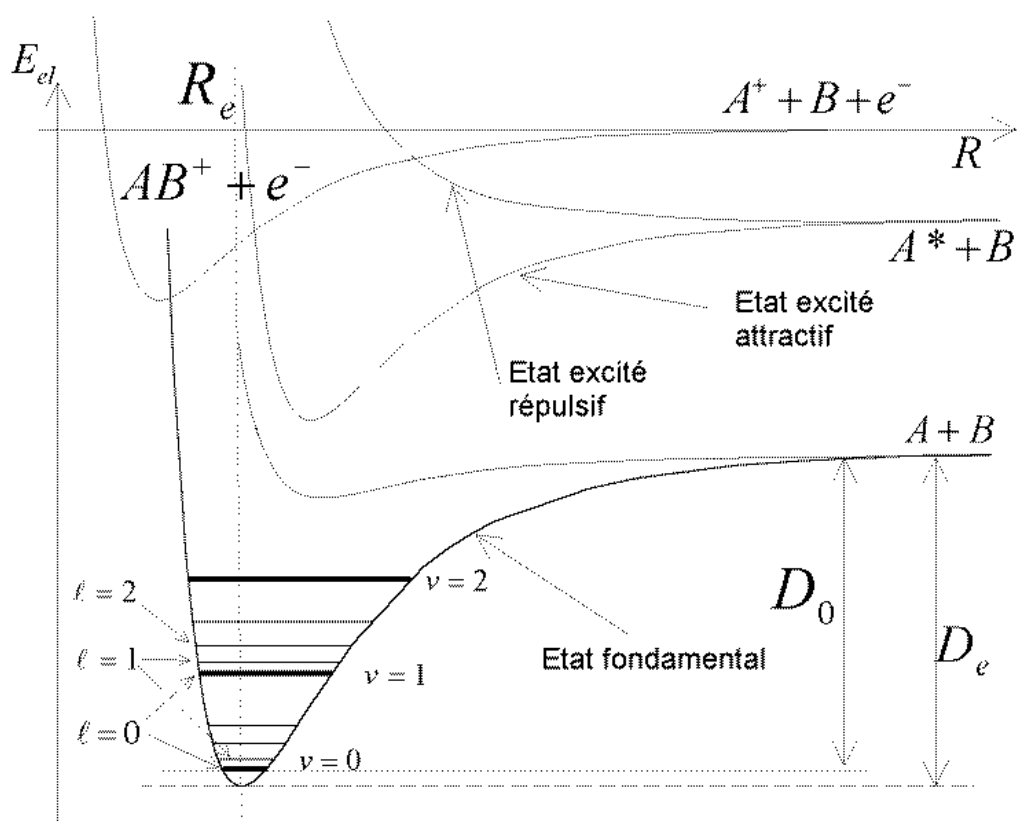


FIG. 2.2: Courbes (schématiques) de potentiel moléculaire avec quelques niveaux ro-vibrationnels. Le zéro d'énergie est arbitrairement fixé la limite d'ionisation d'un atome  $A^+$  infiniment séparé de  $B$ . Pour préciser les notations, la distance d'équilibre  $R_e$  ainsi que la profondeur du puits  $D_e$  sont représentées pour l'état fondamental.

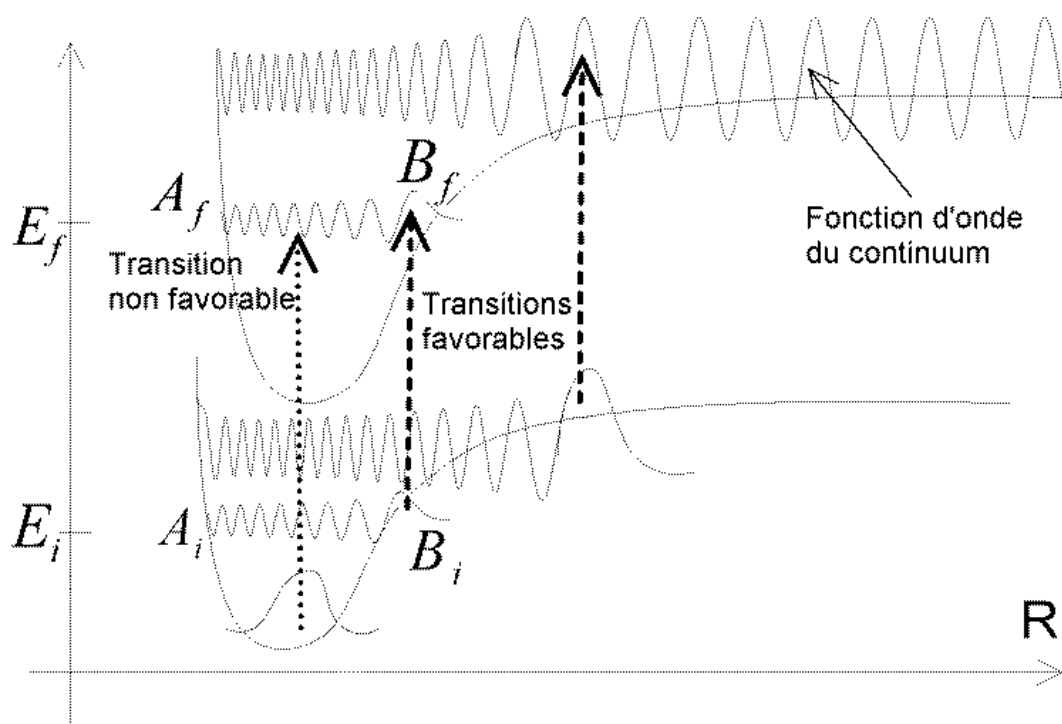


FIG. 2.3: Illustration schématique du principe de Franck-Condon concernant les transitions entre un niveau  $|i\rangle$  vibrationnel d'un état électronique initial et un niveau vibrationnel  $|f\rangle$  d'un état électronique final. Les transitions auront préférablement lieu là où l'énergie cinétique du mouvement nucléaire est la même dans les deux états, et encore plus vraisemblablement aux points de retournement classiques du mouvement vibrationnel initial  $A_i$  (point interne) et  $B_i$  (point externe). Pour que la transition ait lieu efficacement il faut donc que  $R(A_f)$  ou  $R(B_f)$  coïncide avec  $R(A_i)$  ou  $R(B_i)$ . Le principe peut être aussi vu comme la nécessité d'avoir un recouvrement convenable entre les fonctions vibrationnelles, cela permet de l'étendre entre les fonctions d'onde des états liés et celles du continuum, ou entre deux fonctions d'onde du continuum.

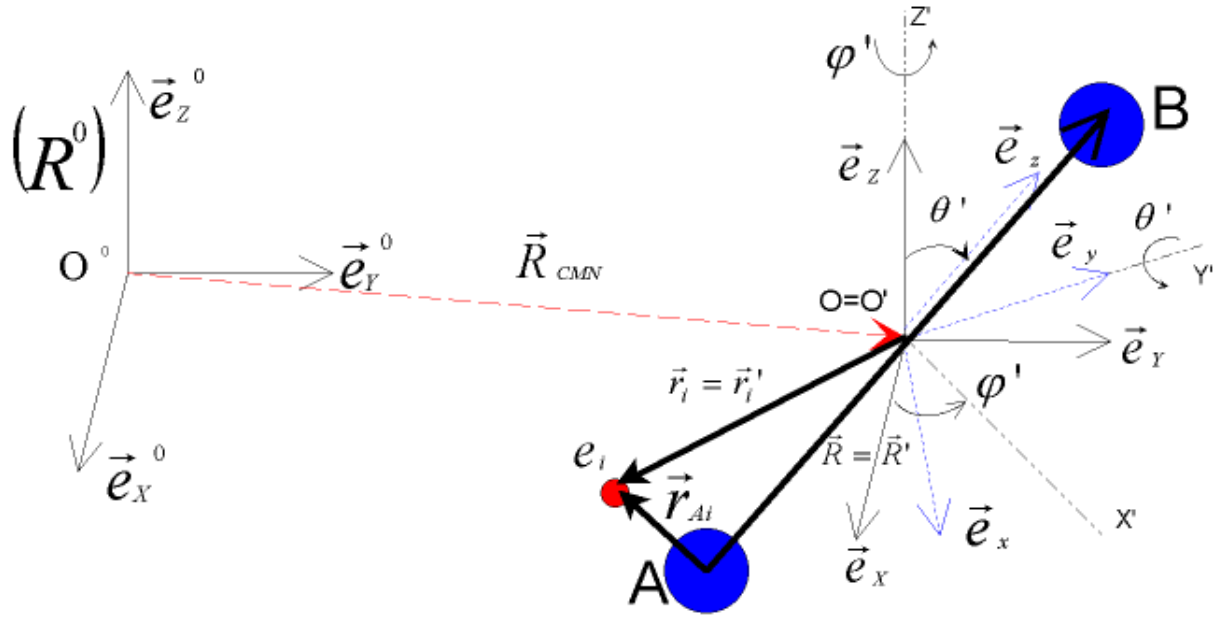


FIG. 2.4: Les différents référentiels utilisés pour repérer la molécule diatomique. On passe du repère fixe  $(\mathcal{R}^0) : (O^0, \vec{e}_x^0, \vec{e}_y^0, \vec{e}_z^0)$  au repère  $(\mathcal{R}_{CMN}) : (O, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$  du centre de masse des noyaux (CMN) par une translation. Pour passer de ce nouveau repère au repère moléculaire tournant  $(\mathcal{R}^{mol}) : (O, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ , on effectue une rotation des axes : d'un angle  $\varphi'$  autour de  $OZ$ , ce qui crée les axes  $OX', OY', OZ' = OZ$ , suivie d'une rotation d'un angle  $\theta'$  autour de l'axe  $OY'$ . L'axe  $Oz$  est ainsi confondu avec l'axe moléculaire dirigé de  $A$  vers  $B$  par  $\vec{R}$ . Signalons que  $\vec{R}' = \vec{R}$  est marqué d'un prime pour indiquer que ses coordonnées sont repérées selon des axes fixes, alors que les coordonnées de  $\vec{R}$  sont repérées sur les axes tournants avec la molécule. De même  $\varphi' = \varphi$  et  $\theta' = \theta$ .

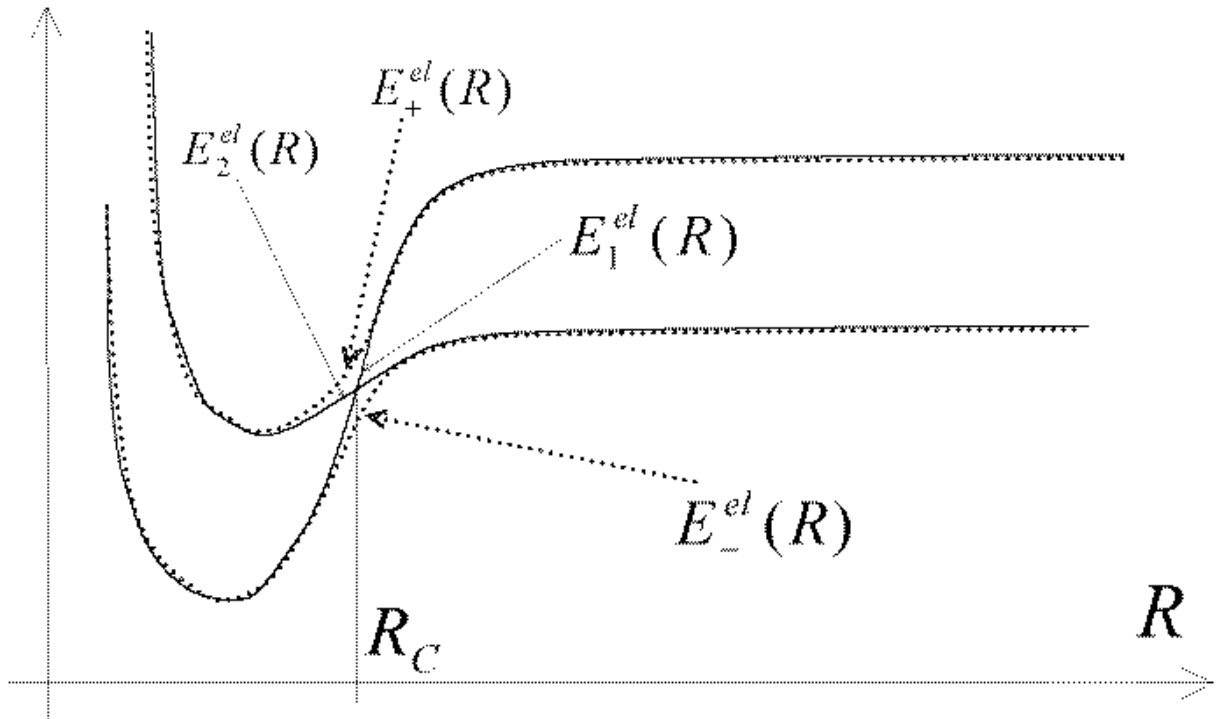


FIG. 2.5: Représentation schématique des courbes de potentiel obtenues en prenant en compte la perturbation. La diagonalisation du couplage entre les courbes "diabatiques"  $E_1^{el}(R)$  et  $E_2^{el}(R)$  qui se croisent en  $R_C$ , crée deux courbes "adiabatiques"  $E_-^{el}(R)$  et  $E_+^{el}(R)$  qui ne se croisent plus. On parle alors de croisement évité entre ces deux courbes.

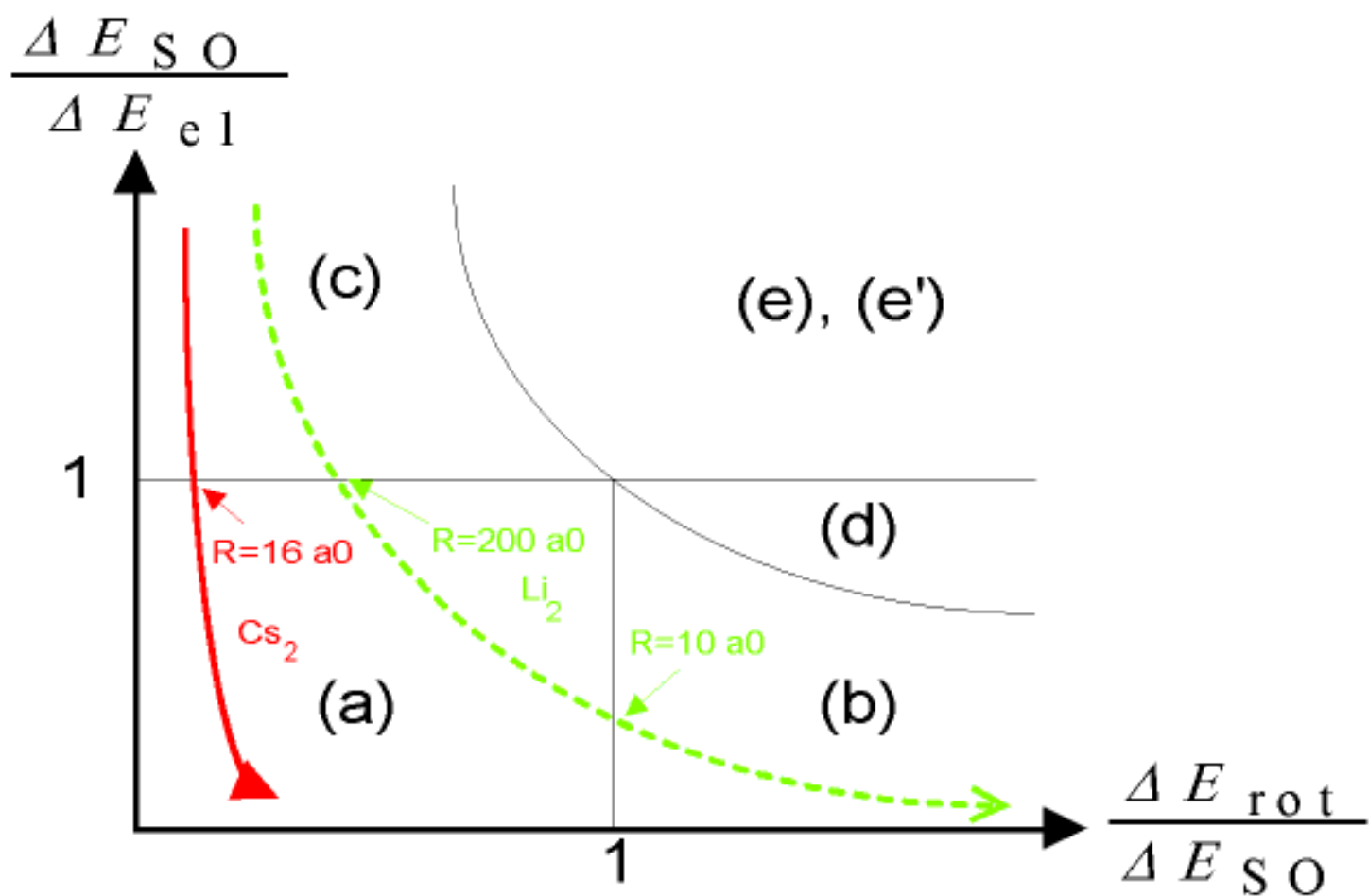


FIG. 2.6: Les différents cas de Hund selon l'amplitude des termes électrostatiques, rotationnels ou de spin-orbite. Les flèches suivent (schématiquement) le cas du césium (le plus lourd des alcalins non radioactifs  $n_0 = 6$ ,  $M_A \approx 133 m_u$ ) et du lithium (le plus léger,  $n_0 = 2$ ,  $M_A \approx 7 m_u$ ) lorsque la distance  $R$  diminue.

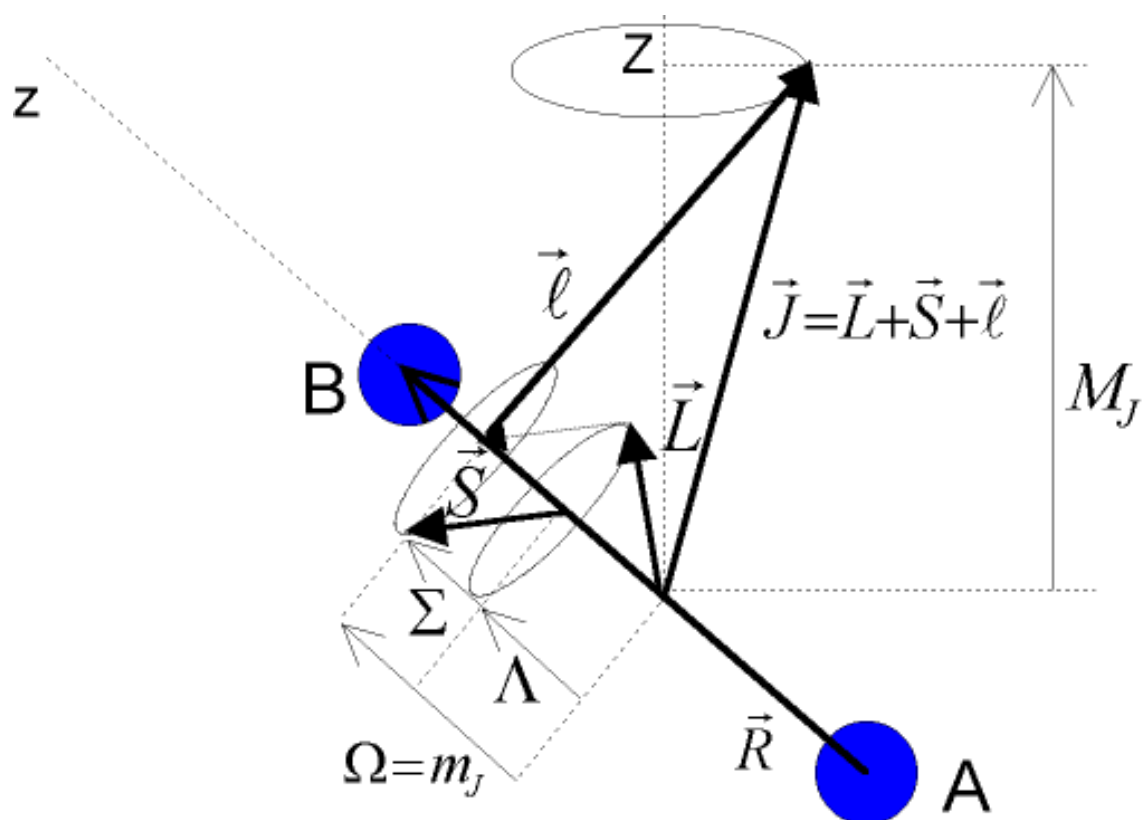


FIG. 2.7: Diagramme vectoriel des couplages dans le cas (a) de Hund. Afin de retrouver le plus fidèlement la mécanique quantique, le module du vecteur  $\vec{J}$  est dessiné égal à  $\hbar\sqrt{J(J+1)}$ , sa projection sur l'axe internucléaire est dessinée égale à  $\hbar\Omega$  etc..



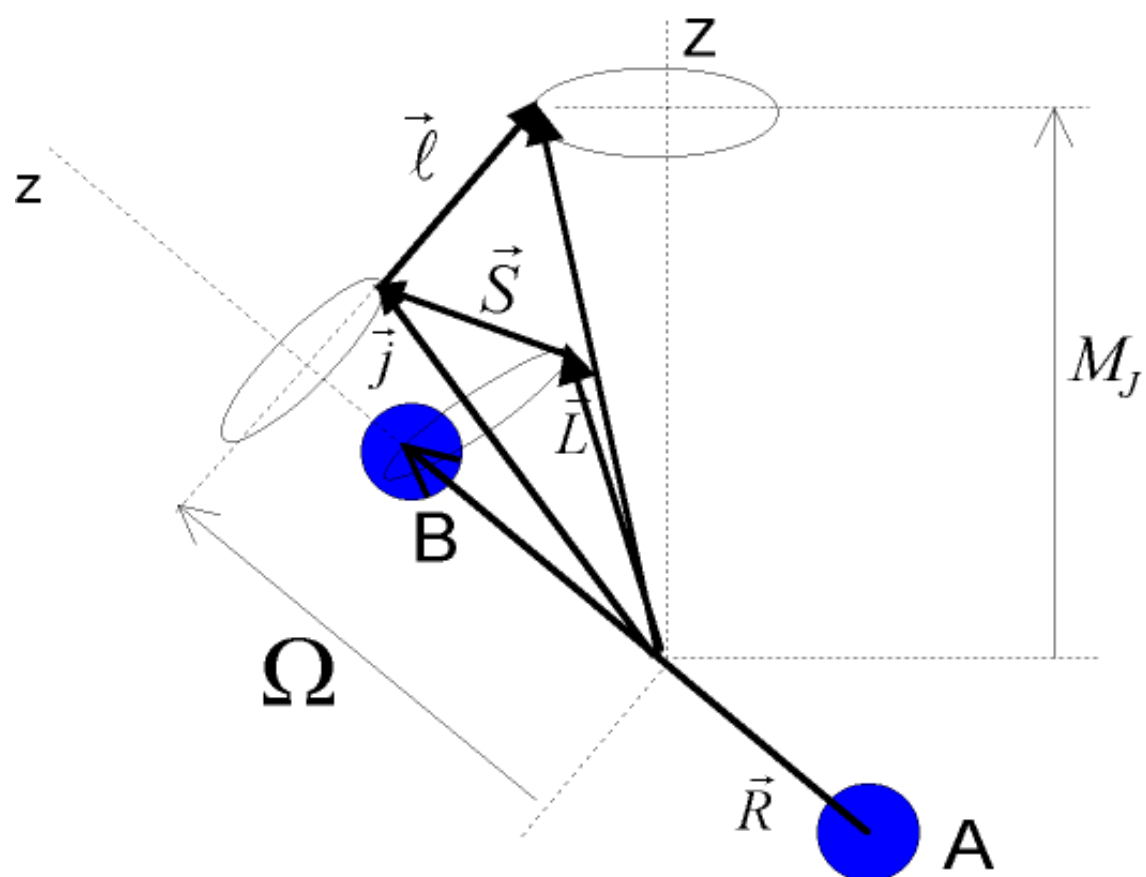


FIG. 2.8: Diagramme vectoriel des couplages dans le cas (c) de Hund.

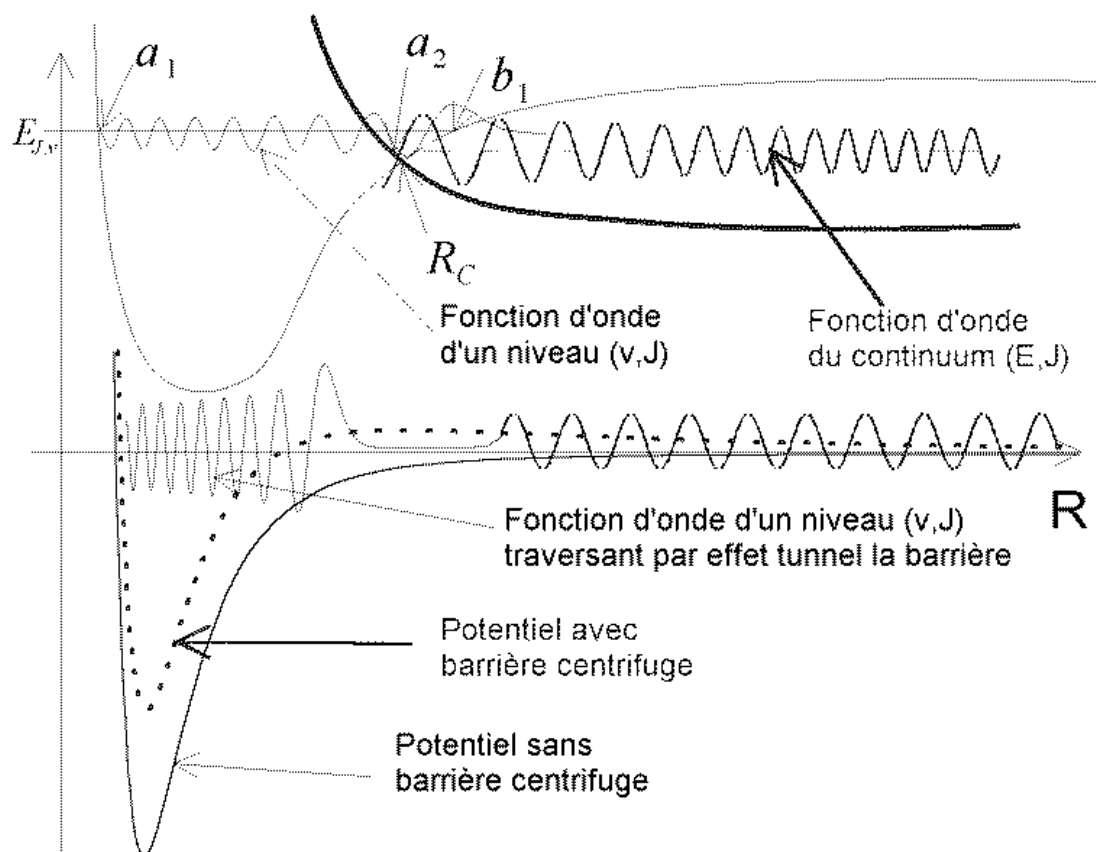


FIG. 2.9: Présentation schématique des deux principaux cas de prédissociation. Le cas le plus fréquent est celui d'un niveau lié  $v, J$  (entre les points tournants classiques  $a_1$  et  $b_1$ ) d'un niveau de potentiel couplé au continuum  $E, J$  d'un autre état de potentiel. Le second cas est la prédissociation par effet tunnel, elle se produit généralement pour de grands nombres quantiques  $J$ . L'état ayant pourtant une énergie supérieure à celle des deux atomes libre (la limite asymptotique), est alors "piégé" à l'intérieur de la barrière de potentiel et sa durée de vie est limitée par l'effet tunnel.



## Chapitre 3

# Interactions à longue portée entre deux atomes. Les molécules de grande élongation

### 3.1 Introduction

#### 3.1.1 But du chapitre

Le but de ce chapitre est de donner les outils nécessaires pour effectuer des calculs précis concernant les parties asymptotiques des états à longue distance. L'une des figures les plus importantes sera la figure 3.1 page 93 donnant les différentes courbes de potentiel (en cas (a) et en cas (c) de Hund) utiles pour comprendre les expériences décrites dans cette thèse. Cette seule figure, à laquelle il faut ajouter la lecture de cette introduction, permettent de lire les chapitres expérimentaux sans se plonger dans le corps du chapitre.

Le but de ce chapitre est aussi de donner les fonctions d'ondes des différents états présentés dans la figure 3.1, afin de pouvoir calculer le taux de photoassociation pour chacun de ces états, en connaissant leur moment dipolaire de transition à partir du continuum de l'état fondamental. La conclusion de ce chapitre sera l'étude détaillée de la partie asymptotique de la courbe de potentiel de l'état  $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$  du césium, comme cela fut fait pour Na, K et Rb. Par rapport à ces études j'ajoute certains termes comme le terme de spin-spin, le terme de spin-rotation, la variation avec la distance internucléaire de la "constante" de spin-orbite ou le traitement d'une correction relativiste permettant de retrouver les durées de vie atomiques des états  $6p_{1/2}$  et  $6p_{3/2}$ . Tout ces termes sont nécessaires pour espérer décrire la courbe de potentiel de l'état  $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$  à la précision du MHz qui peut être atteinte expérimentalement même si en l'état actuel de notre expérience celle-ci n'est que d'une centaine de MHz.

#### 3.1.2 Intérêt des molécules à longue distance pour la photoassociation. Plan du chapitre

Au vu des densités atteintes dans les pièges magnéto-optiques, le processus de photoassociation, où deux atomes proches absorbent un photon pour former une molécule excitée, se produit typiquement pour des distances entre atomes de  $R \approx 50 a_0$ . Ces distances sont inhabituellement grandes pour une molécule, à ces distances internucléaires les états moléculaires s'appellent des états à longue distance (ou de grande élongation) que l'on peut traiter de façon beaucoup plus précise que les états moléculaires "normaux". Les interactions entre atomes restant faibles, la théorie des perturbations à partir des deux atomes libres suffit à décrire en détail l'énergie de ces états. Nous allons commencer par une introduction rapide (section 3.2) donnant le résultat principal : l'énergie de ces états excités provient d'une interaction dipôle-dipôle (ou de Keesom), et varie pour  $R$  grand en  $C_3/R^3$ . Ce résultat suffira pour traiter les interactions entre atomes de Rydberg froids. Pour la spectroscopie photoassociative il faut encore poursuivre la théorie des perturbations pour étudier les interactions générales multipôles-multipôles, ce qui est fait en section 3.3. En utilisant ces interactions, les calculs perturbatifs sont faisables. Pour les simplifier, nous utiliserons une nouvelle base (combinaison linéaire de la base atomique) plus proche de par ses symétries (étudiées en section 3.4) de la base moléculaire finale recherchée. En utilisant le hamiltonien donné par l'équation 2.3, nous traiterons alors

en section 3.5, dans l'approximation de Born-Oppenheimer, le cas (a) de Hund pour les limites asymptotiques  $6s + 6s$  et  $6s + 6p$ . L'introduction du hamiltonien spin-orbite permettra alors de traiter, dans la section 3.6, le cas (c) de Hund, qui est le cas le mieux adapté pour les grandes distances internucléaires. Nous calculerons ensuite (section 3.7) — en vue d'une modélisation du processus d'absorption du photon, lors de la photoassociation — les moments dipolaires de transition. La photoassociation permettant une spectroscopie d'une très grande précision, il sera nécessaire d'affiner notre modèle par l'introduction d'effets de retard relativistes, une vision originale classique de ces effets est présentée en section 3.8. Les résultats seront finalement regroupés en section 3.9 pour l'étude des corrections adiabatiques à l'approximation de Born-Oppenheimer d'un cas particulier : l'état  $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$ , qui est un état clé du processus de formation de molécules froides. L'essentiel des résultats est regroupé dans la figure 3.1 page 93, et dans la section 3.10 traitant des courbes avec structure hyperfine, qui permettent à elles seules de comprendre les chapitres expérimentaux.

### 3.1.3 Découverte historique des molécules de grande élancement

L'interaction entre deux atomes éloignés est étudiée depuis les travaux de Van der Waals et London (voir la revue de [Margenau, 1939]). Ce thème est souvent traité à la frontière entre le cas (a) et le cas (c) de Hund (voir [Mulliken, 1940] ou [Chang, 1967]). L'étude en 1969 des transferts d'excitation lors de collisions a amené [Dashevskaya et al., 1969] à développer la vision moderne du problème. Ce travail a été redécouvert en 1977 par [Movre and Pichler, 1977] qui rendirent évidente l'existence d'états moléculaires de grande élancement (ou à longue distance), i.e. "vivant" dans des régions où le potentiel est décrit uniquement par les coefficients asymptotiques en  $C_n/R^n$ . Parmi ces états [Stwalley et al., 1978, Stwalley, 1978] découvrent l'existence d'états moléculaires très particuliers : des états du cas (c) de Hund purement à longue distance, i.e. dont les points tournants classiques sont tous deux dans cette région asymptotique contrairement aux molécules de grande élancement où seul le point externe se trouve dans cette région. Depuis les calculs se sont considérablement améliorés.

Dans la suite de cette introduction nous allons décrire l'essentiel de la théorie, avant de poursuivre par un développement plus approfondi de celle-ci (voir les publications de B. Bussery, M. Aubert-Frécon, M. Marinescu et A. Dalgarno.

## 3.2 Vision rapide de l'interaction entre deux atomes alcalins neutres éloignés

Nous voulons étudier l'interaction entre deux atomes alcalins neutres  $A$  et  $B$  très éloignés l'un de l'autre par la distance  $R$ .

Très éloignés pouvant avoir deux significations :

–  $R > r_A + r_B$ .

Les atomes sont séparés par une distance supérieure à la somme de leurs rayons  $r_A$  et  $r_B$ . Nous pourrions alors effectuer un développement limité des interactions en puissance de  $1/R$ , appelé développement multipolaire.

–  $R \gg r_A + r_B$ .

Les fonctions d'onde atomiques ne se recouvrent pas. Il est alors inutile de faire intervenir le postulat de symétrisation (voir [Cohen-Tannoudji et al., 1996] XIV D 2b $\alpha$ ). Le calcul se simplifie alors, car on élimine tous les termes d'échange des électrons et de recouvrement des orbitales atomiques associés à chaque atome.

Dans cette introduction, effectuée dans le même esprit que la présentation rapide de la section 2.2, nous nous plaçons dans le cas  $R \gg r_A + r_B$  pour simplifier ; on supposera de plus l'atome  $A$  formé du cœur gelé  $A^+$  et de l'électron numéroté  $e_1$ . L'électron  $e_1$  est dans un état  $|e_1 : n l M_l M_s\rangle_A$ . L'atome  $B : B^+, e_2$  est dans un état  $|e_2 : n' l' M_l' M_s'\rangle_B$ .<sup>1</sup> L'interaction électrostatique entre les deux atomes est (dans un traitement non

<sup>1</sup>Les notations sont modifiées par rapport à celles utilisées au chapitre précédent où  $A$  ne désignait que le noyau. Ici  $A$  désigne aussi l'atome dans son ensemble (i.e. cœur  $A^+$  et électron externe  $e_1$ ). Mais nous continuerons à désigner par  $\vec{R}_A$ , le vecteur position du noyau.

relativiste) donnée par l'équation :

$$H^{\text{int,non rel}} = \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B1}} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (3.1)$$

L'hypothèse  $R \gg r_A + r_B$  nous suggère de n'étudier que le premier terme non nul du développement limité en  $1/R$ . Les quatre termes du hamiltonien d'interaction 3.1 s'écrivent  $e^2 \|\vec{R} + \vec{r}\|^{-1}$  avec respectivement  $\vec{r} = \vec{0}$ ,  $\vec{r} = \vec{r}_{B2}$ ,  $\vec{r} = -\vec{r}_{A1}$  et  $\vec{r} = \vec{r}_{B2} - \vec{r}_{A1}$ . Dans tous les cas  $r = \|\vec{r}\| \ll R = \|\vec{R}\|$ , en notant  $\vec{n} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{R}/R$ , on peut effectuer le développement limité<sup>2</sup>

$$(\|\vec{R} + \vec{r}\|^{-1}) = (R^2 + 2R\vec{n} \cdot \vec{r} + r^2)^{-1/2} = \frac{1}{R} \left( 1 - \frac{\vec{n} \cdot \vec{r}}{R} + \frac{3(\vec{n} \cdot \vec{r})^2 - r^2}{2R^2} + \dots \right)$$

On trouve que le terme d'ordre le plus bas en  $1/R$  est :

$$H^{\text{int,non rel}} = \frac{e^2}{R^3} (\vec{r}_{A1} \cdot \vec{r}_{B2} - 3(\vec{r}_{A1} \cdot \vec{n})(\vec{r}_{B2} \cdot \vec{n})) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} (\vec{\mu}_A \cdot \vec{\mu}_B - 3(\vec{\mu}_A \cdot \vec{n})(\vec{\mu}_B \cdot \vec{n})) \quad (3.2)$$

On reconnaît les opérateurs vectoriels dipôles atomiques  $\vec{\mu}_A \stackrel{\text{def}}{=} q_e \vec{r}_{A1}$  et  $\vec{\mu}_B \stackrel{\text{def}}{=} q_e \vec{r}_{B2}$ , l'interaction est donc une interaction de type dipôle-dipôle (voir [Cohen-Tannoudji et al., 1996] C<sub>XI</sub>).

L'énergie du système moléculaire est donc calculable par la théorie des perturbations. On obtient au premier ordre<sup>3</sup> un terme en  $C_3/R^3$  où le coefficient  $C_3$  dépend des moments dipolaires des transitions considérées. Ce terme est nul pour l'état fondamental, celui-ci n'ayant pas de dipôle permanent, il faut donc aller au deuxième ordre pour voir apparaître un terme de Van der Waals en  $C_6/R^6$ .

Nous allons développer dans la suite, l'étude approfondie des autres termes, ainsi que les corrections relativistes à apporter.

### 3.3 Les interactions électrostatiques et le développement multipolaire pour les grandes distances

Avant de passer aux potentiels à longue distance, signalons qu'un aperçu de la façon dont on peut calculer les potentiels à courte et moyenne distance est donné dans le complément E.1. Ces méthodes, schématisées par la figure E.1 page 332, sont basées sur un modèle de polarisation des cœurs. Le calcul de l'énergie  $-\frac{1}{2}\vec{p} \cdot \vec{E}$  associée au dipôle  $\vec{p} = \alpha^{\text{pol}} \vec{E}$  créé par la polarisation du cœur permet alors de calculer les différentes courbes de potentiel en cas (a) de Hund, comme celles qui sont représentées dans la figure 3.1 page 93.

#### 3.3.1 Développement multipolaire de l'interaction entre deux atomes quelconques

Dans un premier temps considérons le cas général de deux atomes quelconques (pas forcément neutres ni avec un seul électron externe). On suppose les atomes suffisamment éloignés l'un de l'autre, dans un sens qui sera précisé par la formule 3.11. Nous verrons ensuite comment l'on peut se ramener à ne traiter que les seuls électrons de valence.

Dans l'ABO<sup>4</sup> i.e. à noyaux bloqués, comme  $A$  ne bouge pas et que  $R$  est un paramètre, on a  $T^e(\vec{r}_1) = T^e(\vec{r}_{A1})$ , de même pour  $B$ , le hamiltonien électronique 2.11 non relativiste devient donc

$$H^{\text{el,BO}} = H_A^{\text{at,non rel}}(\vec{r}_{A1}) + H_B^{\text{at,non rel}}(\vec{r}_{B2}) + H^{\text{int,non rel}} \quad (3.3)$$

où le hamiltonien d'interaction (non relativiste) entre les deux atomes  $A$  et  $B$  s'écrit (voir la formule 2.3) :

$$V^{\text{el,BO}} = H^{\text{int,non rel}} = \sum_{k \in A} \sum_{l \in B} \frac{q_k q_l}{4\pi\epsilon_0 \|\vec{r}_{kl}\|} = \sum_{l \in B} q_l V^B(\vec{r}_l) \quad (3.4)$$

<sup>2</sup>Le rayon de convergence de la série de Taylor est  $r/R = 1$ , c'est pourquoi  $R > r_A + r_B$  est une hypothèse indispensable.

<sup>3</sup>C'est le premier ordre pour l'énergie et l'ordre zéro pour la fonction d'onde.

<sup>4</sup>Tout ce chapitre 3 sera fait dans l'ABO, nous ne traiterons le cadre adiabatique qu'en section 3.9.

où  $V^B(\vec{r}_l) = \sum_{k \in A} \frac{q_k}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}}$  est le potentiel créé par les charges de l'atome  $A$  au point où se trouve la charge  $q_l$  du second atome. Dans cette formule  $k$  (respectivement  $l$ ) désigne le noyau et tous les électrons de  $A$  (respectivement  $B$ ).

En suivant l'idée exprimée lors de l'introduction, il suffit alors d'effectuer un développement limité en fonction de  $R$ . Celui-ci est effectué dans le complément E.2. Il fait naturellement intervenir la charge  $Q^B = \sum_{l \in B} q_l$ , les composantes  $\alpha = x, y$  ou  $z$  du dipôle  $\mu_\alpha^B = \sum_{l \in B} q_l r_{Bl\alpha}$  de  $B$ , les composantes du moment quadripolaire  $\Theta_{\alpha\beta}^B$  de  $B$  etc., de même pour  $A$  et conduit à la formule E.7. Il est préférable d'écrire (voir [Bussery, 1984, Marinescu and Dalgarno, 1995, Dalgarno and Davison, 1966]<sup>5</sup>) la formule finale en fonction des tenseurs  $2^j$ -polaires, i.e. de faire apparaître leurs  $m^{\text{èmes}}$  composantes  $Q_j^m$  irréductibles afin de pouvoir plus tard appliquer le théorème de Wigner-Eckart. On définit pour cela

$$Q_j^m(A) \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\frac{4\pi}{2j+1}} \sum_{k \in A} q_k r_{Ak}^j Y_j^m(\theta_{\vec{r}_{Ak}}, \varphi_{\vec{r}_{Ak}}) \quad (3.5)$$

( $\theta_{\vec{r}_{Ak}}, \varphi_{\vec{r}_{Ak}}$  sont les angles polaires de  $\vec{r}_{Ak}$ ). On vérifie aisément, voir [Varshalovich et al., 1989] 1.2 (13), la cohérence des notations car  $Q_0^{m=0}(A) = Q^A$ ,  $Q_1^m(A) = \mu_m^A$  etc.. La formule finale du développement limité en puissances de  $1/R$  est alors

$$\begin{aligned} H^{\text{int,non rel}} &= \sum_{i,j=0}^{\infty} \frac{V_{ij}(A,B)}{R^{i+j+1}} \text{ où} & (3.6) \\ V_{ij}(A,B) &\stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{m=-\inf(i,j)}^{m=\inf(i,j)} \frac{(-1)^j (i+j)!}{\sqrt{(i+m)!(i-m)!(j+m)!(j-m)!}} Q_i^m(A) Q_j^{-m}(B) \end{aligned}$$

On a ainsi regroupé : l'interaction charge-charge en  $R^{-1}$ , charge-dipôle en  $R^{-2}$ , charge-quadripôle et dipôle-dipôle en  $R^{-3}$ , charge-octupôle et dipôle quadripôle en  $R^{-4}$ , charge-hexadécapôle, dipôle-octupôle et quadripôle-quadripôle en  $R^{-5}$  etc..

Il est intéressant de noter que la méthode suivie ici (ou plutôt exposée dans le complément est inspirée de [Rivail, 1984]) est très générale et peut aussi s'appliquer aux interactions entre deux molécules.

L'interaction entre les deux atomes (regroupée sous le nom générique d'interaction de Van der Waals) va alors être traitée par la théorie des perturbations pour calculer la variation d'énergie  $\Delta E = \Delta E^{(1)} + \Delta E^{(2)} + \dots$  par rapport à l'énergie des deux atomes infiniment éloignés. On va noter symboliquement,  $|\Psi_0(A)\Psi_0(B)\rangle$  un état propre du hamiltonien non perturbé (par exemple pour des alcalins avec les notations du chapitre 1.3  $|\gamma_c^0; e_1 : n l m_l m_s\rangle_A \otimes |\gamma_c^0; e_2 : n' l' m_l' m_s'\rangle_B$ ). *Il est important de remarquer que l'axe de quantification est l'axe internucléaire (d'où la notation  $m_l m_s$ ) et non plus l'axe fixe (avec la notation  $M_l M_s$ ) le lien est donné par la formule 3.30.*

### 3.3.2 Termes du premier ordre : l'interaction électrostatique

Au premier ordre de la théorie des perturbations, on trouve :

$$\begin{aligned} \Delta E^{\text{elec}} &\stackrel{\text{def}}{=} \Delta E^{(1)} = \langle \Psi_0(A)\Psi_0(B) | H^{\text{int,non rel}} | \Psi_0(A)\Psi_0(B) \rangle & (3.7) \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_n^{\text{elec}}}{R^n} \text{ où } C_n^{\text{elec}} = \sum_{\substack{i,j=0 \\ i+j+1=n}}^{\infty} \langle \Psi_0(A)\Psi_0(B) | V_{ij}(A,B) | \Psi_0(A)\Psi_0(B) \rangle \end{aligned}$$

Nous verrons en section 3.5.3 que si les deux atomes sont dans leur état fondamental (cas le plus courant), seuls les moments électriques permanents subsistent, c'est pourquoi ce terme s'appelle électrostatique.

<sup>5</sup>On note ici, comme dans [Bussery, 1984, Bussery and Aubert-Frécon, 1985],  $Q_m^i$  au lieu de  $Q_i^m$ .

### 3.3.3 Les termes du deuxième ordre : termes de polarisation

Pour le deuxième ordre de la théorie des perturbations, on va séparer les termes contenant un seul atome dans un état différent de l'état de départ (termes d'induction), des termes où les deux atomes sont dans un état différent (termes de dispersion)

$$\Delta E^{(2)} = \Delta E^{\text{ind}} + \Delta E^{\text{disp}} = \sum_{\{r,t\} \neq \{0,0\}} \frac{|\langle \Psi_r(A) \Psi_t(B) | H^{\text{int,non rel}} | \Psi_0(A) \Psi_{0'}(B) \rangle|^2}{(E_0(A) - E_r(A)) + (E_{0'}(B) - E_t(B))}$$

Si les deux atomes sont dans leur état fondamental ce terme est négatif, les courbes de potentiel seront donc toutes attractives.

#### Les termes d'induction

$$\Delta E^{\text{ind}} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{r \neq 0} \frac{|\langle \Psi_r(A) \Psi_{0'}(B) | H^{\text{int,non rel}} | \Psi_0(A) \psi_{0'}(B) \rangle|^2}{E_0(A) - E_r(A)} + \quad (3.8)$$

$$\sum_{t \neq 0'} \frac{|\langle \Psi_0(A) \Psi_t(B) | H^{\text{int,non rel}} | \Psi_0(A) \psi_{0'}(B) \rangle|^2}{E_{0'}(B) - E_t(B)} \quad (3.9)$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_n^{\text{ind}}}{R^n}$$

Le premier terme dans la formule 3.9 représente par exemple la variation d'énergie du système par suite de la polarisation de l'atome  $A$  sous l'influence de l'atome  $B$  non perturbé. C'est l'interaction entre les moments électriques permanents d'un atome et les moments induits de l'autre, d'où le terme d'énergie d'induction — on parle aussi d'interaction de Debye —.

#### L'énergie de dispersion

$$\Delta E^{\text{disp}} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{r \neq 0} \sum_{t \neq 0'} \frac{|\langle \Psi_r(A) \Psi_t(B) | H^{\text{int,non rel}} | \Psi_0(A) \Psi_{0'}(B) \rangle|^2}{(E_0(A) - E_r(A)) + (E_{0'}(B) - E_t(B))} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_n^{\text{disp}}}{R^n} \quad (3.10)$$

Le calcul est plus difficile que pour le terme d'induction, car il ne se décompose pas en un produit de quantités relatives aux atomes séparés  $A$  ou  $B$  du fait du dénominateur. Des méthodes pour pallier cette difficulté sont présentées dans le complément E.3.8, la première est due à London (1930). C'est pourquoi, on appelle parfois les forces de dispersion : "force de London".

#### Conclusion

En conclusion  $\Delta E = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_n}{R^n}$ . Nous avons déterminé les termes  $C_n = C_n^{\text{elec}} + C_n^{\text{ind}} + C_n^{\text{disp}}$  jusqu'au second ordre de la théorie des perturbations, on peut évidemment poursuivre aux ordres supérieurs. D'après [Bussery, 1984] cette série diverge pour tout  $R$ , mais la troncature de la série donne de bons résultats. Plusieurs travaux ont permis de fixer la région de validité de ce développement en  $1/R^n$ . Le moyen le plus sûr est de comparer à l'expérience ou bien aux calculs courte distance. Le complément E.3.9 donne quelques valeurs théoriques, citons la borne introduite par LeRoy en 1973 :

$$R_{\text{LR}} = 2(\sqrt{\langle nl | r^2 | nl \rangle_A} + \sqrt{\langle n'l' | r^2 | n'l' \rangle_B}), \quad (3.11)$$

qui est simplement (au facteur deux près) la borne intuitive donnée dans l'introduction :  $R > r_A + r_B$ .

Une valeur typique pour le domaine de validité est de l'ordre de  $R > 20 - 25 a_0$ .



### 3.3.4 Comment se ramener à un seul électron de valence ?

Dans toute la suite nous supposons que nous travaillons avec des atomes alcalins.<sup>6</sup>

L'exposé précédent est très général et est basé sur l'étude de tous les électrons. On voit que cela amène à calculer des termes du genre  $\langle \Psi_r(A)\Psi_{0'}(B) | H^{\text{int,non rel}} | \Psi_0(A)\psi_{0'}(B) \rangle$ . Pour les calculer, il va être beaucoup plus simple d'utiliser les électrons externes et le potentiel modèle, comme nous l'avons fait au chapitre 1.3. L'atome alcalin  $A$  sera dans toute la suite supposé formé du cœur (polarisable)  $A^+$  et de l'électron de valence numéroté  $e_1$  (qui sera 1 ou 2) dans un état noté  $|e_1 : nlm_l m_s\rangle_A$ . L'atome  $B$  est de même dans un état  $|e_2 : n'l'm'_l m'_s\rangle_B$ . Nous avons "oublié" l'état du cœur qui sera toujours supposé dans son état fondamental. Dans la représentation à cœur ionique polarisable, on sépare les contributions du cœur de celle des électrons périphériques. Comme dans le cas atomique on peut calculer les éléments de matrices (voir par exemple la formule 1.13) en corrigeant les opérateurs de la formule 3.5 par :

$$Q_j^m(A) = \underbrace{\sqrt{\frac{4\pi}{2j+1}} q_e r_{Ae_1}^j Y_j^m(\theta_{\vec{r}_{Ae_1}}, \varphi_{\vec{r}_{Ae_1}})}_{Q_j^{m,\text{ext}}(A)} + \text{correction} \quad (3.12)$$

Par la suite, nous noterons  $\Psi_{nlm_l}^A(\vec{r}_{Ae_1})\chi_{s=1/2m_s} = \frac{u_{nl}^A(r_{Ae_1})}{r_{Ae_1}} Y_l^m(\theta_{\vec{r}_{Ae_1}}, \varphi_{\vec{r}_{Ae_1}})\chi_{s=1/2m_s}$  la représentation de l'état  $|e_1 : nlm_l m_s\rangle_A$ ; de même pour l'atome  $B$ .

### 3.3.5 Eléments de matrice généraux

En développant les états moléculaires sur la base des états atomiques sans interactions, on voit que pour calculer  $\Delta E$ , il suffit de connaître les éléments de matrices  ${}_B\langle e_2 : n'l'm'_l m'_s | {}_A\langle e_1 : nlm_l m_s | H^{\text{int,non rel}} | e_3 : n''l''m''_l m''_s \rangle_A | e_4 : n'''l'''m'''_l m'''_s \rangle_B$ . Nous allons les exprimer dans le cas général en utilisant le théorème de Wigner-Eckart (voir [Varshalovich et al., 1989] 13.1(24) et [Cohen-Tannoudji et al., 1996] E<sub>X</sub> 2a)). L'étude de l'égalité 3.6 montre qu'il nous suffit de connaître les éléments  ${}_B\langle e_2 : n'l'm'_l m'_s | {}_A\langle e_1 : nlm_l m_s | Q_j^m(A) Q_j^{-m}(B) | e_3 : n''l''m''_l m''_s \rangle_A | e_4 : n'''l'''m'''_l m'''_s \rangle_B$ .

On verra, en étudiant l'échange en section 3.5.1, que les seuls termes intervenant seront ceux où le même électron reste sur le même atome. On peut donc supposer  $e_3 = e_1$  et  $e_4 = e_2$ . On peut donc factoriser les termes dépendant de  $e_1$  de ceux de  $e_2$ .

La factorisation nous montre qu'il suffit de connaître  $\langle e_1 : nlm_l m_s | Q_j^m(A) | e_1 : n''l''m''_l m''_s \rangle_A$  (de même pour  $e_2$  et  $B$ ) qui se réécrit<sup>7</sup>

$${}_A\langle e_1 : nlm_l m_s | Q_j^m(A) | e_1 : n''l''m''_l m''_s \rangle_A = \delta_{m_s m''_s} \frac{1}{\sqrt{2l+1}} C_{l''m''_l, j m}^{l m_l} \langle nl || Q_j(A) || n''l'' \rangle_A \quad (3.13)$$

$${}_A\langle nl || Q_j(A) || n''l'' \rangle_A = q_e \sqrt{2l''+1} C_{l''0, j 0}^{l 0} \underbrace{\int_{r=0}^{r=+\infty} u_{nl}^{A,*}(r) r^j u_{n''l''}^A(r) dr}_{\text{noté } (nl|r^j|n''l'')_A} \quad (3.14)$$

où l'on a calculé l'élément de matrice réduit en écrivant l'équation 3.13 pour  $m = m_l = m''_l = 0$  et en séparant partie radiale et angulaire grâce à l'égalité 3.5, puis en utilisant les résultats classiques sur les harmoniques sphériques donnés par [Varshalovich et al., 1989] 13.2(104). *Notons aussi tout de suite un résultat important*

$$\langle nl || Q_j(A) || n''l'' \rangle_A = (-1)^{2j+l-l''} \langle n''l'' || Q_j(A) || nl \rangle_A \quad (3.15)$$

que l'on démontre en prenant le conjugué de la formule réelle 3.13 et en utilisant [Varshalovich et al., 1989] 8.4 (10).

L'intégrale radiale  ${}_A\langle nl|r^j|n''l'' \rangle_A$  est le seul terme à évaluer. On utilisera dans ce but les fonctions atomiques calculées par le potentiel effectif, ou bien les formules approchées telles que E.38.

<sup>6</sup>Cela simplifiera les discussions, mais la théorie est très facilement généralisable.

<sup>7</sup>Il convient de ne pas confondre  ${}_A\langle nl|r^j|n''l'' \rangle_A$  (qui est une notation personnelle définie par la formule 3.14) avec l'élément de matrice réduit  ${}_A\langle nl || r^j || n''l'' \rangle_A$

### Cas de non nullité des éléments de matrice

$$C_{l''0,j0}^{l0} \neq 0 \text{ seulement si } l + l'' + j \text{ pair} \quad (3.16)$$

$$C_{l''m_l'',jm}^{lm_l} \neq 0 \text{ seulement si } \begin{cases} m + m_l'' = m_l \\ |l - l''| \leq j \leq l + l'' \end{cases} \text{ loi du triangle} \quad (3.17)$$

La première égalité vient du fait que  $Q_j$  a la parité  $(-1)^j$ , les deux sont démontrées dans [Cohen-Tannoudji et al., 1996] B<sub>X</sub>.

## 3.4 États propres du cas (a) de Hund ayant la bonne symétrie

Les résultats que nous venons de présenter nous permettent de calculer les éléments de matrice du hamiltonien électronique. On peut alors penser que tout est fini, car on peut calculer les éléments de matrice du hamiltonien électronique dans la base atomique et le diagonaliser. Mais, pour poursuivre analytiquement et aisément notre recherche des courbes de potentiel et des fonctions d'onde il est plus astucieux de changer de base. Une base mieux adaptée aux symétries moléculaires permettra de diagonaliser plus facilement le hamiltonien.<sup>8</sup> Le but de cette section est de trouver une telle base.

### 3.4.1 Notations, base atomique adaptée aux symétries moléculaires

Nous voulons trouver les bases du cas (a) de Hund, car c'est le cas le plus utilisé, dont les courbes de potentiel convergent asymptotiquement (i.e.  $R \rightarrow \infty$ ) vers la limite de deux atomes libres dans l'état  $nl + n'l'$ . Nous travaillerons donc pour nos fonctions d'onde d'ordre 0 dans l'espace  $\mathcal{E}(nl, n'l')$ . Cette méthode est connue sous le nom de Heitler-London, car ils l'ont utilisée pour  $H_2$ . Une base de  $\mathcal{E}(nl, n'l')$  est constitué de  $|1 : nlm_l m_s\rangle_A \otimes |2 : n'l' m_l' m_s'\rangle_B$  union  $|2 : nlm_l m_s\rangle_A \otimes |1 : n'l' m_l' m_s'\rangle_B$  union  $|1 : n'l' m_l' m_s'\rangle_A \otimes |2 : nlm_l m_s\rangle_B$  union  $|2 : n'l' m_l' m_s'\rangle_A \otimes |1 : nlm_l m_s\rangle_B$ . Les deux premières familles engendrant ce que l'on appelle  $\mathcal{E}((nl)_A, (n'l')_B)$ . Les électrons 1 et 2 étant des fermions, il nous faut antisymétriser et travailler dans  $\mathcal{A}\mathcal{E}(nl, n'l')$  où  $\mathcal{A} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 - P_{12}^{\text{orb+spin}})$  et  $P_{12}^{\text{orb+spin}}$  a pour effet d'échanger les deux électrons :

$$P_{12}^{\text{orb+spin}} |1 : nlm_l m_s\rangle_A \otimes |2 : n'l' m_l' m_s'\rangle_B = |2 : nlm_l m_s\rangle_A \otimes |1 : n'l' m_l' m_s'\rangle_B$$

### Base adaptée aux symétries moléculaires

Avant de travailler dans  $\mathcal{A}\mathcal{E}(nl, n'l')$ , commençons par définir une base adaptée aux symétries moléculaires du cas (a) de Hund (i.e. comportant les nombres quantiques  $\Lambda, \Omega$  et  $S$ ) dans  $\mathcal{A}\mathcal{E}((nl)_A, (n'l')_B)$  par :

$$|(nl)_A(n'l')_B; L, \Lambda = m_L, S, m_S, \Omega; R\rangle^0 \stackrel{\text{def}}{=} \mathcal{A}(|(1 : nl)_A(2 : n'l')_B; L, m_L\rangle \otimes |S, m_S\rangle) \quad (3.18)$$

$$\text{où } |S, m_S = \Sigma\rangle \stackrel{\text{def}}{=} \begin{cases} |0, 0\rangle & = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle) \\ |1, -1\rangle & = |--\rangle \\ |1, 0\rangle & = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle) \\ |1, 1\rangle & = |++\rangle \end{cases} \text{ et} \quad (3.19)$$

$$|(1 : nl)_A(2 : n'l')_B; L, \Lambda\rangle \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{m_l m_l'} C_{l, m_l; l', m_l'}^{L, \Lambda} |1 : nlm_l\rangle_A \otimes |2 : n'l' m_l'\rangle_B \quad (3.20)$$

On rappelle que  $C_{l, m_l; l', m_l'}^{L, \Lambda} = \langle l, l'; m_l, m_l' | L, \Lambda \rangle$  et  $\Omega = m_L + m_S$ . Le paramètre  $R$  étant la distance séparant  $A$  et  $B$  est omis, sauf lorsque cela est indispensable. L'exposant <sup>0</sup> caractérise ici l'ordre 0 de la théorie des perturbations.

<sup>8</sup>Une démarche semblable est effectuée dans [Cohen-Tannoudji et al., 1996] B<sub>XIV</sub> pour l'atome d'Hélium.

La notation des états de spin est à comprendre avec l'électron numéro 1 en premier, par exemple  $|0, 0\rangle \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sqrt{2}} \left( |1 : m_s = +\hbar/2\rangle \otimes |2 : m_s = -\hbar/2\rangle - (|1 : m_s = -\hbar/2\rangle \otimes |2 : m_s = +\hbar/2\rangle) \right)^9$ .

Cette définition est très générale et permet même de traiter plusieurs électrons périphériques (voir [Nikitin and Umanskii, 1984] (3.22) ou [Gao, 1996]<sup>10</sup>).

### Simplification dans le cas où l'un des atomes est dans l'état $ns$

Nous ne traiterons effectivement que le cas où l'un des atomes est dans un état  $ns$  (que l'on notera aussi  $n0$  car  $l = m_l = 0$ ), et par conséquent  $L = l'$ . Mais nous allons donner des démonstrations générales applicables dans tous les cas. Dans le cas où  $l = 0$ , 3.20 se simplifie en

$$|(1 : n0)_A(2 : n'l')_B; L = l', m_L = m_l'\rangle = |1 : n00\rangle_A \otimes |2 : n'l'm_l'\rangle_B \quad (3.21)$$

Montrons que l'on peut aussi simplifier l'action de l'opérateur de permutation sur les spins, en effet

$$|S, m_S\rangle = \sum_{m_s m'_s} \langle s = 1/2, s' = 1/2; m_s, m'_s | S, m_S \rangle |1 : s = 1/2 m_s\rangle \otimes |2 : s' = 1/2 m'_s\rangle \quad (3.22)$$

l'action de  $P_{12}^{\text{spin}}$  s'évalue facilement en utilisant (voir [Varshalovich et al., 1989] 8.4(10) ou [Cohen-Tannoudji et al., 1996] B<sub>X</sub>(25)) le fait que

$$\langle s, s'; m_s, m'_s | S, m_S \rangle = (-1)^{s+s'-S} \langle s', s; m'_s, m_s | S, m_S \rangle \quad (3.23)$$

En utilisant cette formule dans 3.22, et avec  $s = s' = 1/2$ , on obtient :

$$P_{12}^{\text{spin}} |S, m_S\rangle = (-1)^{1-S} |S, m_S\rangle \quad (3.24)$$

En conclusion l'expression 3.18 se réécrit :

$$\begin{aligned} |(n0)_A(n'l')_B; L = l', \Lambda, S, \Sigma, \Omega; R\rangle^0 = \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ (1 - (-1)^{1-S} P_{12}^{\text{orb}}) |1 : nl = 0 m_l = 0\rangle_A \otimes |2 : n'l'\Lambda\rangle_B \right] \otimes |S, \Sigma \rangle \end{aligned} \quad (3.25)$$

### 3.4.2 Problème de normalisation due aux recouvrements

Il faut regarder avec un peu plus de précision la normalisation de  $|\Psi\rangle = |(n0)_A(n'l')_B; l', \Lambda, S, \Sigma, \Omega; R\rangle^0$ . Oublions les termes de spins qui sont déjà normalisés. La représentation spatiale de la fonction définie par la formule 3.25 est  $\frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{n00}^A(\vec{r}_{A1}) \Psi_{n'l'm_l'}^B(\vec{r}_{B2}) - (-1)^{1-S} \Psi_{n00}^A(\vec{r}_{A2}) \Psi_{n'l'm_l'}^B(\vec{r}_{B1})]$ . Un petit calcul montre que les termes d'échange ne disparaissent pas et que la norme s'écrit

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \Psi \rangle &= 1 - \frac{(-1)^{1-S}}{2} \int dr_1^3 dr_2^3 \left( \Psi_{n00}^{A,*}(\vec{r}_{A1}) \Psi_{n'l'm_l'}^{B,*}(\vec{r}_{B2}) \Psi_{n00}^A(\vec{r}_{A2}) \Psi_{n00}^B(\vec{r}_{B1}) + 1 \leftrightarrow 2 \right) \\ &= 1 + (-1)^S \frac{1}{2} \underbrace{\left( \int dr_1^3 \Psi_{n00}^{A,*}(\vec{r}_1 + \vec{R}) \Psi_{n00}^B(\vec{r}_1) \right) \left( \int dr_2^3 \Psi_{n'l'm_l'}^{B,*}(\vec{r}_2) \Psi_{n'l'm_l'}^A(\vec{r}_2 + \vec{R}) \right)}_{c_{n00, n'l'm_l'}^{\text{norm}}(R)} + 1 \leftrightarrow 2 \end{aligned} \quad (3.26)$$

où, pour passer à la deuxième ligne, nous avons effectué le changement de variable  $\vec{r}_1 - \vec{R}/2$  en  $\vec{r}_1$  (de même pour  $\vec{r}_2$ ). Ce genre d'intégrale  $\int dr^3 \Psi_{n00}(\vec{r} + \vec{R}) \Psi_{n'l'm_l'}(\vec{r})$  est appelée intégrale de recouvrement.

Pour être complet il faudrait, pour normaliser  $|\Psi\rangle$  à 1, la diviser par la fonction dépendant de  $R$ ,  $\sqrt{1 + (-1)^S c_{n00, n'l'm_l'}^{\text{norm}}(R)}$ . Les fonctions d'onde  $\Psi_{nlm_l}^A(\vec{R})$  contenant des exponentielles, ce terme est en  $e^{-\alpha R}$  et ne devrait donc pas gêner l'établissement du développement en  $C_n/R^n$  pour  $R$  grand. Nous verrons plus précisément lors de l'étude de l'échange comment ces termes interviennent. Dans toute la suite nous supposons donc que  $\sqrt{1 + (-1)^S c_{n00, n'l'm_l'}^{\text{norm}}(R)} \approx 1$  et nous conserverons donc notre normalisation.

<sup>9</sup> Il n'est pas nécessaire de préciser sur quel atome est "situé" 1 ou 2 car cela est fait dans la partie spatiale.

<sup>10</sup> Nous n'avons pas choisi comme ces auteurs la notation  $n_1 l_1, n_2, l_2$  pour les états car elle est porteuse de malentendus avec la numérotation des électrons.

### 3.4.3 Étude des symétries

Il nous faut encore améliorer notre choix de la base de départ, afin qu'elle présente la bonne symétrie.

1. Si  $Z_A \neq Z_B$ .

Il faudra utiliser une base d'états propres de  $\sigma_v^{\text{orb,el}}$ .

2. Si  $Z_A = Z_B$  et  $M_A = M_B$ .

Il faut aussi des états propres de  $I^{\text{orb,el}}$  et de  $P^N$  (voir la section 2.8.5).

*Nous ne traiterons effectivement que le cas  $Z_A = Z_B$  et  $M_A = M_B$ . Mais nous allons donner dans le complément E.3 l'effet des symétries qui sera applicable dans tous les cas.*

Le calcul des symétries est fastidieux, on trouve des choix de facteurs de phases différents variant selon les auteurs. C'est pourquoi, nous avons effectué en détail les calculs dans le complément E.3, Nous ne donnerons ici que les résultats principaux.

#### Effet de l'inversion électronique $I^{\text{orb,el}}$ . État $g$ ou $u$

Cette inversion est illustrée par la figure E.2 page 334.

Dans notre cas  $l = 0$  (état  $s$ ) et la formule générale E.15 peut se réécrire comme

$$I^{\text{orb,el}}|(ns)_A(n'l')_B; L = l', m_L, S, m_S, \Omega; R\rangle^0 = (-1)^{-L-S}|(n'l')_A(ns)_B; L, m_L, S, m_S, \Omega; R\rangle^0 \quad (3.27)$$

Cela nous pousse à définir une base mieux adaptée à la symétrie  $g, u$ , caractérisée par la valeur de  $\omega'$ . Nous définissons une notation plus "moléculaire" par la même occasion.

$$\begin{aligned} |^{2S+1}\Lambda_{\Omega, \omega'}(ns + n'l'); R\rangle^0 &\stackrel{\text{def}}{=} |(ns + n'l'); L, m_L = \Lambda, S, m_S = \Sigma = \Omega - m_L, \Omega, \omega'; R\rangle^0 \stackrel{\text{def}}{=} \\ &c^{\text{norm}}(|(ns)_A(n'l')_B; L, m_L, S, m_S, \Omega; R\rangle^0 + \omega'(-1)^{-L-S}|(n'l')_A(ns)_B; L, m_L, S, m_S, \Omega; R\rangle^0) \end{aligned} \quad (3.28)$$

Cet état est ainsi vecteur propre de  $I^{\text{orb,el}}$  pour la valeur propre  $\omega'$ . La constante de normalisation  $c^{\text{norm}}$  dépend du fait que les vecteurs sont égaux ou non. Elle vaut  $1/\sqrt{2}$  pour  $\{n, l\} \neq \{n', l'\}$  et  $1/2$  sinon<sup>11</sup>. Notons que l'on retrouve bien les bases utilisées par [Marinescu and Dalgarno, 1995] (27).<sup>12</sup>

La symétrie  $g, u$  amène donc à travailler dans  $\mathcal{AE}(nl, n'l')$  et non plus dans  $\mathcal{AE}((nl)_A, (n'l')_B)$ .

#### Effet de la réflexion électronique. États $\Sigma^+$ et $\Sigma^-$

Dans notre cas  $l = 0, L = l'$ , la formule générale E.16 montre que  $\sigma_v^{\text{orb,el}}$  laisse inchangés nos fonctions de base<sup>13</sup>. Il n'y aura donc que des états  $\Sigma^+$  en cas (a). On définit donc

$$|^{2S+1}\Lambda_{\Omega, \omega'}^{(+)}(ns + n'l'); R\rangle^0 \stackrel{\text{def}}{=} |^{2S+1}\Lambda_{\Omega, \omega'}(ns + n'l'); R\rangle^0 \quad (3.29)$$

#### Effet de la permutation des noyaux $P^N$ et de l'introduction du spin nucléaire

Il convient d'être plus prudent pour traiter  $P^N$ , car cet opérateur fait bouger l'axe de quantification internucléaire. Le plus simple est de revenir au repère fixe en utilisant une rotation sur les coordonnées spatiales et de spin des électrons 1 et 2. En regroupant, grâce à [Varshalovich et al., 1989] 4.1(2) et 4.6(5), les matrices de rotation agissant sur les états définis par les formules 3.19 et 3.20, on trouve facilement

$$\boxed{|(nl)_A(n'l')_B; L, m_L, S, m_S, \Omega = m_L + m_S; R\rangle^0 = \sum_{M_L M_S} D_{M_L m_L}^L(\varphi, \theta, 0) D_{M_S m_S}^S(\varphi, \theta, 0) |(nl)_A(n'l')_B; L, M_L, S, M_S, M_L + M_S; R\rangle^0} \quad (3.30)$$

<sup>11</sup> Évidemment la vraie normalisation ferait apparaître là aussi (même si la première normalisation dans la formule 3.26 était faite correctement) un nouveau terme du genre  $c_{nlm_l, n'l'm_l'}^{\text{norm}}(R)$ .

<sup>12</sup> A l'échange près, dont nous parlerons plus loin.

<sup>13</sup> Dans le cas où la symétrie est utile i.e. si  $\Lambda = 0$

Cette formule est importante car la base atomique ( $|nlM_lM_s\rangle$ ) est naturellement définie avec un axe de quantification fixe. On en reparlera lors de l'étude des collisions au paragraphe G.1.7.

Nous travaillons avec des noyaux qui sont des fermions ( $Z$  impair) il faut donc que la fonction d'onde totale (électronique + vibration + rotation) soit antisymétrique pour la permutation  $P^N$  des noyaux. Cette antisymétrie est basée l'introduction passive des spins nucléaires  $|IM_I\rangle$  est effectuée dans le complément E.3.4.

### Conclusion, parité et symétrie

Dans la suite de cette section, nous allons complètement ignorer le spin nucléaire afin de ne pas alourdir les notations. En fait toutes les démonstrations qui suivent devraient être faites avec les fonctions définies par E.26 ou E.28. Nous précisons lorsque cela sera nécessaire l'influence de l'antisymétrie.

Signalons que la parité des états est traitée dans le complément E.3.6 (on montre qu'elle est  $i^{\text{orb}} = \omega'(-1)^I$ ), et que la symétrie  $\sigma_v^{\text{orb}+\text{spin},\text{el}}$  est étudiée dans le complément E.3.7; nous y reviendrons lors de l'étude du cas (c) en section 3.6.1.

#### 3.4.4 Liste des états du cas (a) à la limite $ns + ns$ et $ns + np$

##### Limite $ns + np$

Pour les états asymptotiquement liés à  $ns + np$ , nous avons donc  $l = 0$  et  $l' = 1$ . La base de  $\mathcal{E}(nl, n'l')$  est alors l'union de quatre groupes formés chacun de  $4(2l' + 1) = 12$  vecteurs différenciés par les valeurs de  $m_s, m'_s$  et  $m'_l$ . Une fois antisymétrisé (pour les électrons) nous devons donc retrouver  $\frac{1}{2} \times 4 \times 12 = 24$  états. La base 3.28 :  $|(ns)(n'p); L, \Lambda = m_L, S, m_S = \Sigma, \Omega = m_L + m_S, \omega' = \pm 1; R\rangle^0$  en contient bien  $3 \times 4 \times 2 = 24$  selon les valeurs de  $\Lambda, (S, \Sigma)$  et  $\omega'$ . Nous en donnons la liste dans la table 3.1. Nous savons que les états sont dégénérés en énergie selon les valeurs de  $\Omega$  et par changement de signe de  $\Lambda$  (car non négligeons pour l'instant l'interaction spin-orbite). Il n'y a donc que 8 courbes de potentiel différentes, les "états" correspondant sont notés  $^{2S+1}|\Lambda|_{\omega'}^{(+)}$ .

Signalons un point parfois ambigu : l'indice  $\hat{s}$  ou  $\hat{a}$  (dont le sens provient de la formule 3.28) est une notation différente de  $s$  ou  $a$  bien qu'elle renseigne sur l'effet de  $I^{\text{orb},N}$ .

TAB. 3.1: Listes des 24 états du cas (a) de Hund à la limite asymptotique  $ns + np$ , les états existants sont marqués d'une croix; nous oublions ici les  $64 = (2 \times 7/2 + 1)(2 \times 7/2 + 1)$  états  $|I, M_I\rangle$ , car nous ne nous préoccupons pas d'antisymétriser par rapport aux noyaux. Nous donnons les valeurs de  $\Lambda$  dans les cas où il y a deux états afin de les différencier. Nous indiquons aussi la symétrie  $\sigma$  sous la réflexion  $\sigma_v^{\text{orb}+\text{spin},\text{el}}$  avec spin (voir la section 3.6.1). Les flèches dessinées à côté des états représentent, comme expliqué en section 3.5.2, les orientations des "dipôles". En premier est dessiné le "dipôle" du noyau  $A$  et en second celui de  $B$ . L'indice  $\hat{s}$  ou  $\hat{a}$  est utilisé selon que  $\omega'(-1)^{-l'-S}$  vaut  $+1$  ou  $-1$ .

$ns + np$	$\Sigma_{\hat{s}} \rightarrow \leftarrow$		$\Pi_{\hat{a}} \uparrow \uparrow$		$\Pi_{\hat{s}} \uparrow \downarrow$		$\Sigma_{\hat{a}} \rightarrow \rightarrow$	
	$^3\Sigma_u^+$	$^1\Sigma_g^+$	$^3\Pi_g$	$^1\Pi_u$	$^3\Pi_u$	$^1\Pi_g$	$^3\Sigma_g^+$	$^1\Sigma_u^+$
-2			×		×			
-1	×		×	×	×	×	×	
0	×	×	×		×		×	×
	$\sigma = -1$	$\sigma = +1$	$\Lambda = 1$ $\Lambda = -1$		$\Lambda = 1$ $\Lambda = -1$		$\sigma = -1$	$\sigma = +1$
1	×		×	×	×	×	×	
2			×		×			

Nous pouvons donner, pour chaque état  $^{2S+1}\Lambda_{\Omega,\omega'}^{(+)}$ , son expression. Il suffit de regrouper les équations 3.25, 3.28 et 3.29 pour trouver (avec  $c^{\text{norm}} = 1/\sqrt{2}$ ) :

$$\left| {}^{2S+1}\Lambda_{\Omega,\omega'}^{(+)}(ns+np); R \right\rangle^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \frac{1 + (-1)^S P_{12}^{\text{orb}}}{\sqrt{2}} (|1 : n00\rangle_A |2 : n1\Lambda\rangle_B - \omega' (-1)^S |1 : n1\Lambda\rangle_A |2 : n00\rangle_B) \right] \otimes |S, \Omega - \Lambda\rangle \quad (3.31)$$

Avec les conventions de notations suivantes : l'électron 1 en premier ;  $nlm_l$  est noté  $\pm 1$  si  $l = 1$  et  $m_l = \pm 1$ , et  $0_{(s,p)}$  si  $m_l = 0$  pour  $l = (0, 1)$  ; on peut par exemple écrire l'état  ${}^3\Sigma_{\Omega=0,g}^+$  sous la forme

$$\begin{aligned} \left| {}^3\Sigma_{\Omega=0,g}^+; R \right\rangle^0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \frac{1 - P_{12}^{\text{orb}}}{\sqrt{2}} (|0_s\rangle_A |0_p\rangle_B + |0_p\rangle_A |0_s\rangle_B) \right] \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle + |-+\rangle) \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \left[ |0_s\rangle_A |0_p\rangle_B + |0_p\rangle_A |0_s\rangle_B - (|0_p\rangle_B |0_s\rangle_A + |0_s\rangle_B |0_p\rangle_A) \right] \otimes (|+-\rangle + |-+\rangle) \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \left[ |0_{s+}\rangle_A |0_{p-}\rangle_B + |0_{p+}\rangle_A |0_{s-}\rangle_B + |0_{s-}\rangle_A |0_{p+}\rangle_B + |0_{p-}\rangle_A |0_{s+}\rangle_B - \right. \\ &\quad \left. (|0_{p+}\rangle_B |0_{s-}\rangle_A + |0_{s+}\rangle_B |0_{p-}\rangle_A + |0_{p-}\rangle_B |0_{s+}\rangle_A + |0_{s-}\rangle_B |0_{p+}\rangle_A) \right] \end{aligned} \quad (3.32)$$

où nous avons regroupé les termes entre parenthèse selon l'échange des deux électrons.

### Limite $ns + ns$

Pour la limite  $ns + ns$ , nous avons  $l = 0$  et  $l' = 0$ , la base de  $\mathcal{E}(nl, nl)$  est alors formée de 8 vecteurs différenciés par les valeurs de  $m_s, m'_s$  et par la place de 1 ou 2 sur  $A$  ou  $B$ . Après avoir antisymétrisé par rapport aux électrons, nous devons donc retrouver 4 états. Une étude de l'équation 3.28 montre que les seuls états existants (i.e. non nuls) vérifient  $\omega'(-1)^S = 1$ , i.e. ont le caractère  $\hat{s}$ . Nous en donnons la liste dans la table 3.2.

TAB. 3.2: Listes des états du cas (a) de Hund à la limite asymptotique  $ns + ns$ .

$ns + ns$	$\Sigma_{\hat{s}}$	
	${}^3\Sigma_u^+$	${}^1\Sigma_g^+$
$\Omega$		
-1	×	
0	×	×
1	×	

L'expression de l'état  ${}^{2S+1}\Sigma_{\Omega,\omega'=(-1)^S}^+$  dans la base atomique est :

$$\left| {}^{2S+1}\Sigma_{\Omega,\omega'=(-1)^S}^+(ns+ns); R \right\rangle^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |0_s\rangle_A |0_s\rangle_B + ((-1)^S |0_s\rangle_B |0_s\rangle_A) \right] \otimes |S, \Omega\rangle \quad (3.33)$$

### 3.4.5 Symétrie des "vraies" fonctions d'ondes

Il convient de préciser un point. Nous avons en effet traité les symétries avec les fonctions d'onde  $\left| {}^{2S+1}\Lambda_{\Omega,\omega'}^{(+)}(nl+n'l'); R \right\rangle^0$  d'ordre zéro de l'équation 3.28. Que se passe-t-il pour les vraies fonctions d'onde notées  $\left| {}^{2S+1}\Lambda_{\Omega,\omega'}^{(+)}(nl+n'l'); R \right\rangle$  ?

Un raisonnement simple inspiré de [Gao, 1996], permet de montrer que *les symétries et donc la liste des états sont les mêmes*. En effet les interactions disparaissant en puissance de  $1/R$ , il est clair qu'asymptotiquement (i.e. lorsque  $R \rightarrow +\infty$ ) la fonction d'onde réelle tend vers la fonction d'onde d'ordre 0 dont nous avons déterminé les symétries. Le hamiltonien électronique conservant les symétries pour tout  $R$ , les fonctions d'ondes réelles "réagiront" de la même façon que les fonctions d'ondes d'ordre 0 sous l'effet de  $I^{\text{orb,el}}, \sigma_v^{\text{orb,el}}$  ou  $P^N$ . La formule 3.27 par exemple reste valable à tous les ordres.

### 3.5 Courbes de potentiel du cas (a)

Nous avons une base adaptée et nous savons calculer les éléments de matrice du hamiltonien électronique, il est maintenant possible de trouver les courbes de potentiel. C'est le but de cette section. Nous allons commencer par étudier le phénomène d'échange.

#### 3.5.1 Intégrale d'échange

##### Position du problème

Les fonctions d'onde d'ordre zéro que nous venons de calculer sont de la forme (voir les formules 3.25, 3.28 et 3.29) :

$$|\Psi\rangle = \left| {}^{2S+1}\Lambda_{\Omega,\omega'}^{(+)}(ns+n'l'); R \right\rangle^0 = \left[ \frac{1 + (-1)^S P_{12}^{\text{orb}}}{\sqrt{2}} \underbrace{c^{\text{norm}}(|1a\rangle_A |2b\rangle_B + \rho |1b\rangle_A |2a\rangle_B)}_{|1A;2B;ab}\right] \otimes |S, \Sigma = \Omega - \Lambda\rangle \quad (3.34)$$

où<sup>14</sup>  $a = \{n00\}$ ,  $b = \{n'l'm'_l\}$ ,  $\rho = \omega'(-1)^{-l'-S}$ .

En utilisant l'hermiticité et la commutativité de  $P_{12}^{\text{orb}}$  avec  $H^{\text{int,non rel}}$ , le calcul de l'énergie d'interaction entre deux de ces états  $|\Psi\rangle$  et  $|\tilde{\Psi}\rangle$  s'écrit (avec des notations simplifiées) :

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H^{\text{int,non rel}} | \tilde{\Psi} \rangle &= \frac{1}{2} \delta_{\Sigma, \tilde{\Sigma}} \delta_{S, \tilde{S}} \langle 1A; 2B; ab | (1 + (-1)^S P_{12}^{\text{orb}}) H^{\text{int,non rel}} (1 + (-1)^S P_{12}^{\text{orb}}) | 1A, 2B; \tilde{a}\tilde{b} \rangle \quad (3.35) \\ &= \delta_{\Sigma, \tilde{\Sigma}} \delta_{S, \tilde{S}} \left[ \langle 1A; 2B; ab | H^{\text{int,non rel}} | 1A, 2B; \tilde{a}\tilde{b} \rangle + \langle 1A; 2B; ab | \underbrace{H^{\text{int,non rel}} P_{12}^{\text{orb}} (-1)^S}_{H^{\text{ech}}} | 1A, 2B; \tilde{a}\tilde{b} \rangle \right] \end{aligned}$$

Le premier terme est l'interaction coulombienne usuelle, où le même électron reste sur le même atome, le deuxième dû à  $H^{\text{ech}}$  est appelé terme d'échange (des électrons). Il est rapidement étudié dans le complément E.4, il est néanmoins facile de voir qu'il est négligeable pour  $R$  grand. En effet, le terme d'échange contient, un peu comme le terme de recouvrement 3.26, des intégrales du type  $\int d\vec{r}_1^3 \Psi_a^{A*}(\vec{r}_1 + \vec{R}/2) H^{\text{int,non rel}} \Psi_b^B(\vec{r}_1 - \vec{R}/2)$ ; les fonctions  $\Psi_b^B(\vec{r}_1 - \vec{R}/2)$  étant exponentiellement décroissantes, elles tendent vers zéro beaucoup plus vite que les fractions rationnelles en  $C_n/R^n$ .

##### Simplification des éléments de matrices

Pour le calcul des coefficients asymptotiques  $C_n$ , on peut donc oublier l'échange et le recouvrement (significatif pour des  $R$  encore inférieurs d'après la note 7 page 340). Les états définis par la formule 3.34, ayant les bonnes symétries, deux états différents ne sont couplés entre eux que par l'échange, ils sont bien orthogonaux et normalisés. Nous allons donc n'étudier que les termes diagonaux du hamiltonien, et n'utiliser que les états  $|1A, 2B; ab\rangle$  dans la formule 3.35. Cela revient à prendre " $\mathcal{A} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 + (-1)^S P_{12}^{\text{orb}}) = 1$ " dans les formules 3.31 et 3.34, i.e. en "oubliant" le postulat de symétrisation. De même cela revient à omettre les termes entre parenthèses et de changer la normalisation dans 3.33 et dans 3.32. La nouvelle "base" sans échange, notée d'un indice  $_{\text{-ech}}$ , est définie par comparaison avec 3.34 par :

$$\begin{aligned} \left| {}^{2S+1}\Lambda_{\Omega,\omega'}^{(+)}(ns+n'l'); R \right\rangle_{\text{-ech}}^0 &= |1A, 2B; \{n00\}\{n'l'\Lambda}\rangle \otimes |S, \Omega - \Lambda\rangle \quad (3.36) \\ &= c^{\text{norm}} \left[ |1 : n00\rangle_A |2 : n'l'\Lambda\rangle_B + \omega'(-1)^{l'+S} |1 : n'l'\Lambda\rangle_A |2 : n00\rangle_B \right] \otimes |S, \Omega - \Lambda\rangle \end{aligned}$$

On remarque que seul subsiste le "caractère"  $\hat{s}$  ou  $\hat{a}$  est donné par  $\omega'(-1)^{-l'-S} = \rho$  qui est la seule façon dont le spin va intervenir dans les éléments de matrice sans échange.

Passons à présent au calcul des coefficients  $C_n$ , en commençant par la limite asymptotique  $ns + np$ .

<sup>14</sup>Nous avons pris les notations de [Marinescu and Dalgarno, 1996] 5.1.

### 3.5.2 Limite asymptotique $ns + np$

Les états  $\hat{s}$  i.e.  $\left| {}^3\Lambda_{\Omega,u}^{(+)}(ns + np); R \right\rangle_{-\text{ech}}^0$  et  $\left| {}^1\Lambda_{\Omega,g}^{(+)}(ns + np); R \right\rangle_{-\text{ech}}^0$  sont dégénérés en énergie (à tous les ordres de la théorie des perturbations), ainsi que les états  $\hat{a}$  i.e.  $\left| {}^3\Lambda_{\Omega,g}^{(+)}(ns + np); R \right\rangle_{-\text{ech}}^0$  et  $\left| {}^1\Lambda_{\Omega,u}^{(+)}(ns + np); R \right\rangle_{-\text{ech}}^0$ ; seul l'échange (sans transfert d'excitation voir la formule E.41), lèvera cette dégénérescence. De plus cette levée de dégénérescence sera symétrique entre états triplet et singulet à cause du terme en  $(-1)^S$  dans l'énergie d'échange 3.35. L'étude de la figure 3.1, montre alors que l'échange intervient typiquement pour  $R \lesssim 25 a_0$  dans le cas du césium.

Pour étudier l'interaction à grande distance, il suffit donc de travailler avec les 4 "états"  $|\Lambda_{\hat{s},\hat{a}}\rangle$  que nous définissons, en imposant  $\Lambda > 0$  et en oubliant l'espace des spins (qui ne joue aucun rôle dans la formule 3.36) dans l'équation 3.36, par :

$$|\Lambda_{\hat{s},\hat{a}}\rangle \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |1 : n00\rangle_A |2 : n1\Lambda\rangle_B + \rho |1 : n1\Lambda\rangle_A |2 : n00\rangle_B \right] \quad (3.37)$$

$\rho = -1$  si l'état est  $\hat{s}$  et  $\rho = 1$  si l'état est  $\hat{a}$ .

#### Premier ordre de la théorie des perturbations. Terme en $C_3/R^3$

Le premier ordre de la théorie des perturbations est donné par les formules 3.6 et 3.7 que l'on calcule en utilisant l'équation 3.13. Comme  $l = 0, l' = 1$ , la formule 3.17 impose  $j = 1$  dans la formule 3.6; de même  $i = 1$ . Comme calculé dans l'introduction 3.2, seul le terme  $V_{11}$ , i.e. le terme en  $1/R^{i+j+1} = 1/R^3$  intervient. Le calcul de  $C_3 = C_3^{\text{elec}}$  fournit

$$C_3(\Lambda_{\hat{s},\hat{a}}) = \langle \Lambda_{\hat{s},\hat{a}} | V_{11}(A, B) | \Lambda_{\hat{s},\hat{a}} \rangle = \frac{-2\rho}{\sqrt{3}(1+\Lambda)!(1-\Lambda)!} C_{1\Lambda,1-\Lambda}^{00} C_{00,1\Lambda}^{1\Lambda} \frac{\langle np \| Q_1 \| ns \rangle \langle ns \| Q_1 \| np \rangle}{4\pi\epsilon_0}$$

En n'oubliant pas le changement de signe donné par 3.15, et en utilisant  $C_{1-m,1m}^{00} = (-1)^{1+m}/\sqrt{3}$ , on obtient finalement les mêmes formules que [Marinescu and Dalgarno, 1995] (40).

$$C_3(\Sigma_{\hat{s}}) = 2 \left( \frac{D_{np,ns}^2}{12\pi\epsilon_0} \right) \quad (3.38)$$

$$C_3(\Pi_{\hat{a}}) = \left( \frac{D_{np,ns}^2}{12\pi\epsilon_0} \right) \stackrel{\text{def}}{=} C_3 \quad (3.39)$$

$$C_3(\Pi_{\hat{s}}) = - \left( \frac{D_{np,ns}^2}{12\pi\epsilon_0} \right) \quad (3.40)$$

$$C_3(\Sigma_{\hat{a}}) = -2 \left( \frac{D_{np,ns}^2}{12\pi\epsilon_0} \right) \text{ où} \quad (3.41)$$

$$D_{np,ns} \stackrel{\text{def}}{=} \langle np \| Q_1 \| ns \rangle = q_e(np|r|nl) = -\langle ns \| Q_1 \| np \rangle = \sqrt{3} \langle n p m_l = 0 | q_e z | n s m_l = 0 \rangle \quad (3.42)$$

Avec

$$C_3(\text{unité atomique}) = (e^2 a_0^2)^{-1} C_3(\text{système international}) \quad (3.43)$$

Il est intéressant de noter que le coefficient  $C_3$  peut être comparé aux valeurs expérimentales de durées de vie atomiques par la formule J.4 (où  $g_h = 3$  à cause des différentes valeurs possibles de  $m_l$ ) et  $\omega_0 = (E(6p) - E(6s))/\hbar$

$$\Gamma_{\text{spon}} = \tau_{\text{vie}}^{-1} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4}{3} \frac{\omega_0^3}{\hbar c^3} \frac{D_{6p,6s}^2}{3} = \frac{4}{3} \frac{10^6 (2\pi)^3 (E(np) - E(ns) \text{ en cm}^{-1})^3}{\hbar} C_3 \quad (3.44)$$



Notons tout de suite que cette formule est calculée sans corrections relativistes. Des calculs et des expériences [Rafac and Tanner, 1998] plus précis montrent :

$$\frac{\tau_{\text{vie}}(\text{Cs}(6p_{1/2}))}{\tau_{\text{vie}}(\text{Cs}(6p_{3/2}))} \approx 0.990(1) \left( \frac{E(6p_{3/2}) - E(6s) = 11732.308\,76(41)\text{cm}^{-1}}{E(6p_{1/2}) - E(6s) = 11178.268\,160(13)\text{cm}^{-1}} \right)^3 \quad (3.45)$$

La formule non relativiste 3.44 fournit pour ce rapport la valeur 1. Ce problème sera reconsidéré en section 3.6.3.

### Vision classique

Reprenons et précisons la table 3.1, les flèches représentant les "dipôles" ont été tracées pour que : si l'on remplace classiquement la première par  $\vec{\mu}_A$  et la deuxième par  $\vec{\mu}_B$  dans la formule de l'interaction dipolaire en  $\vec{\mu}_A \cdot \vec{\mu}_B - 3(\mu_A)_z(\mu_B)_z$ , on obtient les bons  $C_3$  ; de plus le caractère "symétrique par rapport à O"  $\hat{s}$  ou "antisymétrique par rapport à O"  $\hat{a}$  a été respecté. Cette vision est inspirée de l'article de [Dashevskaya et al., 1969]. Il est toutefois nécessaire de mettre en garde sur le fait que les flèches ne représentent pas les dipôles moyens, on vérifie en effet facilement que pour nos états  $\langle \vec{\mu}(A) \rangle = \vec{0}$ , de même pour  $\vec{\mu}(B)$ . Il faut un produit  $\vec{\mu}_A \cdot \vec{\mu}_B$  pour éviter de se faire rencontrer des bra et des kets orthogonaux. On peut cependant trouver une interprétation physique aux flèches. Elles représentent la fonction d'onde électronique localisée sur l'atome. Elles partent du côté où la fonction d'onde radiale est négative et aboutissent là où elle est positive. (comme décrit dans [Cohen-Tannoudji et al., 1996] E<sub>VII</sub> figure 2).

### 3.5.3 Cas où les deux atomes sont dans leur état fondamental. Limite $ns + ns$

#### Étude de l'interaction entre états atomiques purs

On étudie toujours le cas où les deux atomes neutres  $A$  et  $B$  sont identiques ; les états utilisés pour calculer l'interaction 3.7 sont  $|\Psi_0(A)\rangle = |1 : nl = 0m_l = 0m_s\rangle_A$  et  $|\Psi_{0'}(B)\rangle = |2 : n'l' = 0m'_l = 0m'_s\rangle_B$  avec  $0 = 0'$  pour la limite  $ns + ns$ . Il est facile de voir que  $\Delta E^{(1)} = 0$ , l'égalité 3.17 fournit en effet  $j = 0$ , or, les atomes étant neutres, les charges  $Q_0(A)$  et  $Q_0(B)$  sont donc nulles. Il faut aller à l'ordre 2 de la théorie des perturbations.

L'énergie d'induction est nulle elle aussi pour la même raison (un des atomes neutre reste dans l'état fondamental). Le seul terme non nul est donc le terme de dispersion. En reprenant les définitions 3.10 et 3.6, on voit que

$$\Delta E^{\text{disp}} = \sum_{i,i',j,j'=1}^{\infty} \sum_{r \neq 0} \sum_{t \neq 0'} \frac{\langle \Psi_0(A)\Psi_{0'}(B) | V_{ij}(A, B) | \Psi_r(A)\Psi_t(B) \rangle \langle \Psi_r(A)\Psi_t(B) | V_{i'j'}(A, B) | \Psi_0(A)\Psi_{0'}(B) \rangle}{R^{i+i'+j+j'+2} \left[ (E_0(A) - E_r(A)) + (E_{0'}(B) - E_t(B)) \right]}$$

Le terme d'ordre le plus bas en  $1/R^n$  est donc celui où  $i = i' = j = j' = 1$ , c'est donc une interaction dipôle-dipôle. Les égalités 3.16 et 3.17 fournissent alors  $l'' = l''' = 1$  et fixent  $m = -m_l'' = m_l'''$ . L'équation 3.6 se résume finalement à  $V_{11}(A, B)$  pour le terme en  $1/R^6$ . On réécrit la formule précédente avec le carré du module, et l'on calcule les éléments de matrice grâce aux équations 3.13 qui fournissent pour seuls éléments non nuls :

$$\langle 1 : nl = 0m_l = 0, m_s | Q_1^m(A) | 1 : n''l'' = 1m_l'' = -m, m_s \rangle_A = C_{1-m, 1m}^{00} \langle n0 \| Q_1(A) \| n''1 \rangle$$

L'expression  $\sum_{m_l''=-1}^{m_l''=1} \left| \frac{-2}{(1+m_l''!) (1-m_l''!)} C_{1-m_l'', 1m_l''}^{00} C_{1m_l'', 1-m_l''}^{00} \right| = 2/3$  se calcule facilement en utilisant la valeur  $C_{1-m, 1m}^{00} = (-1)^{1+m} / \sqrt{3}$ . Nous obtenons finalement

$$C_6 = \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{2}{3} \sum_{n'', n'''} \frac{\langle n0 \| Q_1(A) \| n''1 \rangle^2 \langle n0 \| Q_1(B) \| n'''1 \rangle^2}{(E_{n0}(A) - E_{n''1}(A)) + (E_{n0}(B) - E_{n'''1}(B))} \quad (3.46)$$

On en déduit

$$C_6(\text{système international}) = \frac{(e^2 a_0^2)(e^2 a_0^2)}{e^2 a_0^{-1}} C_6(\text{unité atomique}) = e^2 a_0^5 C_6(\text{unité atomique}) \quad (3.47)$$

## Étude de l'interaction entre états moléculaires

En omettant l'échange, l'équation 3.33 nous dit qu'à tous les ordres les coefficients asymptotiques des états  $\left| {}^{2S+1}\Sigma_{\Omega, \omega'=(-1)^S}^+ (ns + ns); R \right\rangle^0$  sont égaux et sont ceux de  $|\Psi_0(A)\Psi_{0'}(B)\rangle = |0_s\rangle_A |0_s\rangle_B$ . Le terme en  $C_6$  est donc

$$C_6((a)^3\Sigma_u^+) = C_6(X^1\Sigma_g^+) = e^4 \frac{2}{3} \sum_{n'', n'''} \frac{(n0|r|n''1)^2 (n0|r|n'''1)^2}{(E_{n0}(A) - E_{n''1}(A)) + (E_{n0}(B) - E_{n'''1}(B))} < 0 \quad (3.48)$$

Écrite ainsi, cette formule fait intervenir tous les états (ou presque) de l'atome, qui dépendent du potentiel effectif; on peut espérer la calculer de façon plus astucieuse à l'aide d'une formule "simple" n'utilisant que ce potentiel. Son calcul est donc difficile mais faisable, des détails sont donnés dans [Marinescu et al., 1994b]. Il suffit en effet de la réécrire à l'aide de la polarisabilité dynamique (définie par la formule E.54) qui se calcule comme l'intégrale d'une solution d'un système de deux équations différentielles (inhomogènes du second ordre) couplées contenant le potentiel. Une liste des différentes valeurs des coefficients asymptotiques est donnée dans la table 3.3 pour le cas du césium.

Mentionnons un dernier point, les fonctions d'ondes d'ordre 1, que nous ne calculerons pas, sont "polluées" par les autres états  $n''p + n'''p$ , elles perdent leur caractère  $s + s$  lorsque  $R$  diminue.

TAB. 3.3: Listes des coefficients asymptotiques du césium en unités atomiques. Ils sont tirés des articles de [Bussery and Aubert-Frécon, 1985] (indice  $B$ ) de [Marinescu et al., 1994b, Marinescu and Dalgarno, 1995, Patil and Tang, 1997, Derevianko et al., 1999] et [Patil and Tang, 1999] (indice  $P$ ). Nous n'avons gardé que les résultats postérieurs à 1979. La comparaison avec les résultats expérimentaux (ceux avec des barres d'erreur) [Volz and Schmoranzner, 1996] est tirée de la formule 3.44 :  $\tau_{\text{vie}}^{-1}(6p_{3/2})(\text{en } s^{-1}) \approx 3\,272\,000 C_3(\text{u.a.})$ . Notre mesure, extraite de l'interprétation du spectre de photoassociation de l'état  $1_g$  (voir la section 10.5.3), est indicée par  $N$ . *Presque tous ces coefficients ainsi que les coefficients pour les molécules hétéronucléaires peuvent être trouvés sur le site de Mircea Marinescu : <http://spin3.physics.gatech.edu/>, et dans l'article [Marinescu and Sadeghpour, 1994]. Les signes sont parfois différents car  $\Delta E$  est parfois défini comme  $-\sum_n C_n/R^n$  et non comme ici par  $\sum_n C_n/R^n$ .*

$\Pi_{\bar{a}} 6s + 6p$			$\Sigma_{\bar{a}} 6s + 6p$		$\Sigma_{\bar{s}} 6s + 6s$			Année
$C_3$	$C_6$	$C_8$	$C_6$	$C_8$	$C_6$	$C_8$	$C_{10}$	
10.76	-13 210	-2 078 000	-19 510	-5 061 000				1984
12.13	-18 614	-1 729 157	-26 087	-6 416 535				1985 $_B$
10.47	-11 830	-2 256 100	-17 390	-5 040 000				1995
10.05 ± 0.034								1994
10.02 ± 0.024								1994
10.14 ± 0.14								1999 $_N$
					-6 855	-902 500	-130 100 000	1979
					-6 500			1985
					-9 469	-1 291 624	-145 123 902	1985 $_B$
					-6 331	-963 000	-152 100 000	1994
					-6 652	-954 600	-135 800 000	1997
					-6 851			1999
					-6 408	-909 100	-130 300 000	1999 $_P$

*En comparant avec l'expérience on voit que même les calculs les plus récents sur les  $C_3$  ne sont précis qu'à 5%; le calcul des autres termes, comme le  $C_6$ , incluant déjà le calcul du  $C_3$  (le premier état excité intervient) ne peut évidemment pas être plus précis que 5%.*

Signalons par ailleurs, qu'en prenant le premier terme ( $n'' = n''' = 6$ ) de la somme 3.48, et en utilisant la définition 3.39, on obtient déjà une bonne approximation du résultat :

$$C_6 \approx -\frac{3C_3^2}{E(6p) - E(6s)} \approx -5700e^2 a_0^5 \quad (3.49)$$

### 3.6 Introduction de l'interaction spin-orbite. Cas (c) de Hund

Nous allons à présent traiter toute la perturbation  $V = H^{\text{SO}} + H^{\text{int,non rel}}$ , i.e. le cas (c) de Hund, qui est le mieux adapté (voir la figure 2.6) aux distances interatomiques  $R > 20 a_0$  explorées dans nos expériences.

Un premier point de départ possible est d'utiliser tout le travail précédent et de diagonaliser la perturbation  $H^{\text{SO}}$ . Cette méthode sera exposée ci-dessous. Une deuxième méthode sera ensuite discutée, elle consiste à partir d'une base où  $H^{\text{SO}}$  est diagonale et d'y faire le calcul des éléments de matrice de  $H^{\text{int,non rel}}$ .

#### 3.6.1 Calcul de l'interaction à partir de la base du cas (a)

##### Effet de $\sigma_v^{\text{orb+spin,el}}$ et nouvelle base adaptée à cette symétrie

Rappelons que les symétries ont besoin d'être réétudiées lorsque l'on passe du cas (a) au cas (c), comme nous l'avons expliqué au chapitre 2.12.4.

Le complément E.3.7 permet de définir une base  $\left|^{2S+1}\Lambda\right|_{|\Omega|,\omega}^{\sigma} (n0 + n'l'); R\rangle^0$  adaptée (en y incluant le spin nucléaire) aussi à la symétrie de réflexion  $\sigma_v^{\text{orb+spin,el}}$  pour la valeur propre

$$\sigma = \sigma'(-1)^S \quad (3.50)$$

En fait, la nouvelle base, donnée par la formule E.32, n'est intéressante que si  $\sigma$  est un nombre quantique intéressant, i.e. pour  $\Omega = 0$ . En regardant la table 3.1, on voit qu'elle n'est intéressante que pour quatre états  $\left|^3\Pi_{0,g}^{\sigma=\pm 1} (n0 + n'l'); R\rangle^0$  et  $\left|^3\Pi_{0,u}^{\sigma=\pm 1} (n0 + n'l'); R\rangle^0$ . Par exemple, en utilisant 3.50 et 3.31, on trouve :

$$\begin{aligned} \left|^{2\times 1+1}\Lambda\right|_{|\Omega|=0,\omega=+}^{\sigma} (ns + np), R\rangle^0 &= \left|^3\Pi_{0,g}^{\sigma=-} (ns + np); R\rangle^0 \\ &\stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \left|^3(\Lambda = 1)_{0,g} (ns + np); R\rangle^0 + \left|^3(\Lambda = -1)_{0,g} (ns + np); R\rangle^0 \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[ \frac{1 - P_{12}^{\text{orb}}}{\sqrt{2}} (|0_s-\rangle_A |1-\rangle_B + |1-\rangle_A |0_s-\rangle_B + |0_s+\rangle_A |-1+\rangle_B + |-1+\rangle_A |0_s+\rangle_B) \right] \end{aligned} \quad (3.51)$$

L'état sans échange est donné en posant  $\frac{1 - P_{12}^{\text{orb}}}{\sqrt{2}} = 1$ .

##### Matrice de l'interaction spin-orbite

Les symétries définissant les nombres quantiques  $\omega, \sigma, |\Omega|$  n'étant pas brisées par l'interaction spin-orbite  $H^{\text{SO}} = \frac{A^{\text{SO}}(R)}{2} (\vec{L} \cdot \vec{S})$ , nous en déduisons que les états  $\left|\Omega\right|_{|\Omega|,\omega}^{\sigma} (n0 + n'l'); R\rangle^0$  du cas (c) sont des combinaisons linéaires en  $|\Lambda|, S$  de  $\left|^{2S+1}\Lambda\right|_{|\Omega|,\omega}^{\sigma} (n0 + n'l'); R\rangle^0$ . On trouvera la combinaison linéaire en diagonalisant par bloc le hamiltonien spin-orbite dont les éléments de matrice sont calculables en utilisant  $H^{\text{SO}} = A^{\text{SO}}(R) \frac{l_1^+ s_1^- + l_1^- s_1^+}{2} + l_{1z} s_{1z} + 1 \leftrightarrow 2$  et la définition 3.31. Rappelons la valeur  $\frac{2}{3} \times 554,0406(4) \text{ cm}^{-1}$  pour  $\hbar^2 A^{\text{SO}}(R = +\infty) = \hbar^2 A_{6p}^{\text{SO}}$ , qui provient de la figure 1.1 page 37.

##### Limite asymptotique $ns + np$

En reprenant les arguments qui viennent d'être énoncés, on voit que la matrice donnant les états  $\left|0_g^-(n0 + np); R\rangle^0$  ne fait intervenir que les deux états (voir table 3.1),  $\left|^3\Pi_{0,g}^{\sigma=-}\right\rangle^0$  et  $\left|^3\Sigma_{0,g}^{\sigma=-}\right\rangle^0$  dont on connaît l'écriture grâce aux équations 3.51 et 3.32. Signalons que  $\left|^3\Sigma_{0,g}^{\sigma=-}\right\rangle^0 = \left|^3\Sigma_{0,g}^{\sigma'++}\right\rangle^0$  d'après la formule 3.50 (ou E.32). On en déduit l'effet de la perturbation  $H^{\text{SO}} + H^{\text{int,non rel}}$ , pour finalement arriver à

$$\begin{aligned} \left|0_g^-(n0 + np); R\rangle^0 &\doteq \text{Mat}_{H^{\text{SO}} + H^{\text{int,non rel}}} \left( \left|^3\Pi_{0,g}^{\sigma=-}\right\rangle^0, \left|^3\Sigma_{0,g}^{\sigma'++}\right\rangle^0 \right) \\ &\doteq \begin{pmatrix} E(ns + np) + \frac{C_3}{R^3} - \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}(R)}{2} & \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}(R)}{\sqrt{2}} \\ \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}(R)}{\sqrt{2}} & E(ns + np) - 2\frac{C_3}{R^3} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.52)$$

TAB. 3.4: Matrices donnant les états  $\Omega_{g,u}^{\pm 1}$  (on omet la dépendance en  $R$ ) du cas (c) en fonction des états du cas (a) pour la limite  $ns + np$ .

$$\begin{array}{cc}
\pm 2_u \doteq E(^3\Pi_{\pm 2,u}) + \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}}{2} & \pm 2_g \doteq E(^3\Pi_{\pm 2,g}) + \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}}{2} \\
\pm 1_u \doteq \begin{pmatrix} E(^3\Pi_{\pm 1,u}) & \mp \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}}{2} & \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}}{2} \\ \mp \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}}{2} & E(^1\Pi_{\pm 1,u}) & \pm \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}}{2} \\ \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}}{2} & \pm \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}}{2} & E(^3\Sigma_{\pm 1,u}^+) \end{pmatrix} & \pm 1_g \doteq \begin{pmatrix} E(^3\Pi_{\pm 1,g}) & \mp \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}}{2} & \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}}{2} \\ \mp \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}}{2} & E(^1\Pi_{\pm 1,g}) & \pm \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}}{2} \\ \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}}{2} & \pm \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}}{2} & E(^3\Sigma_{\pm 1,g}^+) \end{pmatrix} \\
0_u^+ \doteq \begin{pmatrix} E(^3\Pi_{0,u}^{\sigma=+}) - \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}}{2} & \frac{-\hbar^2 A^{\text{SO}}}{\sqrt{2}} \\ \frac{-\hbar^2 A^{\text{SO}}}{\sqrt{2}} & E(^1\Sigma_u^+) \end{pmatrix} & 0_g^+ \doteq \begin{pmatrix} E(^3\Pi_{0,g}^{\sigma=+}) - \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}}{2} & \frac{-\hbar^2 A^{\text{SO}}}{\sqrt{2}} \\ \frac{-\hbar^2 A^{\text{SO}}}{\sqrt{2}} & E(^1\Sigma_g^+) \end{pmatrix} \\
0_u^- \doteq \begin{pmatrix} E(^3\Pi_{0,u}^{\sigma=-}) - \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}}{2} & \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}}{\sqrt{2}} \\ \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}}{\sqrt{2}} & E(^3\Sigma_{0,u}^+) \end{pmatrix} & 0_g^- \doteq \begin{pmatrix} E(^3\Pi_{0,g}^{\sigma=-}) - \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}}{2} & \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}}{\sqrt{2}} \\ \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}}{\sqrt{2}} & E(^3\Sigma_{0,g}^+) \end{pmatrix}
\end{array}$$

Où  $\doteq$  signifie "est état propre de" et  $C_3 \stackrel{\text{def}}{=} C_3(\Pi_{\hat{a}})$  d'après la définition 3.39.

Pour aller plus loin que l'ordre le plus bas, il est nécessaire de faire un traitement complet de la perturbation : interaction+spin-orbite à l'ordre 1 (pour la fonction d'onde et donc ordre 2 pour l'énergie). Ce calcul est très difficile car il fait intervenir tous les états. Même si le calcul de l'effet de  $H^{\text{int,non rel}}$  est déjà fait au travers des termes comme  $C_6/R^6$ , celui de  $H^{\text{SO}}$  est difficile. Par exemple le terme diagonal lié à  $|^3\Sigma_{0,g}^{\sigma'=+}(n0 + np); R\rangle$ , qui était 0, doit être remplacé par une somme sur tous les états couplés par  $H^{\text{SO}}$  (autre que ceux  $ns + np$ ), par exemple  $|^3\Sigma_{0,g}^{\sigma'=+}(ns + (n + 1)p); R\rangle$ ; ce terme n'est donc plus égal à zéro (on pourra consulter [Messiah, 1964] XVI-17, pour la méthode générale des perturbations).

Afin de simplifier la théorie des perturbations, nous allons donc conserver l'ordre 0 pour le hamiltonien  $H^{\text{SO}}$  et traiter  $H^{\text{int,non rel}}$  à tous les ordres. La matrice du hamiltonien total (atomique+interaction+spin-orbite) s'écrit par exemple dans notre théorie approchée (d'où l'exposant <sup>app</sup>).

$$|0_g^-(n0 + np); R\rangle^{\text{app}} \doteq \begin{pmatrix} E(^3\Pi_{0,g}^{\sigma=-})(R) - \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}(R)}{2} & \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}(R)}{\sqrt{2}} \\ \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}(R)}{\sqrt{2}} & E(^3\Sigma_{0,g}^{\sigma'=+})(R) \end{pmatrix} \quad (3.53)$$

Notons que la théorie des perturbations presque dégénérées développée par Dalgarno vers 1955 (voir par exemple [Marinescu and Dalgarno, 1995, Marinescu and Dalgarno, 1996]) résout ce problème des ordres de perturbation, et prédit que notre écriture est correcte jusqu'au second ordre, i.e. pour les termes en  $C_3, C_6$  et  $C_8$ . Nous en reparlerons en section 3.6.3.

De même, après de longs calculs ne présentant pas de difficultés, nous en déduisons les matrices de la table 3.4. On retrouve bien nos 24 états et en les diagonalisant 16 courbes de potentiel distinctes en cas (c) de Hund et présentées sur la figure 3.1.

### Diagramme de corrélation et courbes de potentielles

Nous savons (voir section 2.13.1) que lorsque  $R$  diminue on passe du cas (c) au cas (a). Ce passage est fait facilement en utilisant les matrices données par la table 3.4, il suffit de les diagonaliser et suivre les coefficients des combinaisons linéaires avec  $R$ . La formule 3.69, montre par exemple que, lorsque  $R$  diminue, l'état  $0_g^- (6s + 6p_{3/2})$  prend le caractère  $^3\Pi_{0,g}^{\sigma=-} (6s + 6p)$ . Le résultat est résumé sur la figure 3.1. Signalons que si l'on suit adiabatiquement les courbes de potentiel, on peut arriver à un état qui n'est pas l'état vers lequel est corrélé l'état de départ ; les croisements évités entre courbes de potentielle peuvent en effet changer complètement le caractère d'un état.

Les principaux couplages responsables des changements de structures fines (voir section F.3.2) y sont représentés. Une étude plus précise est effectuée dans le complément E.5.

D'après [Julienne and Vigué, 1991] et [Fioretti, 1999] p49, le processus principal (que nous avons donc représenté par un gros disque sur la figure 3.1) semble (dans le césium) être le couplage  $H^{\text{SO}}$  à courte distance entre  $0_u^+(n_0s + n_0p_{3/2})(b^3\Pi_{0,u}^{\sigma=+})$  et l'état  $0_u^+(n_0s + n_0p_{1/2})(A^1\Sigma_{0,u}^+)$ .

### Limite asymptotique $ns + ns$

Pour la limite asymptotique  $ns + ns$ , l'interaction spin-orbite est nulle (au premier ordre), il n'y a donc aucune raison de vouloir utiliser le cas (c), sauf pour avoir le même cas de Hund pour les états  $ns + ns$  et  $np + np$  (ce qui peut être utile si l'on veut utiliser les règles de sélection par exemple). En utilisant la base 3.33 il est très facile de voir que les 4 états sont :

$$|0_u^-(n_0 + np); R\rangle = \left| {}^3\Sigma_{\Omega=0,u}^+(ns + ns); R \right\rangle \quad (3.54)$$

$$|0_g^+(n_0 + np); R\rangle = \left| {}^1\Sigma_{\Omega=0,g}^+(ns + ns); R \right\rangle \quad (3.55)$$

$$|\pm 1_u(n_0 + np); R\rangle = \left| {}^3\Sigma_{\Omega=\pm 1,u}^+(ns + ns); R \right\rangle \quad (3.56)$$

### 3.6.2 Calcul de l'interaction à partir de la base atomique fine

L'étude précédente présente plusieurs points faibles.

1. Elle ne permet pas de repérer simplement (i.e. sans diagonalisation) les états du cas (c) obtenus, notamment en fonction de leur limite asymptotique atomique avec structure fine,  $6s+6p_{3/2}$  ou  $6s+6p_{1/2}$ .
2. Elle traite une perturbation faible ( $H^{\text{int,non rel}}$ ) avant de faire intervenir une perturbation beaucoup plus importante (au moins dans le cas du césium pour  $R$  grand) qui est  $H^{\text{SO}}$ .

Ceci a posé des problèmes pour la théorie des perturbations au second ordre et en posera encore plus si l'on veut inclure la structure hyperfine. Nous allons utiliser une deuxième méthode qui la manière naturelle de traiter le cas (c), i.e. de partir de la base atomique "fine"<sup>15</sup> : ensemble formé de  $|1 : nljm_j\rangle_A \otimes |2 : n'l'j'm'_j\rangle_B$  (où  $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ ), union la même base avec échange de 1, 2 et (ou)  $A, B$ . Cela revient à inclure  $H^{\text{SO}}$  dans les hamiltoniens atomiques donnés par l'expression 3.3.

L'utilisation de la base fine permettra en outre de résoudre un problème, mentionné à propos de l'équation 3.45, dû au fait que les moment dipolaires associés à  $6s \rightarrow 6p_{1/2}$  et à  $6s \rightarrow 6p_{3/2}$  ne sont pas reliés de façon simple.

### Base atomique avec structure fine

Une première méthode pour trouver les états  $|\Omega|_{g,u}^{\pm}$  consiste à partir de la base atomique fine et de refaire tout ce que nous avons fait pour le cas (a) précédemment, i.e. commencer par trouver une base  $|J, \Omega = m_J\rangle$  adaptée aux symétries moléculaires (comme la base 3.18 pour le cas (a)) avant d'y calculer la perturbation  $H^{\text{int,non rel}}$ . On pourra consulter [Nikitin and Umanskii, 1984, Marinescu and Dalgarno, 1996] pour cette méthode, ou s'y ramener en utilisant la formule générale de [Zygelman et al., 1994b] (31) qui indique comment passer dans cette nouvelle base, en utilisant la base du cas (a).

A ce point de notre manuscrit, il est plus astucieux d'utiliser une seconde méthode reprenant le travail déjà fait. Nous voulons connaître les éléments de matrice des états du cas (c)  $|\Omega_{\omega}^{(\sigma)}\rangle$  dans la base atomique fine. Au lieu de considérer le cas général, nous allons expliciter la méthode à travers l'exemple des états  $0_g^-(ns + np)$ , la méthode sera facilement généralisable aux autres états.

<sup>15</sup>Nous parlons ici de base atomique, alors que les états sont quantifiés selon l'axe internucléaire, les états sont plutôt les états du cas (e) de Hund.

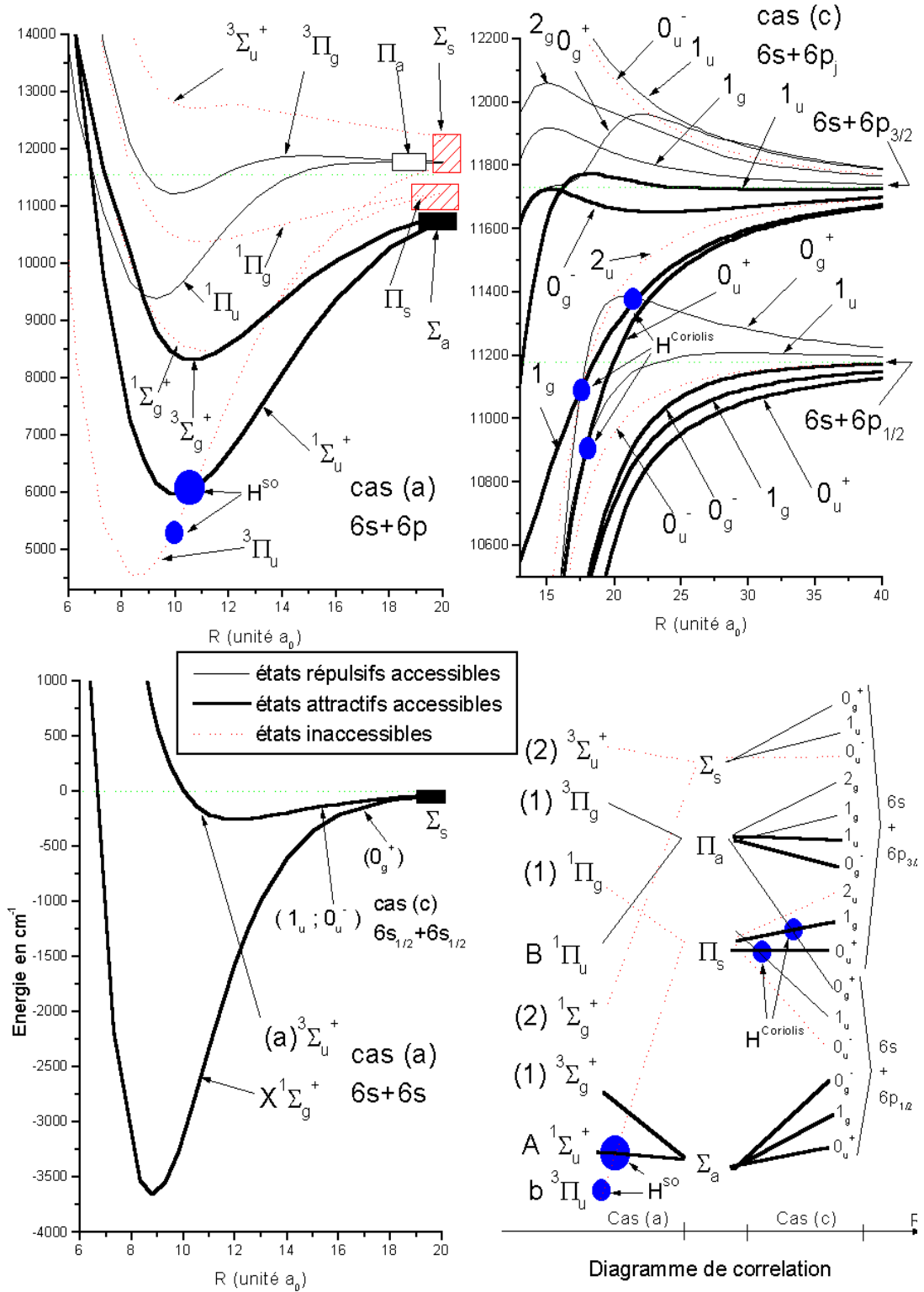


FIG. 3.1: Courbes de potentiel du césium calculées en cas (a) de Hund (sans  $H^{SO}$ ) par [N.Spiess, 1989]. Le cas (c) provient de la diagonalisation (effectuée par O. Dulieu) des matrices données par la table 3.4. Le diagramme de corrélation du cas (c) au cas (a) lorsque  $R$  diminue ainsi que les couplages provoquant le changement de structure fine sont aussi représentés par des disques.

**Exemple du cas  $0_g^- (ns + np)$** 

À l'inverse du cas (a), on introduit en premier  $H^{\text{SO}}$ , puis dans un deuxième temps  $H^{\text{int,non rel}}$ . Explicitons le sur le cas  $0_g^- (ns + np)$ .

Dans ce but, on utilise la matrice 3.52, en ne gardant que  $H^{\text{SO}}$  (avec des notations simplifiées) :

$$M_{(a);\text{SO}} \stackrel{\text{def}}{=} \text{Mat}_{H^{\text{SO}}} \left( \left| {}^3\Pi_{0,g}^{\sigma=-} \right\rangle, \left| {}^3\Sigma_{0,g}^{\sigma'=+} \right\rangle \right) = \begin{pmatrix} -\frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}(R)}{2} & \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}(R)}{\sqrt{2}} \\ \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}(R)}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} \quad (3.57)$$

Pour obtenir la base atomique fine recherchée, il suffit de faire tendre  $R$  vers  $+\infty$  et d'oublier l'énergie  $E(ns + np)$ , on notera alors  $A^{\text{SO}} = A^{\text{SO}}(R = +\infty)$ . Nous obtenons alors une matrice dont les états propres (notés ici  $|0_g^-(R = +\infty); p_{3/2}\rangle$  et<sup>16</sup>  $|0_g^-(R = +\infty); p_{1/2}\rangle$ ) sont les états combinaisons linéaires de la base atomique fine cherchée et sont donnés par la matrice de passage (choisie orthonormale)

$$P \stackrel{\text{def}}{=} \text{Mat}_{|0_g^-(R=+\infty); p_{3/2}\rangle, |0_g^-(R=+\infty); p_{1/2}\rangle} \left( \left| {}^3\Pi_{0,g}^{\sigma=-} \right\rangle, \left| {}^3\Sigma_{0,g}^{\sigma'=+} \right\rangle \right) = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \sqrt{\frac{2}{3}} \\ \sqrt{\frac{2}{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix} \quad (3.58)$$

Muni de cette base, il faut calculer les éléments de matrices de  $H^{\text{int,non rel}}$ . Plutôt que de refaire tout un calcul, il est là aussi plus simple d'utiliser ce qui a été fait en cas (a), i.e. partir de la matrice 3.53 (notée  $M_{(a)}$ ) et la transformer dans la nouvelle base en (avec  $P^{-1} = {}^t P$ ) :

$$\begin{aligned} M_{(e)} &\stackrel{\text{def}}{=} P M_{(a)} P^{-1} = \text{Mat}_{H^{\text{SO}} + H^{\text{int,non rel}}} \left( |0_g^-(R = +\infty); p_{3/2}\rangle, |0_g^-(R = +\infty); p_{1/2}\rangle \right) \quad (3.59) \\ &= \begin{pmatrix} \frac{E_{\Pi}(R) + 2E_{\Sigma}(R)}{3} + \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}(R)}{2} & \frac{\sqrt{2}}{3} (E_{\Pi}(R) - E_{\Sigma}(R)) \\ \frac{\sqrt{2}}{3} (E_{\Pi}(R) - E_{\Sigma}(R)) & \frac{E_{\Sigma}(R) + 2E_{\Pi}(R)}{3} - \hbar^2 A^{\text{SO}}(R) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Comme prévu l'interaction spin-orbite est diagonale.

**3.6.3 Prise en compte des durées de vie atomiques "relativistes"**

Comme indiqué au début de la section 3.6.2, la matrice précédente permet<sup>17</sup> de résoudre le problème, mentionné à propos de l'équation 3.45. et qui proviennent du fait que des corrections relativistes existent et que l'état  $6p_{3/2}$  n'est donc pas un état pur, il contient un peu de caractère  $d$  et  $s$ . On pourra consulter sur ce sujet [Sapirstein, 1998, Sapirstein, 1996].

**"Oubli" de la perturbation relativiste**

Pour simplifier le traitement de ce problème nous n'allons traiter que les termes en  $1/R^3$  dans la matrice 3.59.<sup>18</sup>

La façon la plus simple de prendre en compte la relation entre  $\langle 6p_{3/2} \parallel Q_1 \parallel 6s_{1/2} \rangle$  et  $\langle 6p_{1/2} \parallel Q_1 \parallel 6s_{1/2} \rangle$  est, dans un premier temps, de les relier à l'élément  $\langle 6p \parallel Q_1 \parallel 6s \rangle$ , en faisant comme si la perturbation (i.e. la correction relativiste) n'existait pas. Il suffit pour cela d'utiliser les formules [Varshalovich et al., 1989] 13.2 (5) et 9.5 (1), pour arriver à

$$\langle ns_{1/2} \parallel Q_1 \parallel np_{3/2} \rangle = \frac{2}{\sqrt{3}} \langle ns \parallel Q_1 \parallel np \rangle \quad (3.60)$$

$$\langle ns_{1/2} \parallel Q_1 \parallel np_{1/2} \rangle = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \langle ns \parallel Q_1 \parallel np \rangle \quad (3.61)$$

<sup>16</sup>Pour se convaincre que l'état que nous appelons  $|0_g^-(R = +\infty); p_{3/2}\rangle$  a l'énergie  $E(ns + np_{3/2})$  et  $|0_g^-(R = +\infty); p_{1/2}\rangle$  a l'énergie  $E(ns + np_{1/2})$ , il faut calculer les valeurs propres, ce qui sera fait en utilisant la matrice 3.59.

<sup>17</sup>L'idée nous fut suggérée par Carl Williams.

<sup>18</sup>On pourrait aussi traiter les termes en  $1/R^6$  en utilisant les formules du types 3.46. La correction étant faible, il est surtout important de la traiter sur les termes en  $1/R^3$ .

En utilisant les définitions 3.39 et 3.42, on réécrit la matrice 3.59 (avec  $C_3 = C_3(\Pi_{\hat{a}}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\langle ns \| Q_1 \| np \rangle \langle ns \| Q_1 \| np \rangle}{3}$ ) sous la forme :

$$\begin{aligned} M_{(e)} &= \begin{pmatrix} E(ns + np) - C_3/R^3 + \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}(R)}{2} & \sqrt{2}C_3/R^3 \\ \sqrt{2}C_3/R^3 & E(ns + np) - \hbar^2 A^{\text{SO}}(R) \end{pmatrix} \\ M_{(e)} &= \begin{pmatrix} E(ns + np_{3/2})(R) - \frac{1}{4} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|\langle ns_{1/2} \| Q_1 \| np_{3/2} \rangle|^2}{R^3} & \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\langle ns_{1/2} \| Q_1 \| np_{3/2} \rangle \langle ns_{1/2} \| Q_1 \| np_{1/2} \rangle}{R^3} \\ \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\langle ns_{1/2} \| Q_1 \| np_{3/2} \rangle \langle ns_{1/2} \| Q_1 \| np_{1/2} \rangle}{R^3} & E(ns + np_{1/2})(R) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.62)$$

où  $E(ns + np_{1/2})(R) \stackrel{\text{def}}{=} E(ns + np) - \hbar^2(A^{\text{SO}}(R))$  tend asymptotiquement vers  $E(ns + np_{1/2})$ , de même pour  $E(ns + np_{3/2})(R)$ . Le passage de la première à la deuxième matrice à été fait en utilisant les formules 3.60 et 3.61 pour faire apparaître les bons éléments de matrices réduits à la bonne place.

### Calcul de la nouvelle matrice

La forme est celle que l'on aurait obtenue en effectuant le long calcul des éléments de matrice de  $H^{\text{int,non rel}}$  dans la base  $|0_g^-(R = +\infty); p_{3/2}\rangle, |0_g^-(R = +\infty); p_{1/2}\rangle$ .<sup>19</sup>

On peut alors utiliser les données expérimentales ou théoriques, des forces de transitions. Pour le césium, on a la formule 3.45) :

$$\frac{\langle 6s \| Q_1 \| 6p_{1/2} \rangle}{\langle 6s \| Q_1 \| 6p_{3/2} \rangle} = \sqrt{\frac{1}{1.9809(9)}} \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\frac{1}{2}}(1 + \epsilon)$$

qui provient de [Rafac and Tanner, 1998]. Il suffit alors de redéfinir

$$C_3 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{4} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} |\langle ns_{1/2} \| Q_1 \| np_{3/2} \rangle|^2 \quad (3.63)$$

qui redonne bien l'ancienne valeur  $C_3(\Pi_{\hat{a}})$  dans le cas où l'on néglige la correction relativiste, pour obtenir à partir de la matrice 3.62, la matrice qui corrige 3.59 :

$$M_{(e)} = \begin{pmatrix} E(ns + np_{3/2})(R) - \frac{C_3}{R^3} & \sqrt{2} \frac{C_3(1+\epsilon)}{R^3} \\ \sqrt{2} \frac{C_3(1+\epsilon)}{R^3} & E(ns + np_{1/2})(R) \end{pmatrix} \quad (3.64)$$

On peut préférer effectuer un dernier changement de base (inverse de celui effectué dans 3.59) pour obtenir la matrice en cas (a) corrigeant la matrice donnée par la formule 3.52,

$$M_{(a)} = \begin{pmatrix} E(ns + np) + \frac{C_3(1+\frac{4\epsilon}{3})}{R^3} - \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}(R)}{2} & \frac{\sqrt{2}}{3} \epsilon \frac{C_3}{R^3} + \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}(R)}{\sqrt{2}} \\ \frac{\sqrt{2}}{3} \epsilon \frac{C_3}{R^3} + \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}(R)}{\sqrt{2}} & E(ns + np) - 2 \frac{C_3(1+\frac{2\epsilon}{3})}{R^3} \end{pmatrix} \quad (3.65)$$

#### 3.6.4 Limite $np + np$ .

La limite asymptotique  $np + np$  peut être importante pour des expériences de photoassociation à deux photons. Elle est surtout utile dans le cas du sodium car elle mène à de l'auto-ionisation, (on pourra consulter la thèse de [Huynh, 1998]). Les coefficients asymptotiques des états reliés à cette limite peuvent être trouvés dans [Marinescu, 1997], des exemples de courbes de potentiel peuvent être trouvés dans la figure 3 de [Heather and Julienne, 1993] qui décrit les processus amenant à l'ionisation dans Na.

<sup>19</sup>Ce calcul est basé sur le calcul — via la matrice de passage 3.58 et les définitions 3.32 et 3.51 — des états propres (toujours sans échange et avec, par exemple, la notation  $|p_{3/2} - \frac{1}{2}\rangle = |p_j m_j\rangle$ )

$$\begin{aligned} |0_g^-(R = +\infty); p_{3/2}\rangle &= \frac{1}{2} \left[ |0_s+\rangle_A |p_{3/2} - \frac{1}{2}\rangle_B + |p_{3/2} - \frac{1}{2}\rangle_A |0_s+\rangle_B + |0_s-\rangle_A |p_{3/2} \frac{1}{2}\rangle_B + |p_{3/2} \frac{1}{2}\rangle_A |0_s-\rangle_B \right] \\ |0_g^-(R = +\infty); p_{1/2}\rangle &= \frac{1}{2} \left[ -|0_s+\rangle_A |p_{1/2} - \frac{1}{2}\rangle_B - |p_{1/2} - \frac{1}{2}\rangle_A |0_s+\rangle_B + |0_s-\rangle_A |p_{1/2} \frac{1}{2}\rangle_B + |p_{1/2} \frac{1}{2}\rangle_A |0_s-\rangle_B \right] \end{aligned}$$



### 3.7 Moment dipolaire de transition

Il est nécessaire de connaître le moment dipolaire de transition, pour déterminer la durée de vie des états et pour évaluer la facilité avec laquelle on peut les exciter lors de la photoassociation.

Nous n'allons détailler que les transitions entre états du fondamental  $ns + ns$  et premiers états excités  $ns + np$ . Les états du cas (c) étant des combinaisons linéaires d'états du cas (a), nous allons commencer par étudier les états du cas (a).

#### 3.7.1 En cas (a)

En reprenant les notations de la section 2.17 et de l'équation 2.58, nous voyons que l'information est contenue dans le moment dipolaire électronique (polaire en  $q$ ) de la transition  $bh$ . Ici la partie électronique de  $b$  est  $|\alpha', m'_J = \Omega'\rangle = \left|^{2S'+1}\Sigma_{\Omega', \omega' = (-1)^{S'}}^+ (ns + ns); R\right\rangle$  et celle de  $h$  est  $|\alpha'', m''_J = \Omega''\rangle = \left|^{2S''+1}\Lambda_{\Omega'', \omega''}^{(+)} (ns + np); R\right\rangle$ . D'après les règles de sélection, nous savons que les seules transitions permises vérifient  $S' = S'', q = \Omega' - \Omega'' = 0 - \Lambda$  et  $\omega' = -\omega''$ . Il est donc déjà évident qu'il sera impossible d'exciter certains états seront impossibles à exciter en partant d'un des quatre états de la limite  $6s + 6s$ , les états triplets- $u$  ou les singulets- $g$  par exemple si le cas (a) est pur.

On notera  $S = S' = S''$  et  $\Omega = \Omega'$ .

Le moment dipolaire électronique (polaire en  $q = -\Lambda$ ) de la transition est :

$$\begin{aligned} \mu_q^{\alpha', m'_J; \alpha'', m''_J}(R) &\stackrel{\text{def}}{=} \left\langle ^{2S+1}\Sigma_{\Omega, (-1)^S}^+ (ns + ns); R \left| \mu_q \right| ^{2S+1}\Lambda_{\Omega-q, (-1)^S}^{(+)} (ns + np); R \right\rangle \text{ noté} \\ \mu_{-\Lambda}^{S, \Omega}(R) &= \left\langle ^{2S+1}\Sigma_{\Omega, (-1)^S}^+ (ns + ns); R \left| Q_1^{-\Lambda}(A) + Q_1^{-\Lambda}(B) \right| ^{2S+1}\Lambda_{\Omega+\Lambda, (-1)^S}^{(+)} (ns + np); R \right\rangle \end{aligned} \quad (3.66)$$

#### Ordre 0, sans échange

On peut obtenir une valeur approchée de  $\mu_{-\Lambda}^{S, \Omega}(R)$  en utilisant les fonctions d'onde d'ordre zéro sans échange définies par la formule 3.36, on le notera alors  $\mu_{-\Lambda}^{S, \Omega, (0)}(R)$ . Dans ce cas la seule façon dont intervient le spin est par le "caractère"  $\hat{a}$  ou  $\hat{s}$ . L'état de départ est  $\Sigma_{\hat{s}}$  (voir la table 3.2) la table 3.1 indique alors que les seuls états accessibles sont les  $\Sigma_{\hat{a}}$  et les  $\Pi_{\hat{a}}$ . Cette conclusion est reportée sur la figure 3.1.

Le calcul du moment dipolaire se rapproche beaucoup de celui du  $C_3$ , il suffit d'utiliser 3.13 et 3.36 pour trouver.

$$\begin{aligned} \mu_{-\Lambda}^{S, \Omega, (0)}(R) &= \langle S, \Omega | \otimes_A \langle 0_s |_B \langle 0_s | Q_1^{-\Lambda}(A) + Q_1^{-\Lambda}(B) | \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |0_s\rangle_A |\Lambda_p\rangle_B + |\Lambda_p\rangle_A |0_s\rangle_B \right] \otimes |S, \Omega \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ {}_A \langle 0_s | Q_1^{-\Lambda}(A) | \Lambda_p \rangle_A + {}_B \langle 0_s | Q_1^{-\Lambda}(B) | \Lambda_p \rangle_B \right] \\ &= \frac{2}{\sqrt{2}} C_{1\Lambda, 1-\Lambda}^{0,0} D_{ns, np} = (-1)^{1+\Lambda} D_{ns, np} \sqrt{\frac{2}{3}} \end{aligned} \quad (3.67)$$

On remarque que ni le spin ni  $\Omega$  ne jouent de rôle autre que celui de déterminer l'état de départ.

#### Ordre 1, sans échange

Pour améliorer le calcul, il faut utiliser les fonctions d'ondes  $|\Psi(ns + n'l')\rangle^1$  d'ordre 1, qui sont "contaminées" par les états des autres asymptotes  $n''l'' + n'''l'''$  (voir [Cohen-Tannoudji et al., 1996] XI B1b). C'est ce qui explique que l'on peut exciter des états moléculaires liés asymptotiquement à  $ns + nd$  par exemple, bien que cette transition soit interdite pour deux atomes libres. Le calcul du dipôle avec des fonctions d'ordre 1 se rapproche beaucoup du calcul du coefficient  $C_6$ . Nous donnons donc la correction  $\Delta\mu_{-\Lambda}^{S, \Omega} = \mu_{-\Lambda}^{S, \Omega, (1)}(R) - \mu_{-\Lambda}^{S, \Omega, (0)}(R)$  du dipôle à l'ordre 0. On consultera [Marinescu and Dalgarno, 1995] (112)

pour les détails.

$$\Delta\mu_{-\Lambda}^{S,\Omega}(R) = (-1)^\Lambda \frac{2}{(1+\Lambda)!(1-\Lambda)!} \frac{1}{R^3} \underbrace{\frac{q_e^2 D_{ns,np} \sqrt{6}}{9 \times 4\pi\epsilon_0} \left[ \sum_{m \neq n} \frac{(mp|r|ns)^2}{E_{mp} - E_{np}} + \sum_m \frac{(mp|r|ns)^2}{E_{mp} - (2E_{ns} - E_{np})} \right]}_{\Delta\mu^{(1)}} \quad (3.68)$$

La valeur du dipôle à l'ordre 0 (on le note  $\mu^{(0)}$ , voir la formule 3.67) pour le césium est  $\mu^{(0)} \stackrel{\text{def}}{=} D_{ns,np} \sqrt{\frac{2}{3}} \approx -4.6|q_e|a_0$ , la correction à l'ordre 1 est  $\Delta\mu^{(1)} \approx -466|q_e|a_0^4$ . On peut remarquer que le premier terme de la somme est  $D_{ns,np}^3 \frac{\sqrt{6}}{9} \frac{1}{2(E_{6p} - E_{6s})} \approx -460|q_e|a_0^4$  et qu'il donne presque le résultat, un peu comme lors de l'établissement de la formule 3.49.

### 3.7.2 Cas (c)

#### Exemple de l'état $0_g^-(ns + np_{3/2})$

On va étudier les moments dipolaires de transition entre états du cas (c) de Hund à travers l'exemple de l'état attractif  $0_g^-(ns + np_{3/2})$ . On ne va s'intéresser qu'à l'ordre le plus bas en  $1/R$  de la correction du moment dipolaire i.e. au terme en  $1/R^3$ . Il suffit de s'arrêter au terme en  $1/R^3$  dans la matrice donnant l'état  $0_g^-$ .

Une diagonalisation fournit immédiatement les états propres  $0_g^-(ns + np_{1/2})$  et  $0_g^-(ns + np_{3/2})$  ainsi que leur énergie. En effectuant un développement limité à l'ordre  $1/R^3$  pour les vecteurs propres, mais en  $1/R^6$  pour l'énergie, on obtient (sans oublier de normaliser les vecteurs propres) à partir des matrices 3.59 et 3.65 (ou 3.64) :

$$|0_g^-(ns + np_{3/2}); R\rangle = \underbrace{\left( \frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{4}{\sqrt{27}} \frac{C_3}{\hbar^2 A^{\text{SO}}(R)} \frac{1}{R^3} + O(1/R^4) \right)}_{a_{\Pi}(R)} |^3\Pi_{0,g}^{\sigma=-}(ns + np); R\rangle + \quad (3.69)$$

$$\underbrace{\left( \sqrt{\frac{2}{3}} - \sqrt{\frac{8}{27}} \frac{C_3}{\hbar^2 A^{\text{SO}}(R)} \frac{1}{R^3} + O(1/R^4) \right)}_{a_{\Sigma}(R)} |^3\Sigma_{0,g}^+(ns + np); R\rangle$$

$$E(0_g^-(ns + np_{3/2}))(R) = E_{ns+np_{3/2}} - \frac{C_3}{R^3} + \frac{1}{R^6} \left[ \frac{1}{2}(C_6^{\Pi} + C_6^{\Sigma}) - \frac{1}{6}(C_6^{\Pi} - C_6^{\Sigma}) + \frac{4C_3^2(1+\epsilon)^2}{3\hbar^2 A^{\text{SO}}(R)} \right] \quad (3.70)$$

Que l'on pourra comparé à la formule (5.7) de l'article [Fioretti et al., 1999a]. En utilisant 3.51 avec 3.69, on en déduit que :

$$\langle ^3\Sigma_{\Omega,u}^+ | \mu_q | 0_g^- \rangle = \begin{cases} \frac{a_{\Pi}(R)}{\sqrt{2}} \langle ^3\Sigma_{1,u}^+ | \mu_{+1} | ^3\Pi_{0,g}^{\sigma=-} \rangle & \text{si } q = +1 \\ a_{\Sigma}(R) \langle ^3\Sigma_{0,u}^+ | \mu_0 | ^3\Sigma_{0,g}^+ \rangle & \text{si } q = 0 \\ \frac{a_{\Pi}(R)}{\sqrt{2}} \langle ^3\Sigma_{-1,u}^+ | \mu_{-1} | ^3\Pi_{0,g}^{\sigma=-} \rangle & \text{si } q = -1 \end{cases}$$

On peut réécrire avec l'aide des expressions 3.67 et 3.68 :

$$\langle ^3\Sigma_{\Omega,u}^+ | \mu_q | 0_g^- \rangle = \begin{cases} \frac{a_{\Pi}(R)}{\sqrt{2}} \left[ \mu^{(0)} - \frac{\Delta\mu^{(1)}}{R^3} + O(1/R^4) \right] & \text{si } q = \Omega = \pm 1 \\ a_{\Sigma}(R) \left[ -\mu^{(0)} + 2\frac{\Delta\mu^{(1)}}{R^3} + O(1/R^4) \right] & \text{si } q = \Omega = 0 \end{cases} \quad (3.71)$$

et finalement

$$\langle ^3\Sigma_{\Omega,u}^+ | \mu_q | 0_g^- \rangle = \begin{cases} \frac{\mu^{(0)}}{\sqrt{6}} + \frac{1}{R^3} \left[ \frac{4C_3\mu^{(0)}}{\sqrt{54}\hbar^2 A^{\text{SO}}} - \frac{\Delta\mu^{(1)}}{\sqrt{6}} \right] + O(1/R^4) & \text{si } q = \Omega = \pm 1 \\ -\frac{\mu^{(0)}\sqrt{2}}{\sqrt{3}} + \frac{1}{R^3} \sqrt{\frac{8}{27}} \left[ 3\Delta\mu^{(1)} + \frac{C_3\mu^{(0)}}{\hbar^2 A^{\text{SO}}} \right] + O(1/R^4) & \text{si } q = \Omega = 0 \end{cases} \quad (3.72)$$

L'indice  $q$  dans  $\mu_q$  est relatif aux axes de quantifications de la molécule et non aux axes fixes où est définie la polarisation de la lumière. Malgré tout, un tel résultat montre que la polarisation (orientation et alignement) des molécules n'est pas aléatoire. Cela peut se voir par photodissociation comme discuté par [Beswick and Vasyutinskii, 1998].

### Exemple du $1_g (ns + np_{3/2})$ attractif et de l'accessibilité des états en cas (c)

Donnons juste un rapide aperçu de la variation du moment dipolaire de l'état  $1_g (ns + np_{3/2})$ . Il suffit de regarder le diagramme de corrélation pour voir que lorsque  $R$  diminue, il prend le caractère  $^1\Pi_g$  qui d'après les règles de sélection ne peut pas se désexciter vers les états "fondamentaux"  $^3\Sigma_u$  et  $^1\Sigma_g$ . La durée de vie de l'état  $1_g (ns + np_{3/2})$  devient infinie lorsque  $R$  diminue, cela fut observé lors de l'étude des spectres de photoassociation (voir la section 7.4.3).

Les états reliés asymptotiquement à  $ns + ns$  sont (voir la formule 3.56)  $1_u, 0_g^+$  et  $0_u^-$ . Les règles de sélection  $\Delta\Omega = 0, \pm 1, g \leftrightarrow u, 0^+ \leftrightarrow 0^+$  et  $0^- \leftrightarrow 0^-$  permettent d'obtenir la liste des états liés à la limite  $6s + 6p_j$  optiquement accessibles par une excitation dipolaire à un photon à partir du fondamental. La figure 3.1 résume les résultats. La section 8.6.4 permet de déduire la durée de vie radiative des états moléculaires électroniques donnée dans la table 3.5.

Évidemment tous les états sont accessibles via les états reliés asymptotiquement à  $np + np$  ou grâce à une excitation à deux photons.

### 3.7.3 Coefficients asymptotiques

En effectuant un calcul similaire à celui ayant amené aux formules 3.70 et 3.69 pour tous les états  $^{2S+1}|\Omega|_{g,u}(6s + 6p_{3/2})$ , on peut en déduire à la fois l'énergie, et donc le coefficient  $C_3$ , les états propres et la durée de vie radiative. Les résultats sont résumés dans le tableau 3.5. Le calcul de la durée de vie sera effectué en section 8.6.4, mais nous avons tenu à rassembler les différents résultats dans un même tableau.

TAB. 3.5: Liste des coefficients asymptotiques  $C_3(|\Omega|_{g,u}^\pm)$  et des durées de vie radiatives (électroniques)  $\tau_{\text{vie}}$  des états attractifs du cas (c) de Hund reliés à  $6s + 6p_{3/2}$ . Ce tableau est inspiré du tableau plus complet de [Fioretti, 1999] p71.

$ \Omega _{g,u}^\pm$	$C_3( \Omega _{g,u}^\pm) \approx$ (u.a.)	$\tau_{\text{vie}}$ pour $R = \infty$ en ns
$0_u^+$	$5/3 C_3 \approx 16,71$	23
$1_g$	$\frac{\sqrt{7+2}}{3} C_3 \approx 15,53$	25
$0_g^-$	$C_3 \approx 10,03$	15
$1_u$	$\frac{\sqrt{7-2}}{3} C_3 \approx 2,16$	57
$2_u$	$C_3 \approx 10,03$	$\infty$

## 3.8 Effets relativistes de retard

Toute la théorie précédente était basée sur l'hypothèse  $R$  grand (par exemple  $R > R_{\text{LR}}$  donné par la formule 3.11) pour pouvoir développer le hamiltonien non relativiste. Il est évident qu'un traitement complet doit prendre en compte le hamiltonien relativiste et pas seulement le terme spin-orbite que nous avons déjà traité.

La première idée est d'utiliser ce qui précède et d'ajouter le hamiltonien de Breit-Pauli, le complément E.6 montre que cela n'est suffisant que pour des distances  $R \lesssim 0,4\bar{\lambda}$  où  $\bar{\lambda} \stackrel{\text{def}}{=}} c/\omega_0 = \lambda/(2\pi)$  s'appelle la longueur d'onde réduite, et où  $\omega_0 = (E(np) - E(ns))/\hbar$  est la pulsation de la transition que nous étudions. Dans le cas du césium  $\bar{\lambda} \approx 2600 a_0$ .

La seconde idée est d'utiliser le fait qu'une charge  $q$  se déplaçant à la vitesse  $\vec{v}$ , placée à l'origine  $O$  crée au point  $O + \vec{R}$  un potentiel retardé, dit de Liénard-Wieckert

$$V(\vec{R}) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R - \frac{\vec{v} \cdot \vec{R}}{c}} \quad (3.73)$$

Il suffit alors d'utiliser le potentiel 3.4, et de reprendre les développements limités en  $1/R^n$  ayant permis d'arriver au hamiltonien 3.6.

Le bon cadre pour traiter ce problème provenant de la vitesse finie du photon est celui de l'électrodynamique quantique. Le but de cette thèse n'étant pas de démontrer rigoureusement les formules qui vont suivre, nous allons nous contenter d'une approche semi-classique originale pour les établir sans trop de rigueur; nous comparerons ensuite nos formules aux résultats trouvés en premier par Casimir et Polder en 1948 pour les corrections aux termes en  $C_6/R^6$  et par [Stephen, 1964] pour les termes en  $C_3/R^3$ . Cette approche personnelle est effectuée dans le complément E.6. Nous n'allons donner ici que les idées physiques et les résultats.

### 3.8.1 Correction au terme en $C_3/R^3$

Le calcul (purement classique) utilisant les potentiels retardés est effectué dans le complément E.6.1 permet d'écrire les nouvelles énergies et durées de vie radiatives (indiquées par  $_1$ ) des états du cas (a) reliés à la limite  $6s + 6p$  (le  $\pm$  reflète l'ordre d'écriture de  $\hat{s}$  et  $\hat{a}$ )

$$\begin{aligned} \hbar\omega_1(\Sigma_{\hat{s},\hat{a}}) &= \hbar\omega_0 \pm \frac{2D_{ns,np}^2}{3R^3} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \cos \frac{R}{\lambda} + \frac{R}{\lambda} \sin \frac{R}{\lambda} \right) \approx \hbar\omega_0 \pm 2 \frac{C_3}{R^3} \left[ 1 + \frac{1}{2} \frac{R^2}{\lambda^2} \right] \quad (3.74) \\ \hbar\omega_1(\Pi_{\hat{a},\hat{s}}) &= \hbar\omega_0 \pm \frac{D_{ns,np}^2}{3R^3} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( -\frac{R^2}{\lambda^2} \cos \frac{R}{\lambda} + \frac{R}{\lambda} \sin \frac{R}{\lambda} + \cos \frac{R}{\lambda} \right) \approx \hbar\omega_0 \pm \frac{C_3}{R^3} \left[ 1 - \frac{1}{2} \frac{R^2}{\lambda^2} \right] \quad (3.75) \\ \hbar\gamma_1(\Sigma_{\hat{s},\hat{a}}) &= \hbar\gamma_{spon} \pm \frac{4D_{ns,np}^2}{3R^3} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( -\sin \frac{R}{\lambda} + \frac{R}{\lambda} \cos \frac{R}{\lambda} \right) \approx \hbar\gamma_{spon} \left[ 1 \pm \left( -1 + \frac{1}{10} \frac{R^2}{\lambda^2} \right) \right] \quad (3.76) \\ \hbar\gamma_1(\Pi_{\hat{a},\hat{s}}) &= \hbar\gamma_{spon} \pm \frac{2D_{ns,np}^2}{3R^3} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{R^2}{\lambda} \sin \frac{R}{\lambda} + \frac{R}{\lambda} \cos \frac{R}{\lambda} - \sin \frac{R}{\lambda} \right) \approx \hbar\gamma_{spon} \left[ 1 \pm \left( 1 - \frac{1}{5} \frac{R^2}{\lambda^2} \right) \right] \quad (3.77) \end{aligned}$$

On remarque que des états que l'on pensait a priori inaccessibles (pour  $R \ll \bar{\lambda}$ ) car de durée de vie infinie ( $\gamma_1(R) = 0$ ), comme les états  $\hat{s}$ , deviennent accessibles lorsqu'on prend en compte les effets relativistes. De même en cas (c) tous les états et notamment le  $2_u (6s + 6p_{3/2})$  ou le  $0_u^- (6s + 6p_{1/2})$  seront donc accessibles.

### 3.8.2 Correction du terme en $C_6/R^6$ pour l'état fondamental

Une approche particulière de la prise en compte des effets de retard pour le terme en  $C_6/R^6$  de l'état fondamental est développée dans le complément E.6.2. Elle est basée sur le fait que le dipôle de  $B$ , excité par les fluctuations du vide de fréquence  $\omega$ , agit via le potentiel de Liénard-Wieckert sur le dipôle  $\mu^A$  de  $A$ . Une théorie des perturbations dépendantes du temps permet alors de calculer la valeur moyenne  $\langle \mu^A \rangle$  de  $\mu^A$ , de même pour  $\mu^B$ . L'interaction dipôle induit-dipôle induit proportionnelle à  $\langle \mu^A \rangle \langle \mu^B \rangle$  est alors calculée et fournit le résultat

$$\Delta E^{\text{ret}} = \frac{i\hbar c}{\pi R^2 (4\pi\epsilon_0)^2} \int_0^{+\infty} \frac{d\omega}{c} \frac{\omega^4}{c^4} \alpha^{A,\text{pol}}(\omega) \alpha^{B,\text{pol}}(\omega) e^{2i\omega R/c} \left( 1 + 2i \frac{c}{\omega R} - 5 \frac{c^2}{\omega^2 R^2} - 6i \frac{c^3}{\omega^3 R^3} + 3 \frac{c^4}{\omega^4 R^4} \right) \quad (3.78)$$

où

$$\alpha^{A,\text{pol}}(\omega) = 1/3 \sum_{n''} |\langle n0 \parallel Q_1(A) \parallel n''1 \rangle|^2 \left[ \frac{1}{E_{n''1} - E_{n0} - \hbar\omega} + \frac{1}{E_{n''1} - E_{n0} + \hbar\omega} \right] \quad (3.79)$$

On trouve parfois une autre formule où  $\omega$  a été changé en  $i\omega$ . On passe de l'une à l'autre par un calcul de résidu, en bouclant l'intégrale par un demi-cercle et par l'axe imaginaire.

On trouvera dans [Marinescu et al., 1994a] un tableau de valeurs pour le césium, ainsi qu'une référence pour une formule approchée dite de l'arctangente. Lorsque  $R$  devient très grand, la formule précédente a un

comportement en  $C_7/R^7$ , donné en fonction de la polarisabilité statique  $\alpha^{A,\text{pol}}(0)$  par la formule E.60 dite de Casimir Polder.

Indiquons que si l'on continue à écrire  $\Delta E \stackrel{\text{def}}{=} \frac{C_6^{\text{eff}}}{R^6}$ , pour  $\text{Cs}_2$  la valeur du coefficient  $C_6^{\text{eff}}$  chute de 1% par rapport à la valeur de  $C_6$  pour  $R \approx 500 a_0$ .

### 3.8.3 Autres corrections et effet du spin électronique

Le complément montre aussi que les corrections provenant de la prise en compte du spin électronique ne sont pas complètement négligeables (bien qu'elles soient rarement prises en compte), comme nous le verrons lors de la prise en compte du terme d'interaction spin-spin en section 3.9.1.

Nous n'avons traité que les corrections relativistes les plus importantes i.e. les corrections dipolaires. Pour les corrections multipolaires on renvoie à [Marinescu et al., 1994a, Marinescu and You, 1999].

## 3.9 La courbe $0_g^-$ en approximation adiabatique

Nous allons donner ici quelques unes des corrections que l'on peut apporter à la courbe  $0_g^- (6s + 6p_{3/2})$ . Nous voulons en effet avoir la meilleure courbe possible pour traiter au mieux les spectres de photoassociation. On va partir des matrices données par les formules 3.53 et 3.65, pour les améliorer. Nous allons continuer à négliger l'échange et le recouvrement, mais nous verrons finalement que leur prise en compte est nécessaire. En conséquence, le but de cette section est plus de donner les ordres de grandeurs des différents termes correctifs et d'indiquer une façon de les calculer, que d'essayer de décrire précisément toute la courbe de potentielle; seule la partie  $R > 30 a_0$  où l'échange et le recouvrement sont négligeables sera bien décrite. Cette étude pourra ainsi être transposée à des états purement à longue distance (i.e. où l'échange et le recouvrement sont négligeables) comme peut l'être l'état  $1_u(6s + 6p_{3/2})$ .

Les calculs concernant les différentes améliorations sont précisés dans le complément E.7. Les résultats essentiels sont présentés ci-dessous.

### 3.9.1 Présentation des principales perturbations

#### 1. Spin-orbite.

On démontre l'expression utilisée précédemment  $H^{\text{SO}} = A^{\text{SO}}(R)\vec{l}_1 \cdot \vec{s}_1 + A^{\text{SO}}(R)\vec{l}_2 \cdot \vec{s}_2$  avec

$$A^{\text{SO}}(R) \approx A_{nl}^{\text{SO}} \left(1 + \text{cte} \frac{a_0^2}{R^2}\right) \quad (3.80)$$

la correction provenant des termes spins-autres orbites entre l'électron d'un atome et le cœur de l'autre atome éloigné de  $R$ . La constante étant de l'ordre de 1. Cet effet est important bien que rarement pris en compte.

#### 2. Spin-spin.

Comme signalé au chapitre précédent, les effets relativistes de spin ne sont pas complètement négligeables. Le terme de spin-spin, par exemple, fournit :

$$\text{Mat}_{H^{\text{SS}}} \left( \left| {}^3\Pi_{0,g}^{\sigma=-} (n0 + np); R \right\rangle^0, \left| {}^3\Sigma_{0,g}^{\sigma'+=} (n0 + np); R \right\rangle^0 \right) \approx \frac{\hbar^2 e^2}{m_e^2 c^2 R^3} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.81)$$

#### 3. Spin-rotation. Ce terme est de l'ordre du mégahertz mais il dépend du nombre quantique $J$ , ce qui peut influencer les écarts entre niveaux et notemment le calcul des constantes rotationnels à partir des données expérimentales.

#### 4. Coriolis.

Un calcul utilisant le hamiltonien 2.47 et les relations données par la formule 2.9 fournit

$$\text{Mat}_{H^{\text{Coriolis}}} \left( \left| {}^3\Pi_{0,g}^{\sigma=-}; R \right\rangle^0, \left| {}^3\Sigma_{0,g}^{\sigma'+=}; R \right\rangle^0 \right) = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \begin{pmatrix} 2 & 2\sqrt{2} \\ 2\sqrt{2} & 4 \end{pmatrix} \quad (3.82)$$

Les autres termes de rotations seront diagonaux en  $\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2}$ .

5. Couplage cinétique. Le complément montre, avec les notations de l'expression 3.69, qu'il est de l'ordre de

$$C_{0_g^-}^{r,mcin} \approx \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ a'_{\Sigma}{}^2 + a'_{\Pi}{}^2 \right] \quad (3.83)$$

6. Polarisation de masse et mouvement du centre de masse.

Une utilisation du théorème du Viriel amène à

$$T_{0_g^-;0_g^-}^{eeN}(R) \approx \frac{2m_e}{M} \left( -E_{0_g^-}^{\text{el,BO}}(R) - R \frac{dE_{0_g^-}^{\text{el,BO}}}{dR} \right) \quad (3.84)$$

### 3.9.2 Résultats

En regroupant les résultats précédents on voit que le calcul de l'énergie doit être effectué comme suit

1. Amélioration des matrices 3.53 et 3.65

En tenant compte des effets de retard, des corrections relativistes (spin-spin et spin-rotation), du terme de Coriolis, on obtient (en "oubliant" l'énergie  $E(ns + np)$ ) :

$$\left( \begin{array}{c} \frac{C_3 f_{\Pi}^{\text{ret}}(R)(1 + \frac{4\epsilon}{3})}{R^3} + \frac{C_6^{\Pi}}{R^6} + \frac{C_8^{\Pi}}{R^8} - \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}(R)}{2} + \frac{2\hbar^2}{2\mu R^2} - \frac{e^2 \hbar^2}{2m_e^2 c^2 R^3} \quad \frac{C_3 \frac{\sqrt{2}\epsilon}{3} + \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}(R)}{\sqrt{2}} + \frac{2\sqrt{2}\hbar^2}{2\mu R^2}}{R^3} \\ \frac{C_3 \frac{\sqrt{2}\epsilon}{3} + \frac{\hbar^2 A^{\text{SO}}(R)}{\sqrt{2}} + \frac{2\sqrt{2}\hbar^2}{2\mu R^2}}{R^3} \quad -2 \frac{C_3 f_{\Sigma}^{\text{ret}}(1 + \frac{2\epsilon}{3})}{R^3} + \frac{C_6^{\Sigma}}{R^6} + \frac{C_8^{\Sigma}}{R^8} + \frac{4\hbar^2}{2\mu R^2} + \frac{\hbar^2 e^2}{m_e^2 c^2 R^3} \end{array} \right) \quad (3.85)$$

où les fonctions  $f^{\text{ret}}$  proviennent des formules 3.74  $f_{\Sigma}^{\text{ret}} = \cos \frac{R}{\lambda} + \frac{R}{\lambda} \sin \frac{R}{\lambda}$  et 3.75  $f_{\Pi}^{\text{ret}} = -\frac{R^2}{\lambda^2} \cos \frac{R}{\lambda} + \frac{R}{\lambda} \sin \frac{R}{\lambda} + \cos \frac{R}{\lambda}$ .

2. Une fois trouvée l'énergie, par diagonalisation, on peut calculer par la théorie des perturbations les termes de couplage cinétiques et le terme de polarisation de masse.

Les résultats sont résumés dans la figure 3.2 auquel nous avons ajouté la courbe R.K.R. provenant de nos données de spectroscopie photoassociative. On remarque immédiatement (voir la région  $R < 20 a_0$ ) que le puits  $0_g^-$  n'est pas un puits purement à longue distance, mais que des effets d'échange et de recouvrement doivent nécessairement être pris en compte, pour une étude plus fine.

Nous verrons grâce à l'étude R.K.R. que le puits a son minimum qui se situe à  $R = 23,35(10) a_0$  et que sa profondeur est de  $D_e = -77,94(1) \text{ cm}^{-1}$ . L'ordre de grandeur des différents termes au fond du puits est :  $-10\,000 \text{ MHz}$  pour la variation en  $R$  de  $A^{\text{SO}}$ ,  $200 \text{ MHz}$  pour les effets de retard,  $50 \text{ MHz}$  pour le terme de Coriolis et les couplages cinétiques,  $30 \text{ MHz}$  pour le terme de spin-spin,  $-10 \text{ MHz}$  pour le terme de polarisation de masse. Plusieurs termes seront de l'ordre du mégahertz comme le terme de spin-rotation et les effets étudiés en E.6.1 et par [Gomberoff and Power, 1966] comme les effets de retard sur les autres coefficients asymptotiques.

Le travail consistant à créer la "meilleure courbe" de potentiel possible est encore en cours mais a déjà fait l'objet d'un rapport de stage de D.E.A. par [Allard, 1999]. Les termes en  $C_{10}$ , l'échange et le recouvrement jouent un rôle important comme l'ont montrés [Aubert-Frécon et al., 1999]. En effet l'interaction d'échange peut être modélisée par une formule du type

$$E_{\text{ech}} \approx 15.79 e^2 a_0^{-1} e^{-0.6236R/a_0}$$

qui vaut déjà  $1.6 \text{ cm}^{-1}$  au fond du puits !

## 3.10 Les courbes avec structure hyperfine

Nous avons jusqu'à présent négligé la structure hyperfine. Pour le calcul des courbes de potentiel avec structure hyperfine, on renvoie à [Gao, 1996], [Comparat et al., 1999b] et à la formule D.55. Indiquons seulement que les effets hyperfins sont très faibles pour la courbe  $0_g^-$ . En effet le terme dominant de l'interaction hyperfine qui est le terme d'interaction dipolaire est nul, au premier ordre de la théorie des perturbations,

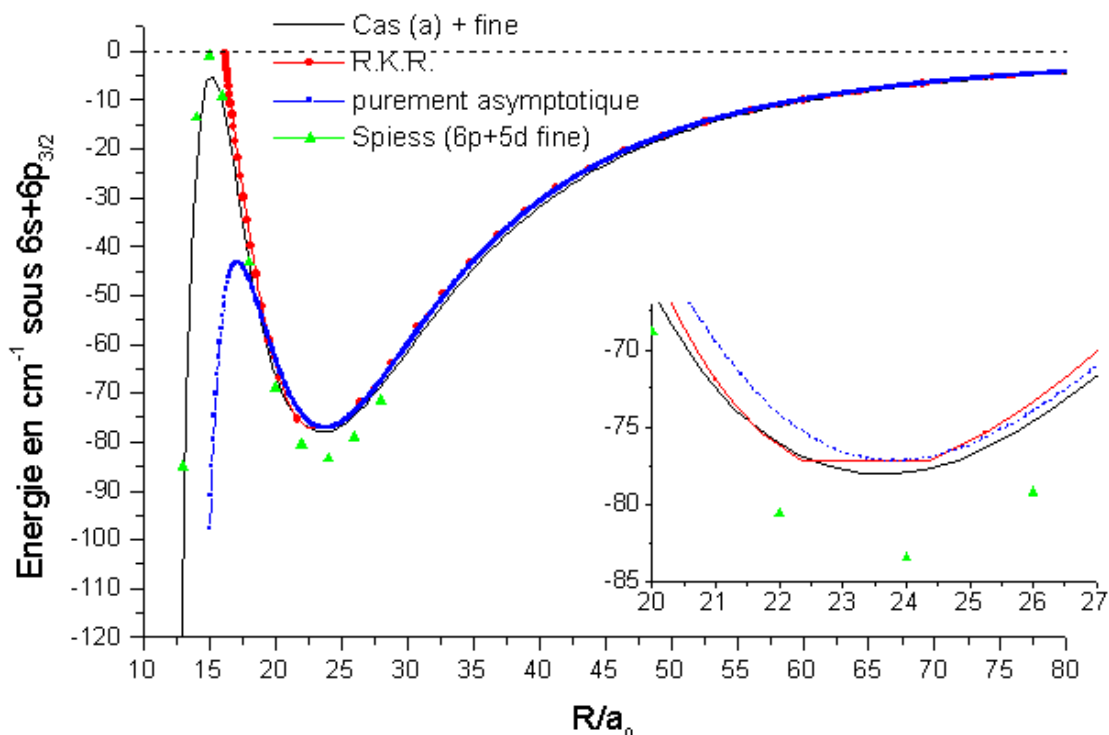


FIG. 3.2: Courbe de potentiel adiabatique de l'état  $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$  du dimère de césium. Sont représentées les courbes théoriques : "purement asymptotique", i.e. provenant de la diagonalisation de la matrice 3.85. "cas (a) + fine", i.e. provenant de la diagonalisation de la matrice 3.53 où les énergies des états du cas (a) proviennent des calculs de [N.Spiess, 1989]. Nous avons ajouté la courbe "R.K.R." provenant de l'interprétation de nos données de spectroscopie photoassociative. La dernière courbe "Spiess ( $6p + 5d$  fine)" provient des calculs de [N.Spiess, 1989] qui calcula ab initio directement les courbes en cas (c) en utilisant une base des états  $6s + 6p$  et  $6s + 5d$ .

pour les états ayant  $\Omega = 0$ . En effet en prenant la formule 2.58, on voit qu'un terme  $\begin{pmatrix} J & 1 & J \\ -\Omega & 0 & \Omega \end{pmatrix}$  apparaît, il est nul pour  $\Omega = 0$  d'après la formule 3.16.

Les courbes de potentiel sont dessinées sur les figures 3.3 et 3.4. Elles ont été calculées par Anne Crubellier en utilisant les coefficients asymptotiques  $C_6, C_8$  et  $C_{10}$ .

### 3.11 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la détermination précise des courbes de potentiel des états à longue distance, et plus particulièrement de l'état  $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$ . C'est en effet l'état dans lequel se trouve la paire d'atomes excitée par photoassociation, avant de se désexciter pour former les molécules froides. La forme particulière (voir la figure 3.2) du puits de potentiel  $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$ , et notamment la présence de la bosse de potentiel pour  $R \approx 15 a_0$ , s'avérera cruciale pour expliquer — nous le montrerons dans la partie 9.3 — la production efficace de molécules froides de  $\text{Cs}_2$  que nous observons.

Nous avons effectué une étude originale et très détaillée qui peut permettre par la suite d'extraire de nos spectres de photoassociation chacune des perturbations constituant la courbe de potentiel de l'état  $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$  ou des autres états excités par photoassociation. La connaissance précise de cet état, ainsi que celle des états fondamentaux  $X^1\Sigma_g^+$  et  $(a)^3\Sigma_u^+$ , peut permettre d'extraire des paramètres aussi importants que

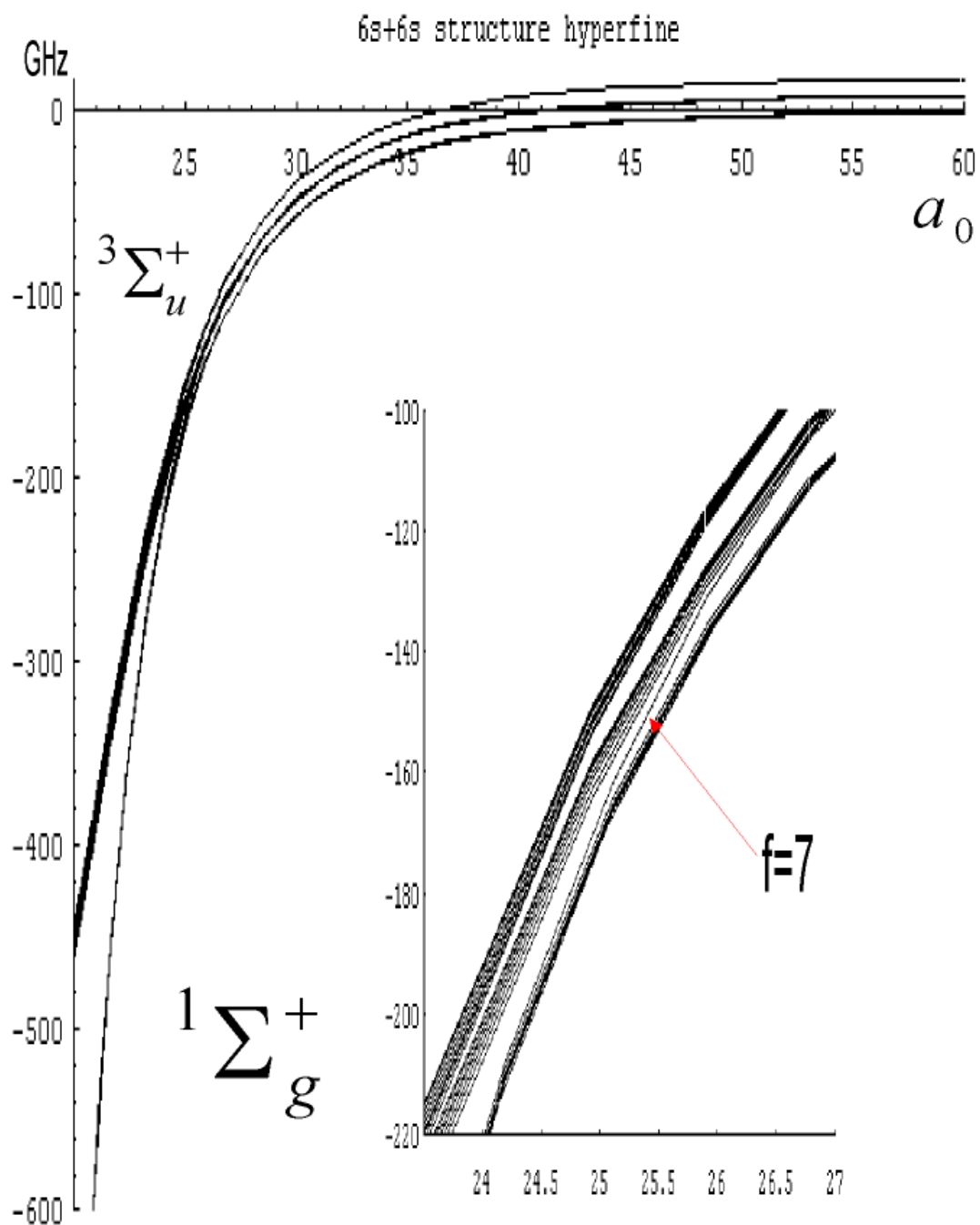


FIG. 3.3: Courbes de potentiel asymptotiquement liées à  $\text{Cs}(6s)+\text{Cs}(6s)$  avec structure hyperfine. L'encart montre bien que la structure hyperfine joue un rôle important jusque vers  $25 a_0$ .



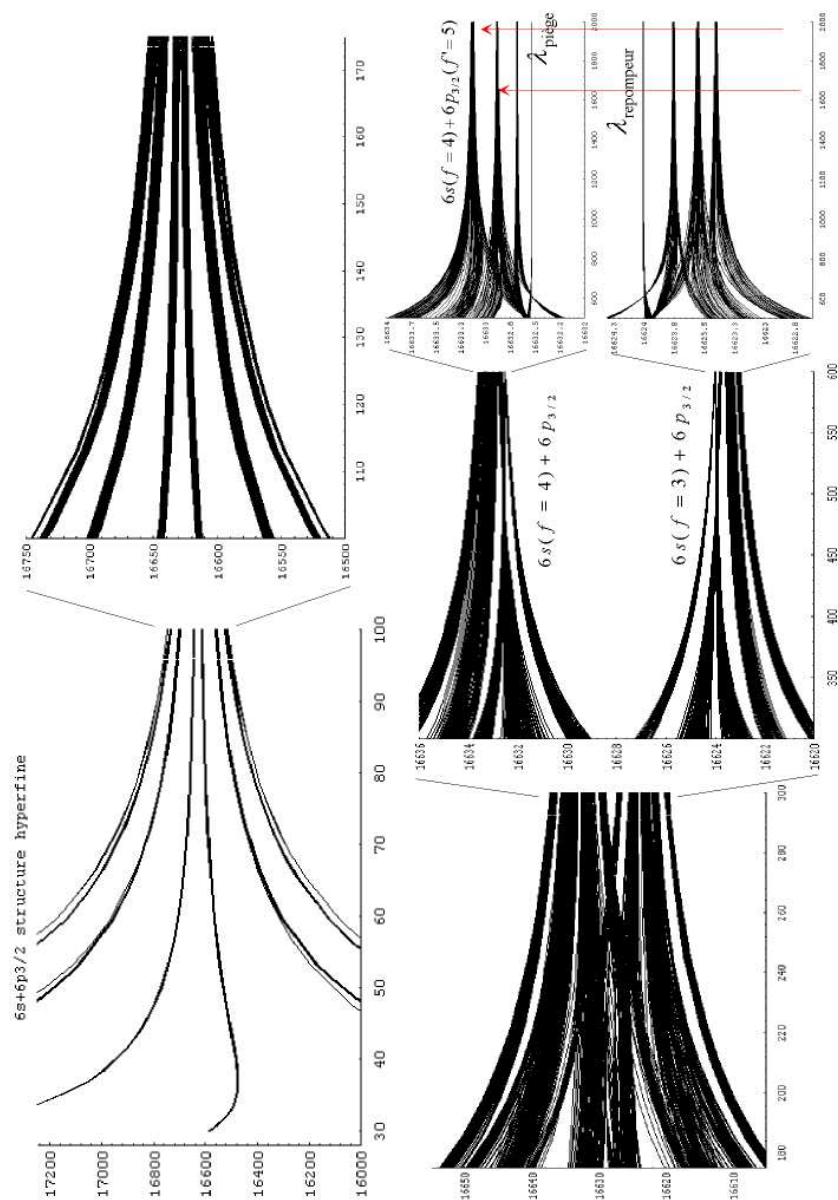


FIG. 3.4: Courbes de potentiel avec structure hyperfine asymptotiquement liées à Cs(6s)+Cs(6p<sub>3/2</sub>). Les énergies sont données en GHz à partir de la limite 6s + 6p<sub>1/2</sub>.

la longueur de diffusion qui caractérise les collisions élastiques entre atomes froids. L'étude spectroscopique de l'état  $0_g^-(6s+6p_{3/2})$  sera effectuée en section 10.6, bien que ce travail soit encore en cours, et la détermination de la longueur de diffusion en section 10.7.



## Deuxième partie

# Dispositif expérimental de refroidissement et de piégeage d'atomes neutres. Détection d'ions



TAB. 3.6: Alfred Kastler : Le journal de Physique et le Radium T 11 juin 1950 p 255

Mais, même si l'on arrive à réaliser les conditions expérimentales d'un refroidissement par irradiation, cet effet restera une curiosité scientifique plutôt qu'un moyen pratique d'obtention de basses températures.



## Chapitre 4

# Le principe d'un piège magnéto-optique de césium

Le piège magnéto-optique étant l'outil standard, peu cher et robuste, utilisé pour atteindre des températures d'une dizaine de micro-kelvin, il est important de comprendre en détail son fonctionnement. Avant de passer à la théorie proprement dite, je vais commencer par une introduction générale sur le refroidissement d'atomes par laser.

### 4.1 Introduction

Nous n'allons développer que brièvement la théorie du piégeage d'atomes neutres par rayonnement laser. *De bons et complets résumés peuvent être trouvés dans les articles de [Metcalf and van der Straten, 1994] et [Adams and Riis, 1997].* D'autres références sont indiquées dans le complément F.1.

#### 4.1.1 Historique

Sans remonter jusqu'à Kepler, qui en 1619 suggéra que l'orientation des queues des comètes est due à la "force" exercée par la lumière solaire, on peut évoquer Maxwell (1873) comme étant le premier qui a postulé l'existence d'une force agissant sur un corps solide due à l'absorption et à l'émission d'une onde électromagnétique. Einstein (1917) fut ensuite le premier à avoir fondamentalement compris l'action mécanique de la lumière sur les particules élémentaires. Il faut attendre 1933 avec Otto Frisch et l'expérience de de déflexion (de quelques 0.01 mm) d'un jet de sodium grâce à l'action de la lumière produite par une lampe à sodium, pour en trouver la démonstration. Des expériences de Lebedev et de Nichols et Hull en 1901 n'avaient auparavant montré l'action de la lumière que sur des objets macroscopiques<sup>1</sup>.

La première suggestion d'utiliser la lumière pour ralentir et donc refroidir les particules (atomes ou molécules) revient sans doute à [Kastler, 1950]<sup>2</sup>, qui replit une idée antérieure de Pringsheim (1929). Cette idée fut remise au goût du jour par Ashkin en 1970 après l'invention vers 1960 des lasers. Hänsch et Schawlow ainsi que Wineland et Delmet en 1975 proposèrent des idées expérimentales précises pour la réalisation de ce refroidissement. Ces idées étaient basées sur la variation de la longueur d'onde "vue" par l'atome en fonction de sa vitesse (effet Doppler); en ajustant la longueur d'onde du laser les atomes rapides peuvent absorber plus de lumière que les atomes lents, on peut donc les ralentir. La démonstration en fut faite en 1978 pour des ions piégés. La même année Wolfgang Paul piégea des neutrons (donc des particules neutres) dans un piège magnétique mais sans refroidissement (voir [Paul, 1998, Bergman et al., 1987]). Toujours la même année, Ashkin proposa l'utilisation d'une autre force que la pression de radiation : la force dipolaire  $\vec{F} = -\vec{\nabla}(-\vec{\mu} \cdot \vec{E}) \approx \alpha^{\text{pol}}(\omega_L)\vec{\nabla}|\mathcal{E}_L^2|$ , pour piéger dans les zones de fortes intensités (pour un laser décalé vers le rouge comme le montre la formule E.54). Les réalisations expérimentales n'allaient pas tarder.

---

<sup>1</sup>Nous mettons sur un autre plan les expériences d'actions de champs statiques comme celle effectuée en 1924 de Stern et Gerlach.

<sup>2</sup>Dans l'article célèbre sur le pompage optique dont est tirée la citation en début de chapitre.



En 1982 William D. Phillips et Harold Metcalf réussirent à ralentir un jet de sodium avec un laser en utilisant l'effet Zeeman pour que l'atome ralenti demeure toujours en résonance avec le laser au cours de son ralentissement.<sup>3</sup> En 1985 et 1986 Ashkin et Chu réussirent tour à tour à ralentir des atomes neutres dans ce qui s'appelle une mélasse optique 3D<sup>4</sup> des atomes, et à démontrer ainsi la possibilité du piégeage dipolaire. Une amélioration importante fut suggérée en 1986 par Jean Dalibard, elle consiste à allier l'effet Zeeman et le pompage optique dû à la polarisation des lasers, à l'effet de la mélasse optique afin, à la fois, de ralentir et de piéger les atomes<sup>5</sup>. L'année suivante, en 1987, le piège magnéto-optique P.M.O. (ou M.O.T. "magnéto-optical trap" en anglais<sup>6</sup>) était réalisé par l'équipe de E. L. Raab, S. Chu et D. Pritchard. Tout semblait pour le mieux, l'expérience collait parfaitement à la théorie. Jusqu'à ce que le "miracle" se produisit : les températures mesurées en 1988 au N.I.S.T. par Paul Lett et par ses collaborateurs étaient plus basses que celles que prédisait la théorie, la "limite Doppler" était franchie. Une nouvelle théorie ne tarda pas à expliquer ces nouveaux résultats, appelés sub-Doppler ; elle était basée sur le fait que les atomes ne sont pas des atomes à deux niveaux, et que des phénomènes complexes de pompage optique entre sous-niveaux Zeeman devaient être pris en compte. L'un des effets les plus connus est l'effet Sisyphe, nommé ainsi par C. Cohen-Tannoudji et J. Dalibard.

En 1990, une nouvelle étape vers la simplification expérimentale fut franchie par C. Monroe, C. Wieman et leurs collaborateurs qui montrèrent qu'un P.M.O. pouvait être chargé avec les atomes les plus lents d'un gaz à température ambiante. Le P.M.O. en cellule "standard" était né, ce sera d'ailleurs le seul dispositif expérimental, parmi tous ceux que nous venons de mentionner, que nous détaillerons dans cette thèse.

Dès lors la course au froid devint effrénée, on parvint avec le refroidissement Raman ou V.S.C.P.T. (Velocity Selective Coherent Population Trapping) à descendre sous la limite des théories sub-Doppler qui était la température limite de recul (i.e. celle donnée par l'absorption d'un seul photon)  $k_B T_{\text{rec}} = \hbar^2 k_{\text{Laser}}^2 / m$ . Mais l'étape ultime qui a permis d'atteindre le "Graal" qu'est le condensat de Bose Einstein fut, en 1995, l'utilisation du refroidissement évaporatif<sup>7</sup> qui permet, à la fois, de refroidir efficacement des atomes transférés préalablement dans un piège magnétique, et de préserver une densité élevée. On ne peut conclure ce bref survol historique sans signaler que beaucoup d'idées sur la condensation de Bose-Einstein provenaient de personnes, comme D. Kleppner, qui travaillaient avec l'hydrogène polarisé<sup>8</sup>. Ils furent, par exemple, les premiers à réaliser que l'obtention de températures  $T < 100$  mK très froide et de hautes densités  $n > 10^{14}$  atomes par  $\text{cm}^3$  ne serait possible que dans des pièges sans paroi. La rethermalisation et les recombinaisons chimiques se produisant près des parois sont trop dommageables pour pouvoir envisager un condensat.

Une fois la technique bien maîtrisée, de très nombreuses études fondamentales furent réalisées. L'étude de l'effet Sisyphe, amena par exemple, à la création de puits de potentiel, créés par interférence lumineuse, où le mouvement des atomes est quantifié. Ces réseaux optiques gris ou noirs (selon que les atomes absorbent ou non de la lumière), ont par exemple permis d'observer des ondes de Bloch, des réflexions de Bragg etc., avec une facilité grandement augmentée (la situation expérimentale étant ici très pure) par rapport à la physique du solide. On pourra se reporter aux thèses de [Ben-Dahan, 1997] et de [Guidoni, 1998] (qui comportent un

<sup>3</sup>D'autres idées, comme l'utilisation d'un laser large bande ou le balayage de la fréquence au cours du refroidissement, ou encore le changement de l'angle du laser avec le jet etc. ont été utilisées, mais la plus simple reste le ralentisseur Zeeman.

<sup>4</sup>Six faisceaux lasers contre propageant se croisent à angle droit, ils sont décalés légèrement en fréquence (2 ou 3 fois la largeur naturelle de l'état excité) vers le rouge. Ces lasers forment une "nasse" où les atomes rapides absorbent de la lumière de tous côtés dès qu'ils essayent d'avancer. Les atomes ne sont pas piégés mais une force  $F \propto -\alpha v$  de frottement visqueux les ralentit, d'où le terme de mélasse.

<sup>5</sup>Un "théorème" semblable au théorème de Gauss de l'électrostatique, dit théorème optique d'Earnshaw stipule qu'une mélasse optique ne peut pas piéger car il y aura toujours des directions de fuites, et en conséquence le piégeage n'excède pas la seconde. L'idée fut donc d'utiliser l'effet Zeeman.

<sup>6</sup>Certains auteurs parlent de Z.O.T. pour "Zeeman Optical Trap", mais P.M.O. ou M.O.T. est le plus usité.

<sup>7</sup>Par collisions entre deux atomes, l'un chauffe et quitte le piège l'autre est donc refroidi. Il suffit de régler la profondeur du piège pour régler la température des atomes. Le réglage usuel est un piège 5 à 6 fois plus profond que la température atteinte à l'intérieur.

Signalons ici qu'en suivant [Suominen, 1996], nous utiliserons le terme "froid" pour  $T < T_D \approx 125 \mu\text{K}$  (valeur pour le césium) et "ultra-froid" pour  $T < T_{\text{rec}} \approx 0,2 \mu\text{K}$ . Dans ce travail de thèse toutes les collisions étudiées seront donc froides.

<sup>8</sup>C'est le seul élément restant gazeux jusqu'au zéro absolu pour les densités nécessaires à l'obtention d'un condensat. Tous les autres atomes piégés et étudiés ne sont gazeux que par métastabilité.

résumé des différents systèmes de piégeage).

L'utilisation de source d'atomes froids a permis des études d'optique non-linéaire, comme la réduction de certains bruits quantiques que sont les mesures Q.N.D. (Quantiques Non Destructives), qui permettent de mesurer par exemple l'intensité et la phase d'une lumière plus précisément que la loi d'incertitude d'Heisenberg ne l'imposait, les incertitudes étant transférées sur d'autres données.

Signalons l'existence d'autres recherches comme la violation de la parité via la recherche de moment dipolaire permanent.

Sur tous ces sujets une abondante littérature est disponible. Il suffit par exemple de voir la publication récente d'articles de revues sur le chaos quantique des atomes froids, ou sur le refroidissement de solides par laser de [Raizen, 1999, Mungan and Gosnell, 1999].

### 4.1.2 Applications

L'amélioration des horloges atomiques a été l'application directe du refroidissement des atomes. De nombreux travaux sont basés sur la fiabilisation de ces dispositifs ainsi que sur les comparaisons entre les horloges à rubidium et à césium.

La manipulation des atomes amena aussi à développer une optique atomique (cohérente ou non)<sup>9</sup>. La réalisation de miroir à atomes, grâce aux ondes évanescentes bleues sur le côté d'un prisme qui repoussent les atomes s'en approchant, en est un bel exemple. On peut même faire rebondir plusieurs fois ces atomes. Les recherches peuvent s'étendre à l'étude des surfaces par les forces de Van der Waals, ou bien à l'utilisation des cavités à atomes ou encore à la lithographie (dépôt contrôlé d'atomes sur des surfaces).

L'interférométrie atomique (souvent basée sur la diffraction d'atomes par une onde stationnaire, voir l'article récent [Baudon et al., 1999b, Baudon et al., 1999a]) est, elle aussi, un domaine en grand développement ; elle ne devrait pas tarder à donner des résultats industriels prometteurs. Le développement de gravimètres à atomes froids devrait bientôt concurrencer les gravimètres industriels. Notons déjà comme résultat la mesure ultra précise de  $\hbar/m_{133\text{Cs}}$  par [Weiss et al., 1994].

Nous développerons en détail dans cette thèse l'apport des expériences réalisées avec des atomes froids à la spectroscopie sans effet Doppler, à l'étude des collisions et à la formation de molécules froides.

Le domaine des recherches s'étend jusqu'à la biologie et les polymères que l'on peut manipuler par la force dipolaire. Citons aussi l'article de vulgarisation de [Carnal and Mlynek, 1992].

Notons aussi que le piégeage n'a pas concerné seulement les métaux alcalins. On peut en principe, avec un laser adapté (i.e. ayant la bonne longueur d'onde), piéger n'importe quel atome ! Des travaux importants sont basés sur le piégeage (déjà réalisé) des gaz rares He, Ne, Ar, Kr, Xe, d'atomes radioactifs (isotopes d'alcalins) ou des terres alcalines Mg, Ca, Sr etc..

La section suivante présente rapidement la théorie d'un P.M.O. à césium. Cette théorie est très facilement transposable aux autres alcalins.

## 4.2 Force de pression de radiation à une dimension

*Nous allons traiter par la suite le cas du césium, mais il est facile de transposer les méthodes aux autres alcalins.*

On se reportera à l'appendice J pour l'interaction entre un atome à deux niveaux d'énergie et un champ laser  $\vec{E}_{\text{rad}}$ . Je rappelle les notations définissant le décalage (en pulsation)  $\delta_L \stackrel{\text{def}}{=} \omega_L - \omega_{bh} = \omega_L - \frac{E_h - E_b}{\hbar}$  et la pulsation de Rabi  $\Omega = \Omega_{\text{Rabi, bh}} = \frac{\langle b | \vec{\mu} \cdot \vec{E}_{\text{rad}} | h \rangle}{\hbar}$ .

On suppose (pour fixer les idées) que le système est à deux niveaux (on peut penser à un système avec une polarisation du laser qui est  $\sigma^+$ ) et des niveaux atomiques qui sont  $|b\rangle = |6s f = 4 M_f = 4\rangle$  et  $|h\rangle = |6p_{3/2} f' = 5 M_f' = 5\rangle$ . Une étude très détaillée de cette transition, ainsi que de toutes les transitions de la raie<sup>10</sup>  $D_2$  du césium peut être trouvée dans l'intéressant article de [Steck, 1999] (voir aussi la figure 1.1).

<sup>9</sup>Sans parler du laser à atomes qui est quasiment réalisé par les atomes quittant un condensat.

<sup>10</sup>Historiquement on appelle raie  $D$  la raie  $n_0s \rightarrow n_0p$ . Ainsi la raie  $D_1$  est la raie  $n_0s \rightarrow n_0p_{1/2}$  et la raie  $D_2$  est  $n_0s \rightarrow n_0p_{3/2}$ .

### 4.2.1 Effet Doppler

Étudions le mouvement à une dimension d'un atome soumis au rayonnement électromagnétique d'un laser de fréquence  $\nu_L$  légèrement désaccordée par rapport à une transition atomique. Lorsque l'atome se déplace avec une vitesse  $\vec{v}$  vers le faisceau laser, celui-ci lui apparaît plus bleu, la nouvelle fréquence  $\nu'_L$  étant reliée à la fréquence  $\nu_L$  par  $\nu_L \sqrt{1 - v^2/c^2} = \nu'_L (1 + v/c \cos \widehat{\vec{v}, \vec{k}})$ . Dans notre cas, très non relativiste, nous ne gardons que l'effet Doppler du premier ordre<sup>11</sup>  $\nu'_L = \nu_L(1 - v/c)$ . Pour l'atome tout se passe comme si la lumière laser était décalée de  $\delta'_L = \delta_L + k_L v$ .

### 4.2.2 Force moyenne

Une fois le photon laser absorbé, l'émission spontanée se fait dans une direction aléatoire, la variation d'impulsion au cours d'une absorption est donc en moyenne  $\hbar \vec{k}_L$ .<sup>12</sup> Une simple application (voir par exemple les thèses de [Serre, 1997] ou [Fioretti, 1999]) de la relation fondamentale de la dynamique, et du théorème d'Ehrenfest permet de montrer que :

$$F = \hbar k \Gamma P_{b \rightarrow h}^{\text{stat}} = \hbar k \frac{\Gamma}{2} \frac{s}{1+s} \quad (4.1)$$

$$= \hbar k \frac{\Gamma}{2} \frac{\Omega^2/2}{\Omega^2/2 + \Gamma^2/4 + \delta'^2_L} \quad (4.2)$$

où nous avons utilisé l'équation J.6 dans laquelle  $\delta_L$  à été remplacé par  $\delta'_L$ ,  $\Omega_{\text{Rabi,bh}}$  est noté  $\Omega$  et le taux d'émission spontanée  $\Gamma_{\text{spont}}$  est noté  $\Gamma$ . Cette vision mécaniste est bien adaptée à notre problème (pour une version moderne voir [Shimizu and Sasada, 1998]). On rappelle les valeurs pour le césium

$$\Gamma = [(2\pi) \times 5.23 \pm 0.02] \text{s}^{-1} \quad (4.3)$$

$$\frac{\Omega^2}{\Gamma^2} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{I}{2I_{\text{sat}}} \quad (4.4)$$

$$I_{\text{sat}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{6} \hbar c k_L^3 \frac{\Gamma}{2\pi} = 1.10(1) \text{ mW/cm}^2 \quad (4.5)$$

Il est bon de noter que la définition de  $I_{\text{sat}}$  "fluctue"<sup>13</sup> d'un facteur 2 selon les auteurs.

La notation  $[(2\pi) \times 5.23 \pm 0.02] \text{s}^{-1}$  pour le taux de désexcitation  $\Gamma$ , permet de montrer que la largeur naturelle  $\gamma_{\text{nat}}$  est  $\gamma_{\text{nat}} = \frac{1}{2\pi\tau_{\text{vie}}} = \Gamma/(2\pi) = 5.23 \pm 0.02 \text{ MHz}$ <sup>14</sup>.

### 4.2.3 Force due à des lasers contre-propageant

Afin de continuer la théorie du piège magnéto-optique nous allons à la fois introduire un gradient de champ magnétique, créé par deux bobines en position anti-Helmoltz, et un second laser se propageant en sens inverse du premier.

En se basant sur la figure 4.1 nous allons pouvoir expliquer qualitativement le fonctionnement d'un P.M.O.

#### Effet d'un champ magnétique $\vec{B} = bZ\vec{e}_Z$ et des polarisations des faisceaux lasers.

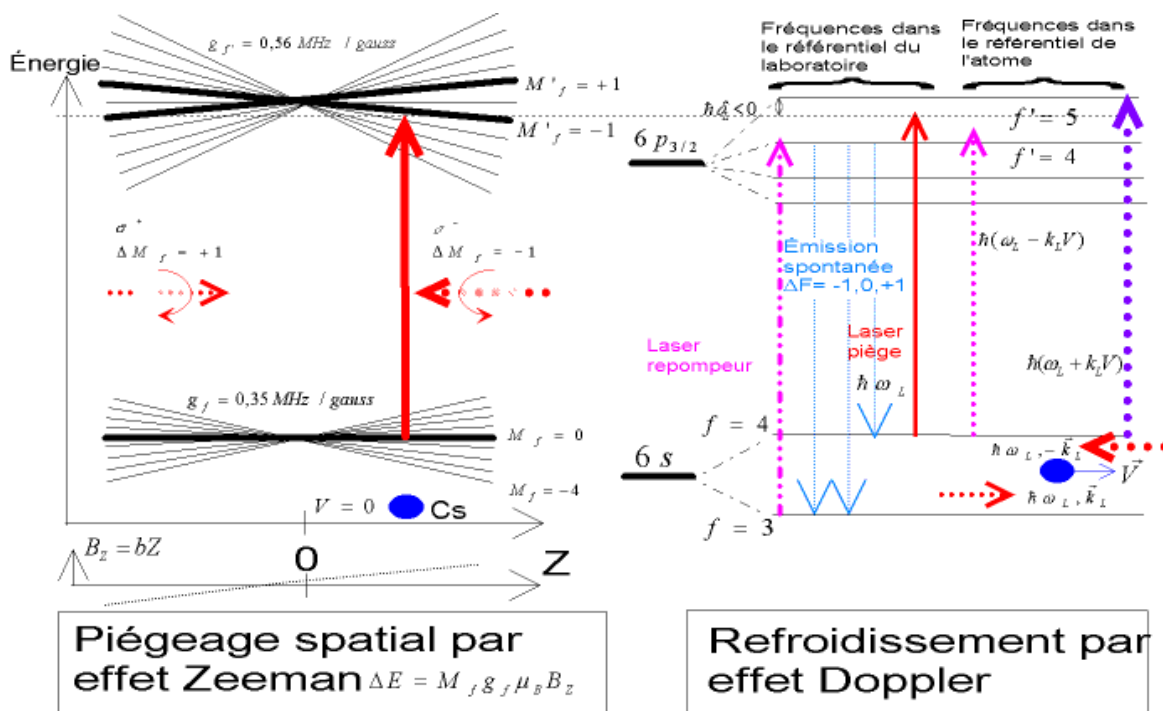
Supposons pour simplifier que l'atome soit dans l'état  $|b\rangle = |6s f = 4 M_f = 0\rangle$ , en  $z > 0$ .

<sup>11</sup>Dans les horloges atomiques l'effet Doppler du deuxième ordre doit être aussi pris en compte!

<sup>12</sup>L'émission stimulée a pour effet une perte de temps dans le processus de refroidissement; le photon émis ayant presque exactement les mêmes caractéristiques que le photon absorbé, ce processus est inefficace pour ralentir les atomes. Cela explique pourquoi il est inutile de travailler avec des faisceaux intenses. Toutes (ou presque) les théories présentées sont valables pour un indice de saturation  $s < 1$ .

<sup>13</sup>Nous avons en effet défini  $I_{\text{sat}}$  par rapport à la transition  $M_F = 4 \rightarrow M'_F = 5$  supposant une lumière  $\sigma^+$ , on peut aussi définir  $I_{\text{sat}}$  pour une lumière isotrope ou autre. Une bonne discussion de ce point se trouve dans [Steck, 1999].

<sup>14</sup>Il y à parfois confusion dans les articles entre  $\gamma_{\text{nat}}$  et  $\Gamma$  car l'une est une pulsation et l'autre une fréquence, le radian étant sans dimension il est difficile de les différencier. Pour éviter les confusions et les erreurs de facteurs  $2\pi$ , on réserve la notation Hz aux fréquences  $\nu$  et la notation  $\text{s}^{-1}$  aux pulsations  $\omega$  comme le suggèrent [Vigué et al., 1991].



Montage expérimental

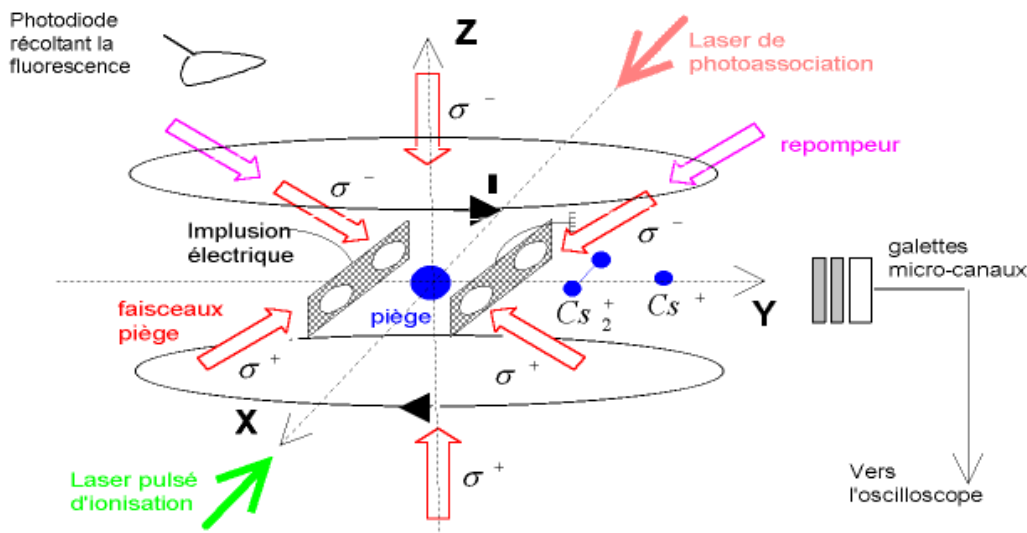


FIG. 4.1: Schéma de principe de fonctionnement de notre piège magnéto-optique de césium. Représentation schématique des niveaux d'énergie et des forces mises en jeu. Les systèmes de détection, la mesure du nombre d'atomes, en récoltant la lumière émise spontanément par les atomes du piège, et l'accélération des ions et leur détection sont aussi représentés.

Examinons l'effet Zeeman créé par le champ magnétique : le laser de droite (se propageant vers  $-z$ ) étant polarisé  $\sigma^-$  n'effectue de transitions que vers le niveau  $M'_f = -1$  d'énergie  $-g'_f \mu_B b z$  par rapport à l'énergie de la transition atomique.

En rajoutant l'effet Doppler, on voit que pour ce laser la fréquence vue par l'atome est  $\delta'_L = \delta_L + k_L v + g'_f \mu_B b z / \hbar$ ; pour l'autre laser se propageant vers  $Z$  et ayant la polarisation  $\sigma^-$  on a  $\delta'_L = \delta_L - k_L v - g'_f \mu_B b Z / \hbar$ . L'atome absorbe principalement des photons vérifiant  $\delta'_L \approx 0$ ; le choix d'un décalage de la fréquence des lasers vers le rouge de la transition, i.e.  $\delta_L < 0$ , permet au vu des formules précédentes de montrer que dans tous les cas.<sup>15</sup> l'atome absorbera les photons du laser contre-propageant qui auront tendance à le ramener vers  $z = 0$  et à freiner sa vitesse.

L'atome subit les forces dues à chacun des lasers, un développement limité près de  $v = 0, Z = 0$ , de ces forces qui sont données par l'équation 4.2, fournit immédiatement

$$F \approx -\alpha v - \kappa Z \quad (4.6)$$

On a bien une force de friction et une force de rappel.<sup>16</sup> Le mouvement classique est donc amorti avec une constante de temps

$$\tau_{\text{pos}} \approx \alpha / \kappa \approx \hbar k_L / (g'_f \mu_B b) \approx 10 \text{ ms} \quad (4.7)$$

L'accélération subie par l'atome est de plusieurs milliers de  $g$  !

Un simple bilan<sup>17</sup> énergétique [Metcalf and van der Straten, 1994] suffit à trouver la température limite théorique la plus basse possible, elle est atteinte pour  $\delta_L \approx -\Gamma/2$  et s'appelle la température Doppler :

$$T_D \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar \Gamma}{2k_B} = 125 \mu\text{K}$$

#### 4.2.4 Force sub-Doppler et champ magnétique

Le complément F.2.1 améliore cette théorie, en prenant en compte le fait que la polarisation résultante, créée par les deux lasers  $\sigma^+ - \sigma^-$ , de la lumière vue par l'atome change au cours de son déplacement. Cela induit des phénomènes de pompage optique complexes entre les sous-niveaux Zeeman de l'atome, et permet d'expliquer l'existence d'autres forces : les forces sub-Doppler, qui permettent d'atteindre quelques multiples (typiquement 10 fois) de la température de recul<sup>18</sup>  $T_{\text{rec}} \stackrel{\text{def}}{=} \hbar^2 k_{\text{Laser}}^2 / (k_B m_{\text{Cs}}) \approx 0,2 \mu\text{K}$ . Cela correspond à une vitesse  $v_{\text{rec}} \stackrel{\text{def}}{=} \hbar k_L / m \approx 0,35 \text{ cm/s}$ .

L'effet Zeeman est perturbé par les champs magnétiques extérieurs (dont le champ terrestre d'environ  $5 \cdot 10^{-5} \text{ T}$ ). Il est donc nécessaire de compenser au mieux ces champs magnétiques avec des bobines Helmholtz. Une des méthodes les plus efficaces est de mesurer la température du nuage et de régler cette compensation magnétique pour avoir l'échantillon le plus froid possible.

#### 4.2.5 Force générale à trois dimensions

Le traitement précédent était fait pour une seule dimension et pour des systèmes à peu d'états, dans la réalité nous n'avons pas deux mais six faisceaux lasers, et des atomes avec une structure hyperfine, ce qui augmente beaucoup le nombre de sous-niveaux. Nous supposons que la théorie est encore à peu près bonne dans ces cas plus complexes. On pourra consulter pour plus de détail l'article de [Gajda and Mostowski, 1994].

<sup>15</sup>Pour s'en convaincre, il suffit de traiter le cas  $v = 0$  puis  $z = 0$ . Signalons que le traitement réel est plus compliqué, l'atome absorbant principalement des photons polarisés  $\sigma^-$  ne reste pas dans l'état  $|6s f = 4 M_f = 0\rangle$ , mais est plutôt pompé dans l'état  $|6s f = 4 M_f = -4\rangle$ ; la théorie prenant en compte ces pompages est plus complexe, mais les résultats restent à peu près les mêmes.

<sup>16</sup>On rajoute parfois au second membre de l'expression 4.6 un terme  $A(t)$  tenant compte du caractère aléatoire de l'émission spontanée.

<sup>17</sup>Une autre démonstration utilisant le caractère aléatoire de l'émission spontanée qui engendre une marche au hasard dans l'espace des impulsions  $\vec{p}$ . La théorie permet d'arriver au même résultat, avec une approche par la diffusion (de type Fokker-Planck) qui est plus riche.

<sup>18</sup>La définition de la température de recul dépend des auteurs, nous avons choisi la définition à une dimension.

### 4.2.6 Nécessité d'un laser de repompage

Dans la théorie du piégeage nous avons souvent assimilé notre atome à un système à deux niveaux (sans parler des sous-niveaux Zeeman utiles à l'effet sub-Doppler)  $|b\rangle = |6s f = 4\rangle$  et  $|h\rangle = |6p_{3/2} f' = 5\rangle$ . La présence de l'état  $|h'\rangle = |6p_{3/2} f' = 4\rangle$  distant de 251 MHz, complique le problème, comme cela est visible sur la figure 4.1.

L'étude de l'équation J.6 et des poids des transitions hyperfines données par la figure 1.1, montre qu'il existe une probabilité (environ 1/1000) non nulle qu'un photon laser de fréquence  $\nu_L$  soit absorbé sur la transition  $b \rightarrow h'$  au lieu de la transition  $b \rightarrow h$ , il y a aussi une probabilité d'environ 1/2 (à un facteur 10 près dépendant du sous-état Zeeman considéré) pour que cet état se désexcite sur  $|b'\rangle = |6s f = 3\rangle$ . L'atome dans l'état  $|b'\rangle$  est décalé de plus de 9 GHz des transitions, il n'est donc plus du tout concerné par le processus de piégeage et est donc perdu.

Ce processus "dramatique" doit être corrigé. Dans ce but, on utilise un second laser (en plus du laser esclave créant les faisceaux du piège) appelé laser repompeur, les atomes perdus sont ainsi "repompés" vers  $f' = 4$  et ont donc une bonne probabilité de se désexciter sur  $f = 4$  et donc d'être recyclés pour le processus de refroidissement.

## 4.3 Caractéristiques d'un P.M.O. et régime de fonctionnement

### 4.3.1 Évolution du nombre d'atomes dans le piège

L'équation d'évolution du nombre  $N$  d'atomes d'un P.M.O. en cellule de densité  $n(\vec{r}, t)$  est étudiée au complément F.2.2 et est donnée par l'équation simple mais fondamentale :

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= R - N\gamma - \beta \int d^3\vec{r} n^2(\vec{r}, t) & (4.8) \\ &= R - N\gamma - \beta \bar{n} N & (4.9) \end{aligned}$$

La deuxième expression est la même que la première, dans laquelle on a introduit une densité moyenne définie par  $\bar{n} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\int d^3\vec{r} n^2(\vec{r}, t)}{\int d^3\vec{r} n(\vec{r}, t)}$ . Dans le cas d'une densité gaussienne (donnée par la formule N.2) on a :  $\bar{n} = \frac{N}{(4\pi\sigma_r^2)^{3/2}} = \frac{n(\vec{0}, t)}{2^{3/2}}$ . Nous généraliserons cette formule en présence de photoassociation en section 10.4.

Les valeurs typiques sont  $R \approx 10^8$  at/s qui est le taux de remplissage provenant des atomes du gaz résiduel ayant une vitesse plus faible que la vitesse de capture  $v < v_{\text{cap}} \approx 30$  m/s ;  $\gamma \approx 1$  s<sup>-1</sup> qui est le taux de collision avec le gaz résiduel amenant à l'éjection de l'atome piégé heurté. Dans le cas du césium on se rend compte que, le coefficient  $\beta$  dû aux collisions entre atomes du piège, est minimal pour  $I_{\text{tot}} \approx 10$  mW/cm<sup>2</sup> où il atteint la valeur  $\beta \approx 2 \cdot 10^{-11}$  cm<sup>3</sup>/s.

Un survol des différents processus de perte (par gain d'énergie cinétique, par changement de structure fine ou hyperfine) est effectué dans le complément F.3.

### 4.3.2 Différents régimes de fonctionnements

Commençons par indiquer que les pièges "usuels" comportent six faisceaux de même intensité  $\Omega_{\text{tot}}^2 = 6\Omega^2$ . Comme  $\text{div } \vec{B} = 0$ , les gradients selon  $OX$  et  $OY$  ( $\frac{\partial B}{\partial X} = \frac{\partial B}{\partial Y}$ ) sont la moitié de celui selon  $OZ$  ( $b = \frac{\partial B}{\partial Z}$ ) et le piège est donc asymétrique. Certains (comme nous) préfèrent avoir un piège symétrique, nous réduisons donc de 40% l'intensité des lasers selon  $OZ$ , le piège est alors symétrique et  $\Omega_{\text{tot}}^2 \approx 5.2\Omega^2$ .

### Limitation des P.M.O.

Les chercheurs se sont vite rendus compte que les limites des P.M.O. sont dues aux effets dits collectifs, dus la réabsorption du rayonnement spontané émis par un atome voisin. Cet effet de diffusion multiple, le "radiation trapping", ainsi que les collisions entre atomes froids, limitent fortement les densités atteignables.

Les différents régimes de fonctionnement et les améliorations possibles des pièges magnéto-optique de césium sont détaillés dans le complément F.2.3. Ces études montrent notamment que dans un fonctionnement stationnaire la température est donnée par la formule

$$T(\mu K) \approx 30 + 0.56 \frac{N^{1/3} \Omega}{|\delta_L|} \quad (4.10)$$

Il est à noter que cette formule provient de [Grego et al., 1996], d'autres coefficients furent trouvés par d'autres groupes (voir par exemple [Drewsen, 1994]), mais la dépendance en  $N^{1/3} I^{1/2} \delta_L^{-1}$  semble à peu près établie (la plus grande incertitude porte sur la valeur de la puissance de  $I$ ).

## Dark SPOT

Une amélioration importante du P.M.O. a été effectuée par [Ketterle et al., 1993], pour éviter la réabsorption des photons diffusés qui limite la densité d'un P.M.O. L'idée est basée sur le fait qu'une fois un atome piégé dans un P.M.O. sa vitesse est si faible qu'une très faible force suffit à le maintenir. Il suffit alors de diminuer la lumière du P.M.O. pour augmenter la densité sans perdre d'atomes.

La réalisation de cette idée est elle aussi simple; il suffit de réaliser une zone de capture brillante au pourtour du P.M.O. et de réduire la lumière au centre. Pour cela l'idée retenue a été d'occulter le faisceau repompeur en son centre — en le faisant passer à travers une vitre sur laquelle un point noir a été dessiné — et de le diviser en deux, pour qu'à l'intersection, au centre du P.M.O., les atomes ne soient plus repompés. Une fois dans  $f = 3$  les atomes du centre du piège sont hors résonance et ne sont plus soumis à la force de piégeage, ils le redeviennent lors de leur passage près de la zone brillante.

On parle alors de Dark Spontaneous-Force Optical Trap ou de "Dark SPOT"; certaines personnes préfèrent le termes de "Dark P.M.O." ou de "piège sombre". *Notre montage est résumé sur la figure 5.1. Une étude en est présentée au complément F.9, ainsi qu'une présentation des différentes méthodes possibles pour n'avoir quasiment que des états  $f = 3$  dans le piège.*

## Possibilité de refroidir plus

*Le temps d'amortissement de la température est  $\tau_{\text{temp}} \approx 50 \mu s$  (d'après la figure 8 de [Drewsen, 1994]) ce qui est très rapide par rapport au temps d'amortissement spatial (i.e. celui de la densité donné par une formule semblable à 4.7)  $\tau_{\text{pos}} \approx 20 ms$ , lui-même très rapide devant le temps d'évolution du nombre d'atomes (donné par la formule 4.9)  $\approx (\gamma + \beta \bar{n})^{-1} \approx 1 s$ . On en déduit que si l'on modifie les conditions ( $\Omega, \delta_L, b$ ) du P.M.O. la température atteint sa nouvelle valeur d'équilibre en 1 ms environ, ensuite la densité  $n$  alors que le nombre d'atomes  $N$  n'a pas eu le temps d'évoluer. C'est pourquoi on charge le P.M.O. avec  $I_1 \approx I_{\text{sat}}$  (pour chaque faisceau),  $\delta_{L1} \approx -2.5\Gamma, b_1 \approx 0, 15 \text{ T/m}$ , (ce qui correspond à 15 gauss/cm), valeurs donnant le nombre maximal  $N_1$  d'atomes. Afin de refroidir plus, il faut utiliser au mieux la force sub-Doppler qui est efficace à faible saturation. On passe donc transitoirement au régime dit de "température limitée" en décalant davantage le laser tout en réduisant son intensité à des valeurs typiques de  $I_2 \approx I_{\text{sat}}/5, \delta_{L2} \approx -9\Gamma, b_2 \approx 0, 15 \text{ T/m}$  : on garde presque le même nombre d'atomes et la température chute brutalement<sup>19</sup>. En plus de ce changement, nous comprimons parfois le piège jusqu'à  $b_2 \approx 0, 3 \text{ T/m}$  pour augmenter la densité, mais sans réel succès. Il est en fait difficile de concilier haute densité et basse température, les valeurs optimales semblent être de l'ordre de  $T \approx 5 \mu K$  et  $n \approx 10^{11} \text{ at/cm}^3$ .*

Ces réglages ultimes sont effectués sur les signaux de photoassociation (P.A.); de plus amples détails sont donnés dans le chapitre 8.6.3. La densité est optimisée pour avoir le meilleur signal de P.A. possible et la température pour avoir le moins possible d'onde  $p$ . La température passe de  $200 \mu K$  à  $30 \mu K$ . Nous avons aussi optimisé ces paramètres pour charger un piège dipolaire, de plus amples détails seront donnés dans la thèse de [Drag, 2000].

<sup>19</sup>La valeur la plus basse est obtenue pour  $\frac{I}{I_{\text{sat}}} \frac{\Gamma}{\delta_L} = \frac{\Omega^2}{\Gamma \delta_L} \approx 0.025$ , c'est la limite de validité la formule F.2.

### Changement de longueur d'onde sans déviation

Dans notre montage, il est nécessaire d'injecter le faisceau maître dans la diode esclave, mais nous voulons pouvoir choisir  $\delta_L$  entre  $-\Gamma$  et  $-10\Gamma$  pour pouvoir changer transitoirement les conditions de piégeage comme nous venons de le mentionner. Cela pose un problème car si l'on change de longueur d'onde, l'injection ne se fait plus car le faisceau a été dévié comme mentionné au paragraphe F.5.6.1. Pour remédier à ce problème on effectue un double passage, ce qui s'appelle aussi un montage en œil de chat. Le montage est décrit sur la figure 5.4. Signalons qu'au lieu du montage "lentille + miroir", on peut utiliser un miroir sphérique. D'après la figure 5.4, l'ordre 1 ressort toujours dans le même axe. En fait les aberrations font que cela n'est pas vraiment le cas. C'est pourquoi il a été nécessaire dans notre montage de faire ce double passage le plus près possible de l'injection.





# Chapitre 5

## Dispositif expérimental

Je tiens à préciser que dès le commencement de ma thèse le montage était déjà en place. Il est déjà exposé dans la thèse de [Bleton, 1996]. Je vais donc décrire les choix de mes prédécesseurs et les changements que nous avons apportés par la suite.

### 5.1 Schéma d'ensemble du montage expérimental

Une vision d'ensemble du montage expérimental est présentée sur la figure 5.1.

Nous allons à présent détailler chacun des éléments constituant ce montage, en commençant par la cellule à vide, puis en détaillant le système des lasers diodes créant les faisceaux laser de refroidissement et de piégeage. Nous finirons par l'étude des différents systèmes de détection.

### 5.2 L'enceinte à vide

Au cours de ma thèse, le vide régnant dans l'enceinte ne s'est jamais dégradé, et la réserve de césium ne s'est jamais vidée; je ne développerai donc que peu cette partie du montage.

#### 5.2.1 Le vide

Avant de pomper, il faut chauffer (étuver) pour enlever la vapeur d'eau absorbée par les parois de l'enceinte. Après pompage par une pompe primaire à membrane, puis par une pompe turbo moléculaire, on utilise deux pompes ioniques en fonctionnement permanent. Ces pompes ont deux désavantages pour notre montage, l'un est d'utiliser un champ magnétique<sup>1</sup> qu'il faudra compenser en couvrant les pompes avec un métal très ferromagnétique, le  $\mu$ -métal, l'autre est de produire des ions. On ferme donc un peu les vannes des pompes lorsque l'on veut détecter les ions formés dans nos expériences comme décrit au chapitre 5.5.

Avec un bon choix de matériaux : joints, parois en acier inoxydable, on atteint des pressions de l'ordre de  $10^{-9}$  mbar ; c'est à peu près le vide avec lequel nous travaillons, ce qui est nettement suffisant pour éviter un trop grand nombre de collisions avec le gaz résiduel.

On trouvera dans [Leybold, ] une introduction aux techniques du vide.

#### 5.2.2 Les bobines magnétiques

Les bobines compensant les champs magnétiques parasites (terrestre et induits par les pompes) sont des bobines en position de Helmholtz d'une centaine de tours de fils de cuivre de 1 mm de diamètre, ce fil est émaillé pour isoler l'extérieur et éviter les courts-circuits et est traversé par un courant de l'ordre de 0,1 A. Les caractéristiques de nos bobines peuvent être trouvées dans le rapport de stage de D.E.U.G. de [Beaufour, 1994].

---

<sup>1</sup>Les pompes ioniques utilisent un champ magnétique et électrique afin d'amener les particules de gaz ionisées par effet Penning à être absorbées par une couche de Titane recouvrant l'anode.

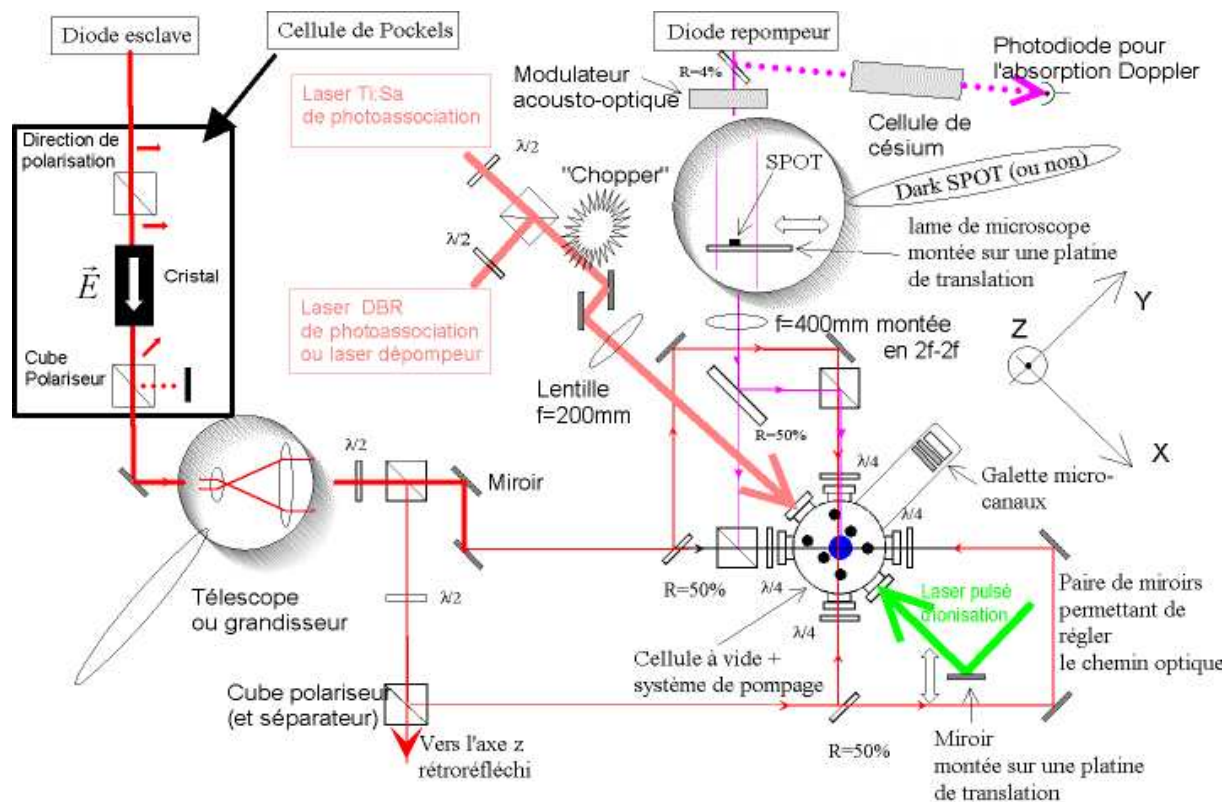


FIG. 5.1: Schéma d'ensemble du montage expérimental, incluant à la fois le système de piégeage magnéto-optique, le système de photoassociation et de détection des molécules froides. La cellule contenant le césium et le système de pompage ne sont pas représentés. Le fonctionnement de la cellule de Pockels permettant de couper le laser de piégeage (en changeant le champ  $\vec{E}$ ) est détaillé, ainsi que le positionnement du dark SPOT. Le faisceau laser de piégeage provenant de la diode esclave et se propageant selon l'axe  $OZ$  est rétro-réfléchi.

Les bobines créant le gradient nécessaire au piégeage sont du même type mais ont 8 cm de rayon. Pour créer le gradient d'environ 0,15 T/m, il faut faire passer un courant de 4 A, il est donc nécessaire de refroidir légèrement les bobines afin d'éviter de chauffer trop l'enceinte et de faire dégazer les parois. Les bobines sont donc mises en contact avec un tube de cuivre dans lequel passe de l'eau froide. Nous sommes en train de construire une seconde génération de bobines permettant de créer de plus fort gradients afin d'envisager un piégeage magnétique des atomes.

### 5.2.3 La source de césium

Un gramme de césium liquide est isolé du reste par une vanne. Il suffit d'ouvrir plus ou moins la vanne pour régler la quantité de vapeur saturante dans l'enceinte. Le césium étant absorbé par les parois, le verre etc., il faut attendre quelques minutes pour atteindre l'équilibre.

Il est courant d'utiliser un thermocouple pour régler la température de la cellule de césium et donc la pression de vapeur saturante dans l'enceinte. Nous n'avons pas installé de tels dispositifs. Le nombre d'atomes de notre piège fluctue donc en suivant les lentes variations thermiques de la pièce, mais ce fait n'est pas trop gênant pour nos expériences car nous n'étudions pas en détail le fonctionnement du P.M.O.

## 5.3 Les lasers de refroidissement

Les diodes laser, dont le principe de fonctionnement a été établi en 1962, sont des systèmes stables, peu chers (1000 à 20000 Frs), assez puissants (10 à 150 mW), d'utilisation et d'entretien simples. Ils sont devenus des outils privilégiés qui remplacent avantageusement les lasers à colorants. Tous nos faisceaux laser

de piégeage proviennent de diodes laser.

### 5.3.1 Le principe de fonctionnement

Le fonctionnement ainsi que les précautions d'emploi concernant les diodes laser sont expliqués dans le complément F.4.1 et résumés dans la figure 5.2.

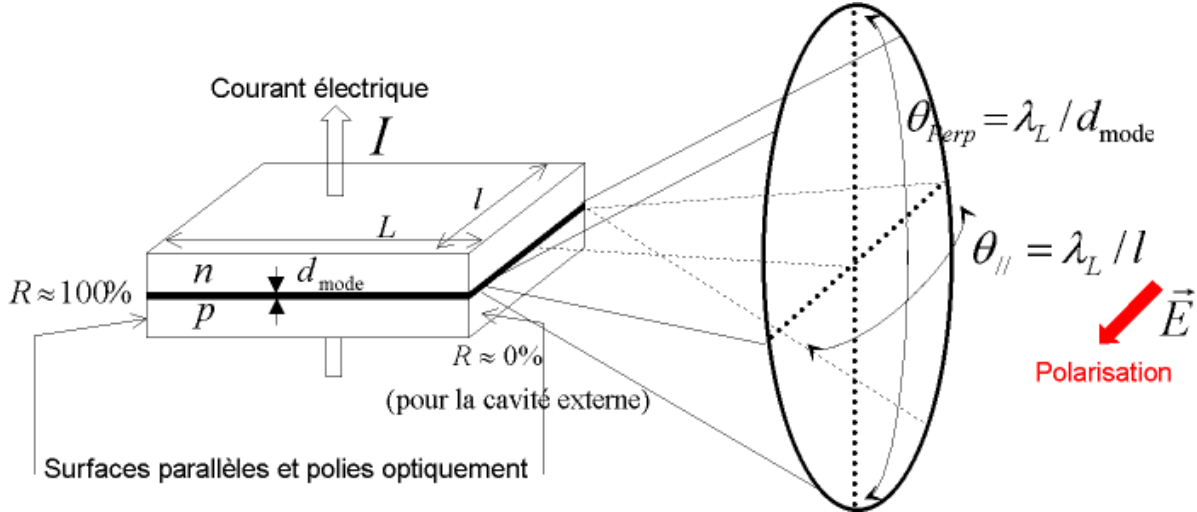


FIG. 5.2: Schéma d'une diode laser et distribution angulaire du mode fondamental du faisceau laser issue du guide semi-conducteur. La polarisation est linéaire dans le plan de la jonction. Avec des valeurs typiques de  $d_{mode} \approx 1 \mu\text{m}$  et  $l \approx 5 \mu\text{m}$ , on trouve des divergences angulaires de  $\theta_{perp} \approx 60^\circ$  et  $\theta_{||} \approx 10^\circ$ . Il est donc nécessaire d'utiliser une lentille pour collimater le faisceau. La surface de sortie d'une diode libre est normalement semi-réfléchissante, mais pour une diode montée dans une cavité externe, la surface est traitée anti-reflet  $R \approx 0\%$  afin d'éviter les compétitions entre les modes de la cavité externe et les modes de la cavité formée par la diode.

Les valeurs typiques des variations des longueurs d'ondes sont (d'après [SDL, ])

$$\frac{\partial \lambda_L}{\partial T} \approx 0,3 \text{ nm/K} \quad , \quad \frac{\partial \nu_L}{\partial I} \approx -4 \text{ GHz/mA} \quad (5.1)$$

elles nous seront utiles, car lors de la photoassociation, nous changerons la longueur d'onde en changeant la température de la diode créant le faisceau photoassociant.

La diode esclave est une diode SDL 5422 H1 à 852 nm.

### 5.3.2 La cavité externe et les diodes D.B.R.

Pour piéger des atomes, il est préférable (voir comment les résultats théoriques varient en fonction de  $\delta_L$ ) que la largeur spectrale du laser soit de l'ordre de la largeur naturelle ( $\gamma_{nat} \approx 5 \text{ MHz}$ ) du niveau excité de l'atome à piéger. Les largeurs spectrales des diodes en fonctionnement libre approchent 100 MHz, il est donc nécessaire d'affiner spectralement la diode. La formule de Schawlow-Townes F.9 montre que si la longueur  $L$  de la cavité laser croît la largeur spectrale décroît. Pour affiner spectralement la diode, nous allons donc créer une cavité externe (on parle aussi de cavité étendue) d'environ 5 cm de long, ce qui donnera une largeur de raie de quelques centaines de kHz, ce qui est très largement suffisant.

Un rapide survol de la théorie des différents types de cavités externes est exposé dans le complément F.4.2. Notre cavité externe est schématiquement représentée sur la figure 5.3, le réseau joue aussi le rôle de sélecteur de fréquence.

Il est possible "d'implanter" directement le réseau dans la diode (par des processus de gravage classique dans les microprocesseurs), de telles diodes s'appellent les diodes Distributed Bragg Reflector (D.B.R.). Le mode d'émission laser privilégié est le plus proche de la condition d'interférence non destructive entres

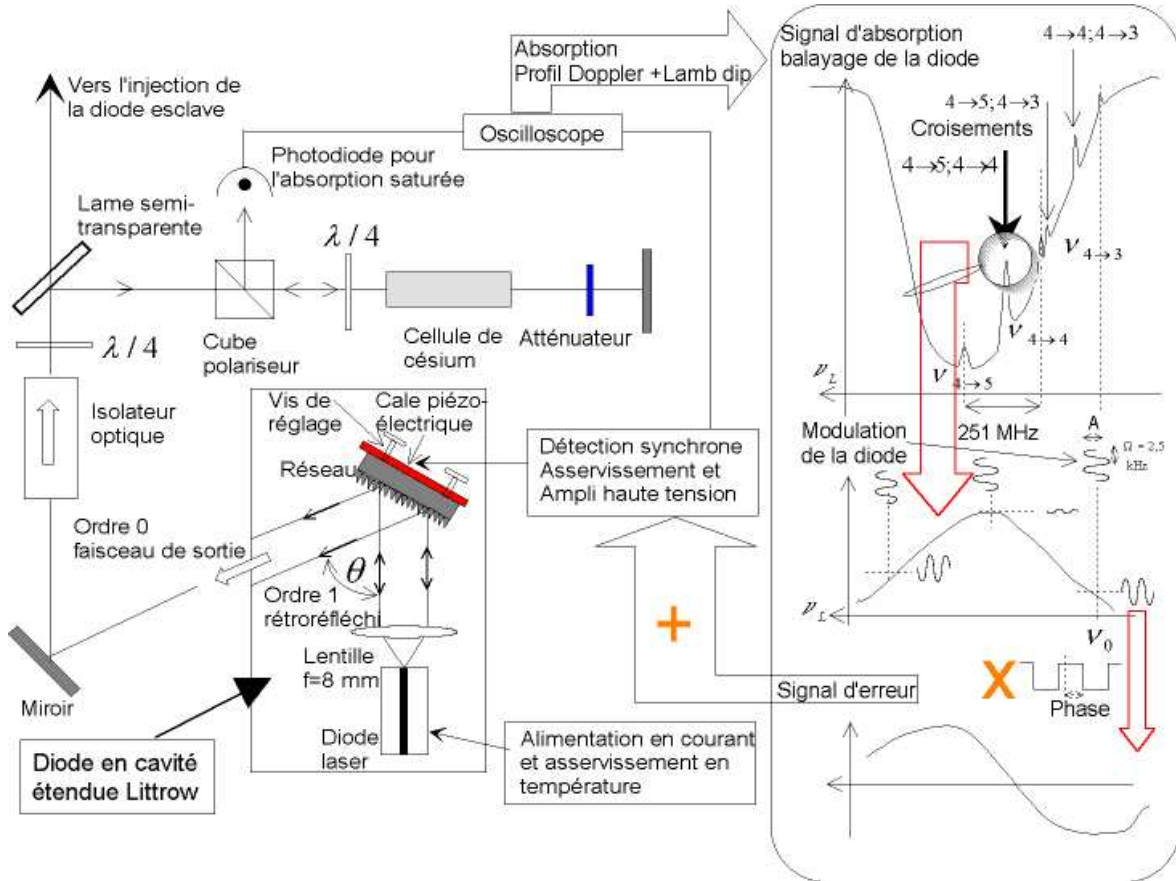


FIG. 5.3: Schéma de la diode en cavité externe de type Littrow, de l'absorption saturée et de l'asservissement en fréquence. L'angle  $\theta$  de diffraction du réseau est choisi pour sélectionner la longueur d'onde voulue. L'asservissement s'effectue sur le croisement  $4 \rightarrow 5; 4 \rightarrow 5$ .

les différentes ondes réfléchies par le réseau (condition dite de Bragg et donnée par la formule F.18). La largeur des raies de ces lasers est typiquement de 3 MHz. Dans notre montage les diodes de repompage et de photoassociation sont des diodes de type D.B.R.

### 5.3.3 L'isolateur optique

Les diodes laser, et spécialement les diodes D.B.R., sont très sensibles à la lumière entrant dans leur cavité; nous venons d'en voir un exemple avec le réseau externe qui perturbe tellement la cavité que la longueur d'onde change.

Pour éviter que les fractions réfléchies des faisceaux (retours lumineux) dues aux différents éléments optiques placés sur le trajet du faisceau retournent dans la cavité, on utilise un isolateur optique. Le fonctionnement est illustré par la figure 5.4. Il est basé sur l'effet Faraday<sup>2</sup> : avant de traverser le cristal rotateur, le faisceau passe à travers un polariseur, le cristal de Faraday fait ensuite tourner la polarisation de  $45^\circ$  (la valeur de  $B$  est réglée par l'espacement entre deux aimants permanents) avant que le faisceau ne traverse un analyseur orienté à  $45^\circ$ . Toute réflexion ultérieure de la lumière revenant en sens inverse doit obligatoirement traverser l'analyseur qui ne laisse passer que la lumière orientée à  $45^\circ$ , le cristal fait ensuite tourner la polarisation de la lumière de  $45^\circ$  — dans le même sens, car celui-ci est imposé par  $\vec{B}$  — ce qui au total fait

<sup>2</sup>En plus de l'explication succincte donnée ici, on pourra consulter le complément F.4.3.

90°, la lumière est alors stoppée par le polariseur.

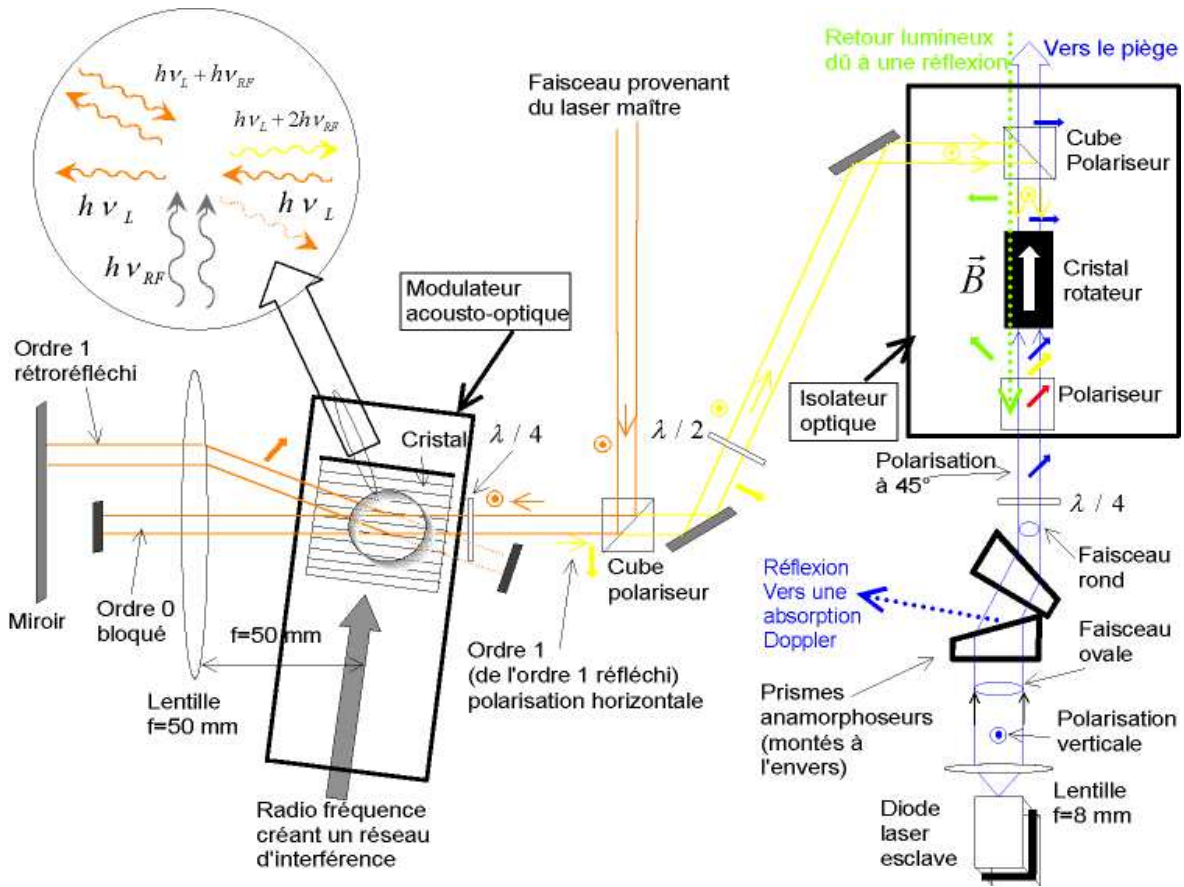


FIG. 5.4: Schéma explicatif de l'injection de la diode esclave par la diode maître. Le fonctionnement des différents éléments optiques, comme l'isolateur optique, le modulateur acousto-optique (et le montage en œil de chat), les cubes polariseurs ou les prismes anamorphoseurs sont détaillés. La lame  $\lambda/2$  située à l'entrée de l'isolateur est utilisée pour tourner la polarisation de  $45^\circ$  afin que la rotation due à l'effet Faraday de  $45^\circ$  nous permette d'utiliser un faisceau maître horizontal.

### 5.3.4 L'absorption saturée et l'asservissement en fréquence

L'étape suivante consiste à asservir ("bloquer" ou "locker") le laser à la fréquence désirée. En effet malgré les efforts, des dérives thermiques persistent. De plus nous avons des à-coups dus au système d'asservissement en température de la diode qui chauffe lorsque la température est trop basse.

Ce chapitre étant un des points importants du montage, nous allons le présenter en détail, en nous inspirant du livre de [Demtröder, 1996] 7.3. La figure 5.3 schématise les divers dispositifs utilisés pour l'asservissement de la diode.

#### L'absorption Doppler

Lors de l'absorption d'un faisceau laser de fréquence  $\nu_L$  par un gaz, à cause de l'effet Doppler, seuls les atomes qui "voient" une fréquence  $\nu'_L = \nu_L(1 - v/c)$  proche de la fréquence atomique  $\nu_{bh}$  absorbent la

lumière. La distribution de Maxwell-Boltzmann indique alors que le profil d'absorption, lorsque l'on balaye  $\nu_L$ , est une gaussienne avec un écart type  $\sqrt{k_B T \omega_{bh}^2 / (mc^2)} \approx 170 \text{ MHz}^3$ .

On peut donc penser régler la fréquence de notre laser sur ce profil d'absorption Doppler correspondant à  $|b\rangle = |6s f = 4\rangle$  et  $|h\rangle = |6p_{3/2} f' = 5\rangle$ . La fréquence voulue (par exemple  $\delta_L = -3\Gamma$ ) correspond à une certaine quantité de lumière absorbée. Il suffit donc pour asservir notre laser d'utiliser un système très simple d'asservissement dit par différence. On augmente le courant envoyé dans la cale piézo-électrique sur laquelle est monté le réseau (ou bien on augmente directement le courant de fonctionnement de la diode) dès que la valeur de la lumière absorbée est en dessous de la valeur voulue ; on le diminue si la valeur est au-dessus.

Malheureusement les fluctuations (dues aux collisions par exemple) et la qualité du profil Doppler ne permettent pas d'asservir à mieux que quelques largeurs naturelles, ce qui est insuffisant ici. Nous utiliserons cette technique d'asservissement sur profil Doppler pour des lasers dont la longueur d'onde n'est pas très critique comme le laser repompeur (voir la section 5.3.6).

### L'absorption saturée

Il existe une méthode d'asservissement plus performante, basée sur l'absorption saturée.

Signalons ici, que nous emploierons par la suite le terme "modulation" pour de faibles amplitudes et des fréquences de l'ordre du kHz et le terme "balayage" pour de plus grandes amplitudes et des fréquences de l'ordre du Hz.

Envoyons dans la cellule, qui sert à réaliser l'absorption, le même faisceau laser mais en sens opposé, on parle de laser sonde. Les atomes absorbant la lumière de ce laser sont ceux dont la vitesse vérifie  $\nu_L(1+v/c) = \nu_{b'h'}$  ; nous aurons là aussi le même profil Doppler. Mais en regardant de plus près on se rend compte que des atomes déjà excités par le premier laser ne peuvent évidemment plus absorber de photons du laser sonde. Ceci se passe pour les atomes dont la vitesse vérifie  $v_0 = \frac{c}{2\nu_L}(\nu_{b'h'} - \nu_{bh})$ . Pour une fréquence laser  $\nu_L = \frac{\nu_{bh}}{1-v_0/c}$  il y aura donc un trou (dit trou de Bennet ou "Lamb dip") dans le profil Doppler. Lorsque  $b'h' = bh$  le "trou" provient de  $v_0 = 0$ , i.e. au fond du profil Doppler. Lorsque  $b'h' \neq bh$  le "trou" provient d'une vitesse non nulle, on parle d'un croisement de niveaux.

Avec  $|b\rangle = |b'\rangle = |6s f = 4\rangle$  (le  $f = 3$  est trop éloigné du profil Doppler pour contribuer) et  $|h\rangle, |h'\rangle \in \{6p_{3/2} f' = 5, 6p_{3/2} f' = 4, 6p_{3/2} f' = 3\}$  (car  $\Delta f = 0, \pm 1$ ), on obtient (à peu près) le profil d'absorption donné par la figure 5.3 (en haut à droite). La largeur des "trous" est à peu près la largeur naturelle  $\approx 5 \text{ MHz}$ , surtout si la puissance de laser sonde est assez faible pour éviter l'élargissement par puissance. L'importance des différents trous dépend des facteurs de dégénérescence, de la polarisation des faisceaux lasers, et des champs magnétiques qui découplent les sous-niveaux Zeeman et privilégie certaines. Le problème est complexe, on trouvera une étude pour le cas du césium dans [Schmidt et al., 1994].

On peut améliorer le signal en soustrayant un signal Doppler d'absorption simple pour n'avoir que les "trous", pour asservir ensuite par différence. Une électronique permettant cela est décrite dans [MacAdam et al., 1992].

### L'asservissement en fréquence du laser par absorption saturée

On ne peut asservir la fréquence sur une fréquence quelconque car on retrouverait les problèmes rencontrés lors de l'asservissement Doppler simple. On ne peut donc asservir que sur un "trou", nous choisissons de nous asservir sur le "trou" correspondant au croisement des transitions  $f = 4 \rightarrow f' = 5$  et  $f = 4 \rightarrow f' = 4$ . Il nous faudra décaler ensuite la fréquence du laser par un modulateur acousto-optique (dont le fonctionnement est schématisé sur la figure 5.4) utilisant une radiofréquence proche de 100 MHz afin d'obtenir une pulsation laser finale vérifiant  $\delta_L \approx -3\Gamma$ .

<sup>3</sup>Ceci étant beaucoup plus grand que la largeur naturelle, on peut négliger celle-ci. La pression de vapeur saturante (i.e. s'il reste du césium liquide) dans la cellule est de  $\log_{10} P(\text{mbar}) = 7,0 - 3750/T(\text{K})$  ; elle est trop faible pour que le temps entre deux collisions  $\tau = \text{libre parcourt moyen} / \text{section efficace de collision}$ , soit inférieur à  $\tau_{\text{vie rad}}$ . Il n'y a donc pas d'élargissement lorentzien par collision. Le profil de Voigt général résultant de la convolution du profil Doppler gaussien et du profil collisionnel lorentzien, se réduit donc au profil gaussien.

Au lieu de faire une comparaison de hauteur de signal comme dans l'asservissement par différence, on va utiliser une technique plus subtile dite de détection synchrone. Pour asservir sur le sommet d'un trou (qui est une courbe en cloche), il suffit de corriger la fréquence du laser en suivant la dérivée  $f'(\nu)$  du signal d'absorption  $f(\nu)$ . En effet la dérivée est nulle là où l'on veut asservir, positive si la fréquence est inférieure à la valeur voulue et supérieure sinon. La méthode est décrite sur la figure 5.3 (en bas à droite), elle est basée sur une modulation-démodulation synchronisée. On pourra consulter l'article [Lee and Yang, 1996] ainsi que l'article général sur la stabilisation en fréquence d'une diode de [de Labachellerie et al., 1992] qui traite aussi des cavités externes.

L'obtention de la dérivée du signal est réalisée comme suit : la fréquence du laser est modulée (via la cale piézo-électrique) à la fréquence  $\Omega = 2,5\text{kHz}$ , avec une amplitude  $A$  réglable mais faible devant la largeur du pic d'absorption saturée. L'amplitude du signal observé  $f(\nu_0 + A \cos(\Omega t)) \approx f(\nu_0) + f'(\nu_0)A \cos(\Omega t)$  est proportionnelle à la pente de la courbe. On récupère l'amplitude  $f'(\nu_0)A$  en multipliant ce signal par un signal créneau de même fréquence  $\Omega$ . Cela donne un signal continu proportionnel à la pente, appelé signal démodulé ou signal d'erreur. Il suffit ensuite d'amplifier de façon satisfaisante ce signal pour l'envoyer dans la cale piézo-électrique (ou dans le courant de la diode).

Il est à noter que le temps de réponse des photodiodes<sup>4</sup>, de la cale piézo-électrique, ou d'autres éléments peuvent entraîner un déphasage du signal de sortie (i.e. du signal d'absorption saturée lu par la photodiode). Il est nécessaire pour "récupérer" la pente de déphaser d'autant le signal créneau avant d'effectuer la multiplication. Un bouton de réglage de phase est donc nécessaire. Le réglage de cette phase se fait en balayant la cale et en contrôlant le signal d'absorption ainsi balayé sur un oscilloscope.

L'ensemble de ces modulations-démodulations est effectué par une électronique adaptée et développée au laboratoire.

Ces méthodes de détection synchrone (ou "lock-in") sont des méthodes très performantes pour détecter un signal de fréquence  $\Omega_0$  déterminée. En multipliant le signal total par un créneau de fréquence  $\Omega_0$  et par des filtres appropriés, on extrait le signal voulu. Pour des explications plus complètes on pourra consulter "l'Application Note 3" du catalogue Stanford Research System 1994-1995 (Scientific & Engineering Instruments).<sup>5</sup>

L'inconvénient de cette méthode est que la fréquence du laser est modulée à  $2,5\text{kHz}$ . Cela peut être gênant pour compter le nombre d'atomes dans le piège. On utilise en effet la mesure du niveau de fluorescence du P.M.O.<sup>6</sup> via la formule F.21 qui dépend de  $\delta_L$  qui est donc aussi modulée à  $2,5\text{kHz}$ . *Toute l'expérience doit donc être déclenchée en synchronisation avec cette modulation à  $2,5\text{kHz}$ .* Signalons qu'il est possible d'asservir le laser sans changer la fréquence du laser, en modulant par effet Zeeman (créé par un solénoïde entourant la cellule contenant le gaz) les raies d'absorptions saturées. On trouvera une description de cette méthode dans [Corwin et al., 1998, Tolra, 1998]. Notons aussi que l'on peut améliorer l'asservissement en utilisant la dérivée troisième du signal; en effet la largeur à mi-hauteur de cette dérivée est plus fine que la largeur de la dérivée première. Il suffit de démoduler à la fréquence  $3\Omega$ . On pourra consulter [Demtröder, 1996] 6.2.1. Cette méthode peut par ailleurs être utile pour faire "sortir" le caractère lorentzien d'un profil de Voigt et s'affranchir ainsi de l'effet Doppler.

Il existe d'autres méthodes d'asservissement : notons par exemple celle, simple et récente, de [Greiner et al., 1998, Schünemann et al., 1999] qui comparent la fréquence à la fréquence à un instant antérieur et la corrigent si besoin est.

---

<sup>4</sup>Le fonctionnement des photodiodes ne sera pas détaillé. Disons seulement qu'elles fonctionnent comme une diode laser à "l'envers". Un photon peut créer une paire électron-trou. Un flux lumineux est ainsi converti en un courant électrique.

<sup>5</sup>En règle générale les catalogues contiennent des renseignements expérimentaux comme le catalogue Melles Griot 1995-1996 et le glossaire du catalogue Micro-Contrôle.

<sup>6</sup>Une photodiode calibrée permet de déterminer le nombre d'atomes présents dans le piège, en mesurant la fluorescence. Les formules reliant la fluorescence au nombre d'atomes sont données dans la section F.8. Dans nos conditions normales de fonctionnement on en déduit que nous avons  $N \approx 4 \cdot 10^7$  atomes.



### 5.3.5 L'injection d'une diode de puissance

Le couplage avec la cavité externe nous permet de stabiliser la fréquence du laser et de l'affiner spectralement. Malheureusement la puissance de sortie est faible et la longueur d'onde n'est pas la bonne ; nous décalerons donc la fréquence avec un modulateur acousto-optique (voir la figure 5.4 explicitant le montage dit en "œil de chat"), ce qui réduit encore la puissance laser.

Pour augmenter la puissance laser tout en conservant les autres caractéristiques, il suffit d'envoyer une fraction (1 mW suffit) de cette lumière laser dans une diode plus puissante pour que celle-ci "lase" automatiquement<sup>7</sup> à la longueur d'onde de la lumière incidente. On parle d'injection d'une diode esclave par une diode maître, on pourra consulter les articles ce [Yu et al., 1992, Bouyer, 1992, Shang and Metcalf, 1992].

Il suffit alors de choisir une diode suffisamment puissante et de l'injecter par le laser précédent. Dans notre cas cette diode puissante est une SDL 5422 H1 pouvant délivrer jusqu'à 150 mW pour un courant d'environ 180 mA.

Une simple lame semi-transparente suffit en général pour envoyer la lumière maître et réaliser l'injection. Notre faisceau incident maître est trop faible pour que l'on puisse injecter le laser esclave avec seulement une partie de cette lumière. Nous avons donc préféré utiliser une méthode utilisant l'isolateur optique afin d'utiliser toute la puissance disponible. La description du montage est faite sur la figure 5.4 et décrite ci-dessous.

#### Utilisation de l'isolateur optique pour l'injection

On utilise le polariseur de sortie de l'isolateur optique pour envoyer par réflexion le faisceau maître dans la diode esclave. Le faisceau maître arrive avec une polarisation orthogonale à celle permettant la sortie du faisceau esclave ; l'effet Faraday créant une rotation de  $45^\circ$  permet de remettre la polarisation convenable pour le polariseur d'entrée.

Des prismes anamorphoseurs (voir section F.5.2) sont utilisés pour rendre le faisceau esclave à peu près "rond". Nous les utilisons montés à l'envers (i.e. pas à l'angle de Brewster) pour diminuer la taille du faisceau et lui permettre de passer dans l'isolateur. Le traitement antireflet qu'ils ont reçu permet d'éviter trop de retour optique.

Nous contrôlons la qualité de l'injection par absorption Doppler du faisceau maître comme cela est décrit dans le complément F.5.7.

### 5.3.6 Le laser repompeur

Nous utilisons comme laser de repompage une diode DBR (SDL 5712 H1) de 100 mW et de largeur spectrale proche de 3 MHz. Pour éteindre le faisceau, on le fait passer dans un modulateur acousto-optique comme cela est représenté par la figure 5.1. La fréquence est asservie par différence sur le profil Doppler afin d'obtenir une fréquence laser finale (après passage dans l'acousto-optique) proche de la transition  $f = 3 \rightarrow f' = 4$ .

Le processus de repompage est différent selon l'alcalin utilisé. Le cas du potassium  $K$  est intéressant car l'équivalent de  $|h'\rangle$  est décalé de  $|h\rangle$  de la valeur utilisée pour piéger, i.e.  $\delta_L \approx -2,5\Gamma$ . Cela explique pourquoi le piégeage du potassium n'a été réalisé que tardivement, avec des lasers puissants (TiSa) fortement décalés de toutes les transitions. Le première réalisation d'un P.M.O. pour le potassium est relaté dans l'article [III and Walker, 1995].

Il existe peu d'études sur le rôle du repompeur (elles sont citées et regroupées dans le chapitre sur le dark SPOT), au vu du petit nombre d'atomes à repomper à chaque instant, il est normal que son rôle soit faible. Notons tout de même que son intensité ne doit tout de même pas être trop faible. On remarque ainsi que le nombre d'atomes croît si l'intensité du repompeur croît. Dans notre dispositif nous n'atteignons d'ailleurs pas la saturation.

---

<sup>7</sup>Pour peu que les polarisations, les formes spatiales et les longueurs d'onde des deux lasers soient proches. Il est donc parfois nécessaire de modifier un peu le faisceau incident.

### 5.3.7 Manipulation des faisceaux lasers et réglage du piège

Il est nécessaire d'utiliser des éléments d'optique pour obtenir un faisceau à peu près collimaté et circulaire, afin d'obtenir le meilleur piégeage possible. Le complément F.5, regroupe l'étude des faisceaux gaussiens, celle de leur réflexion vitreuse selon leur polarisation, ainsi que les caractéristiques des lentilles, des prismes anamorphoseurs, des miroirs, des cubes polariseurs, des lames retardatrices, des modulateurs acousto-optique ou des cellules de Pockels (servant à réduire la puissance des faisceaux de piégeage). Leur fonctionnement est résumé sur les figures 5.1, 5.2, 5.3 ou encore 5.4 qui montre par exemple que les cubes polariseurs transmettent la polarisation horizontale et réfléchissent la polarisation verticale.

Les différentes méthodes que nous utilisons pour régler le piège sont décrites dans le complément F.6.

## 5.4 Le dispositif expérimental de photoassociation. Les lasers

Nous avons tenu à regrouper dans un seul chapitre tout le dispositif expérimental, aussi bien le piégeage et le refroidissement que la photoassociation et les méthodes de détections des molécules froides. Nous présentons ci-dessous les différents lasers que nous utilisons pour nos expériences, nous détaillerons ensuite les moyens utilisés pour la détections d'ions.

### 5.4.1 Le laser Y.A.G.

#### Caractéristiques

Le laser Y.A.G.<sup>8</sup> (inventé en 1964) est un laser émettant à la longueur d'onde de 1064 nm qui peut être puissant (multi-kilowatts) et qui est donc, comme le laser CO<sub>2</sub>, utilisé industriellement (en soudage par exemple). C'est un laser à quatre niveaux. Le Nd<sup>3+</sup> est pompé par une lumière à 686 nm dans un niveau qui relaxe rapidement vers un niveau qui se désexcite en émettant de la lumière laser à 1,06 μm vers un niveau excité ; ce dernier relaxe enfin vers le niveau fondamental de Nd<sup>3+</sup>.

Notre laser (Quanta-Ray DCR-3) est un laser pompé par des lampes flash et déclenché ("Q-switcher") par l'ouverture d'une cellule de Pockels.

C'est un laser fonctionnant en mode impulsif, délivrant 900 mJ à chaque impulsion, chacune d'une durée d'environ 7 ns, le tout cadencé à 10 Hz.<sup>9</sup> Afin de le rendre monomode, il est injecté par une diode laser (le laser et la diode forment l'ensemble "6300 Injection Seeding laser Y.A.G. Quanta-Ray DCR-3"). Sa largeur de bande est de 80 MHz, il présente une très bonne stabilité en fréquence (< 50 MHz/heure). Sa cavité est constamment "baignée" d'argon (gaz neutre) afin d'éviter les impuretés. L'ensemble consomme beaucoup d'électricité et nécessite un refroidissement par eau.

Détaillons ci-dessous le fonctionnement du laser à colorant qu'il pompe.

#### Doublage et triplage de fréquence

Nous avons utilisé notre laser Y.A.G. pour pomper des lasers avec (différents) colorants dont la bande d'émission laser est comprise entre 380 nm et 780 nm. Il était donc nécessaire de pomper par des photons plus énergétiques que ceux à 1064 nm, nous avons pour cela utilisé une technique basée sur l'optique non linéaire qui permet de doubler (532 nm) ou de la tripler (355 nm) la fréquence du laser Y.A.G.

Indiquons ici succinctement le fonctionnement de nos éléments doubleurs et tripleurs de fréquence (LaserMetrix S-2C-THG-II).<sup>10</sup>

Le faisceau laser Y.A.G. est suffisamment puissant pour qu'il faille prendre en compte dans la polarisation induite dans les cristaux (souvent du K.D.P. : Potassium Dihydrogène Phosphate), des termes non linéaires en fonction du champ électromagnétique  $E \propto e^{i(\vec{k}(\omega) \cdot \vec{r} - \omega t)}$ , notamment en  $E^2$  et  $E^3$ . Les équations de Maxwell

<sup>8</sup>Nd :Y.A.G. constitué de néodyme Nd<sup>3+</sup> dopé avec Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.

<sup>9</sup>Nous travaillons aussi entre 1 Hz et 30 Hz, mais le laser est optimisé pour 10 Hz.

<sup>10</sup>Pour une introduction à l'optique non-linéaire, indiquons l'article "Optique non-linéaire" de l'Encyclopédia-Universalis et le livre de [Demtröder, 1996] 5.8.

donnent donc une solution du champ en  $e^{i(\vec{k}(2\omega)\cdot\vec{r}-2\omega t)}$  ou  $e^{i(\vec{k}(3\omega)\cdot\vec{r}-3\omega t)}$ . Intéressons nous par exemple au doublage : on peut voir le processus comme deux photons qui interagissent pour donner un seul photon. La conservation de l'impulsion impose alors  $\vec{k}(2\omega) = 2\vec{k}(\omega)$ , c'est la condition dite d'accord de phase. Il est donc nécessaire d'avoir un milieu où l'indice de réfraction  $n$  vérifie  $n(2\omega) = n(\omega)$ , d'où l'utilisation fréquente de cristaux anisotropes (voir section F.5.5) ; on peut alors obtenir l'accord de phase en orientant convenablement le cristal par rapport au faisceau laser entrant, afin d'obtenir dans cette direction  $n_o(\omega) = n_e(2\omega)$  (par exemple). Expérimentalement, il suffit donc d'orienter le cristal. Selon la puissance du laser des dérives thermiques apparaissent, il est donc souvent nécessaire de retoucher à l'accord de phase au cours de la journée.

Notre cristal "tripleur" est en fait un cristal mélangeur qui est placé après le cristal doubleur et permet d'ajouter — de façon tout à fait similaire à ce qui vient d'être expliqué —  $\vec{k}(\omega)$  et  $\vec{k}(2\omega)$  pour créer  $\vec{k}(3\omega)$ .

### 5.4.2 Le laser à colorant

Il existe plusieurs articles concernant les lasers à colorant, une bibliographie (concernant en fait tous les types de lasers accordables) peut être trouvée sur le site de F. J. Duarte :

<http://pw1.netcom.com/fjduarte/new.html>

Citons aussi l'article de revue de [Jr, 1992], donnant de très bons conseils et détails expérimentaux.

#### Principe de fonctionnement

Il existe des lasers à colorant fonctionnant en mode continu ou pulsé. Leur principe de fonctionnement est identique, mais les lasers continus ont l'avantage d'avoir une meilleure finesse de raie et d'être souvent monomode. Pour cette raison, il sont parfois utilisés pour injecter des lasers à colorant pulsés.

Le colorant, dilué dans un solvant — méthanol dans notre cas, avec une concentration de l'ordre de 0,3 g/l, optimisée sur la puissance de sortie —, est souvent formé de macromolécules organiques, qui présentent une énorme densité d'états ro-vibrationnels et donc des possibilités d'effet laser dans une bande assez large de longueur d'onde (plusieurs dizaines de nanomètres). Tous ces niveaux sont élargis par collisions avec le solvant, ce qui crée un quasi-continuum d'états.

Le principe de base est le suivant : la molécule de colorant est pompée (par le laser pompe) d'un niveau électronique fondamental  $|1\rangle$  vers un niveau ro-vibrationnel excité  $|2\rangle$ , celui-ci relaxe sans émission lumineuse vers un autre niveau  $|3\rangle$  en un temps très court  $\approx 1$  ps.  $|3\rangle$  se désexcite (en un temps de l'ordre de la nanoseconde) finalement vers un niveau ro-vibrationnel  $|4\rangle$  de l'état électronique fondamental ; cet état relaxe ensuite vers  $|1\rangle$ . Au vu des temps de désexcitation, on crée ainsi une inversion de population entre l'état  $|3\rangle$  et l'état  $|4\rangle$ , ce qui permet une amplification de l'émission stimulée  $h\nu_{3\rightarrow 4}$  lorsque celle-ci se propage dans le milieu, il est donc possible d'avoir un effet laser !

Le laser va se stabiliser sur la transition offrant le plus de gain, il est donc possible expérimentalement de choisir  $h\nu_{3\rightarrow 4}$  grâce à des éléments sélectifs en fréquence comme un réseau ou (et) un Fabry-Perot. Je vais détailler ci-dessous le montage expérimental de notre laser pulsé, il existait déjà avant mon arrivée, mais a subit depuis certaines modifications.

#### La cavité du laser à colorant

Nous allons expliquer ici le choix de la cavité (dite oscillatrice) utilisée, et qui est représentée par la figure 5.5. Le colorant circule, grâce à une pompe, dans une cellule<sup>11</sup> parallélépipédique en verre d'environ 1 cm de côté. Le laser pompe (Y.A.G. doublé ou triplé) est focalisé par une lentille cylindrique, ce qui permet d'exciter une fine "tranche" du colorant sur une profondeur de l'ordre du mm, la distance de focalisation est ajustée pour maximiser la puissance de sortie. Il suffit ensuite de former la cavité laser autour de cette "tranche" excitée.

Nous avons opté pour la cavité Littman, car la direction du faisceau sortant (ordre 0) n'est pas affectée par le changement de longueur d'onde. L'ordre 1 d'un réseau est donc envoyé vers un miroir, c'est l'angle

<sup>11</sup>La principale différence entre un laser pulsé et un laser continu réside dans le fait que pour éviter des échauffements intempestifs, le colorant d'un laser continu est diffusé en jet dans l'air.

de ce miroir (réglé via un moteur pas-à-pas) qui déterminera la longueur d'onde. Afin de bien couvrir le réseau, pour avoir une bonne résolution (voir l'équation F.10), nous utilisons 4 prismes anamorphoseurs et choisissons un angle d'incidence assez rasant. Les prismes anamorphoseurs ont l'avantage, par rapport à l'utilisation originale par Hänsch en 1972 d'un télescope, de réduire la taille de la cavité : l'impulsion du laser Y.A.G. étant courte (10 ns), il est nécessaire que le faisceau laser fasse plusieurs aller-retour pour pouvoir être correctement amplifié. Les prismes sont orientés à incidence de Brewster<sup>12</sup>, ce qui polarise automatiquement le faisceau laser, l'effet laser s'effectuant toujours au gain maximal.

Il existe un très grand nombre de possibilités pour récupérer le faisceau laser à la sortie. La plus simple est de prélever l'ordre 0 du réseau. Après plusieurs essais de cavités, basés notamment sur les articles [Littman and Metcalf, 1978, Iles, 1980, Chang and Li, 1980], nous avons opté pour la solution qui est présentée sur la figure 5.5.

La longueur  $L \approx 30$  cm de la cavité laser n'est évidemment pas assez petite pour assurer un fonctionnement monomode (voir la note 9 page 359) ; les modes sont espacés d'environ 500 MHz. Les fluctuations de ce "peigne de modes" posent un problème important, exposé au chapitre 11.3.1. Pour le résoudre, nous avons effectué plusieurs essais de cavités sans gain notable. Après un dernier test éliminant les vibrations causées par les pompes à colorant (ce qui n'améliore rien non plus), nous sommes revenus au dispositif de départ. Nous avons aussi essayé de mettre un étalon Fabry-Perot dans la cavité laser ou une simple lame de verre devant le miroir sélecteur de fréquence, cela suffit à réduire la largeur spectrale en dessous de 10 GHz, mais n'élimine pas les fluctuations qui semblent dues à de très faibles variations thermiques de la longueur de la cavité entre chaque impulsion laser. La seule solution pour réduire sensiblement ces fluctuations semble être de thermaliser parfaitement la cavité ou d'injecter le laser par un laser continu.

La puissance de sortie de l'oscillateur n'est pas suffisante pour nos expériences. Il est nécessaire d'utiliser un ou plusieurs étages amplificateurs, que je vais décrire ci-dessous.

### Les étages amplificateurs

Un étage amplificateur est simplement constitué d'une cellule dans laquelle circule le colorant, qui est excité le long d'une "tranche" par le laser pompe focalisé par une lentille cylindrique. Le faisceau sortant de l'oscillateur traverse la dite tranche et est donc amplifié. Le schéma de principe est indiqué sur la figure 5.6.

Afin de ne pas amplifier l'émission spontanée, il est nécessaire de créer un léger angle entre la "tranche" et le faisceau laser, il est aussi souhaitable (mais cela est moins critique) de ne pas mettre l'étage amplificateur trop près de la sortie de l'oscillateur. On peut aussi utiliser un diaphragme pour ne garder que le laser et éliminer une partie de l'émission spontanée. De plus, lors des toutes premières nanosecondes, le faisceau contient de l'émission spontanée amplifiée ; afin de ne pas l'amplifier une nouvelle fois, il est bon de "la laisser passer", i.e. de décaler l'instant de pompe de l'étage amplificateur de 2 – 3 ns (correspondant à un trajet optique d'environ 70 cm) de l'instant de pompe de l'oscillateur.

Le premier étage peut permettre de multiplier par 10 la puissance, mais au prix de beaucoup de fluorescence<sup>13</sup>. il est par contre facile de multiplier par un facteur 5 en diminuant la fluorescence jusqu'à en avoir moins de 1 %. Nous utilisons parfois un deuxième étage amplificateur, mais le gain n'est plus que d'un facteur deux. Nous obtenons finalement des puissances de l'ordre de 3 mJ par impulsion pour des colorants pompés par le Y.A.G. doublé à 532 nm et de l'ordre de 1 mJ par pulse pour les colorants pompés par le Y.A.G. triplé à 355 nm.

### Caractéristiques

La puissance est mesurée par un mesureur de puissance ou par une photodiode, ce qui permet de la contrôler au cours du temps lors d'une expérience. La photodiode est par ailleurs placée après un étalon Fabry-Perot<sup>14</sup> d'intervalle spectral libre  $\delta\sigma \approx 0,85 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui permet d'évaluer le changement de longueur d'onde du laser lorsque celle-ci varie lors de la rotation du miroir de la cavité de l'oscillateur.

<sup>12</sup>La cuve de colorant l'est aussi, mais verticalement ce qui est plus simple à mettre en œuvre, nous avons donc placé un rotateur de polarisation entre les prismes et la cellule.

<sup>13</sup>Il est assez facile de distinguer entre la fluorescence émise et le faisceau laser, il suffit de tourner à la main le miroir sélectif de fréquence de la cavité, ou bien d'interrompre la cavité en cachant le miroir.

La puissance de sortie peut être réglée en changeant la puissance de pompe, mais il est préférable de ne pas changer les conditions stationnaires d'utilisation, nous préférons alors mettre des filtres à la sortie du faisceau.

### 5.4.3 Les lasers de photoassociation et leur calibration

Je vais à présent décrire les deux types de lasers (diode D.B.R. et laser Ti :Sa) que nous avons utilisés comme faisceaux de photoassociation. Afin d'augmenter la puissance dans la zone de photoassociation, nous avons (rarement) rétro-réfléchi le faisceau laser.

#### Diode D.B.R. Balayée en température

Nous avons utilisé une diode DBR (SDL 5712-H1, 100 mW) et fait varier sa longueur d'onde en changeant sa température.

Cette méthode utilise une résistance variable 0 – 200  $\Omega$  de 20 tours, que l'on tourne avec un moteur de vitesse réglable. Cette résistance est mise en série avec la résistance mesurant la température de la diode. Le contrôleur de température de la diode qui croit voir une température différente la change donc, ce qui a pour conséquence de changer la longueur d'onde de sortie (voir la formule 5.1). Avec la diode D.B.R., il est possible de couvrir ainsi, sans aucun saut de mode, près de 30  $\text{cm}^{-1}$ . Malheureusement, pour augmenter le décalage vers le rouge qui est utile à la photoassociation il faut chauffer la diode; afin de ne pas la brûler nous nous sommes limité à une température de 35° C, ce qui permet d'atteindre un décalage  $\delta_L$  de l'ordre de  $-10 \text{ cm}^{-1}$ .

Le potentiomètre est choisi pour permettre de balayer environ 3  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui permet d'effectuer un balayage précis tout en couvrant une plage de fréquence suffisante.

#### Calibrage de la longueur d'onde du laser

La calibration de la longueur d'onde laser est importante pour la spectroscopie de photoassociation. Nous disposons d'un spectromètre à réseau, permettant de repérer la fréquence à quelques GHz près, ce qui est très utile pour atteindre rapidement la longueur d'onde désirée, mais ne peut pas permettre une calibration précise.

Nous avons donc prélevé, grâce à une lame quasiment à Brewster, une très faible partie du faisceau laser de photoassociation qui est envoyé dans une cellule contenant de l'iode chauffé à près de 800° C. Les raies d'absorption de l'iode ont été calibrées par [Gerstenkorn et al., 1982] en utilisant la technique de spectroscopie par transformée de Fourier, la position des raies est donnée à environ 100 MHz près. Les raies étant très larges, il est en fait difficile par cette technique de déterminer la longueur d'onde de notre laser à mieux que 300 MHz. Nous avons rapidement essayé d'effectuer une absorption saturée, mais la géométrie de la cellule et la faible puissance laser ne nous a pas permis d'y arriver.

Afin d'améliorer la calibration, nous utilisons une autre partie du faisceau laser pour l'envoyer vers un Fabry-Perot dont l'intervalle spectral libre, calculé entre deux raies de l'iode éloignées, est de  $749 \pm 2$  MHz. Ceci nous permet dans des régions sans raie de l'iode de suivre la longueur d'onde de notre laser et de détecter d'éventuels sauts de mode.

Avec ces deux outils la précision est globalement de 300 MHz et localement de 10 MHz. Nous n'avons pas réellement essayé d'améliorer davantage la précision de notre étalonnage, car les raies de photoassociation sont très élargies par structure hyperfine, il est donc difficile de donner leur position avec une grande précision.

---

<sup>14</sup>C'est un ensemble formé de deux lames réfléchissantes (facteur de réflectivité  $R$ ) à faces parallèles séparées d'une distance  $d$  par un milieu d'indice  $n$  (souvent de l'air), il est facile de calculer les trajets lumineux et de voir qu'il n'y a des interférences constructives que pour certaines fréquences. L'intensité lumineuse transmise est en effet donnée (le calcul est classique, voir par exemple [Demtröder, 1996] (4.51)) en fonction de la différence de phase entre les deux lames  $\phi = \frac{2\pi}{\lambda_L} 2nd$  par la formule d'Airy  $I = I_0 \frac{1}{1 + \frac{4}{\pi^2} (F^*)^2 \sin^2(\phi/2)}$  où  $F^* \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R}$  s'appelle la finesse. En fonction de la fréquence  $\nu_L$ , on voit ainsi apparaître en transmission, une série de pics de largeur à mi-hauteur  $\Delta\nu$ , espacés de l'intervalle spectral libre  $\delta\nu \stackrel{\text{def}}{=} \frac{c}{2nd} \stackrel{\text{def}}{=} F^* \Delta\nu$ . Une grande finesse permet de bien séparer les pics.

La température changeant au cours du temps dans la pièce, la position des raies de transmission du Fabry-Perot change (mais presque pas l'intervalle spectral libre). Il est possible de remédier à ce problème en asservissant une raie du Fabry-Perot sur une fréquence laser bien définie. Nous avons réalisé cela en envoyant une partie du laser maître de piégeage dans le Fabry-Perot, il est alors possible d'asservir un pic de transmission du Fabry-Perot sur cette fréquence, en modulant le mouvement d'un miroir du Fabry-Perot monté sur une cale piézo-électrique.<sup>15</sup>

Nous n'avons que peu utilisé cette technique car elle complique l'expérience et n'amène pas un gain très important. En effet près de la limite de dissociation les raies sont trop perturbées par la structure hyperfine pour que la détermination nécessite une grande précision ; et loin de la résonance le changement de température de la pièce fait changer l'intervalle spectral libre, ce qui fait bouger la position des raies ( $10 \text{ cm}^{-1}$  correspond à près de 400 intervalles spectraux libres). Il serait en fait nécessaire de thermaliser le Fabry-Perot avec des éléments Peltier, ceci est en cours de montage. Nous pourrions alors asservir la température, en envoyant un troisième faisceau laser très décalé de la résonance du césium, un HeNe par exemple, ce qui conférerait une précision de l'ordre du MHz sur une très grande plage de longueur d'onde.

### Le laser Ti :Sa

En plus de la diode D.B.R., nous avons utilisé un laser plus puissant et qui permet d'atteindre toutes les longueurs d'onde entre 650 nm et 1 000 nm : le laser Titane Saphir (ou Ti :Sa) Coherent 899.

Sans rentrer dans le détail du fonctionnement de ce laser, indiquons que l'ion responsable de l'action laser est l'ion  $\text{Ti}^{3+}$  un peu dopé aux ions  $\text{Al}^{3+}$  ce qui permet d'élargir les niveaux d'énergie vibrationnelle du cristal<sup>16</sup>. Le processus est ensuite similaire à celui décrit (en quatre étapes) pour le laser à colorant ou le laser Y.A.G.

La sélection en longueur d'onde s'effectue intra-cavité, grâce à trois éléments sélectifs : un filtre de Lyot<sup>17</sup>, un étalon Fabry-Perot fin (intervalle spectral libre de 225 GHz) et un étalon Fabry-Perot épais (intervalle spectral libre de 10 GHz) sans compter la cavité laser en anneau (intervalle spectral libre de 280 MHz).

Le filtre de Lyot permet de sélectionner grossièrement la longueur d'onde, s'il est seul dans la cavité (comme dans les expériences de photoassociation effectuées sur  $\text{Rb}_2$  décrites en section 7.6.1), cela donne au laser une largeur de raie d'environ 2 GHz. L'étalon mince permet ensuite de sélectionner plus finement la longueur d'onde. Avec les deux étalons la largeur de raie est légèrement inférieure au mégahertz, nous travaillons dans cette configuration.

Un dispositif électronique permet alors de balayer ce laser monomode continu sur 30 GHz sans saut de modes, en contrôlant de façon synchronisée à la fois l'épaisseur de l'étalon épais par une cale piézo électrique, la rotation de l'étalon mince (pour suivre le mode du laser) et la rotation d'une lame à "quasi-Brewster" (pour changer la longueur de la cavité et donc le mode). Le tout est asservi par un signal d'erreur obtenu par transmission d'une partie du faisceau laser de sortie dans une cavité Fabry-Perot thermalisée dont la longueur change grâce à la réplique de la lame à "quasi-Brewster". La modulation à 500 kHz permettant cet asservissement provient d'une cale piézoélectrique montée sur l'un des miroirs de la cavité. Pour conclure signalons que la cavité laser est en anneau et contient donc un isolateur de Faraday pour ne permettre qu'un seul sens de circulation. Dans le cas contraire deux modes "tournant" en sens inverse peuvent coexister, et la compétition entre les deux modes peut amener à des instabilités.

<sup>15</sup> Il y a ici deux problèmes expérimentaux :

1) Il faut envoyer le faisceau de piégeage et de photoassociation un peu de biais afin qu'ils n'arrivent pas sur la même photodiode et que le signal de l'un ne perturbe pas le signal de l'autre. Ceci a pour conséquence de dégrader un peu la finesse des raies.

2) La fréquence du laser maître est modulée, à 2500 Hz, pour son asservissement. Il est alors difficile d'asservir le Fabry-Perot car il y a des battements entre les deux fréquences de modulation, le signal d'erreur est perturbé. Ce problème est soluble, car le Fabry-Perot a une dérive lente, il suffit d'effectuer un asservissement très "souple" qui n'a pas le temps de suivre la fréquence du laser maître.

<sup>16</sup> Il est obtenu en faisant croître un cristal à partir de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  introduit dans de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  fondu, c'est pourquoi le laser Ti :Sa est parfois noté  $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$

<sup>17</sup> Autre nom d'un interféromètre biréfringent, formé d'un analyseur, d'une ou plus généralement de plusieurs lames retardatrices, et d'un polariseur. En changeant l'angle entre le champ électromagnétique incident et les axes neutres des lames, on permet ou non à la longueur d'onde de passer (voir la formule F.17)

Il est nécessaire de pomper ce laser, les bandes d'absorptions montrent qu'un pompage efficace doit s'effectuer entre 400 et 600 nm. Ceci permet l'utilisation d'un laser puissant, le laser à gaz d'argon ionisé  $\text{Ar}^{+18}$ . Comme le laser Y.A.G., il demande une grande consommation d'électricité et d'eau de refroidissement. Un élément sélectif (en général un prisme) dans la cavité permet de choisir parmi les raies à 514.8, 488, 501.7, 496.5 nm. Nous avons choisi un fonctionnement multimode pour avoir un fonctionnement le plus puissant possible. Le laser à argon délivre ainsi près de 20 W, et le laser Ti :Sa ainsi pompé délivre près de 1,7 W.

## 5.5 La détection des ions

L'essentiel du montage permettant la détection des ions est représenté sur les figures 4.1 et 5.1, nous allons le détailler ci-dessous.

### 5.5.1 Les plaques accélératrices

Contrairement aux autres expériences de détection d'ions créés par photoassociation, nous n'utilisons pas un Channeltron<sup>19</sup>. Il nous faut en effet pour les expériences sur les atomes de Rydberg contrôler parfaitement le champ électrique dans le P.M.O. Des plaques (ou plutôt des grilles, pour laisser passer les ions) en cuivre, séparées d'environ  $d = 1,575(5) \text{ cm}^{20}$ , servent à appliquer le champ électrique. La tension générant ce champ est amenée par des câbles spécialement conçus pour l'ultravide. Dans chaque grille, il a été percé deux trous elliptiques (6 mm × 8 mm) permettant le passage des faisceaux laser de piégeage. Une des plaques est utilisée pour créer un champ statique, l'autre (ou la même) est utilisée pour ajouter un pulse électrique, ce qui est notamment utile pour ioniser sélectivement les atomes de Rydberg.

Une fois les ions créés et accélérés par le champ électrique produit par les plaques, ils arrivent 6 cm plus loin sur des galettes de micro-canaux qui amplifient le signal.

Avant de décrire le fonctionnement de ces galettes de micro-canaux, indiquons que la masse différentes des ions  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Cs}_2^+$  permet de les distinguer très facilement. Leur accélération  $a = q_e E/m$  étant différente, ils arrivent à des instants différents sur les galettes de micro-canaux<sup>21</sup>.

### 5.5.2 Les galettes de micro-canaux

Les galettes de micro-canaux sont des sortes de "nids d'abeille" chargés électriquement. Une particule chargée arrivant sur les galettes est vivement accélérée par un fort champ électrique (les galettes sont alimentées par 2,5 kV). Une fois entrée dans l'un des tubes du "nid d'abeille" la particule percute le tube qui est disposé non orthogonalement à la face d'entrée, ce qui produit une avalanche d'électrons secondaires qui heurtent à leur tour la paroi provoquant une nouvelle avalanche et ainsi de suite. On peut ainsi amplifier près de  $10^7$  fois le signal d'entrée qui est converti en courant électrique détectable. Un ion unique est ainsi détectable avec une efficacité (appelé rendement quantique) d'environ 30%. Le processus d'avalanche est aléatoire, un même ion donnera deux fois un signal différent, la distribution d'amplitude (Pulse Height Distribution : PHD) est une courbe en cloche. En étudiant les arrivées individuelle des ions (il suffit d'utiliser ceux créés par les pompes ioniques), nous avons calibré le signal donné par les galettes à l'aide des "BoxCar" dont le fonctionnement est décrit ci-dessous. Les résultats sont :

<sup>18</sup>De violentes décharges électriques génèrent dans un plasma des ions  $\text{Ar}^+$  et des électrons libres, par collisions ceux-ci peuplent des niveaux excités de l'ion  $\text{Ar}^+$  qui se dés excitent vers des états inférieurs de durée de vie très courte. L'inversion de population est ainsi réalisée entre ses deux états, l'émission laser peut donc avoir lieu.

<sup>19</sup>Sorte d'entonnoir chargé négativement vers  $-2500 \text{ V}$ , et attirant vers lui tous les ions positifs se trouvant dans l'enceinte.

<sup>20</sup>La valeur de l'écartement fut calibrée en comparant les positions expérimentales et théoriques des raies de résonances lors des expériences de transfert d'excitation entre atomes de Rydberg décrites dans la section 11.2. Signalons que les grilles constituent un condensateur d'une capacité  $C = \epsilon_0 S/d$  approchant le pF.

<sup>21</sup>Nous utilisons, pour les accélérer, soit un champ continu, soit un champ pulsé, ce qui peut changer les temps d'arrivée, mais ceux-ci sont toujours de l'ordre de  $1 - 5 \mu\text{s}$  pour des champs de  $1000 \text{ V/cm}$ . Signalons que, lorsqu'une espèce d'ions sort de la zone d'accélération alors que le pulse de champ n'est pas encore complètement "actif", le temps d'arrivée de  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Cs}_2^+$  peut être inversé. Pour cette raison, nous travaillons la plupart du temps avec un champ continu.

1. Pour une alimentation des galettes de 2,25 kV le signal donné par un ion est à peu près triangulaire d'une durée de 7 ns et d'une amplitude de 0,35 mV (pour une terminaison 50  $\Omega$ ). Ainsi l'aire est  $\approx 1,2 \text{ mV} \times \text{ns}$ .
2. Pour une alimentation des galettes de 2,5 kV le signal donné par un ion visualisé sur l'écran d'un oscilloscope est triangulaire d'une durée de 7 ns et d'une amplitude de 1 mV. Ainsi l'aire du signal est  $\approx 3,5 \text{ mV} \times \text{ns}$ .

La figure III-12 de la thèse de [Nosbaum, 1996] montre de plus que l'amplification sature pour une alimentation des galettes proche de  $v = 2,75 \text{ kV}$ , mais que l'amplification est linéaire avec  $V$  en dessous de ce seuil. Cela nous permet ensuite d'évaluer le nombre d'ions récoltés. Outre un problème de bruit de fond (thermique), un problème important vient perturber le décompte précis du nombre d'ions détectés : le "dead time effect". Cet effet vient d'une saturation du phénomène d'avalanche : si trop d'ions arrivent en même temps le processus d'avalanche pour un ion est inhibé pour les arrivées suivantes. Par exemple 5  $\mu\text{s}$  après l'arrivée de  $10^4$  ions, cette inhibition atteint encore 50%.

### 5.5.3 Les "BoxCar"

Les "Box-Car", qui détectent les signaux provenant des galettes de micro-canaux, sont des boîtes électroniques qui intègrent un signal  $f(t)$ . Nous pouvons choisir le moment  $t_i$  du début de l'intégration, et sa fin  $t_f$  (on appelle cela la fenêtre d'intégration), son amplification  $A$ , lui ajouter (avant amplification) une composante continue  $V_0$ . Le signal de sortie est donc (en volts)

$$\frac{A}{t_f - t_i} \int_{t_i}^{t_f} (f(t) + V_0) dt$$

Une moyenne peut être faite par la "BoxCar" elle-même, mais pour plus de souplesse d'utilisation nous effectuons en général la moyenne sur l'ordinateur qui prend les données.

Il convient de faire attention aux accords d'impédance et parfois, pour des signaux courts, au temps mis par le signal électrique pour parcourir les câbles BNC. Cela peut entraîner des décalages temporels d'une bonne dizaine de nanosecondes.

La calibration du nombre d'ions produits se fait en choisissant une fenêtre d'intégration encadrant tout le signal, on en déduit l'aire du signal; en divisant par l'aire individuelle (moyenne) donnée par un seul ion, on en déduit le nombre d'ions arrivés sur les galettes. Il convient de réajuster ce nombre en tenant compte du "dead time effect" et du rendement quantique des galettes.

### 5.5.4 Le programme d'acquisition

Toute l'expérience est synchronisée soit sur le déclenchement du laser Y.A.G., soit sur la modulation à 2,5 kHz permettant d'asservir le laser maître de piégeage. La gestion des différents délais est effectuée par deux boîtes électroniques Stanford Research Systems, Inc. DG 535.

Les signaux électriques enregistrés par les BoxCar, ou par les différentes photodiodes sont traités par un programme simple utilisant une carte d'acquisition analogique digitale. Le programme utilise le logiciel Labtech Notebook qui est un programme de programmation visuelle par bloc. Ce logiciel est assez peu performant, car lent et difficile à synchroniser sur l'expérience, il sert donc uniquement d'acquisition de données, la gestion de l'expérience est quant à elle faite par les boîtes Stanford.

## 5.6 Conclusions

Notre dispositif de refroidissement et de piégeage d'atomes de césium froids nous permet d'obtenir des échantillons d'une dizaine de millions d'atomes, à une température proche de 100  $\mu\text{K}$ , et avec une densité d'environ  $10^{11} \text{ at.cm}^{-3}$ . Nous avons détaillé dans ce chapitre chacune des parties du montage expérimental, ainsi que les réglages à effectuer et les précautions à prendre pour obtenir une configuration stable.

Muni de cet outil qu'est le P.M.O. de césium, nous pouvons commencer nos expériences de photoassociation, de formation de molécules froides ou d'interactions entre atomes de Rydberg froids. Nous avons à cette effet décrit le système laser que nous utilisons pour photoassocier une paire d'atomes de césium entrant en



collision. Le système de détection d'ions qui est crucial, aussi bien pour les expériences avec les atomes de Rydberg que pour la détection des molécules froides, a aussi été exposé ainsi que la chaîne de traitement des signaux issus de cette détection.

Avant d'exposer les résultats de nos expériences, il convient de comprendre la théorie des collisions entre deux atomes froids, avec ou sans laser de photoassociation, c'est ce que nous allons réaliser dans la partie suivante.

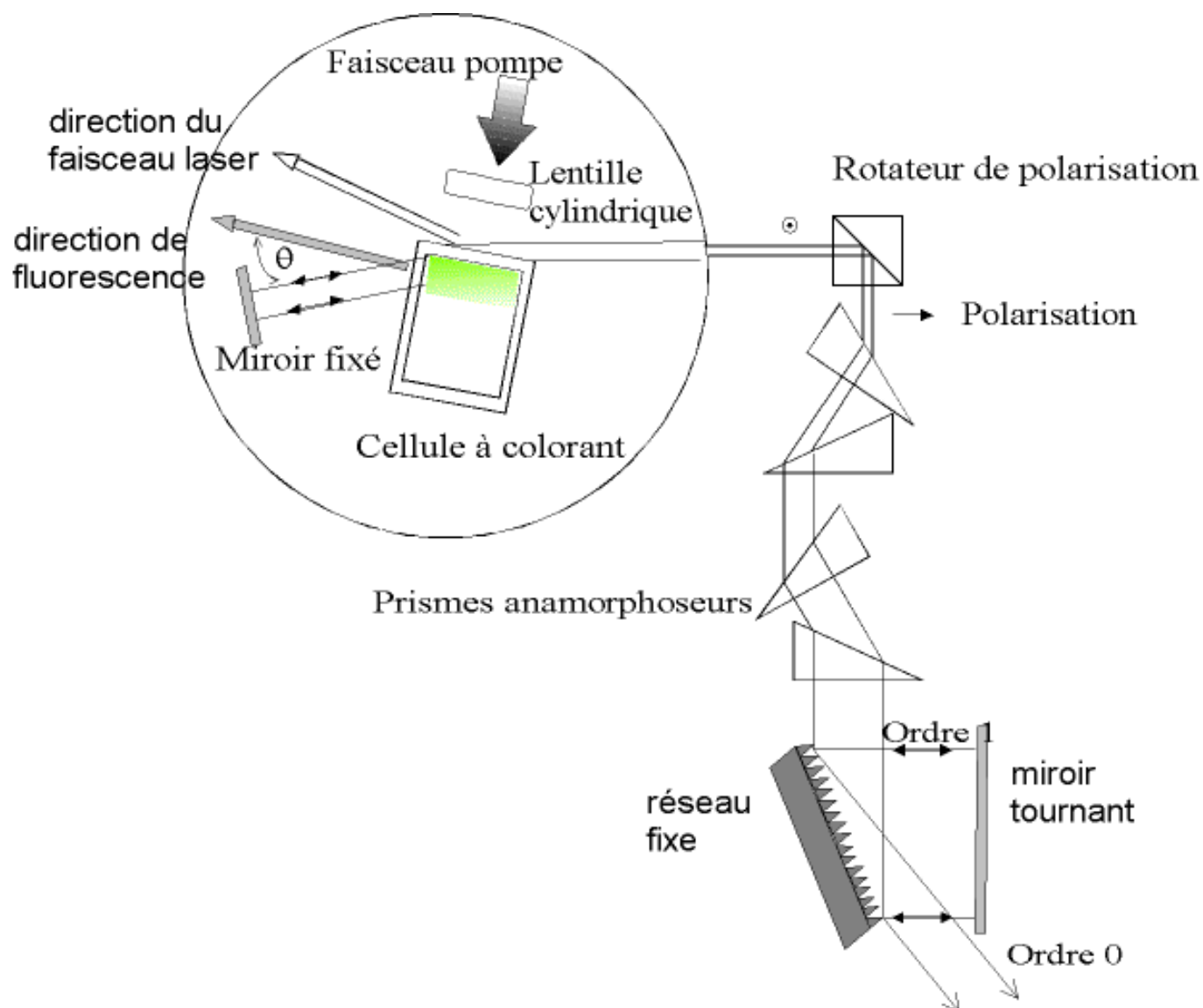


FIG. 5.5: Dispositif de la cavité Littman de l'oscillateur du laser à colorant pulsé. Le balayage en longueur d'onde s'effectue en tournant le miroir. Le faisceau laser de sortie est obtenu par réflexion sur la cellule à colorant, cette cavité porte alors le nom de cavité de Moya. L'angle  $\theta$  entre le miroir fixé et la cuve est réglé de façon à avoir le meilleur compromis entre un effet laser important (angle faible) mais avec beaucoup de fluorescence, et un effet laser faible (angle élevé) mais exempt de fluorescence.

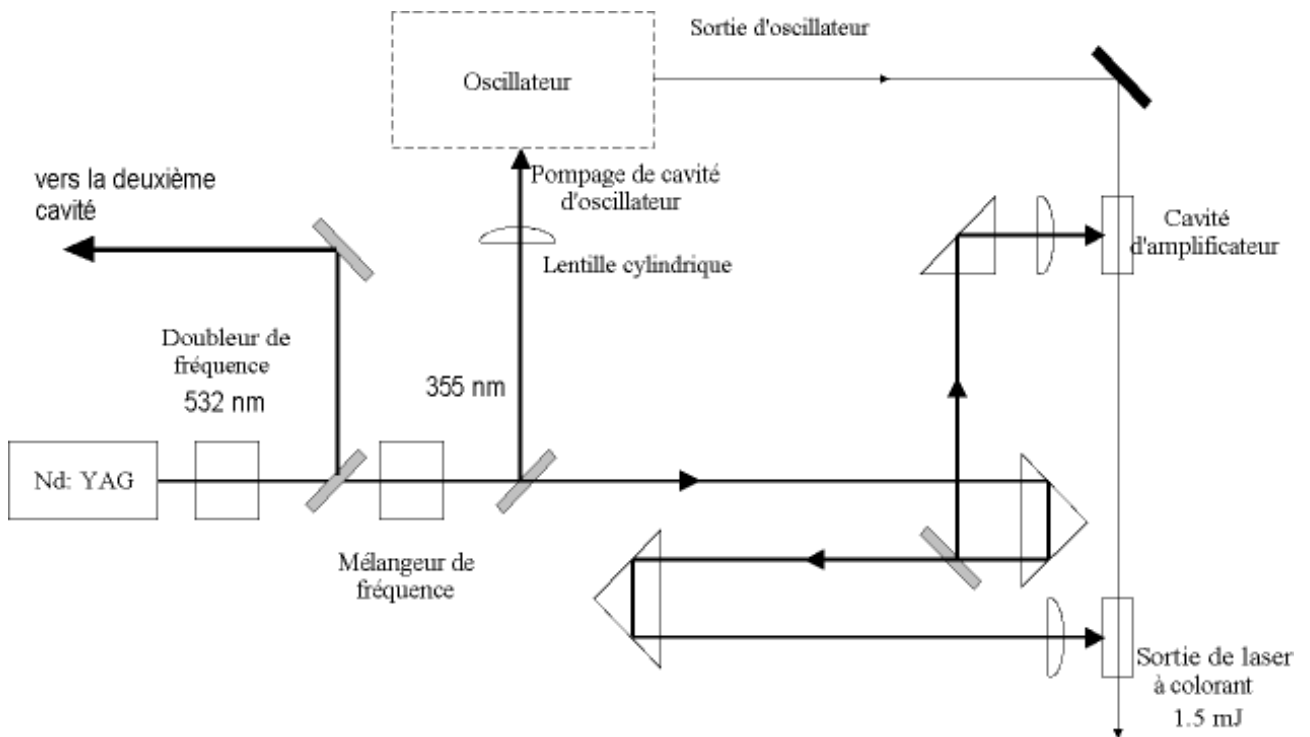


FIG. 5.6: Schéma (inspiré de [Mourachko, 1999]) du dispositif du laser à colorant, la partie relative au colorant pompée par la longueur d'onde 355 nm est détaillée, la partie pompée par la longueur d'onde 532 nm est similaire mais avec un seul étage amplificateur. Le faisceau laser sortant de l'oscillateur est amplifié et fournit une puissance typique de 1,5 mJ par impulsion. Une partie du faisceau peut être prélevée et envoyée dans une photodiode pour suivre l'évolution temporelle de la puissance et de la longueur d'onde.

## Troisième partie

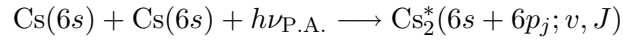
# La photoassociation moléculaire et la collision d'atomes froids



## Introduction

### Présentation de la photoassociation

La photoassociation d'atomes froids consiste à transformer (grâce à un faisceau laser provenant souvent d'un laser Ti :Sa) une paire d'atomes froids proches, en une molécule de grande élongation. Le processus de base est représenté sur la figure 5.7 et peut être résumé par la formule :



La fréquence  $\nu_{\text{P.A.}}$  est légèrement décalée vers le rouge de la fréquence de la transition atomique  $6s \rightarrow 6p_j$ . L'énergie de collision est si faible ( $E \approx k_B \times (100 \mu\text{K}) \approx 2\text{MHz}$ ) que le processus peut être considéré comme résonnant et permet d'effectuer de la spectroscopie de très haute résolution. La densité des paires d'atomes séparés d'une distance  $R$  variant comme  $4\pi R^2$ , la photoassociation est plus efficace pour des grandes distances internucléaires. La spectroscopie photoassociative sera ainsi essentiellement une spectroscopie des états moléculaires de grande élongation.

La plupart du temps ces états moléculaires excités se désexcitent spontanément (d'autres processus comme une réexcitation, une autoionisation, une prédissociation etc.. peuvent parfois jouer un rôle). Le photon est émis à grande distance internucléaire, la molécule se dissocie donc en deux atomes libres qui ont en général une vitesse plus grande que la vitesse de capture du P.M.O. : les deux atomes quittent le P.M.O.. On peut ainsi détecter la processus de photoassociation en mesurant le nombre d'atomes dans le P.M.O.

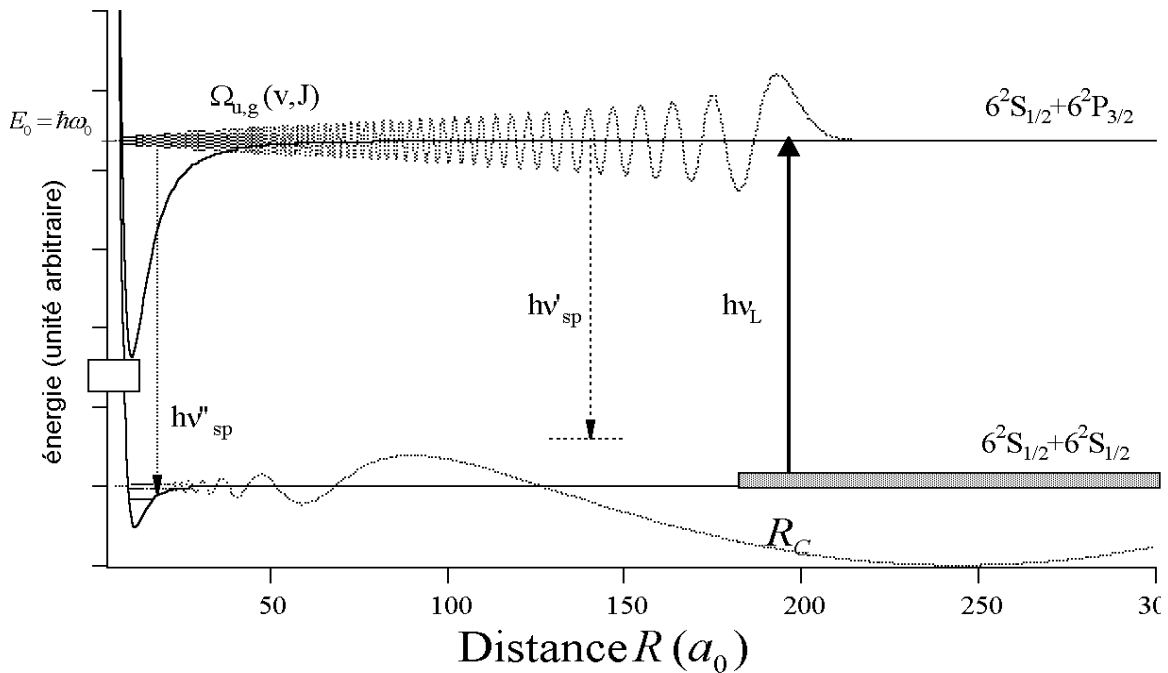


FIG. 5.7: Principe de la photoassociation. Une paire d'atomes froids en collision (avec un moment cinétique de rotation  $\ell$ ) absorbe un photon laser résonnant et forme alors une molécule excitée de grande élongation.

## Rapide présentation historique de la photoassociation

Dès l'avènement des premiers échantillons d'atomes froids, l'absence d'effet Doppler amena [Thorsheim et al., 1987] à suggérer d'utiliser l'excitation laser d'atomes froids dans des niveaux ro-vibrationnels moléculaires, pour en faire la spectroscopie. Dans ce papier original et intéressant (car contenant déjà les résonances de forme, l'idée de production des molécules froides etc.), la méthode de détection suggérée était celle de la détection de la fluorescence émise lors de la désexcitation des molécules photoassociées, elle ne fut réalisée qu'en 1999 avec la photoassociation du dimère  $H_2$ . Les méthodes de détections d'ions ou de perte d'atomes, par mesure de la fluorescence, s'avèrent en effet plus simple.

La première réalisation de la photoassociation fut faite en 1993 sur Na et Rb, suivie deux ans plus tard par des expériences sur Li, puis en 1996 sur K, ces expériences seront décrites dans le chapitre 7. La première photoassociation de l'atome de césium fut réalisée au cours de cette thèse en 1998. Cette expérience qui sera décrite dans la partie suivante est aussi la première expérience de formation de molécules froides.

## Intérêt de la photoassociation

La photoassociation est intéressante à plusieurs titres :

1. Partant de continuum d'états à la fois  $^1\Sigma_g$  et  $^3\Sigma_u$ , elle permet une spectroscopie qui n'a presque pas de règle de sélection. La résolution est de plus excellente car la dispersion en énergie de l'état de départ est de l'ordre de  $k_B T$ , ce qui correspond à quelques MHz.
2. Elle permet d'atteindre des états moléculaires de grande élongation qui sont en général inaccessibles par les méthodes de spectroscopie usuelles, qui utilisent comme états de départ des états moléculaires avec une distance internucléaire proche de la distance d'équilibre  $R_e$ . La spectroscopie photoassociative permet d'étudier les états moléculaires jusqu'à la limite de dissociation.
3. Partant d'atomes froids, les nombres quantiques de rotation,  $\ell$  ou  $J$ , sont faibles. Les faibles températures permettent ainsi de comprendre les lois de seuil quantique des collisions.
4. Les spectres exhibent des structures hyperfines nécessitant une étude théorique très détaillée.
5. L'intensité des raies de photoassociation reproduit l'amplitude de la fonction d'onde des deux atomes dans l'état fondamentale au point où ils sont photoassociés. La photoassociation renseigne donc sur la collision entre les deux atomes, et permet d'extraire des valeurs pour des paramètres tels que les longueurs de diffusions.

La photoassociation permet ainsi la première observation d'états purement à longue distance (l'état  $0_g^-$  de  $Na_2$ ), la première observation d'un état moléculaire décrit par le cas (e) de Hund (l'état  $0_g^-(5s + 5p_{1/2})$  de  $Rb_2$ ), les évaluations les plus précises des durées de vie atomique (dans le lithium). Nous ajoutons évidemment que la photoassociation permet la première formation de molécules froides.

## La photoassociation vue comme un processus collisionnel

*Le processus de photoassociation peut être vu comme une collision entre deux atomes froids "stoppée" en cours de route par l'absorption d'un photon laser.* La compréhension du phénomène de photoassociation, demande donc une connaissance de la théorie des collisions froides dont l'étude fait l'objet du chapitre suivant.

Les collisions entre deux atomes froids (et donc lents) sont particulières à plusieurs égards. En dehors du fait déjà mentionné, que la faible température interdit le franchissement des barrières de potentiel et donc qu'à très basse température seule  $\ell = 0$  interviendra, signalons que :

1. La longueur d'onde de de Broglie thermique<sup>22</sup>  $\Lambda_{dB} \stackrel{\text{def}}{=} h/\sqrt{2\pi mk_B T}$  est grande et peut devenir comparable à la portée de l'interaction. Un traitement complètement quantique devient nécessaire.

<sup>22</sup> A ne pas confondre avec la longueur d'onde de de Broglie associée à une particule précise  $\lambda_{db} \stackrel{\text{def}}{=} h/p$ .  $\Lambda_{dB}$  est une sorte de  $\lambda_{db}$  moyennée.

2. La durée de la "collision" est longue. Contrairement à la théorie "standard" des collisions, un changement de l'énergie totale peut arriver (par absorption ou émission de photons) lors de la collision. On peut donc contrôler plus ou moins la dynamique de la collision et effectuer des collisions "assistées" par la lumière comme l'est la photoassociation.

## **Plan de la partie**

Le but du chapitre suivant est de faire un rapide tour d'horizon de la théorie des collisions froides. Il traitera le problème de la collision entre deux atomes froids dans leur état fondamental, en négligeant la structure hyperfine. Cela permettra d'introduire le vocabulaire : onde partielle, longueur de diffusion, résonance de forme ou de Feshbach etc., nécessaire pour la lecture du chapitre 7 consacré à la description des expériences de photoassociation réalisées dans d'autres équipes que la nôtre.

Le dernier chapitre de cette partie sera consacré à la théorie de la photoassociation, en commençant par le traitement de deux atomes sans structure interne, pour finir par une théorie prenant en compte le spin électronique, qui permet une comparaison entre la théorie et l'expérience concernant le taux de molécules photoassociées.





# Chapitre 6

## La théorie des collisions

### 6.1 introduction

#### 6.1.1 Avant-Propos

La théorie des collisions atomiques en mécanique quantique est traitée dans plusieurs ouvrages. Citons par exemple le livre fondateur de [Mott and Massey, 1965], le livre de [Joachain, 1987], et l'article de revue de [Flannery, 1996].

Le but de cette partie est de comprendre le processus de photoassociation, une longue introduction à la théorie des collisions est donc nécessaire pour introduire les concepts fondamentaux de résonances de Feshbach, résonances de formes, longueur de diffusion, lois de seuil de Wigner etc..

La photoassociation sera traitée ensuite, avec toute la puissance du formalisme, comme une collision assistée par laser.

#### 6.1.2 Cadre général

Tous les livres de mécanique quantique traitent ce problème difficile. Nous nous inspirerons principalement des livres de [Messiah, 1964, Landau and Lifchitz, 1988, Cohen-Tannoudji et al., 1996]. Nous n'utiliserons quasiment pas de calculs semi-classiques ou variationnel, car nous verrons qu'il est difficile de les utiliser à basse énergie ! Nous signalons aussi l'existence de la thèse de [Côté, 1995] qui se rapproche parfois de celle-ci.

Nous avons vu que le potentiel d'interaction  $V(R)$  entre deux atomes neutres est du type  $C_3/R^3$  ou  $C_6/R^6$ , il varie beaucoup plus lentement que le potentiel coulombien en  $1/R$ , cela évite, comme nous le verrons, beaucoup de discussions sur la validité des formules asymptotiques. Nous allons négliger toutes les interactions à 3-corps<sup>1</sup> (ou plus) ainsi que les processus amenant des changements de masse comme l'ionisation.

On s'intéresse au processus collisionnel général suivant : un atome (bien que la théorie puisse se généraliser à tout corps)  $A$  dans un état  $A_i$  entre en collision avec un atome  $B$  dans l'état  $B_i$ . A la fin de la collision les atomes sont dans des états  $A_f$  et  $B_f$  avec une amplitude de probabilité  $f_{fi}$ . Le mouvement du centre de masse ne joue évidemment aucun rôle dans le résultat de la collision, nous travaillerons dans toute la suite dans le référentiel du centre de masse, ainsi  $E$  désigne l'énergie de la collision dans le référentiel du centre de masse.

On note  $\vec{k}_i = \vec{p}_i/\hbar = \mu\vec{v}_i/\hbar$  le vecteur d'onde initial, et on abrège par  $|\alpha_i\rangle = |A_i, B_i\rangle$  l'état interne initial, nous abrègerons aussi par  $f_{fi}$  l'amplitude  $f_{fi}(E) \stackrel{\text{def}}{=} f_{\alpha_f, \alpha_i}(\vec{k}_f, \vec{k}_i)$ .

Au lieu de traiter ce problème difficile par une vision dépendante du temps, on préfère le traiter comme si on envoyait un flux continu de particules dans l'état  $B_i$  sur une cible formée de particules dans l'état  $A_i$ .<sup>2</sup> Ceci permet de traiter le problème comme un problème stationnaire, la justification par la comparaison avec un traitement par paquet d'ondes peut être trouvée dans [Joachain, 1987] 3.5. La section efficace (différentielle) de collision  $d\sigma_{fi}$  est définie comme le rapport du nombre  $dN_{\alpha_f}(\vec{k}_f)$  de particules  $|\alpha_f\rangle$  diffusées pendant

<sup>1</sup>On pourra consulter [Messiah, 1964] XIX.24, ou [Joachain, 1987] chap 19.

<sup>2</sup>Ne traitant que le mouvement relatif, il faut en fait voir cela comme un flux de particules réduites vers le centre diffuseur.

le temps  $dt$  dans un angle solide  $d\Omega_{fi} = dS/R^2$  sur le nombre  $dN_{\alpha_i}(\vec{k}_i)$  de particules incidentes  $|\alpha_i; \vec{k}_i\rangle$  traversant une surface  $S$  pendant  $dt$ , la définition est donc :

$$d\sigma_{fi} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dN_{\alpha_f}(\vec{k}_f)/dt}{dN_{\alpha_i}(\vec{k}_i)/(S dt)} = \frac{\vec{j}_{\text{diffusée};f} \cdot d\vec{S}}{\vec{j}_{\text{incident}} \cdot \vec{e}_i} \quad (6.1)$$

où  $\vec{j}$  est le vecteur densité de courant.<sup>3</sup>

### 6.1.3 État stationnaire de diffusion. Section efficace

Il nous faut retranscrire cette vision physique dans le formalisme de la mécanique quantique :

Le flux initial est représenté par une onde plane progressive de vecteur d'onde  $k_i : e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{R}} |\alpha_i\rangle$ . Par analogie avec l'optique on peut dire que cette onde est diffusée en une série d'ondes sphériques avec chacune une amplitude  $f_{fi}$ .

Le problème revient donc à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps, pour les deux atomes  $A$  et  $B$  représentés par  $|\Psi\rangle$ , avec asymptotiquement

$$|\Psi\rangle \stackrel{R \rightarrow \infty}{\approx} A \left[ e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{R}} |\alpha_i\rangle + \sum_{\vec{k}_f, \alpha_f} f_{\alpha_f, \alpha_i}(\vec{k}_f, \vec{k}_i) \frac{e^{ik_f R}}{R} |\alpha_f\rangle \right] \quad (6.2)$$

où  $A = A(E)$  est un facteur de normalisation. En utilisant la définition du vecteur densité de courant de probabilité :  $\vec{j} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar}{2\mu i} [\Psi^*(\vec{\nabla}\Psi) - (\vec{\nabla}\Psi^*)\Psi]$ , on trouve très facilement<sup>4</sup> :  $\vec{j}_{\text{incident}} = v_i |A|^2 \vec{e}_i$ . Cela permet d'avoir le sens physique de  $A$  :  $|A|^2$  est la densité de probabilité de présence de l'état  $|\alpha_i\rangle$  (avec le vecteur d'onde  $\vec{k}_i$ ). De même la relation :

$$j_{\text{Radial}} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{j} \cdot \vec{e}_{\vec{R}} = \frac{\hbar}{2\mu i} \left[ \Psi^* \left( \frac{\partial \Psi}{\partial R} \right) - \left( \frac{\partial \Psi^*}{\partial R} \right) \Psi \right] \quad (6.3)$$

permet d'écrire  $j_{\text{Radial};f} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{j}_{\text{diffusée};f} \cdot \vec{e}_f = [v_f |A|^2 |f_{fi}|^2 / R^2]$  et de trouver, à partir de la formule 6.1, la formule importante

$$\frac{d\sigma_{fi}}{d\Omega_{fi}} = |f_{fi}|^2 \frac{k_f}{k_i} \quad (6.4)$$

*Toute la suite de ce chapitre sera donc consacrée au calcul de  $|f_{fi}|^2$ .*

Notons qu'il est très utile d'utiliser des paramètres "classiques" comme la vitesse pour comprendre les formules. Il faut toutefois garder à l'esprit que les formules que nous énonçons sont valables quantiquement, il faut avoir chaque fois recours à  $\vec{j}$  pour les démontrer.

Notons aussi que la conservation de l'énergie impose  $\frac{\hbar^2 k_i^2}{2\mu} + E_{\alpha_i} = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2\mu} + E_{\alpha_f}$ . On appelle "voies ouvertes" les voies où  $\frac{\hbar^2 k_f^2}{2\mu} > 0$  et "voies fermées" celles où  $\frac{\hbar^2 k_f^2}{2\mu} < 0$ , i.e. celles inaccessibles asymptotiquement. Cela ne veut pas dire que les voies fermées n'interviennent pas, comme nous le verrons lors de l'étude des collisions inélastiques et des résonances de Feshbach.

### 6.1.4 Résolution du problème

#### Démarche de principe

*Le calcul de  $f_{fi}$  est à priori simple. Nous connaissons en effet le hamiltonien du système  $A - B$ , d'après l'étude du chapitre 2. Nous pouvons donc résoudre l'équation de Schrödinger pour  $|\Psi\rangle$ . Connaissant  $|\Psi\rangle$ , il suffit d'en prendre la partie asymptotique, et de la comparer à l'expression 6.2, pour en déduire les amplitudes de probabilité  $f_{fi}$ . C'est la démarche que nous allons suivre à plusieurs reprises dans la suite de cette partie.*

<sup>3</sup>Ne pas confondre avec la notation du moment angulaire  $\vec{j} = \vec{L} + \vec{S}$ .

<sup>4</sup>Voir [Bransden and Joachain, 1986] p 467, [Joachain, 1987] (3.36), [Cohen-Tannoudji et al., 1996] VIII (B-21)) ou encore [Friedrich, 1998] (4.5).

## Equations couplées atomiques

La démarche de principe est par ailleurs simplifiée par le fait que nous avons déjà effectué la résolution de l'équation de Schrödinger, grâce aux équations couplées dans la section 2.9.<sup>5</sup> Malheureusement celles-ci ont été écrites avec un axe de quantification tournant (l'axe moléculaire), alors que dans notre problème les atomes ont leur état interne défini sur un axe fixe. Il y a alors deux façons de traiter le problème.

La première est d'utiliser ce qui a déjà été fait, i.e. de développer  $|\Psi\rangle$  sur des fonctions moléculaires (en général celle du cas (a) comme dans la formule 2.29), puis d'écrire les équations couplées moléculaires (formule 2.30), et ensuite par des matrices de rotation de changer d'axes de quantification.

La deuxième méthode, qui est celle que nous allons suivre, est de développer  $|\Psi\rangle$  sur une base de fonctions d'ondes atomiques quantifiées sur un axe fixe, puis de réécrire des équations couplées pour ces nouvelles fonctions radiales.

La démarche suivie dans ce chapitre sera la suivante :

1. Dans la section 6.2, nous traiterons le cas d'atomes  $A$  et  $B$  sans structure interne (i.e. ayant des moments orbitaux et de spins nuls), ce qui évitera toute discussion à propos des axes de quantification. Il n'y a en effet rien d'autre à quantifier que l'état du mouvement externe des atomes  $A$  et  $B$  !

Notre choix des fonctions d'ondes atomiques sur lesquelles développer  $|\Psi\rangle$  est alors naturel : ce sont les fonctions  $\Psi_0^{\text{rot}, M_\ell, \ell}(\varphi_{\vec{R}}, \theta_{\vec{R}})$  propres du hamiltonien de rotation des noyaux  $H^{\text{rot}} = \frac{\vec{L}^2}{2\mu R^2}$ . En l'absence d'état interne, il n'y a pas de couplage et les équations "couplées" se résument en une infinité d'équations radiales, une par valeur de  $\ell$  différente, semblables à l'équation 2.50 :

$$\left( -\frac{d^2}{dR^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{R^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} (V(R) - V(+\infty)) - k_E^2 \right) \chi_{\alpha, E}^\ell(R) = 0 \quad (6.5)$$

Nous savons, à la suite de l'étude de la section 2.14.1, que la partie asymptotique de  $\chi_{\alpha, E}^\ell(R)$  est entièrement décrite par les déphasages  $\delta_\ell(E)$  ; on en déduit facilement que les amplitudes  $f_{fi}$  ne dépendent que des ces déphasages.

2. Dans la section 6.4, nous étudierons ce qui se passe pour des collisions froides. Nous verrons que notre choix d'avoir écrit  $|\Psi\rangle$  sur la base atomique est alors judicieux. En effet, pour des collisions très froides, les barrières centrifuges dans les équations 6.5 ne peuvent être franchies pour  $\ell \geq 1$ . Le seul cas où la particule réduite atteint la région où le potentiel agit est celui où  $\ell = 0$ , i.e. lorsque le mouvement des noyaux sera rectiligne (le moment cinétique de rotation étant nul).

On en déduira que toutes les amplitudes de diffusion, ainsi que toutes les sections efficaces ne dépendent que d'un seul paramètre,  $\delta_0(E)$ . On introduira, pour des raisons de commodité, ce que l'on appelle la longueur de diffusion  $a \approx -k_E \delta_0(E)$ .

Ce paramètre régit toutes les collisions à très basse température, nous l'étudierons donc en détail. Nous le relierons notamment aux niveaux d'énergie du potentiel  $V(R)$ . Nous étudierons en détail les phénomènes de résonance (de forme ou de Feshbach) qui peuvent accidentellement rendre énormes les sections efficaces de collisions.

Signalons enfin que le complément G.1 aborde le problème des atomes avec structure interne "fine" et donne des références pour le problème des atomes avec structure interne "hyperfine", dans le but d'utiliser cette étude pour traiter la photoassociation.

---

<sup>5</sup>Signalons tout de même un point important, l'écriture des équations couplées ne permet pas la résolution complète de l'équation de Schrödinger. Il y a toujours le terme  $T^{e, \text{CMN}}$  que nous avons négligé. La translation du centre de masse des noyaux était supposée uniforme comme dans la formule 2.10. Nous ne nous préoccupons pas de ce problème difficile ici, une bonne discussion peut être trouvée dans [Zygelman et al., 1994b]. Nous continuerons à supposer CMN=CM. Les résultats que nous obtiendrons seront donc des résultats approchés.

## 6.2 Traitement simplifié. Collision élastique entre états sans structure interne

Pour éviter les problèmes d'axe de quantification que nous n'aborderons que dans le complément G.1, nous supposons que les atomes sont sans état interne  $|\alpha_i\rangle = |1 : l = 0, M_l = 0, s = 0, M_s = 0\rangle_A \otimes |2 : l' = 0, M_{l'} = 0, s' = 0, M_{s'} = 0\rangle_B$ , et qu'ils interagissent via l'unique potentiel réel  $V_{\mathcal{R}e}(R)$ .

Les seuls  $|\alpha_f\rangle$  possibles sont donc  $|\alpha_f\rangle = |\alpha_i\rangle$ . Une collision où  $|\alpha_f\rangle = |\alpha_i\rangle$  s'appelle une collision élastique.

### 6.2.1 Potentiel complexe

Nous verrons qu'il est possible de traiter de façon phénoménologique les collisions inélastiques, en introduisant un potentiel complexe appelé aussi "potentiel optique"

$$V(R) = V_{\mathcal{R}e}(R) - iV_{\mathcal{I}m} \quad (6.6)$$

Cette "astuce" est très utilisée (voir [Cohen-Tannoudji et al., 1996] K<sub>III</sub>) pour prendre en compte la durée de vie d'un état. Avec ce potentiel complexe, l'obtention de la formule 2.56 reste valable mais le déphasage  $\delta_J(E)$  est complexe. La résolution de l'équation radiale est toujours valable en supposant  $E$  complexe. On choisira la racine carrée  $k_E$  avec une partie réelle positive afin de retrouver les comportements habituels lorsque le potentiel est réel.

Afin d'établir les formules donnant les sections efficaces de collision, nous allons suivre la démarche indiquée en section 6.1.4.

### 6.2.2 Équation d'onde

L'interaction entre les deux atomes est décrite par le hamiltonien "quantifié" sur des axes fixes :  $H(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}})$  défini par les équations D.6 et D.9. Les atomes étant sans état interne, les opérateurs  $\vec{r}_i$  ne jouent aucun rôle et la partie électronique  $H^{\text{el,BO}}$  (voir la formule 2.11) n'est donc plus un opérateur, mais se réduit à  $V(R)$ . En vue de futures généralisations, nous indiquerons quand même l'état propre  $|\alpha_i\rangle$ .

$|\Psi\rangle$  (voir la formule 6.2) étant solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps basée sur le hamiltonien relativiste  $H(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}})$  (mais séparé du mouvement du centre de masse), elle doit vérifier dans l'approximation adiabatique<sup>6</sup> :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}_{\vec{R}}^2 + [V(R) - V(+\infty)] - E \right] \Psi(\vec{R}) = 0 \quad (6.7)$$

En utilisant la formule D.9, et en suivant ce qui fut fait en section 2.8.3, nous savons que nous pouvons développer n'importe quelle solution sur la base des fonctions en  $\theta, \varphi : Y_{\ell, M_\ell}(\theta, \varphi)$  que nous noterons aussi  $Y_{\ell, M_\ell}(\hat{R})$ , grâce à la notation usuelle  $\hat{R} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{R}/R$ . Ce choix nous permet de dégager le sens physique :  $Y_{\ell, M_\ell}$  est fonction propre de l'opérateur de rotation des noyaux  $H^{\text{rot}} = \frac{\vec{\ell}^2}{2\mu R^2}$ , pour la valeur propre  $\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu R^2}$ . On fait donc intervenir directement le moment cinétique de rotation des noyaux, ce qui sera évidemment très utile pour étudier les collisions entre deux atomes !

### 6.2.3 Développement en ondes partielles

En recopiant le travail fait en D.3.1 et en utilisant

$$Y_{\ell M_\ell}^*(\hat{R}) = Y_{\ell M_\ell}^*(\theta_{\vec{R}}, \varphi_{\vec{R}}) = (-1)^{M_\ell} Y_{\ell M_\ell}(\theta_{\vec{R}}, \varphi_{\vec{R}}) = \Psi_0^{\text{rot}, M_\ell, \ell}(\varphi_{\vec{R}}, \theta_{\vec{R}}) \quad (6.8)$$

<sup>6</sup>La légende de la figure 2.4 indique que l'on devrait utiliser la notation  $\vec{R}'$  plutôt que  $\vec{R}$  car nous travaillons dans un système où les axes sont fixes. Aucun changement de repère ne sera effectué dans ce chapitre et nous n'utiliserons que l'équation radiale, nous avons donc préféré renommer  $R'$  en  $R$ .

(voir [Varshalovich et al., 1989] 5.2 (37) et 5.1 (11) ainsi que la formule 2.25), nous constatons que nous pouvons séparer partie électronique, rotationnelle et vibrationnelle dans l'équation 6.7.

En résumé, nous pouvons écrire en notant ici  $G$  la partie "vibrationnelle"<sup>7</sup>

$$\Psi(\vec{R}) = \sum_{\ell, M_\ell} |\alpha_i\rangle Y_{\ell M_\ell}(\hat{R}) G_{\ell, M_\ell}(R) / R \quad (6.9)$$

En reportant cette expression dans l'équation 6.7, on s'aperçoit que  $G_{\ell, M_\ell}(R)$  vérifie une équation radiale semblable à 6.5 :

$$\left( -\frac{d^2}{dR^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{R^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [V(R) - V(+\infty)] - k_E^2 \right) G_{\ell, M_\ell}(R) = 0 \quad (6.10)$$

Nous remarquons que  $M_\ell$  n'intervient plus, si ce n'est dans la normalisation de  $G_{\ell, M_\ell}$ , cela provient évidemment du fait que le potentiel est indépendant de l'orientation des deux atomes.

### 6.2.4 Forme asymptotique

En reprenant (pour  $E$  complexe) la formule 2.53 et les suivantes et en notant

$$K^\ell(E) = \tan(\delta_\ell(E)) \quad (6.11)$$

$$S^\ell(E) = \frac{1 + iK^\ell(E)}{1 - iK^\ell(E)} = e^{2i\delta_\ell(E)} \quad (6.12)$$

on peut écrire (le facteur de normalisation sera étudié par la suite) :

$$G_{\ell, M_\ell}(R) \stackrel{R > r_\alpha^{\text{action}}}{\approx} A^{\ell, M_\ell}(E) \left[ j_\ell(k_E R) - K^\ell(E) n_\ell(k_E R) \right] \quad (6.13)$$

$$\stackrel{R \rightarrow +\infty}{\approx} A^{\ell, M_\ell}(E) \frac{(-1)^\ell i^\ell}{2ik_E \cos(\delta_\ell(E))} e^{-i\delta_\ell(E)} \left[ e^{ik_E R} S^\ell(E) - (-1)^\ell e^{-ik_E R} \right] \quad (6.14)$$

Il suffit pour conclure de faire le lien entre cette formule et l'autre formule asymptotique 6.2.

### 6.2.5 Comparaison des deux limites asymptotiques

Pour mener à bien notre comparaison il suffit d'utiliser la formule usuelle (voir [Cohen-Tannoudji et al., 1996] A<sub>III</sub> (65) et [Landau and Lifchitz, 1988] (34,2)-(34,3)) :

$$e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{R}} = 4\pi \sum_{\ell, M_\ell} i^\ell j_\ell(k_i R) Y_{\ell M_\ell}^*(\hat{k}_i) Y_{\ell M_\ell}(\hat{R}) \quad (6.15)$$

$$\stackrel{R \rightarrow \infty}{\approx} 4\pi \sum_{\ell, M_\ell} \frac{1}{k_i R} \frac{1}{2i} \left[ e^{ik_i R} - (-1)^\ell e^{-ik_i R} \right] Y_{\ell M_\ell}^*(\hat{k}_i) Y_{\ell M_\ell}(\hat{R}) \quad (6.16)$$

où nous avons noté "astucieusement"  $\ell$  l'indice muet car il sera relié au nombre quantique de rotation  $\ell$ . Cette formule est la base du développement en *ondes partielles* : onde  $s$  si  $\ell = 0$ , onde  $p$  si  $\ell = 1$  etc..

En utilisant cette formule dans l'équation 6.2 (où  $k_f = k_i = k_E$ ), et en comparant les termes en  $e^{-ik_E R}$  à ceux donnés par les formules 6.14 et 6.9, on trouve l'amplitude

$$A^{\ell, M_\ell}(E) = A 4\pi \cos(\delta_\ell(E)) Y_{\ell M_\ell}^*(\hat{k}_i) i^\ell e^{i\delta_\ell(E)} \quad (6.17)$$

La comparaison des termes en  $e^{ik_E R}$  fournit (asymptotiquement nous avons  $\hat{R} \rightarrow \hat{k}_f$ ) la relation recherchée :

$$f_{\alpha_i, \alpha_i}(\vec{R}, \vec{k}_i) = \frac{2\pi}{ik_E} \sum_{\ell, M_\ell} Y_{\ell M_\ell}^*(\hat{k}_i) Y_{\ell M_\ell}(\hat{R}) [S^\ell(E) - 1] \quad (6.18)$$

<sup>7</sup>Nous utiliserons à la fois la notation  $G$  et la notation  $\chi_{\alpha, E}^\ell(R)$  qui représenteront les mêmes fonctions.

On s'aperçoit que le facteur de normalisation  $A = A(E)$  ne joue aucun rôle. Cette relation peut encore s'écrire en utilisant la relation (Voir [Joachain, 1987] (4.30))

$$(2\ell + 1)P_\ell(\cos \theta) = 4\pi \sum_{M_\ell} Y_{\ell M_\ell}^*(\hat{k}_i) Y_{\ell M_\ell}(\hat{R}) \quad (6.19)$$

où  $\theta \stackrel{\text{def}}{=} \widehat{\vec{k}_i, \hat{R}}$  et  $P_\ell(x) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^\ell}{dx^\ell} (x^2 - 1)^\ell$  s'appelle la  $\ell^{\text{ème}}$  fonction polynomiale de Legendre  $P_\ell$ .<sup>8</sup>

La formule 6.18 peut alors se réécrire, sous la forme

$$f_{\alpha_i, \alpha_i}(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = \frac{1}{2i k_i} \sum_{\ell=0}^{+\infty} (2\ell + 1) (S^\ell(E) - 1) P_\ell(\cos \theta) \quad (6.20)$$

$$\sigma_{ii} \stackrel{\text{def}}{=} \int d\Omega_{ii} \frac{d\sigma_{ii}}{d\Omega_{ii}} = \sum_{\ell=0}^{+\infty} \frac{\pi}{k_i^2} (2\ell + 1) |S^\ell(E) - 1|^2 \quad (6.21)$$

La section efficace totale<sup>9</sup> donnée par la formule 6.21 est obtenue grâce à la formule 6.4. L'intégration sur l'angle solide s'effectue (voir [Bransden and Joachain, 1986] [11.59]) en utilisant

$$\sqrt{\frac{4\pi}{2\ell + 1}} Y_{\ell 0}(\theta, \varphi) = P_\ell(\cos \theta) \quad (6.22)$$

et les relations d'orthonormalisation des  $Y_{\ell 0}$  et (voir [Varshalovich et al., 1989] 5.1 (6) et 5.5 (11)) :

$$Y_{\ell 0}(\theta, \varphi) = (-1)^\ell Y_{\ell 0}(\pi - \theta, \varphi) \quad (6.23)$$

### 6.2.6 Normalisation en énergie

Les fonctions radiales  $G_{\ell, M_\ell}(R)$  ne sont pas normalisées en énergie comme dans la formule 2.54. En reprenant les calculs précédents, on voit qu'il aurait été préférable d'écrire le développement 6.9 de la fonction  $|\Psi\rangle$  directement sous la forme :

$$\Psi(\vec{R}) = 4\pi A \frac{i^\ell}{k_E} \sqrt{\frac{\pi \hbar^2 k_E}{2\mu}} \sum_{\ell, M_\ell} |\alpha_i\rangle Y_{\ell M_\ell}^*(\hat{k}_i) Y_{\ell M_\ell}(\hat{R}) e^{i\delta_\ell(E)} \chi_\ell(R) / R \quad (6.24)$$

où (voir les formules 6.14 et 6.17)  $\chi_\ell(R)$  ne dépend plus de  $M_\ell$  et est normalisé en énergie, son lien avec  $G_{\ell, M_\ell}(R)$  est :

$$G_{\ell, M_\ell}(R) = 4\pi A \frac{i^\ell}{k_E} \sqrt{\frac{\pi \hbar^2 k_E}{2\mu}} Y_{\ell M_\ell}^*(\hat{k}_i) e^{i\delta_\ell(E)} \chi_\ell(R) \quad (6.25)$$

Rappelons que limite asymptotique de  $\Psi$  s'écrit alors :

$$\Psi(\vec{R}) \stackrel{R \rightarrow +\infty}{\approx} \frac{4\pi A}{2i k_E} \sum_{\ell M_\ell} Y_{\ell M_\ell}^*(\hat{k}_i) \left[ \frac{e^{ik_E R}}{R} S^\ell(E) - (-1)^\ell \frac{e^{-ik_E R}}{R} \right] Y_{\ell M_\ell}(\hat{R}) |\alpha_i\rangle \quad (6.26)$$

### 6.2.7 Collision inélastique

Les potentiels physiques sont toujours réels, mais comme nous avons supposé qu'il n'y a pas d'état interne, nous avons  $\alpha_i = \alpha_f$  ; on ne peut à priori pas traiter les collisions inélastiques. Mais on peut voir la section efficace de collision inélastique comme étant reliée au nombre de particules qui entrent dans l'état  $|\alpha_i\rangle$

<sup>8</sup>Signalons que l'on utilise classiquement les termes d'effet "gloire" lorsque l'angle de déviation  $\theta$  est nul, d'effet "arc en ciel" lorsque  $\theta$  passe par un maximum. Il existe aussi des effets de captures, de satellisation etc..

<sup>9</sup>Les sections efficaces différentielles sont importantes lorsque l'on contrôle  $\vec{k}_i$  comme dans un jet. Pour nos expériences en cellule il convient de moyennner sur les angles.

(partie en  $e^{-ik_i R}$ ) et qui ne sortent pas (partie en  $e^{ik_i R}$ ) car elles ont changé d'état. L'introduction d'une partie imaginaire au potentiel permet de modéliser ce processus.

Plus précisément, la section efficace de collision inélastique, est le nombre de particules absorbées par unité de temps et le flux incident. On l'appelle aussi pour cette raison section efficace d'absorption ou de réaction i.e. (voir [Bransden and Joachain, 1986] [11.175] ou [Cohen-Tannoudji et al., 1996] B<sub>VIII</sub> 2 b)

$$\sigma_i^{\text{inél}} = \sigma_i^{\text{réac}} \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{j_{\text{incident}}} \int_{\text{sphère}} \vec{j} \cdot d\vec{S} = -\frac{\mu}{|A|^2 \hbar k_i} \int_{\text{sphère}} j_{\text{Radial}} \cdot R^2 d\Omega \quad (6.27)$$

La formule asymptotique 6.26, et la formule 6.3 permettent alors de trouver :

$$\begin{aligned} \sigma_i^{\text{inél}} &= -\frac{\mu}{|A|^2 \hbar k_i} \frac{\hbar}{2\mu i} \frac{16\pi^2 |A|^2}{4k_E^2} \int_{\text{sphère}} R^2 d\Omega \sum_{\ell M_\ell} \sum_{\tilde{\ell} \tilde{M}_\ell} Y_{\ell M_\ell}^*(\hat{k}_i) Y_{\ell M_\ell}(\hat{R}) Y_{\tilde{\ell} \tilde{M}_\ell}(\hat{k}_i) Y_{\tilde{\ell} \tilde{M}_\ell}^*(\hat{R}) \times \\ &\frac{2ik_E}{R^2} \left( S^\ell(E) S^{\tilde{\ell}*}(E) - (-1)^{\ell+\tilde{\ell}} \right) \end{aligned} \quad (6.28)$$

Il suffit alors d'utiliser l'orthonormalisation des  $Y_{\ell M_\ell}(\hat{R})$  qui fournit  $\delta_{\ell\tilde{\ell}}$  et  $\delta_{M_\ell \tilde{M}_\ell}$ , puis de moyenner sur les angles  $\hat{k}_i$  initiaux<sup>10</sup> pour obtenir la formule finale

$$\sigma_i^{\text{inél}} = \frac{\pi}{k_i^2} \sum_{\ell=0}^{+\infty} (2\ell+1) (1 - |S^\ell(E)|^2) \quad (6.29)$$

### 6.2.8 Cas de deux particules identiques : bosons ou fermions

Nous allons utiliser ici la matrice<sup>11</sup>  $S$  ( $S$  pour "scattering") définie par (voir [Messiah, 1964] XIX.30) :  
 $S = U(+\infty, -\infty) \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{t \rightarrow \infty} U(t, -t)$  où  $U$  est l'opérateur d'évolution vérifiant (voir [Cohen-Tannoudji et al., 1996] F<sub>III</sub>)  $|\Psi(t)\rangle = U(t, t_0)|\Psi(t_0)\rangle$ .  $U$  conservant la norme, on en déduit que  $S$  est unitaire  $SS^\dagger = S^\dagger S = 1$ .<sup>12</sup> On voit avec ces définitions que (en revenant à une vision dépendante du temps), si on prépare à  $t = -\infty$  un état  $|\vec{k}_i, \alpha_i(t = -\infty)\rangle$ , celui ci évolue et

$$S_{\alpha_i, \alpha_f}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = S_{fi} = \langle \vec{k}_f, \alpha_f | U(+\infty, -\infty) | \vec{k}_i, \alpha_i(t = -\infty) \rangle = \langle \vec{k}_f, \alpha_f | \vec{k}_i, \alpha_i(t = +\infty) \rangle \quad (6.30)$$

Ce qui donne bien le sens physique d'amplitude de probabilité de transition. En utilisant  $\vec{j}$ , on peut en déduire (voir [Landau and Lifchitz, 1988] (144,5)), la formule :

$$S_{fi} = \delta_{fi} + 2i\sqrt{k_i k_f} f_{fi} \quad (6.31)$$

Ce traitement est valable pour deux particules discernables, mais, lorsque deux particules  $A$  et  $B$  sont indiscernables, il faut symétriser ou antisymétriser les fonctions précédentes (on a encore  $|\alpha_f\rangle = |\alpha_i\rangle$ ), i.e. remplacer  $|\alpha_f, \vec{k}_f\rangle$  par  $(P^N$  est l'opérateur de permutation des noyaux introduit en section 2.7.1.1) :

$$|\alpha_f, \vec{k}_f\rangle_{N, \text{sym}} \stackrel{\text{def}}{=} C^{\text{norm}} (1 \pm P^N) |\alpha_f, \vec{k}_f\rangle \quad (6.32)$$

<sup>10</sup>C'est-à-dire effectuer l'intégration  $\frac{1}{4\pi} \int d\hat{k}_i$ , qui se calcule en utilisant l'orthonormalisation des  $Y_{\ell M_\ell}(\hat{R})$  par

$$\sum_{M_\ell} \frac{1}{4\pi} \int d\hat{k}_i Y_{\ell M_\ell}^*(\hat{k}_i) Y_{\ell M_\ell}(\hat{k}_i) = \sum_{M_\ell} \frac{1}{4\pi} \delta_{\ell\ell} \delta_{M_\ell M_\ell} = \frac{2\ell+1}{4\pi}$$

On peut aussi utiliser :  $\sum_{M_\ell} Y_{\ell M_\ell}^*(\hat{k}_i) Y_{\ell M_\ell}(\hat{k}_i) = \frac{2\ell+1}{4\pi}$  (voir [Varshalovich et al., 1989] 5.1 (8) et 5.1 (11)).

<sup>11</sup>Les matrices  $T$  (matrice de transition),  $K$  (matrice de réactance notée  $R$  en France), etc. sont aussi parfois utilisées. Elles sont définies par :  $S \stackrel{\text{def}}{=} 1 - 2\pi i T \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1+iK}{1-iK}$ . Il existe d'autres définitions, notamment sans le facteur  $2\pi$ . Nous préférons utiliser directement l'amplitude  $f_{fi}$ .

<sup>12</sup>Dans tout ce chapitre on notera 1 la matrice unité d'élément de matrice  $\delta_{fi}$ .



Le signe étant + pour les bosons et – pour les fermions.<sup>13</sup>

En utilisant la formule 6.30, et en utilisant le fait que  $U$  commute avec  $P^N$ , on voit que

$$\begin{aligned} S_{fi;N,\text{sym}} &\stackrel{\text{def}}{=} N_{,\text{sym}} \langle \vec{k}_f, \alpha_f | U(+\infty, -\infty) | \vec{k}_i, \alpha_i(t = -\infty) \rangle_{N,\text{sym}} \\ &= \langle \vec{k}_f, \alpha_f | U(+\infty, -\infty) | \vec{k}_i, \alpha_i(t = -\infty) \rangle \pm \langle \vec{k}_f, \alpha_f | P^N U(+\infty, -\infty) | \vec{k}_i, \alpha_i(t = -\infty) \rangle \\ &= S_{\alpha_i, \alpha_f}(\vec{k}_f, \vec{k}_i) \pm S_{\alpha_i, \alpha_f}(-\vec{k}_f, \vec{k}_i) \end{aligned} \quad (6.33)$$

L'inversion change  $\vec{k}_f$  en  $-\vec{k}_f$  et donc  $\theta \stackrel{\text{def}}{=} \widehat{k_i, k_f}$  en  $\pi - \theta$ .

En utilisant 6.31 on voit qu'il faut changer dans la formule 6.4 définissant la section efficace :  $f_{\alpha_i, \alpha_i}(\theta) \stackrel{\text{def}}{=} f_{\alpha_i, \alpha_i}(\vec{R}, \vec{k}_i)$  par  $f_{\alpha_i, \alpha_i}(\theta) \pm f_{\alpha_i, \alpha_i}(\pi - \theta)$ .

L'intégration de la section efficace différentielle permet alors d'obtenir

$$\sigma_{ii} = \int d\Omega_{fi} \frac{d\sigma}{d\Omega_{fi}} = \int_0^{\pi/2} 2\pi \sin \theta d\theta |f_{ii}(\theta) \pm f_{ii}(\pi - \theta)|^2 \quad (6.34)$$

Comme indiqué par [Cohen-Tannoudji, 1999] II 2 c, il faut faire attention de n'intégrer que sur le demi-espace  $0 \leq \theta \leq \pi/2$ , les états  $\vec{k}_f$  et  $-\vec{k}_f$  étant physiquement identiques.

Les formules 6.20, 6.22 et 6.23, montrent que *pour les bosons seules les ondes partielles  $\ell$  paires interviennent, alors que pour les fermions ce sont les ondes  $\ell$  impaires*. A très basse température, nous savons, que seule l'onde  $\ell = 0$  intervient, les fermions ne se "voient" donc pas à très basse température.

Regardons un instant ce qui se passe, lors d'une collision purement élastique, i.e. avec  $\delta_\ell$  réel. La formule 6.21, ne prenant pas en compte le caractère bosonique ou fermionique, s'écrit

$$\sigma_{ii} = \sum_{\ell=0}^{+\infty} \frac{4\pi}{k_i^2} (2\ell + 1) \sin^2 \delta_\ell(E) \quad (6.35)$$

alors que la formule 6.34 se réécrit

$$\sigma_{ii} = \frac{8\pi}{k_i^2} \sum_{(-1)^\ell = \pm 1} (2\ell + 1) \sin^2 \delta_\ell \quad (6.36)$$

*On remarque un effet purement quantique de statistique bosonique (ou fermionique) : le doublement de la section efficace.*

## 6.3 Formules générales donnant les amplitudes et les sections efficaces de collision

### 6.3.1 Formules générales en fonctions des déphasages

Les formules généralisant (toujours avec des particules sans état interne, mais dans le cas de plusieurs courbes de potentiel réelles) la formule 6.20 sont (elles seront établies dans un cas particulier lors de la démonstration de la formule 8.28 ; mais on peut consulter directement [Landau and Lifchitz, 1988] (144,9)) :

$$f_{ii} = \frac{1}{2ik_i} \sum_{\ell=0}^{+\infty} (2\ell + 1) (S_{ii}^\ell - 1) P_\ell(\cos \theta) \quad (6.37)$$

$$f_{fi} = \frac{1}{2i\sqrt{k_i k_f}} \sum_{\ell=0}^{+\infty} (2\ell + 1) S_{fi}^\ell P_\ell(\cos \theta) \text{ pour } f \neq i \quad (6.38)$$

Nous définirons parfois des "pseudo-déphasages" par :  $\delta_\ell^{fi}(E) \stackrel{\text{def}}{=} S_{fi}^\ell$ .

En utilisant 6.4, on trouve immédiatement :

<sup>13</sup>Nous parlons ici des noyaux, les électrons étant des fermions, nous supposons que nous avons déjà antisymétrisé les fonctions d'ondes électroniques, comme dans la formule 3.18.

$$\sigma_{ii} = \int d\Omega_{ii} \frac{d\sigma_{ii}}{d\Omega_{ii}} = \sum_{\ell=0}^{+\infty} \underbrace{\frac{\pi}{k_i^2} (2\ell+1) |S_{ii}^\ell - 1|^2}_{\sigma_{ii}^\ell} \quad (6.39)$$

$$\sigma_{fi} = \int d\Omega_{fi} \frac{d\sigma_{fi}}{d\Omega_{fi}} = \sum_{\ell=0}^{+\infty} \underbrace{\frac{\pi}{k_i^2} (2\ell+1) |S_{fi}^\ell|^2}_{\sigma_{fi}^\ell} \text{ pour } f \neq i \quad (6.40)$$

La première ligne donne la section efficace élastique, notée aussi  $\sigma_{ii}^{\text{él}}$ , la seconde la section efficace inélastique  $\sigma_{fi}^{\text{inél}}$  pour la réaction  $|\alpha_i\rangle \rightarrow |\alpha_f\rangle$ .

Les sommes précédentes ne sont pas infinies. Comme nous le verrons lors de l'étude des collisions froides, les barrières centrifuges ne laissent passer que certaines ondes partielles, les sommes sont donc limitées par  $\ell < \ell_{\text{max}}$ .

### 6.3.2 Section efficace inélastique

On appelle section efficace inélastique (ou section efficace de réaction) pour la voie  $i$  :  $\sigma_i^{\text{inél}} = \sum_{f \neq i} \sigma_{fi}$ . En utilisant  $\sum_{f \neq i} |S_{fi}|^2 = 1 - |S_{ii}|^2$  qui provient de l'unitarité de la matrice  $S$ , on obtient l'analogie de la formule 6.29 :

$$\sigma_i^{\text{inél}} = \frac{\pi}{k_i^2} \sum_{\ell=0}^{+\infty} (2\ell+1) (1 - |S_{ii}^\ell|^2) \quad (6.41)$$

la section totale pour la voie  $i$  est donc

$$\sigma_i^{\text{tot}} = \sigma_i^{\text{inél}} + \sigma_{ii} = \frac{2\pi}{k_i^2} \sum_{\ell=0}^{+\infty} (2\ell+1) (1 - \text{Re} S_{ii}^\ell) = \frac{4\pi}{k_i^2} \sum_{\ell=0}^{+\infty} (2\ell+1) \sin^2 \delta_\ell^{ii} \quad (6.42)$$

On remarque que

$$\sigma_i^{\text{tot}} = \frac{4\pi}{k} \text{Im} f_{ii}(\theta = 0)$$

Cela s'appelle le théorème optique ou la relation de Bohr-Peierls-Placzek.

On remarque aussi qu'il y a un maximum pour les sections efficaces d'onde  $\ell$  :  $\sigma_i^{\text{tot,max}} = \frac{4\pi}{k_i^2} (2\ell+1)$ , on appelle cela : la limite unitaire, car cela provient immédiatement du fait que  $|S_{ii}^\ell| \leq 1$  (car  $\sum_{f \neq i} |S_{fi}|^2 = 1 - |S_{ii}|^2$ ).

## 6.4 Évaluation des déphasages et comportement aux faibles énergies

Une fois ces formules établies, on voit qu'elles sont données en fonction des seuls déphasages  $\delta_\ell$ . Leur calcul est en principe facile, il suffit de résoudre exactement les équations (couplées) pour les fonctions radiales  $G_{\ell, M_\ell}$ , et d'en prendre ensuite la partie asymptotique, ce qui fournit les déphasages par comparaison avec des formules du genre de 6.14. Signalons que les méthodes intégrales ou de Lippmann-Schwinger qui conduisent à la célèbre expansion de Born permettant d'évaluer simplement les déphasages sont surtout intéressantes à haute énergie, je ne les détaillerai donc pas. Pour plus de détail on pourra consulter le cours de Claude Cohen Tannoudji 1966 : <http://www.lkb.ens.fr/cct/cours/departement/cours/cct-dea/cct-dea.htm>.

Il est très important pour nous de regarder ce qui se passe à basse température, i.e. pour des collisions de basse énergie entre atomes froids. Nous allons donc étudier en détail les déphasages, et les façons de les calculer, pour les faibles énergies.

Par souci de simplification, nous allons revenir à notre vision simpliste de la section 6.2.

### 6.4.1 Formule de seuil de Wigner (1948). Comportement à base énergie

#### Détermination des lois de seuil

Notons  $r_\alpha^{\text{action}}$  le rayon d'action du potentiel défini en section 2.14.1. Nous voulons traiter les faibles énergies, nous supposons donc  $k_E$  petit, i.e.  $k_E r_\alpha^{\text{action}} \ll 1$ , on peut donc choisir  $R$  vérifiant  $1/k_E \gg R \gg r_\alpha^{\text{action}}$ .

- On a  $1/R^2 \gg k_E^2$ . Dans l'équation 6.10 on peut donc négliger le terme en  $k_E^2$  devant le terme centrifuge. De plus  $R \gg r_\alpha^{\text{action}}$ , on peut donc aussi négliger le terme d'énergie potentielle. L'équation radiale 6.10 devient

$$\left( -\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{R^2} \right) \chi_{\alpha,E}^\ell(R) = 0$$

dont la solution générale est :

$$\chi_{\alpha,E}^\ell(R) = c_1^\ell R^{\ell+1} + \frac{c_2^\ell}{R^\ell} \quad (6.43)$$

- On a  $R \gg r_\alpha^{\text{action}}$ , la limite asymptotique 2.53 est donc valable. De plus  $\rho = k_E R \ll 1$ , on peut donc utiliser dans 2.53 les limites en 0 données par les formules 2.51 et 2.52 pour obtenir :

$$\chi_{\alpha,E}^\ell(R) \approx \sqrt{\frac{2\mu}{\pi\hbar^2 k_E}} \left[ \cos(\delta_\ell(E)) \frac{(k_E R)^{\ell+1}}{(2\ell+1)!!} + \sin(\delta_\ell(E)) \frac{(2\ell+1)!!}{(k_E R)^\ell} \right]$$

En comparant avec la formule 6.43, on en déduit les valeurs de  $c_1^\ell$  et de  $c_2^\ell$ , puis :

$$\tan(\delta_\ell(E)) \approx \frac{c_2^\ell}{[(2\ell+1)!!]^2 c_1^\ell} k_E^{2\ell+1} \quad (6.44)$$

Comme toutes les formules dépendent de  $e^{2i\delta_\ell(E)}$ , i.e. de  $\delta_\ell$  modulo  $\pi$ , on peut donc imposer  $\delta_\ell \in \{-\pi/2, \pi/2\}$ . La formule 6.44 montre alors que  $\tan \delta_\ell \rightarrow 0$  si  $k_E \rightarrow 0$ , et donc que  $\tan \delta_\ell \approx \delta_\ell$ . Il suffit alors d'utiliser l'approximation  $S_{i,i}^\ell = e^{2i\delta_\ell} \approx 1 + 2i\delta_\ell = 1 + 2i(\mathcal{R}e(\delta_\ell) + i\mathcal{I}m(\delta_\ell))$  dans 6.21 et dans 6.29 pour obtenir les formules de Bethe 1935 et détaillées par Wigner en 1948 :

$\delta_\ell(E)$	$\xrightarrow{E \rightarrow 0} \infty$	$k_E^{2\ell+1}$	(6.45)
$\sigma_\ell^{\text{él}}$	$\xrightarrow{E \rightarrow 0} \infty$	$k_E^{4\ell}$	(6.46)
$\sigma_\ell^{\text{inél}}$	$\xrightarrow{E \rightarrow 0} \infty$	$k_E^{2\ell-1}$	(6.47)

où, pour démontrer les formules 6.46 et 6.47, nous avons utilisé le fait que la loi en puissance 6.45 est valable pour la partie réelle et la partie imaginaire de  $\delta_\ell$ .

Les coefficients de proportionnalité (ou plutôt leurs opposés) sont appelés longueurs de diffusion. Avant de les étudier évaluons les conséquences physiques de ces lois de seuils, ainsi que leur domaine de validité.

#### Interprétation et conséquence physique

Les formules 6.46 et 6.47 indiquent que toutes les sections efficaces, sauf les sections en onde  $s$ , i.e.  $\ell = 0$ , tendent vers 0 lorsque l'énergie diminue. Ce résultat était prévisible, car lorsque l'énergie est trop basse, les barrières de potentiel, qui n'existent que pour  $\ell \geq 1$ , ne peuvent être franchies. Toute l'utilité du développement en ondes partielles apparaît donc pour les expériences à faible énergie.

L'une des conséquences importantes est qu'à basse température les fermions ne se "voient" pas entre eux. En effet d'après la formule 6.36, l'onde  $s$  ne les concerne pas !

### Validité

Pour que les formules 6.45–6.47 soient valables, il faut tout d'abord que  $k_E r_\alpha^{\text{action}} < 1$ . Cela fournit dans le cas du césium  $E < \frac{\hbar^2}{2\mu(r_\alpha^{\text{action}})^2} \approx k_B \times 130\mu K$  pour le choix de  $r_\alpha^{\text{action}} \approx 100 a_0$ .

De plus, la formule 6.43 n'est valable que si le terme de potentiel est bien négligeable devant la barrière centrifuge pour les deux termes (le grand en  $c_1^\ell$  et le petit en  $c_2^\ell$ ), i.e. si  $|E_\alpha(R)\chi_{\alpha,E}^\ell(R)| \ll \left| \frac{\ell(\ell+1)}{R^2} \chi_{\alpha,E}^\ell(R) \right|$ .

Pour cela il faut que  $|E_\alpha(R)c_1^\ell R^{\ell+1}| \ll \left| \frac{\ell(\ell+1)}{R^2} \frac{c_2^\ell}{R^\ell} \right|$ . Cela impose donc

$$|E_\alpha(R)| \ll \frac{1}{R^{3+2\ell}} \quad (6.48)$$

En particulier pour  $\ell = 0$  il faut que  $|E_\alpha(R)| \ll \frac{1}{R^3}$  ce qui n'est pas le cas pour le potentiel du premier état excité en  $C_3/R^3$  que nous avons étudié ; pour ce potentiel toutes les ondes partielles contribuent. Par contre dans le cas du potentiel en  $C_6/R^6$  de l'état fondamental les formules sont valables pour l'onde  $s$  et l'onde  $p$ .

Pour un potentiel en  $C_n/R^n$  lorsque  $\ell > \frac{n-3}{2}$ , i.e. lorsque  $|E_\alpha(R)| \ll \frac{1}{R^{3+2\ell}}$  n'est plus vérifié, la loi de seuil est (voir [Hasted, 1972] (2.176))

$$\delta_\ell(E) \stackrel{E \rightarrow 0}{\propto} k_E^{n-2} \quad (6.49)$$

La figure 4 de l'article de [Lett et al., 1995] ainsi que la formule (13) de l'article de [Boesten et al., 1999], contredisent cette dernière affirmation et semblent indiquer que les formules 6.45–6.47 sont valables au moins jusqu'à  $\ell = 4$  !

### 6.4.2 La longueur de diffusion en onde $s$ . Portée effective

Nous venons de voir que pour les faibles énergies, tout se ramène à l'onde  $s$ , les autres ondes partielles n'interviennent pas. Notons qu'en utilisant le fait que  $P_{\ell=0}(\cos \theta) = 1$ , la formule 6.20 montre que la diffusion (élastique ou inélastique) est alors isotrope.

#### Définition

On appelle longueur de diffusion en onde  $s$  :

$$a \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{k_E \rightarrow 0} -\frac{\tan \delta_0(E)}{k_E} = \lim_{k_E \rightarrow 0} -\frac{\delta_0(E)}{k_E} \quad (6.50)$$

Comme nous l'avons mentionné à la suite de l'équation 6.45, on peut généraliser cette définition pour toutes les valeurs de  $\ell$ , mais cela a moins d'intérêt car seule l'onde  $s$  contribue. Pour plus de détails on pourra néanmoins consulter [Szymtkowski, 1995].

Avec la formule 6.21 et  $S^0 \approx 1 + 2i\delta_0 \approx 1 + 2ik_E a$ , on voit immédiatement que  $\sigma^{\text{él}} \stackrel{k_E \rightarrow 0}{\approx} 4\pi|a|^2$  (dans le cas de bosons on trouverait  $\sigma^{\text{él}} \stackrel{k_E \rightarrow 0}{\approx} 8\pi|a|^2$ ) et  $\sigma^{\text{inél}} \stackrel{k_E \rightarrow 0}{\approx} -\frac{4\pi}{k_E} \mathcal{I}m(a)$ . Pour aller plus loin que cette approximation, nous allons utiliser la théorie dite de la portée effective.

#### Portée effective

La théorie de la portée effective a été originellement développée pour les collisions nucléaires (nucléon-nucléon) dans lesquelles les potentiels sont nettement moins bien connus et à plus courte portée que les potentiels atomiques. On pourra se reporter à l'article de [O'Malley et al., 1962] pour plus de détails.

On définit la fonction prolongée  $v_{k_E}(R)$  ayant le même comportement asymptotique que  $\chi_{\alpha,E}^0(R)$  mais étant partout définie par un sinus

$$v_{k_E}(R) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sin \delta_0(E)} \sin(k_E R + \delta_0(E))$$

On a choisi sa normalisation pour que  $v_{k_E}(0) = 1$ . En utilisant la définition 6.50, on remarque que (pour  $R$  fixé)  $\lim_{k_E \rightarrow 0} v_{k_E}(R) = \lim_{k_E \rightarrow 0} \frac{\sin(k_E R) \cos(\delta_0(E)) + \cos(k_E R) \sin(\delta_0(E))}{\sin \delta_0(E)} = 1 + \frac{R}{a}$  ; une démonstration similaire amène à la formule souvent utilisée :

$$\lim_{E \rightarrow 0} \chi_{\alpha,E}^0(R) \approx \sqrt{\frac{2\mu}{\pi\hbar^2 k_E}} \sin \delta_0(E) \left(1 - \frac{R}{a}\right) \approx \sqrt{\frac{2\mu k_E}{\pi\hbar^2}} (R - a) \quad (6.51)$$

Nous allons reprendre l'idée et les notations utilisées dans la section 2.14.2 pour calculer la normalisation des fonctions du continuum.<sup>14</sup> On calcule donc  $\int_0^{+\infty} [\chi_{\alpha,E}^0 | \chi_{\alpha,E=0}^0 | - v_{k_E} | v_{k_E=0} |] dR$ . Les conditions aux limites  $v_{k_E}(0) = 1$  et  $\chi_{\alpha,E}^0(0) = 0$  ainsi que  $v'_{k_E}(R=0) = k_E \cot \delta_0(E)$  et  $v'_{k_E=0}(R=0) = -\frac{1}{a}$  fournissent alors la formule dite *formule de Bethe* (selon [Cohen-Tannoudji, 1999] (2.44) et [Messiah, 1964] X (79)) ou de *Blatt-Jackson* (selon [Flannery, 1996]) :

$$k_E \cot \delta_0(E) = -\frac{1}{a} + k_E^2 \int_0^{+\infty} [v_{k_E}(R)v_{k_E=0}(R) - \chi_{\alpha,E}^0(R)\chi_{\alpha,E=0}^0(R)] dR \quad (6.52)$$

En faisant tendre  $k_E$  vers 0 on voit que

$$k_E \cot \delta_0(E) \stackrel{k_E \rightarrow 0}{\approx} -\frac{1}{a} + \underbrace{\frac{1}{2} k_E^2 \int_0^{+\infty} [v_{k_E=0}^2(R) - (\chi_{\alpha,E=0}^0)^2(R)] dR}_{R_{\text{eff}}} \quad (6.53)$$

où nous avons défini  $R_{\text{eff}}$  qui s'appelle la portée effective car elle mesure grossièrement la distance sur laquelle  $v_{k_E=0}^2(R)$  diffère de  $(\chi_{\alpha,E=0}^0)^2(R)$ , le facteur 2 est choisi pour correspondre au rayon d'action d'un potentiel en puits carré.

Une étude détaillée des convergences (voir l'article de [O'Malley et al., 1961]) montre que cette relation est valable pour  $E_{\alpha}(R) \ll \frac{1}{R^5}$ , c'est-à-dire en particulier pour nos potentiels en  $C_6/R^6$ .

### Formules de seuils

La formule trigonométrique  $S^0 = e^{2i\delta_0} = \frac{\cot \delta_0 + i}{\cot \delta_0 - i}$  permet de déduire immédiatement de la formule 6.53 que

$$\sigma^{\text{él}} \stackrel{k_E \rightarrow 0}{\approx} 4\pi |a|^2 \frac{1}{\left(\frac{\text{Re}(a)}{|a|} - \frac{1}{2} k_E^2 |a| R_{\text{eff}}\right)^2 + \left(\frac{\text{Im}(a)}{|a|} - k|a|\right)^2} \quad (6.54)$$

$$\stackrel{k_E R_{\text{eff}} \ll 1}{\approx} 4\pi |a|^2 \frac{1}{1 - 2k_E \text{Im}(a) + k_E^2 |a|^2} \quad (6.55)$$

$$\sigma^{\text{inél}} \stackrel{k_E \rightarrow 0}{\approx} -\frac{4\pi}{k_E} \text{Im}(a)(1 + 2k_E \text{Im}(a)) \quad (6.56)$$

### Amélioration dans les calculs analytiques

On peut améliorer encore cette formule pour le potentiel de Van der Waals  $C_6/R^6$  en utilisant la formule de [Flannery, 1996] (43.118) :

$$k_E \cot \delta_0(E) \stackrel{k_E \rightarrow 0}{\approx} -\frac{1}{a} + \frac{1}{2} R_{\text{eff}} k_E^2 + \frac{2\mu\pi C_6}{15\hbar^2 a^2} k_E^3 + \frac{8\mu C_6}{15\hbar^2 a^2} k_E^4 \ln(k_E a_0) \quad (6.57)$$

Une autre méthode a été développée par [Gribakin and Flambaum, 1993, Flambaum et al., 1999]. Leur calcul est basé sur le fait que pour un potentiel en  $C_6/R^6$  et dans le cas où  $\ell = 0$ , la condition de validité K.6 (qui se réduit dans le cas du césium à  $R \ll 117a_0$ ) de l'approximation semi-classique BKW, pour la fonction  $\chi_{\alpha,E=0}^0$ , recouvre à une distance  $R^*$  la zone de validité d'une formule analytique asymptotique calculée pour un potentiel en  $C_n/R^n$ .<sup>15</sup> [Gribakin and Flambaum, 1993, Flambaum et al., 1999] obtiennent ainsi des formules analytiques donnant  $\chi_{\alpha,E=0}^0(R)$  pour tout  $R$ . Des calculs simples amènent alors aux résultats suivants

<sup>14</sup>L'équation radiale étant une équation différentielle linéaire du second ordre, le traitement mathématique en est bien connu. Il suffit d'avoir une paire de solutions indépendantes pour avoir par combinaison linéaire la solution générale. L'indépendance se calcule par le déterminant Wronskien, c'est pourquoi toutes les méthodes que nous développerons utilisent ce déterminant.

<sup>15</sup>La formule est semblable à 2.53, où nous avons traité en fait le cas  $C_2/R_2$  qui est celui de la barrière centrifuge. La formule de [Gribakin and Flambaum, 1993], contient elle aussi des fonctions de Bessel.

$$\bar{a} \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{2} \left( \frac{-2\mu C_6}{\hbar^2} \right)^{1/4} \frac{\Gamma(3/4)}{\Gamma(1/4)} \stackrel{C_s}{\approx} 12,61 [C_6(u.a.)]^{1/4} a_0 \quad (6.58)$$

$$\Phi \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\hbar} \int_{R_{\text{int}}(E=0)}^{+\infty} \sqrt{-2\mu[E_\alpha^{\text{ad}}(R) - E_\alpha^{\text{ad}}(\infty)]} dR \quad (6.59)$$

$$= \frac{1}{\hbar} \int_{R_{\text{int}}(E=0)}^{R^*} \sqrt{-2\mu[E_\alpha^{\text{ad}}(R) - E_\alpha^{\text{ad}}(\infty)]} dR + \sqrt{\frac{-\mu C_6}{2\hbar^2(R^*)^4}} \quad (6.60)$$

$$R_{\text{eff}} = \frac{\bar{a}}{3} \overbrace{\left[ \frac{\Gamma(1/4)}{\Gamma(3/4)} \right]^2}^{\approx 8,7537} \left[ 1 - 2\frac{\bar{a}}{a} + 2\left(\frac{\bar{a}}{a}\right)^2 \right] \quad (6.61)$$

$$\delta_0(E) = \Phi + \frac{\pi}{4} - \underbrace{\frac{3}{2\sqrt{\pi}} \Gamma(5/6) \Gamma(2/3)}_{\approx 1,29355} \left( \frac{-2\mu C_6}{\hbar^2} \right)^{1/6} k_E^{2/3} \quad (6.62)$$

$$a = \bar{a} \left[ 1 - \tan\left(\Phi - \frac{\pi}{8}\right) \right] \quad (6.63)$$

$\Phi$  est défini par la formule 6.59 et s'interprète à l'aide de la formule K.11 comme la phase à énergie nulle. Notons aussi que la phase  $\sqrt{\frac{-\mu C_6}{2\hbar^2(R^*)^4}}$  située après le point de raccordement est supérieure à 1, la formule K.11 montre donc qu'il y a beaucoup de nœuds de la fonction d'onde pour  $R > R^*$ .

$\bar{a}$  peut s'interpréter comme une longueur de diffusion "moyenne", i.e. en supposant le potentiel "quelconque" ce qui revient à supposer que la phase totale  $\Phi$  est aléatoire.

La formule 6.62 est valable quasiment jusqu'à  $k_E(u.a.) \approx 1$ , ce qui fournit pour le césium (avec  $C_6 \approx 6500$  u.a.)  $E < k_B \times (600 \text{ mK})$ , alors que la formule de Bethe 6.53 a une validité en énergie près de 1000 fois faible.

La formule 6.63 est très importante car elle donne la longueur de diffusion. Elle montre par ailleurs qu'il y a 75 % de chance (en supposant que la phase totale  $\Phi$  est aléatoire) que la longueur de diffusion soit positive.

D'autres méthodes ont été développées, citons par exemple [Marinescu, 1994, Gao, 1998] et [Szymtkowski, 1995] (78) ce dernier ajoutant le terme en  $C_{10}/R^{10}$  (mais pas celui en  $C_8/R^8$ ) au travail de [Gribakin and Flambaum, 1993]. [Szymtkowski, 1995] montre notamment que la formule 6.63 donne un résultat précis à 0,5%, pour le calcul de  $a$ , avec un choix de  $R^* = 100 a_0$  dans la formule 6.60.

*Pour connaître la longueur de diffusion, il suffit donc de connaître la phase interne  $\int_{R_{\text{int}}}^{R^*} \sqrt{-2\mu[E_\alpha^{\text{ad}}(R) - E_\alpha^{\text{ad}}(\infty)]} dR$  et le coefficient  $C_6$ .*

### Détermination expérimentale de la longueur de diffusion

Il existe cinq grandes familles pour la détermination expérimentale de la longueur de diffusion :

#### 1. Extrapolation à partir de la spectroscopie de l'état fondamental.

L'utilisation de spectres moléculaires "complets", permet de trouver la forme du potentiel par des méthodes de type R.K.R. (voir l'appendice L). Le potentiel étant connu, la formule 6.63 fournit la valeur de la longueur de diffusion. Cette méthode a été utilisée pour Li et Na, mais pour des alcalins plus lourds, les niveaux vibrationnels sont plus serrés, et la courbe de potentiel est moins bien connue (voir la table 10 de [Stwalley and Wang, 1999]).

#### 2. Mesure des sections efficaces de collision.

Une méthode très utilisée consiste à partir d'un piège anisotrope et étudier le temps  $\tau_{\text{eq}}$  nécessaire pour un retour à l'équilibre. Ce temps est évidemment directement relié à la section efficace de collision élastique<sup>16</sup> et donc à  $|a|^2$ . Cette méthode ne permet pas de déterminer le signe de  $a$ .

<sup>16</sup>Des calculs numériques montrent qu'il faut environ 2,7 collisions pour thermaliser un gaz, le taux de collisions  $n\sigma^{\text{el}}v$  est donc  $2,7/\tau_{\text{eq}}$ , où  $n$  est la densité moyenne et  $v$  est proche de la vitesse moyenne.

## 3. Étude des spectres de photoassociation.

En changeant la longueur d'onde du laser de photoassociation, on change la distance internucléaire  $R$  à laquelle le photon est absorbé, cela permet de "sonder" directement  $\chi_{\alpha,E}^0(R)$ . Si les atomes sont suffisamment froids,  $E \approx 0$ , on a alors accès à la valeur du déphasage et donc à la valeur de  $a$ . La théorie de la photoassociation, et notamment la section 8.5.1, démontrera ce point qui est développé dans la section 10.7.2.

## 4. Connaissance du dernier niveau lié (en anticipant sur la section 6.4.3 et notamment sur la formule 6.64) ou de la position des résonances de formes.

Cela peut se faire par photoassociation (voir les sections 7.3.2 ou 7.6.5 et 7.6.6) ou par spectroscopie traditionnelle en jet moléculaire : plusieurs étapes de pompages optique effectuées par exemple sur  $\text{Na}_2$  par [Tiemann et al., 1996, Elbs et al., 1999].

## 5. Étudier les propriétés des condensats.

Un intérêt grandissant pour la longueur de diffusion tient à la réalisation de condensat de Bose-Einstein gazeux. Pour tous les détails on renvoie aux cours de [Cohen-Tannoudji, 1998a, Cohen-Tannoudji, 1999, Cohen-Tannoudji, 2000].

(a) Pour  $a > 0$  le condensat est stable comme pour les condensats déjà réalisés :  $^{22}\text{Na}(f = 1, M_f = -1)$ ,  $^{87}\text{Rb}; f = 1, M_f = -1$  et  $^{87}\text{Rb}; f = 2, M_f = 2$ .

(b) Pour  $a < 0$  le condensat est instable (au-delà d'un très petit nombre d'atomes) comme pour  $^7\text{Li}(f = 1, M_f = -1)$ .

Ces différentes méthodes<sup>17</sup> ont permis de déterminer les longueurs de diffusions données dans la table 6.1. Signalons qu'il existe autant de longueurs de diffusions qu'il y a de courbes de potentiel. En prenant en compte la structure hyperfine leur nombre devient très important, on préfère alors utiliser les longueurs de diffusions  $a_T$  triplet et  $a_S$  singulet, qui ne sont pas des paramètres physiques, mais sont calculées en prenant un potentiel théorique ne prenant pas en compte la structure hyperfine.  $a_T$  et  $a_S$  peuvent donc être très différentes des longueurs de diffusions pour le potentiel réel incluant la structure hyperfine, mais reflètent le comportement du potentiel à courte distance. On peut alors espérer ajouter asymptotiquement la structure hyperfine pour déduire les autres longueurs de diffusions. Signalons tout de même que la collision entre deux atomes dans l'état hyperfin  $|f = i + 1/2, M_f = i + 1/2\rangle = |s = 1/2, M_s = 1/2\rangle \otimes |i, M_i = i\rangle$ , est une collision avec spin total électronique 1 et où le spin nucléaire est presque<sup>18</sup> "spectateur". Le caractère de cette collision est donc presque exactement celui du potentiel triplet (sans structure hyperfine) et donc  $a_T \approx a_{|f=i+1/2, M_f=i+1/2}$ .

## 6.4.3 Résonance de diffusion. Résonance de forme

Nous allons montrer qu'il existe une relation simple entre la longueur de diffusion et l'énergie du dernier état lié du potentiel lorsque celui-ci est très proche de la limite de dissociation.

On supposera, dans toute cette section, qu'il n'y a que de la diffusion élastique,  $a$  et  $\delta_\ell$  sont donc réelles. Le cas inélastique sera traité plus tard sous le nom de résonance de Feshbach.

Résonance d'énergie nulle en onde  $s$ 

Supposons que le puits de potentiel  $E_\alpha(R)$  ait un niveau lié très près du seuil de dissociation, i.e. un niveau d'énergie  $E_\alpha(+\infty) + E^{\text{lié}}$  avec  $E^{\text{lié}} < 0$  et  $|E^{\text{lié}}|$  très petit devant la profondeur du puits. On peut définir  $\kappa_{E^{\text{lié}}} \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\frac{-2\mu E^{\text{lié}}}{\hbar^2}}$  et reprendre la théorie de la portée effective avec des fonctions dans la région classiquement interdite non plus en sinus mais en  $e^{-\kappa_{E^{\text{lié}}}R}$  et en changeant  $k_E$  en  $i\kappa_{E^{\text{lié}}}$ .

On obtient (les détails de ces calculs simples peuvent être trouvés dans [Cohen-Tannoudji, 1999])

une formule analogue<sup>19</sup> à la formule 6.53 :  $-\kappa_{E^{\text{lié}}} \approx \frac{1}{a} + \frac{1}{2}\kappa_{E^{\text{lié}}}^2 R_{\text{eff}}$ . On en déduit la formule importante reliant la longueur de diffusion à l'énergie de l'état lié :

<sup>17</sup>Une autre méthode fut proposée par [Dalibard, 1998] : étudier le déphasage dans des figures d'interférences lors d'une expérience d'interférométrie atomique du type des fentes d'Young avec une des fentes remplie par un gaz d'atomes froids.

<sup>18</sup>"Presque", car le hamiltonien hyperfin peut ne pas être constant avec  $R$ . Signalons aussi qu'il n'y a pas d'équivalent pour  $a_S$ , car il n'y a pas d'état hyperfin simple s'écrivant sous la forme d'un produit tensoriel avec  $S = 0$ .

$$a \approx \frac{1}{\kappa_{E^{\text{lié}}} \left(1 - \frac{1}{2} R_{\text{eff}} \kappa_{E^{\text{lié}}}\right)} > 0 \quad (6.64)$$

$$\sigma^{\text{él}} \underset{k_E R_{\text{eff}} \ll 1}{\approx} \frac{2\pi \hbar^2}{\mu(E - E_{\text{lié}})} \quad (6.65)$$

La deuxième formule provient de l'utilisation de la première dans la formule 6.55.

On remarque que si le niveau se rapproche du seuil, la longueur de diffusion devient infinie, la section efficace élastique aussi. On parle de résonance d'énergie nulle en onde  $s$ , ou de résonance de diffusion. Une telle résonance de diffusion a été observée dans le césium par [Arndt et al., 1997] et interprétée comme telle via la formule 6.55<sup>20</sup>.

Notons aussi que par extrapolation<sup>21</sup> s'il y a un niveau "quasi-lié" à une énergie  $E^{\text{quasi-lié}} > 0$  au-dessus du seuil de dissociation :  $a \approx -\frac{1}{k_{E^{\text{quasi-lié}}}} < 0$  et

$$\sigma^{\text{él}} \approx \frac{2\pi \hbar^2}{\mu(E + E_{\text{quasi-lié}})} \quad (6.66)$$

Notons aussi une grande ressemblance entre les fonctions d'ondes du continuum et les fonctions d'ondes de l'état lié. [Fäldt and Wilkin, 1998] (8) montrent par exemple que :

$$\chi_{\alpha, E}^0(R) \approx -\sqrt{\frac{\mu k_E}{\pi \hbar^2 \kappa_{E^{\text{lié}}} (\kappa_{E^{\text{lié}}}^2 + k_E^2)}} \chi_{\alpha, E^{\text{lié}}}^0(R) \quad (6.67)$$

### Théorème de Levinson (1949)

En rendant à  $\delta_0$  son caractère continu (voir la section 6.4.1) et en notant  $n_0$  le nombre de niveaux liés du puits de potentiel avec  $\ell = 0$  :

$$\delta_0(E = 0) = n_0 \pi \quad (6.68)$$

La démonstration générale de cette formule, connue sous le nom de théorème de Levinson, est difficile.<sup>22</sup> Signalons que le théorème de Levinson est aussi valable pour les ondes  $\ell \neq 0$ , il s'écrit :  $\delta_\ell(E = 0) = n_\ell \pi$ .

Nous pouvons avoir une idée de la démonstration en suivant [Landau and Lifchitz, 1988] chap 133. Il suffit de faire croître la profondeur du puits de la valeur 0 à sa valeur réelle  $(D_0)_\alpha$  ; chaque fois qu'un niveau lié apparaît,  $\kappa_{E^{\text{lié}}} = 0$ ,  $a$  passe donc (voir la formule 6.64) de la valeur  $+\infty$  à la valeur  $-\infty$ , cela veut dire (voir la tangente dans la définition 6.50) que la phase  $\delta_0(E = 0)$  vient de changer de  $\pi$ .

### Condition de quantification semi-classique

Une autre méthode de démonstration qui semble a priori simple est d'utiliser la condition K.11 de quantification de BKW qui donne tout de suite le nombre d'états liés ! Il convient ici d'être prudent, car comme le montre l'équation 6.63, la présence du  $n_0^{\text{ème}}$  niveau lié au seuil fournit la condition de quantification différente de K.11 :

$$\Phi = \pi \left( n_0 + \frac{1}{2} \right) + \frac{\pi}{8} \quad (6.69)$$

Cela n'est pas surprenant car nous avons vu page 156 que l'approximation BKW n'est valable que pour  $R \ll 117 a_0$ .

<sup>19</sup>La cotangente dans la formule 6.53 qui provenait de  $v'_{k_E}(R = 0) = k_E \cot \delta_0(E)$  est remplacée par la dérivée en  $R = 0$  de  $e^{-\kappa_{E^{\text{lié}}} R}$ .

<sup>20</sup>[Arndt et al., 1997] n'utilisent pas la partie imaginaire de  $a$ , mais un calcul d'ordre de grandeur permet de s'assurer de la justesse de cette hypothèse.

<sup>21</sup>Le mieux est en fait un prolongement analytique avec des énergies complexes comme le font [Landau and Lifchitz, 1988] au chapitre 133.

<sup>22</sup>On renvoie à [Shi-Hai-Dong et al., 1998] et [Joachain, 1987] (11.115), qui donnent par ailleurs un énoncé plus précis et plus général. Signalons que le cas d'une résonance à énergie exactement nulle (ce qui n'arrive jamais expérimentalement) fournit  $\delta_0(E = 0) = (n_0 + 1/2)\pi$ .



Plusieurs auteurs ont cherché à écrire une condition de quantification plus générale, le deuxième ordre de BKW n'arrange presque rien, on pourra consulter [Boisseau et al., 1998] ou [Trost et al., 1998] pour ces nouvelles conditions de quantification. Signalons que pour l'avant dernier niveau lié la condition K.11 est très bonne. La correction n'est donc réellement utile que pour le tout dernier niveau lié du potentiel.

### Résonance de Forme ("Shape resonance"). Formule de Breit-Wigner (1936)

Il est à noter (voir [Landau and Lifchitz, 1988] chap 133) que s'il existe un niveau lié pour l'onde  $\ell \neq 0$  cela ne provoque pas de résonance dans les sections efficaces, la barrière centrifuge l'empêchant. Nous allons par contre voir que cela ce produit pour un niveau quasi-lié.

Un tel niveau quasi-lié de l'onde  $\ell$ , d'énergie  $E_\ell^{\text{quasi-lié}} + E_\alpha(+\infty)$ , se prédissocie par effet tunnel (comme cela a été étudié au chapitre 2.15), sa durée de vie  $1/\Gamma_v^\ell$  est donc limitée. On peut traiter le problème en utilisant l'énergie complexe (voir [Cohen-Tannoudji et al., 1996] K<sub>III</sub> (10))  $E_\ell^{\text{quasi-lié}} - i\hbar\Gamma_v^\ell/2$ .

En suivant [Landau and Lifchitz, 1988] chap 134, on peut voir l'effet tunnel comme un processus de désintégration donnant lieu à une onde uniquement divergente dans la formule de la diffusion 6.2. La formule 6.14 contient un terme en  $e^{ik_E R} e^{i\delta_\ell(E)} - (-1)^\ell e^{-i\delta_\ell(E)} e^{-ik_E R}$ . La formule 6.16 permet alors de dire que l'absence d'onde convergente doit se traduire par  $e^{-i\delta_\ell(E_\ell^{\text{quasi-lié}} - i\hbar\Gamma_v^\ell/2)} = 0$  (on rappelle en effet que, Comme mentionné à la suite de la formule 6.6, nous avons  $\mathcal{R}e(k_E) > 0$ ; l'onde convergente est donc  $e^{i\vec{k}_E \cdot \vec{R}}$ ). Un développement au premier ordre autour de la valeur de résonance fournit  $e^{-i\delta_\ell(E)} \approx C[E - (E_\ell^{\text{quasi-lié}} - i\hbar\Gamma_v^\ell/2)]$ , où  $C$  est une constante.<sup>23</sup> En suivant [Landau and Lifchitz, 1988] (128,4), et en utilisant le fait que  $\delta_\ell$  est réel (on n'étudie que des collisions élastiques), on déduit :

$$S^\ell = e^{2i\delta_\ell(E)} = \frac{(e^{-i\delta_\ell(E)})^*}{(e^{-i\delta_\ell(E)})} = e^{2i\delta_\ell^{(0)}} \frac{E - E_\ell^{\text{quasi-lié}} - i\hbar\Gamma_v^\ell/2}{E - E_\ell^{\text{quasi-lié}} + i\hbar\Gamma_v^\ell/2} \quad (6.70)$$

où  $e^{2i\delta_\ell^{(0)}} = C^*/C$  représente  $e^{2i\delta_\ell(E)}$  loin de la résonance, i.e. lorsque  $|E - E_\ell^{\text{quasi-lié}}| \gg \Gamma_v^\ell$ . On déduit de la formule 6.20 les expressions suivantes — en supposant qu'il n'y a qu'une seule résonance en onde  $\ell$  — dites de Breit-Wigner :

$$f(\theta) = \underbrace{\frac{1}{2ik_E} \sum_{\ell'=0}^{+\infty} (2\ell' + 1)(e^{2i\delta_{\ell'}^{(0)}} - 1)P_{\ell'}(\cos \theta)}_{f^{(0)}(\theta)} - \frac{(2\ell + 1)}{k_E} \frac{\hbar\Gamma_v^\ell}{E - E_\ell^{\text{quasi-lié}} + i\hbar\Gamma_v^\ell/2} e^{2i\delta_\ell^{(0)}} P_\ell(\cos \theta) \quad (6.71)$$

$$\sigma^{\text{él}} = \sigma^{\text{él},(0)} + \frac{(2\ell + 1)\pi (\hbar\Gamma_v^\ell)^2 \cos(2\delta_\ell^{(0)}) - 2\sin(2\delta_\ell^{(0)})(E - E_\ell^{\text{quasi-lié}})\hbar\Gamma_v^\ell}{k_E^2 (E - E_\ell^{\text{quasi-lié}})^2 + \hbar^2(\Gamma_v^\ell)^2/4} \quad (6.72)$$

On remarque qu'en présence d'un niveau quasi-lié, la section efficace diverge de façon lorentzienne pour une énergie voisine de celle de l'état. On parle de résonance de forme ou de résonance de diffusion. *La formule 6.72 prouve que, dans le cas d'une résonance de forme, l'onde s n'est pas la seule à contribuer et cela même si l'énergie est très basse.*

**REMARQUE** : Un traitement en présence de collisions inélastiques est effectué par [Landau and Lifchitz, 1988] chap 145, il fournit le même résultat en remplaçant le  $\Gamma_v^\ell$  du numérateur par  $\Gamma_{v,\alpha_i,\alpha_i}^\ell$  relié à la seule voie d'entrée  $\alpha_i$ , alors que le  $\Gamma_v^\ell$  du dénominateur est la somme de  $\Gamma_{v,\alpha_f,\alpha_i}^\ell$ . En comparant la formule 6.40 et la formule [Landau and Lifchitz, 1988] (145,11) on trouve par exemple

$$|S_{f_i}^\ell(E)|^2 = \frac{\hbar\Gamma_{v,\alpha_i,\alpha_i}^\ell \hbar\Gamma_{v,\alpha_f,\alpha_i}^\ell}{(E - E_\ell^{\text{quasi-lié}})^2 + (\hbar \sum_f \Gamma_{v,\alpha_f,\alpha_i}^\ell/2)^2} \quad (6.73)$$

<sup>23</sup>Notons en passant que si l'on compare au développement limité de  $(e^{-i\delta_\ell(E)}) \approx 1 - i\delta_\ell(E)$ , on obtient :

$$\hbar\Gamma_v^\ell = 2 \left( \frac{\partial \delta_\ell}{\partial E} \Big|_{E=E_\ell^{\text{quasi-lié}}} \right)^{-1}$$

qui est souvent utilisé à l'envers, i.e. qu'on considère que si la phase  $\delta_\ell$  change brusquement lorsque l'énergie passe près d'une valeur  $E_r$ , il y a une résonance de forme.

### 6.4.4 Résonance de Feshbach (1962)

#### Définition

Les formules 6.65 ou 6.71 indiquent que les résonances peuvent être vues comme des pôles en énergie de l'amplitude de diffusion, ou de la section efficace. Nous allons utiliser cette indication, pour définir des résonances pour les collisions inélastiques.

Nous reprenons alors le potentiel complexe donné par la formule 6.6 :  $V(R) = V_{\mathcal{R}e}(R) - iV_{\mathcal{I}m}(R)$ . En suivant [Joachain, 1987] p596), on appellera résonance de Feshbach les pôles en énergie de  $V_{\mathcal{I}m}$ . La section 6.2.7 a montré que  $V_{\mathcal{I}m}$  reflète les collisions inélastiques, *les résonances de Feshbach sont donc les résonances dans la section de collision inélastique*.

De telles résonances apparaissent pour une énergie  $k_E$  telle qu'il existe un niveau  $|f\rangle = |\vec{k}_f = 0, \alpha_f \neq \alpha_i\rangle$  ayant la même énergie que l'état initial  $|i\rangle = |\vec{k}_E, \alpha_i\rangle$ . Dans ce cas, les couplages entre  $i$  et  $f$  permettent de créer un état  $f$  vérifiant  $k_f = 0$ . Sa vitesse est donc nulle, sa durée de vie est longue, et sa probabilité de retourner dans l'état  $i$  est faible, la section efficace  $\sigma_{fi}$  devient alors grande. Nous effectuerons lors de la théorie de la photoassociation un traitement d'une voie ouverte couplée à une voie fermée ; qui montrera — via la formule 8.40 — qu'en plus de l'augmentation de la section efficace inélastique, la présence de l'état  $f$  ajoute un déphasage à  $\delta_\ell^{ii}$  et change donc la longueur de diffusion !

La détection expérimentale des résonances de Feshbach est a priori simple, il suffit de changer  $k_E$  jusqu'à trouver une coïncidence avec un état vérifiant  $k_f = 0$  ; les techniques utilisées pour déceler la prédissociation (voir chapitre 2.15) sont alors utilisables, comme par exemple la détection de l'état  $\alpha_f$  ou la disparition de  $\alpha_i$ , lorsque l'on change  $k_E$ .

#### Cas des atomes froids

Avec des atomes froids nous avons essentiellement  $k_E = 0$ , la méthode utilisant la variation expérimentale de  $k_E$  est difficile à mettre en œuvre. Une autre méthode qui semble préférable est de changer le potentiel pour faire apparaître la coïncidence entre  $i$  et  $f$ . Pour cela on change les interactions, soit par ajout de champ électromagnétique—effet Stark, effet Zeeman, déplacement lumineux (voir formule I.4)—, soit par changement de densité ou encore par ajout d'une autre espèce d'atomes.

La première détection de résonance de Feshbach avec des atomes froids (d'autres expériences à haute énergie avaient auparavant été réalisées) a été effectuée par [Inouye et al., 1998] dans un condensat de Bose-Einstein de sodium, en changeant le potentiel avec un champ magnétique  $B$  et en regardant la disparition de l'état  $|\alpha_i\rangle = |M_S = -1/2, M_I = 3/2\rangle$  couplé pour  $B = B_0$  avec  $|\alpha_f\rangle = |M_S = 1, I = 1, M_I = 1\rangle$  ou (pour une deuxième résonance) avec  $|\alpha_f\rangle = |M_S = 1, I = 3, M_I = 1\rangle$ .<sup>24</sup>

Une autre méthode de détection a été utilisée par [Courteille et al., 1998] : en étudiant la photoassociation avec pour état de départ  $|^{85}\text{Rb} + ^{85}\text{Rb}; f = 4, M_f = -4\rangle$  et en balayant un champ magnétique, [Courteille et al., 1998] remarquent une augmentation de signal qui est due à la coïncidence avec l'état  $|^{85}\text{Rb}(f_1 = 3) + ^{85}\text{Rb}(f_2 = 2 \text{ ou } 3); M_f = -4\rangle$  de très longue durée de vie. Cette résonance a été réexaminée par [Roberts et al., 1998] en étudiant des temps de relaxation dans un piège magnétique.

Pour le césium des prédictions théoriques existent, voir par exemple [Kokkelmans et al., 1998]. L'unique observation est celle de [Vuletić et al., 1999b]. En changeant les paramètres d'un réseau optique 1D, [Vuletić et al., 1999b] mesurent la thermalisation de  $|^{133}\text{Cs}; f = 3, M_f = 3\rangle$ , une résonance apparaît à  $B_0 \approx 30$  gauss. [Vuletić et al., 1999b] ont aussi déterminé en étudiant la disparition de  $|^{133}\text{Cs}; f = 3, M_f = -3\rangle$  deux résonances de Feshbach pour cet état arrivant à 30 gauss et à 34 gauss ; une troisième résonance a probablement été observée vers 22 gauss.

Notons aussi que de grandes sections efficaces inélastiques ont été observées (sans résonances) par [Söding et al., 1998, Guéry-Odelin et al., 1998a]. Signalons aussi (voir par

<sup>24</sup>Un traitement très proche de celui effectué pour les résonances de forme montre (voir [Moerdijk et al., 1995]) que pour une résonance de largeur  $\Delta$  arrivant à un champ  $B = B_0$

$$a = \tilde{a} \left( 1 - \frac{\Delta}{B - B_0} \right)$$

exemple [P. S. Julienne et al., 1997]) une “anti-résonance” pour  $^{87}\text{Rb}$  pour lequel il n’y a presque pas de collisions inélastiques entre  $|f = 1, M_f = -1\rangle$  et  $|f = 2, M_f = 2\rangle$ . Cela provient du fait que les longueurs de diffusion pour ces deux états sont fortuitement presque les mêmes, les phases  $\delta_0$  sont donc les mêmes et permettent des interférences destructives lors du processus inélastique. Cela a permis l’observation d’un double condensat  $|^{87}\text{Rb}; f = 1, M_f = -1\rangle$  et  $|^{87}\text{Rb}; f = 2, M_f = 2\rangle$ .<sup>25</sup>

## 6.5 Conclusion

La théorie des collisions entre atomes froide exposée ici a été abondamment utilisée pour exploiter les données de photoassociation que nous allons présenter dans le chapitre suivant.

Parmi les caractéristiques essentielles de cette théorie, le fait le plus marquant est le petit nombre d’ondes partielles  $\ell$  qui contribuent au processus collisionnel. En particulier pour de très basses températures, l’énergie est si faible qu’aucune barrière centrifuge ne peut être franchie, seule l’onde  $s$  (i.e.  $\ell = 0$ ) intervient.

Nous avons démontré les formules générales donnant l’expression des sections efficaces élastiques et inélastiques en fonction des seuls déphasages à l’infini des fonctions d’ondes radiales des deux atomes. En particulier, pour les très basses températures, les collisions sont caractérisées par un unique paramètre : la longueur de diffusion. Une analyse plus poussée a montré que la présence, à l’énergie de collision, de niveaux liés ou quasi-liés, peut amener d’autres ondes partielles à intervenir, on parle alors de résonance de forme (pour les collisions élastiques) ou de résonance de Feshbach (pour les collisions inélastiques).

Nous avons aussi détaillé les lois de Wigner donnant la variation des sections efficaces en fonction de l’énergie de collision. Leur domaine de validité est encore sujet à controverse.

Signalons aussi que la théorie des collisions entre deux atomes dans l’état fondamental est développée dans le complément G.1, et est reprise dans le chapitre consacré à la théorie de la photoassociation.

---

<sup>25</sup> On peut citer à ce propos la formule de [Flannery, 1996] (43,88) donnant la section efficace de changement de spin

$$\sigma^{\text{“Spin Flip”}} = \frac{\pi}{k_E^2} \sum_{\ell} (2\ell + 1) \sin^2(\delta_{\ell}^{\text{Singulet S=0}} - \delta_{\ell}^{\text{Triplet S=1}}) \quad (6.74)$$

Isotope	Triplet	Singlet	État hyperfin $f$ inférieur $ f = i - 1/2 = -m_f\rangle$
${}^6\text{Li}$	$-2160 \pm 250$	$45 \pm 2, 5$	
${}^7\text{Li}$	$-28, 1 < a_T < -17, 2$	$34 \pm 5$	$> 0 (B < 0, 1 \text{ T})$
${}^{23}\text{Na}$	$a_T = a_{f=2, M_f=2} = 65, 3 \pm 0, 9$	$19, 1 \pm 2, 1$	$55, 4 \pm 1, 2$
${}^{39}\text{K}$	$a_T = a_{f=2, M_f=2} = -17 \pm 35$	$140 \pm 6$	$a_{f=1, M_f=-1} = -20 \pm 64$
${}^{85}\text{Rb}$	$-440 \pm 140$	$ a_S  > -1200$	$-450 \pm 140$
${}^{87}\text{Rb}$	$106 \pm 13$	$88 \pm 14$	$105 \pm 7$
${}^{133}\text{Cs}^a$	$-1100 < a_T < -200$	$< 0$	
${}^{133}\text{Cs}^b$	$ a_{f=4, M_f=4}  > 260$		
${}^{133}\text{Cs}^c$			$ a_{f=3, M_f=-3}  > 600$
${}^{133}\text{Cs}^d$	$ a_{f=4, M_f=4}  > 380$		
${}^{133}\text{Cs}^e$	$-380 < a_T = a_{f=4, M_f=4} < -315$	$-225 < a_S < -191$	
${}^{133}\text{Cs}^f$	$ a_T  > 600$		
${}^{133}\text{Cs}^g$	$a_{ f=3, M_f=3\rangle +  f=4, M_f=4\rangle} = a_T \approx -400a_0$		
${}^{133}\text{Cs}^h$	$ a_T  > 400$		

<sup>a</sup>Par l'étude théorique du déplacement collisionnel dans les horloges atomiques : [Verhaar et al., 1993] utilisent  $C_6 \approx -6840\text{u.a.}$

<sup>b</sup>Mesure expérimentale de la relaxation d'un piège anisotrope : [Arndt et al., 1997]

<sup>c</sup>Mesure du processus d'évaporation et donc de  $\sigma^{\text{el}}$  : [Guéry-Odelin et al., 1998b]

<sup>d</sup>Groupe d'Oxford mené par Chris Foot, valeur rapportée par [Dalibard, 1998].

<sup>e</sup>Traitement théorique de tous les résultats expérimentaux connus : [Kokkelmans et al., 1998].

<sup>f</sup>Traitement théorique des données de [Arndt et al., 1997, Guéry-Odelin et al., 1998b] : [Leo et al., 1998].

<sup>g</sup>Étude des collisions entre deux "boules" d'atomes [Legere and Gibble, 1998].

<sup>h</sup>Notre travail décrit en section 10.7.

TAB. 6.1: Longueur de diffusion des différents alcalins en unités atomiques  $a_0$ . Cette table est tirée de la thèse de [Guéry-Odelin, 1998] et des articles de [Heinzen, 1997, Heinzen, 1998] où les références sont précisées. Pour  ${}^{23}\text{Na}$  les données proviennent de [van Abeelen and Verhaar, 1999a]. Pour tous les isotopes du potassium on consultera [Bohn et al., 1999]. Il faut noter qu'il est courant d'avoir plusieurs évaluations donnant des résultats très différents, nous avons pris (choix sans doute discutable) les données qui nous semblaient avoir les barres d'erreurs les plus fiables, i.e. contenant toutes les données récentes. Nous donnons aussi le détail des différentes valeurs pour le césium. Notons que [Legere and Gibble, 1998] donnent aussi pour la même collision, les relations  $\delta_1 \approx [-107(6)a_0]^3 k_E^3$  et  $\delta_2 \approx [-52(7)a_0]^5 k_E^5$ , et prédisent un effet Ramsauer-Townsend, i.e. une section de collision élastique nulle pour  $E \approx k_B \times 150 \mu\text{K}$ .



## Chapitre 7

# Expérience de photoassociation avec des atomes froids.

Afin que la lecture de la théorie de la photoassociation soit moins aride, nous avons choisi d'insérer entre les deux chapitres théoriques concernant les collisions entre atomes froids et la photoassociation, les principaux résultats, concernant la photoassociation d'atomes froids obtenus dans d'autres équipes que la nôtre. Nous commencerons par décrire les expériences concernant les dimères les plus légers, avant de terminer par les dimères les plus lourds et les molécules hétéronucléaires.

Signalons ici le site

<http://www.pas.rochester.edu/ejnisman/catgroup/main.htm>

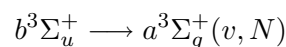
qui donne les niveaux énergétiques et les abondances des divers alcalins dont nous allons parler.

### 7.1 H<sub>2</sub>

La recherche intensive ayant amené à l'observation d'un condensat de Bose-Einstein d'hydrogène, a permis d'atteindre pour l'hydrogène polarisé  $|f = 1, M_f = -1\rangle$  de très grandes densités et de développer des techniques de détection par une spectroscopie fine.

La première (et la seule) expérience de photoassociation avec de l'hydrogène froid à été faite par [Mosk et al., 1999], nous allons la décrire brièvement.

Les atomes d'hydrogène polarisé  $|f = 1, M_f = -1\rangle$  sont créés par thermalisation avec un gaz cryogénique d'hélium et piégés dans une zone de fort champ magnétique  $B \approx 6\text{ T}$ ; ils forment alors un gaz à 0,15 K avec une densité de  $10^{16}\text{ at/cm}^3$ . La photoassociation est effectuée par la transition à un photons (avec des notations en cas (b) de Hund) suivante :



La détection du processus utilise l'absorption du faisceau laser et la fluorescence produite par la désexcitation des molécules photoassociées.<sup>1</sup>

Quatre raies sont observées en fonction du champ  $B$ . Cette observation permet une étude fine des termes non-adiabatiques du hamiltonien, qui peuvent être écrits comme un  $\mu_B B_{\text{eff}}$  avec  $B_{\text{eff}} \approx 1\text{ T}$ .

---

<sup>1</sup>De telles mesures sont très difficiles au vu des densités plus faibles atteintes dans les pièges magnéto-optiques. Une idée intéressante, pour une étude par absorption, proche de la méthode de Hook (voir [Demtröder, 1996] 4.2.3), est d'utiliser l'interférence destructive entre un faisceau test traversant la cellule hors du piège et le faisceau photoassociant. Cela peut permettre de se ramener à détecter un signal sans bruit (car partant de zéro), plutôt que d'essayer de détecter une infime diminution de la puissance (fluctuante) du laser de photoassociation. Nous avons essayé cette méthode sur le césium en P.M.O., mais seule des densités proches de celles obtenues dans un condensat  $n \approx 10^{14}\text{ at/cm}^3$  pourraient permettre de réaliser facilement une telle expérience.

## 7.2 He<sub>2</sub>\*

De récentes expériences de photoassociation sur l'hélium métastable piégé dans un piège magnéto-optique, ont été réalisées par [Woestenenk et al., 1999]. Quelques raies sont observées grâce au changement du taux d'ionisation (Penning ou associative) lorsque le laser entre en résonance avec l'état moléculaire.

A ce jour, cette expérience est la seule réalisée sur des atomes froids non alcalins.

## 7.3 $Li_2$

Toutes les expériences ont été réalisées par la même équipe à l'université de Rice (Houston, Texas) dans le groupe de Randall G. Hulet.

Le lithium est intéressant car il comporte deux isotopes, un boson  ${}^7Li$  (93 %) et un fermion  ${}^6Li$  (7 %). De plus c'est un atome "simple" (3 électrons) et donc un très bon "candidat test" pour la théorie.

### 7.3.1 La durée de vie et les effets de retard

La première observation de la photoassociation sur  $Li_2$  fut faite pour les deux isotopes par [McAlexander et al., 1995] et [Abraham et al., 1995b] dans un P.M.O. (le repompeur est créé par une modulation via un modulateur électro-optique placé sur le faisceau du laser piège). La détection utilisée est celle de perte des atomes, vue comme réduction de la fluorescence, suite à la transition de photoassociation :

$$(1)^1\Sigma_u^+ \longrightarrow (1)^3\Sigma_g^+(v, N) [(0_g^-, 1_g; v, J)]$$

où les notations sont celles du cas (b) de Hund puis (entre crochet) du cas (c) pour R plus grand (voir la figure 2.6 page 70). Le laser de photoassociation est un laser de 500 mW rétro-réfléchi et focalisé sur un "waist" de 500  $\mu m$ .

Une mesure précise de la durée de vie atomique fut faite à l'aide de la formule 3.44 et de la comparaison des raies ro-vibrationnelles ( $N = 0, 1, 2$ ) jusqu'à  $-100 \text{ cm}^{-1}$  sous la limite  $2s_{1/2} + 2p_{1/2}$  avec les calculs issus d'un potentiel basé sur des données R.K.R. (voir l'appendice L) reliées à des données ab-initio et des calculs asymptotiques. Cette étude fut reprise par [McAlexander et al., 1996] en tenant compte de quelques-uns des effets plus fins que nous avons détaillés en section 3.9. Elle permet une très grande précision dans la mesure de la durée de vie radiative.

### 7.3.2 Les expériences "à deux couleurs". L'observation de l'état fondamental

La détection du dernier niveau ( $v = 10$ ) lié du puits de potentiel  $(1)^3\Sigma_u^+$  ( ${}^7Li$ ) permet de connaître la longueur de diffusion (voir section 6.4.2.4).

En fixant le laser de photoassociation (puissance faible) sur  ${}^3\Sigma_g^+(v = 64 \text{ ou } v = 65, N = 1)$ , et en balayant la fréquence d'un second laser afin d'effectuer la transition  ${}^3\Sigma_g^+(v = 64 \text{ ou } v = 65, N = 1) \rightarrow (1)^3\Sigma_u^+(v = 10)$ , [Abraham et al., 1995a] ont observé une diminution du signal de photoassociation (moins de perte d'atomes). Ceci fut interprété comme un effet Autler-Townes : le déplacement lumineux induit par le second laser met le premier hors résonance; les autres effets comme le dépeuplement de l'état excité par le second laser, ou le processus Raman inverse, i.e. la réabsorption par une molécule froide  $(1)^3\Sigma_u^+(v = 10)$  (créée par émission spontanée) d'un photon du second laser et du laser de photoassociation qui redonne une paire d'atomes piégés, furent écartés.

L'étude fut reprise par [Abraham et al., 1997] avec le  ${}^6Li$  : là aussi seul le dernier niveau fut observé. Une étude théorique incluant la structure hyperfine permet d'extraire les longueurs de diffusion singulet et triplet pour les deux isotopes du lithium. Avant cela [Côté et al., 1995] et [Abraham et al., 1996a] avaient déjà étudié le premier minimum d'intensité du spectre de photoassociation pour en déduire une valeur approchée de la longueur de diffusion (voir section 6.4.2.3).

Signalons l'interprétation détaillée de la structure hyperfine de ces spectres, effectuée par [Abraham et al., 1996b] grâce à un traitement perturbatif valable dans le cas du lithium mais non du sodium; signalons aussi l'interprétation et la prévision d'une formation de molécules froides par [Côté and Dalgarno, 1998].

### 7.3.3 Photoassociation dans un condensat de Bose-Einstein

La photoassociation a été récemment observée dans un condensat et les déplacements lumineux ont pu être mesurés, on pourra se reporter au site : <http://atomcool.rice.edu/>



## 7.4 Na<sub>2</sub>

Les expériences ont été principalement réalisées par l'équipe du N.I.S.T. (Gaithersburg, Maryland) dans le groupe de Paul Lett. L'équipe de P. van der Staten à Utrecht (Hollande) fut la seconde à réaliser la photoassociation d'atomes de Na<sub>2</sub> froids.

### 7.4.1 L'histoire de la photoassociation avec des atomes froids

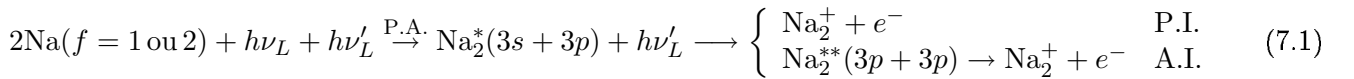
Les études sur le sodium furent les premières qui amenèrent à la photoassociation suggérée par [Thorsheim et al., 1987].

Les études des pertes d'atomes dans les pièges magnéto-optiques et des collisions qui les engendrent, ont amené à l'utilisation d'un laser sonde pour exciter les atomes indépendamment du laser de piégeage. Cette méthode (dite à deux couleurs) fut utilisée par exemple par [Bagnato et al., 1993] ou [Wagshul et al., 1993] dans des expériences qui peuvent être considérées comme une première indication d'un spectre de photoassociation (de l'état  $0_g^-$ ). Le décalage du laser par rapport à la limite de dissociation n'étant que de 2 GHz, il ne fut pas possible d'identifier les raies observées.

### 7.4.2 La détection ionique

La première expérience de photoassociation fut faite par [Lett et al., 1993]. La détection utilise l'auto-ionisation d'états moléculaires asymptotiquement liés à  $3p + 3p$ . La calibration en fréquence du laser de photoassociation est effectuée en comptant le défilement des franges d'un étalon Fabry-Perot asservi sur un laser hélium-néon. Une précision de l'ordre du MHz est ainsi obtenue.

L'ionisation qui suit la photoassociation (P.A.) peut se faire par autoionisation (A.I.) ou par photoionisation directe (P.I.). Pour l'interprétation de ces processus nous renvoyons aux références données dans la section 2.16. Les processus sont :



les deux photons pouvant ou non provenir du même laser.

Un spectre vibrationnel a été observé grâce au signal d'ions P.A.P.I. obtenu en alternant à 100 kHz le laser de photoassociation avec les lasers de piégeage (sinon le signal d'ion est trop important). Le repompage n'étant pas parfait un spectre ayant comme état de départ  $\text{Na}(f = 1) + \text{Na}(f = 2)$  est aussi observé. L'attribution de la série à l'état attractif  $1_g$  fut faite grâce à une méthode devenue classique, la comparaison du coefficient asymptotique  $C_3$  attendu avec celui obtenu par application de la formule M.9 dite de LeRoy-Bernstein.

### 7.4.3 La forme des raies de photoassociation et la structure hyperfine

La structure hyperfine importante de ces spectres amena [Williams and Julienne, 1994] à développer une théorie prenant en compte cette structure ; les couplages adiabatiques furent introduits dans cette théorie par [Williams et al., 1996], avec des résultats d'une qualité inattendue. [Napolitano et al., 1994] étudièrent la probabilité du processus de photoassociation et réussirent à modéliser l'asymétrie et la structure hyperfine des raies de photoassociation observées. Les principales difficultés théoriques, outre la lourdeur des formules (voir [Gao, 1996]) sont : l'accroissement du nombre d'états lorsque l'on s'approche de la limite de dissociation et surtout le fait de devoir traiter un mouvement nucléaire rapide dans la zone interne et très lent dans une longue zone externe ; des méthodes de changement de pas de grille furent donc développées. Une explication assez détaillée peut être trouvée dans [Tiesinga et al., 1998], qui expliquent en particulier que le nombre d'états hyperfins à considérer dans les équations couplées est tel que seule une résolution itérative approchée est possible. La solution approchée de départ est, à peu de chose près, celle obtenue par un calcul utilisant le cas (c) de Hund i.e. sans la structure hyperfine. Pour terminer indiquons que le traitement théorique de [Tiesinga et al., 1998] indique un fort couplage hyperfin entre les états  $0_u^+$  et  $1_g$  et un couplage non-adiabatique (indirect via le  $1_g$ ) entre  $0_g^-$  et  $2_u$  provenant du fait que ces deux états ont le même coefficient asymptotique  $C_3$ , i.e. le même comportement en  $C_3/R^3$ . Le traitement de [Williams et al., 1996] avait lui mis

en évidence un couplage Coriolis du second ordre entre l'état  $1_g$  et l'état  $0_g^-$  ainsi qu'un couplage hyperfin entre l'état  $0_u^+$  et l'état  $0_g^-$ .

Parallèlement à ce développement théorique [Ratliff et al., 1994], en augmentant la densité grâce à un dark SPOT, réussirent à observer, sur  $170\text{ cm}^{-1}$ , en plus d'un spectre d'ions révélant un spectre des états  $1_g, 0_u^+$  (P.A.P.I. à une couleur), un spectre de perte d'atomes de l'état  $0_g^-$ .

Comme mentionné dans la section 3.7.2, l'état  $1_g$  devient  $(1)^1\Pi_g$  à courte distance et est donc inaccessible à partir de l'état  $^3\Sigma_u^+$  ou  $^1\Sigma_g^+$  de départ. La largeur naturelle très faible des raies  $1_g$  est observée par [Ratliff et al., 1994] et étudiée via le modèle théorique précédent, qui permet par ailleurs d'estimer la température en étudiant les formes (reflétant la distribution maxwellienne des énergies incidentes) et les intensités (reflétant les proportions des ondes partielles arrêtées ou non par les barrières centrifuges du fondamental) des raies rotationnelles.

#### 7.4.4 Les effets de retard

L'état  $0_g^-$  du sodium est un état purement à longue distance<sup>2</sup> (au sens défini par l'introduction 3.1) ce qui permet une modélisation théorique poussée de la courbe de potentiel car celle-ci est purement asymptotique. L'ajustement du potentiel théorique fait par [Jones et al., 1996], en tenant compte de quelques-uns des effets vus en section 3.9, permet une grande précision dans la mesure de la durée de vie radiative. Cette étude révéla la première mise en évidence expérimentale des effets relativistes de retard entre atomes individuels.<sup>3</sup>

L'étude du niveau  $v = 0$  du spectre indique un nœud de l'onde  $p$  dans l'état fondamental; une étude détaillée fut faite par [Tiesinga et al., 1996], qui purent ainsi extraire les longueurs de diffusion  $a_{f=1, M_f=-1}$  et  $a_{f=2, M_f=2}$ .

#### 7.4.5 Étude de la prédissociation

[Molenaar et al., 1996] utilisèrent la détection P.A.A.I.. Pour cela ils créèrent, par diffusion Brillouin stimulée dans une fibre saturée, une fréquence plus bleue de 30 GHz que celle du laser de photoassociation. Les états  $0_g^-$  et  $1_g$  (vus aussi en perte) sont ainsi détectés.

Les courbes de potentiel avec structure hyperfine qui se raccordent à distance intermédiaire avec l'état  $0_g^-$ , sont de deux types : celles ayant comme limite asymptotique  $3p_{3/2} + 3s(f = 1)$  et celles ayant comme limite asymptotique  $3p_{3/2} + 3s(f = 2)$  (qui est la limite apparente donnée par la courbure des courbes). L'absence de niveaux  $v \geq 20$  dans le spectre fut interprétée par le fait que ces niveaux sont au-dessus de la limite  $3p_{3/2} + 3s(f = 1)$  et qu'ils sont donc prédissociés (voir la section D.11.3).

#### 7.4.6 Étude poussée des processus de détection

[Blangé et al., 1997] et surtout [Jones et al., 1997] utilisèrent deux lasers distincts pour tester toutes les combinaisons possibles de deux couleurs. Une fois la fréquence de l'un des lasers fixée sur une raie de photoassociation, ils purent avec le deuxième : exciter un continuum d'autoionisation et voir le facteur de Franck-Condon osciller avec la longueur d'onde ("Condon Internal Diffraction"), voir des effets de déplacement lumineux, stimuler l'émission vers  $s + s$ , ioniser via P.A.P.I. ou P.A.P.I. ou encore stimuler l'émission vers des états liés.

Cette dernière méthode qui peut former des molécules froides n'a pas donné pour le moment de résultats reproductibles facilement interprétables !

#### 7.4.7 Autres expériences et futurs développements

Signalons que les derniers développements concernent la photoassociation pulsée par [Lett et al., 1999] et la spectroscopie de photoassociation à deux couleurs avec des nombres quantiques  $J$  de rotation élevés par [Bigelow, 1999], ce qui permet de déduire de nombreuses constantes spectroscopiques.

<sup>2</sup>Le processus d'ionisation étant, dans l'expérience menée par [Ratliff et al., 1994], un processus direct, cela explique qu'il ne peut pas se produire avec cet état, celui-ci ne "vivant" pas aux distances courtes ou "vit"  $Na_2^+$ .

<sup>3</sup>Des effets entre atomes et surface (par exemple) avaient déjà été observés.

## 7.5 K<sub>2</sub>

Toutes les expériences ont été réalisées par une seule équipe à Storrs (université du Connecticut), dans le groupe de William C. Stwalley et de P. L. Gould.

### 7.5.1 Premiers spectres et prédissociation

Le potassium existe sous deux isotopes bosoniques stables <sup>39</sup>K et <sup>41</sup>K et un isotope fermionique métastable (durée de vie 1,25 milliards d'années) <sup>40</sup>K. Les expériences de photoassociation furent réalisées avec l'élément le plus abondant, i.e. <sup>39</sup>K (93,3%).

Une fois le premier piège magnéto-optique de potassium réalisé (voir page 128), la photoassociation fut faite rapidement par [Wang et al., 1996b] en utilisant un laser TiSa de 300 mW pour le piège à 500 μK (le même laser sert de repompeur). Un autre laser TiSa de 2 W focalisé sur 0,5 mm sert de laser de photoassociation.

Les états  $1_g$ ,  $0_g^-$  et  $0_u^+$  furent observés par pertes d'atomes du piège en configuration dark SPOT. Les structures hyperfines ou rotationnelles ne sont pas résolues, et l'état  $0_u^+$  est probablement prédissocié par le couplage spin-orbite qui a lieu dans la zone interne entre l'état  $b^3\Pi_{\Omega=0,u}$  (vers lequel tend le  $0_u^+(p_{3/2})$ ) et l'état  $A^1\Sigma_{\Omega=0,u}^+$  (vers lequel tend le  $0_u^+(p_{1/2})$ ).

L'état  $0_g^-$  fut aussi détecté par [Wang et al., 1997a] en utilisant un laser à colorant continu émettant à la fréquence  $\nu_2$  ajustée pour effectuer la transition

$$0_g^-(v, J) \xrightarrow{h\nu_2} |\Omega|_{gu}^{\pm}(4s + 5d) \xrightarrow{h\nu_2 \text{ ou } h\nu_{PA}} K_2^+ \text{ ou } K^+ \quad (7.2)$$

Cette nouvelle méthode de détection ionique (les ions sont collectés grâce à un Chaneltron) permet de compléter le spectre du  $0_g^-$  pour les niveaux de petits  $v$  qui étaient absents du spectre de perte.<sup>4</sup> [Wang et al., 1996a] puis [Wang et al., 1997b] interprétèrent clairement le spectre de l'état  $0_g^-$  et les courbes de potentiel adiabatiques de cet état purement à longue distance. Les données concernant l'état  $1_g$  purent être raccordées à une courbe de potentiel R.K.R. déjà connue.

### 7.5.2 La photoassociation à deux étages

Le balayage de la longueur d'onde  $\lambda_2$  permit à [Wang et al., 1997c] d'exciter par un processus similaire à celui décrit par la formule 7.2, des états  $|\Omega|_{gu}^{\pm}(4s + nd; v', J')$  avec  $n = 4, 5, 6$  et  $|\Omega|_{gu}^{\pm}(4s + ns; v', J')$  avec  $n = 6, 7$  en partant de  $0_g^-(v = 0 \text{ ou } 2, J)$ <sup>5</sup>. L'intérêt d'utiliser le niveau  $v = 0$  est qu'il fournit une "fenêtre" Franck-Condon très fine ( $\Delta R \approx 7 a_0$ ) car sa fonction d'onde vibrationnelle est très localisée. L'étude des états excités par cette méthode de double résonance optique-optique ( $h\nu_{PA} + h\nu_2$ ) est motivée par l'étude de l'autoionisation ou de la prédissociation qui apparaît facilement dans de tels états.

Des calculs des coefficients asymptotiques de ces états ont été effectués par [Marinescu and Starace, 1997].

### 7.5.3 Détection des fragments de prédissociation

[Wang et al., 1998a] utilisèrent l'idée développée en section 2.15 pour étudier les processus de changement de structure fine (voir le complément E.5 et la figure 3.1), via le schéma suivant

$$\Omega_{gu}^{\pm}(4s + 4p_{3/2})(v, J) \xrightarrow{\text{prédissociation}} \Omega'_{gu}^{\pm}(4s + 4p_{1/2}) \xrightarrow{h\nu_2} \Omega''_{gu}^{\pm}(4s + 5d_{3/2}) \xrightarrow{h\nu_2 \text{ ou } h\nu_{PA}} K^+ \quad (7.3)$$

En comparant le spectre ionique (dit de fragmentation) provenant des états  $1_g(4s + 4p_{3/2})$  et  $0_u^+(4s + 4p_{3/2})$  ainsi obtenu avec le spectre de perte d'atomes du piège, [Wang et al., 1998a] purent déduire : les probabilités de changements de structure fine, que le croisement entre l'état attractif  $1_g(n_0s + n_0p_{3/2})(v)(^1\Pi_{1,g})$  et l'état

<sup>4</sup>La désexcitation radiative de niveaux de petits  $v$  – du fait de leur faible énergie cinétique – forme deux atomes qui ne sont pas assez chauds pour échapper à la capture par le piège magnéto-optique.

<sup>5</sup>[Stwalley and Wang, 1999] indiquent que des effets de champs forts brisent la règle de sélection  $\Delta J = 0, \pm 1$ , car la transition peut avoir lieu via l'état  $0_g^-(v = 0 \text{ ou } 2, J \pm 1)$  ou  $0_g^-(v = 0 \text{ ou } 2, J \pm 2)$ .

répulsif  $0_g^+(n_0s+n_0p_{1/2})(^3\Sigma_{0,g}^+)$  se situe vers  $v = 91$ , et enfin que le processus de changement de structure fine dominant pour le potassium est dû au couplage spin-orbite à courte distance entre  $0_u^+(4s+4p_{3/2})(^3\Pi_{0,u}^{\sigma=+})$  et l'état  $1_u^{\sigma=+}(4s+4p_{1/2})(^3\Pi_{1,u})$ .

#### 7.5.4 L'état $1_u$

En réutilisant l'idée de "fenêtre" Franck-Condon qui permet l'observation des "bas" niveaux vibrationnels de l'état  $0_g^-$ , [Wang et al., 1998b] purent réaliser la première observation des 8 premiers niveaux vibrationnels de l'état purement à longue distance  $1_u$ , l'étape intermédiaire d'ionisation dans le processus décrit par l'expression 7.3, qui était jusqu'alors  $1_u(4s+5d_{3/2})$ , étant remplacée par  $0_g^+(4s+5d_{3/2})$ . La très faible profondeur de ce puits se traduit par de forts effets hyperfins couplés avec la rotation.

#### 7.5.5 Molécules froides

Le dernier résultat obtenu par [Nikolov et al., 1999] est la production de molécules froides. Nous en reparlerons lors du chapitre 9.1.5 spécialement consacré à ce sujet.

## 7.6 Rb<sub>2</sub>

Les expériences ont été principalement réalisées par l'équipe de Dan Heizen à l'université du Texas (Austin). L'équipe de J. Weiner, alors à l'université de Maryland, fut la seconde à réaliser la photoassociation d'atomes de Rb froids.

### 7.6.1 La photoassociation en piège dipolaire

La première expérience de photoassociation concernant <sup>85</sup>Rb (composant à 72 % du rubidium naturel) fut réalisée par [Miller et al., 1993] en utilisant une technique de piège dipolaire appelé "Far-Off Resonance optical dipole force Trap" (F.O.R.T.). Le piège dipolaire est constitué d'un laser d'une puissance d'environ 1,5 W, de mode gaussien TEM<sub>00</sub> focalisé sur 10 μm. Afin de charger le F.O.R.T., ce laser est alterné à 200 kHz avec les lasers du piège magnéto-optique durant 25 ms, puis le M.O.T. est coupé durant 100 ms au cours desquelles, les 2 700 atomes (d'une densité d'environ 10<sup>12</sup> atomes par cm<sup>3</sup> pour une température d'environ 0,5 mK) restant dans le F.O.R.T. sont soumis au laser de photoassociation qui est le laser F.O.R.T. lui-même.<sup>6</sup> On "compte" ensuite le nombre d'atomes restants en illuminant l'échantillon. La séquence est ensuite répétée en décalant de 0,18 cm<sup>-1</sup> l'énergie du laser. En moins de 2 heures 1000 cm<sup>-1</sup> sont ainsi balayés ! Les séries 0<sub>g</sub><sup>-</sup>(5s + 5p<sub>1/2</sub>) et 1<sub>g</sub>(5s + 5p<sub>1/2</sub>) liés à <sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> sont ainsi excités ainsi que sans doute la série 0<sub>u</sub><sup>+</sup>(5s + 5p<sub>1/2</sub>) liée à <sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>. Les oscillations de la fonction d'onde de l'état fondamental sont bien reproduites. Une étude des courbes de pertes en fonction du temps de photoassociation permet de trouver un taux de pertes dû au laser de photoassociation : β<sub>PA</sub> ≈ 10<sup>11</sup> cm<sup>3</sup>/s.

Cette expérience fut reprise par [Cline et al., 1994] en améliorant d'un facteur 10 la densité et surtout en utilisant, pour la photoassociation, un second laser d'une largeur de raie de 1 MHz alterné à 200 kHz avec le laser F.O.R.T., ceci permet d'utiliser le F.O.R.T. — accordé entre deux raies de photoassociation, pour éviter les pertes — dans les meilleurs conditions et de faire un spectre sous la limite 5s + 5p<sub>3/2</sub>. Les séries 0<sub>g</sub><sup>-</sup>(5s + 5p<sub>3/2</sub>), 1<sub>g</sub>(5s + 5p<sub>3/2</sub>) et la série 0<sub>u</sub><sup>+</sup>(5s + 5p<sub>3/2</sub>) (i.e. celles que nous avons appelées jusque là 0<sub>g</sub><sup>-</sup>, 1<sub>g</sub> et 0<sub>u</sub><sup>+</sup>). Ce fut la première observation<sup>7</sup> de l'état purement longue distance 0<sub>g</sub><sup>-</sup>, un spectre avec  $J \leq 7$  et  $v \geq 0$  ayant été enregistré. L'état 1<sub>g</sub> est élargi par la structure hyperfine, l'état 0<sub>u</sub><sup>+</sup> est élargi par prédissociation ; l'utilisation de la formule I.6 permet de trouver que la probabilité Landau-Zener de passage de l'état 0<sub>u</sub><sup>+</sup>(5s + 5p<sub>3/2</sub>)(b<sup>3</sup>Π<sub>0,u</sub><sup>σ=+</sup>) à l'état 0<sub>u</sub><sup>+</sup>(5s + 5p<sub>1/2</sub>)(A<sup>1</sup>Σ<sub>0,u</sub><sup>+</sup>) lors d'une vibration est d'environ  $p \approx 0,14$ .

### 7.6.2 La photoassociation d'atomes polarisés

La première expérience de collisions entre atomes alcalins froids spin-polarisés (i.e. dont les atomes sont dans un état  $M_f$  bien défini) est une expérience de photoassociation réalisée par [Gardner et al., 1995]. La polarisation (réussie à 95%) a lieu durant 0,6 μs grâce à un faisceau polarisé σ<sup>+</sup> accordé sur la transition 5s( $f = 3$ ) → 5p<sub>3/2</sub>( $f = 3$ ), un repompeur est aussi là pour "rattraper" les atomes tombés dans 5s( $f = 2$ ). Cette polarisation a lieu dans le F.O.R.T. (lorsque le laser F.O.R.T. est coupé) avec un champ de 7 gauss, précède les 1,9 μs de photoassociation qui ont aussi lieu lorsque le laser F.O.R.T. est coupé ; le laser F.O.R.T. est ensuite rallumé. Toute cette séquence se répète à 200 KHz durant 200 ms afin de "compter" les atomes restants. Il suffit alors de tout recommencer en chargeant à nouveaux le F.O.R.T.

L'intérêt de n'avoir que des atomes polarisés, 5s( $f = 3$ ,  $M_f = 3$ ), tient à ce que ce sont des bosons indiscernables et donc que seules les ondes  $\ell$  paires contribuent, et surtout que seul l'état triplet (les spins électroniques sont aussi polarisés en  $M_s = 1/2$ ) est à considérer, ce qui simplifie le traitement. L'excitation de l'état 0<sub>g</sub><sup>-</sup>(5s + 5p<sub>1/2</sub>) apporte une simplification supplémentaire car  $J = \ell$ . Tous ces effets sont clairement visibles sur le spectre effectué avec un laser de polarisation linéaire ;<sup>8</sup> on observe aussi l'amplification d'un

<sup>6</sup>La thèse de [Miller, 1994] donne un grand nombre d'indications expérimentales quant à la réalisation de ce laser. C'est un laser TiSa Coherent 899, sans ses étalons, ce qui permet de le balayer sur beaucoup plus que les 30 GHz prévu mais au détriment de la largeur de raie qui est proche de 0,1 cm<sup>-1</sup>.

<sup>7</sup>Bien que l'influence de cet état dans des spectres d'absorption ait été observée bien avant. On pourra consulter [Veza et al., 1998].

<sup>8</sup>L'état 0<sub>g</sub><sup>-</sup>(5s + 5p<sub>1/2</sub>) vérifie  $j = 0$  et  $L = 1$ , ainsi  $0 = M_j = M_L + M_S$ . L'état de départ vérifiant  $M_S = 1$ , la transition ne peut être effectuée avec un laser de photoassociation polarisé σ<sub>+</sub>.

facteur deux de l'intensité des raies polarisées (par l'effet "bosonique" mentionné à la suite de la formule 6.36).

Ce spectre fut la première observation d'un cas (e) de Hund, pour l'état  $0_g^-(5s + 5p_{1/2})$  :  $j = 0$  et  $J$  sont en effet tous deux bien définis.

### 7.6.3 Les analyses R.K.R. et N.D.E.

[Amiot, 1995] utilisa les résultats obtenus par spectroscopie par transformation de Fourier, et les relia au spectre de [Cline et al., 1994]<sup>9</sup> Ceci lui permet d'identifier les raies de ce spectre, et en utilisant les théories N.D.E. développées dans l'appendice M, de décrire les résultats des états  $1_g$  et  $0_g^-$  par un potentiel R.K.R. (voir appendice L) ce qui permet d'extraire une valeur précise du coefficient asymptotique  $C_3$ .

### 7.6.4 La détection ionique

Contrairement au sodium la limite  $5p + 5p$  est en dessous du puits de  $Rb_2^+$ , il n'y a donc pas d'auto-ionisation via cet état. L'idée de [Leonhardt and Weiner, 1995] (un erratum de la figure 1 est donné par [Leonhardt and Weiner, 1996]) fut donc d'utiliser, dans un P.M.O. sphérique, en plus du laser diode utilisé pour la photoassociation et qui est balayé en courant sur une plage de 20 GHz, un laser à argon (longueur d'onde 476,5 nm, alterné à 20 kHz avec les lasers piège et de photoassociation) qui ionise les molécules photoassociées en ions  $Rb_2^+$ . [Leonhardt, 1995] et [Leonhardt and Weiner, 1995] n'observent que l'état  $1_g$ , l'état  $0_u^+$  n'est pas visible car il prédissocie trop rapidement. L'absence de l'état  $0_g^-$  dans le spectre semble provenir du fait que l'ionisation est très peu favorisée par les facteurs de Franck-Condon entre l'état  $0_g^-$  et l'état  $Rb_2^+(^2\Sigma_g^+)$ .<sup>10</sup>

### 7.6.5 Les résonances de forme

La reprise des expériences avec des atomes polarisés permit à [Boesten et al., 1996] d'observer le temps que met le système pour traverser, par effet tunnel, la barrière centrifuge lorsqu'il existe une résonance de forme.

L'étude de la raie  $0_g^-(5s+5p_{1/2})(v, J = 4)$  permet de sonder l'onde  $\ell = J = 4$  de l'état triplet fondamental ; [Boesten et al., 1996] s'aperçurent que l'intensité de cette raie sature (en fonction de la puissance du laser de photoassociation) plus vite que les raies  $J = \ell = 0$  ou  $J = \ell = 2$ , et qu'elle est élargie. L'interprétation de ce fait découle de la présence d'une résonance de forme de l'onde  $g$ , car la durée de vie est alors  $1/\Gamma_v^{\ell=4}$ , avec  $\Gamma_v^{\ell=4} = \Gamma_{\text{tunnel}} + \Gamma_{\text{inél}}$ . La confirmation est obtenue en effectuant une photoassociation "pulsée", i.e. en envoyant (durant le temps où le laser F.O.R.T. est éteint) deux pulses puissants de photoassociation d'une durée de  $0,45 \mu\text{s}$  séparés par un temps variable. Le premier pulse dépeuple tous les états à l'intérieur de la barrière centrifuge alors que le deuxième "sonde" ceux qui ont eu le temps de la traverser pour la repeupler. En comparant les aires des raies obtenues par les deux pulses et celles obtenues par un seul pulse, [Boesten et al., 1996] purent déterminer  $1/\Gamma_{\text{tunnel}} \approx 3 \mu\text{s}$ , ce qui permet d'en déduire la position de la résonance,  $E \approx 0,6 \text{ mK}$ , alors que le sommet de la barrière est à  $\approx 2,6 \text{ mK}$ . La détermination de cette position donne accès à la longueur de diffusion (voir la section 6.4.2.4). Un modèle de taux de peuplement allié à des calculs d'effet Zeeman permet d'extraire la position de la résonance et la longueur de diffusion de l'état triplet. Notons aussi que la comparaison de la largeur de raie expérimentale et la valeur de  $\Gamma_{\text{tunnel}}$  permet d'évaluer le rapport  $\frac{\Gamma_{\text{tunnel}}}{\Gamma_{\text{inél}}} \approx 2$ .

Une autre résonance de forme fut observée, par [Boesten et al., 1997], sur l'onde  $d$  pour l'atome  $^{87}\text{Rb}$  (composant à 28% du rubidium naturel) polarisé en  $f = 2, M_f = 2$ . La durée de vie n'étant que d'environ

<sup>9</sup>Relier un spectre de photoassociation à un spectre "standard" est important, car la photoassociation a comme point de départ un état d'énergie quasi nulle, alors que la spectroscopie standard part d'un état d'énergie proche de l'énergie  $D_0$  de l'état  $v = 0$  du puits de potentiel de l'état fondamental. La liaison entre les deux spectres peut être une méthode pour déterminer  $D_e$  qui est souvent mal connu (voir la table 10 de [Stwalley and Wang, 1999]).

<sup>10</sup>Cette explication est étayée par le calcul lié-lié présenté par [Leonhardt and Weiner, 1995], mais le processus de formation des ions  $Rb_2^+$  semble plus complexe car le laser à argon ionise dans une région plus bleue, via le continuum de l'état  $Rb_2^+(^2\Sigma_g^+)$  asymptotiquement relié à  $Rb^+ + Rb + e^-$ .

50 ns une expérience pulsée ne put être faite. Mais l'aire et l'intensité énorme de  $J = 2$  (presque 50 fois supérieur à  $J = 0$ ) ne laisse pas de doute quant à la présence d'une résonance de forme.

Ces expériences ont été réinterprétées par [Boesten et al., 1999] en étudiant de manière détaillée l'influence des collisions inélastiques dues au terme d'interaction dipolaire-magnétique et de spin-orbite du deuxième ordre.

### 7.6.6 Recherche du dernier niveau lié du potentiel

Des expériences semblables à celles décrites en section 7.3.2 permirent à [Tsai et al., 1997], en fixant le laser de photoassociation, de puissance faible, sur la transition  $^{85}\text{Rb}(f_1 = 3, M_{f_1} = 3) + ^{85}\text{Rb}(f_2 = 3, M_{f_2} = 3) \rightarrow 0_g^-(5s + 5p_{1/2})(v, J)$  et en balayant la fréquence d'un second laser, d'effectuer la transition  $0_g^-(5s + 5p_{1/2})(v, J = 2) \rightarrow (a)^3\Sigma_u^+$ , d'observer une diminution du signal de photoassociation due à un effet Autler-Townes pour douze niveaux liés. L'expérience fut reprise pour deux autres valeurs de  $v$ .

L'interprétation est développée en profondeur, elle tient compte du très fort mélange hyperfin en  $\vec{I}$  et  $\vec{S}$  et du fait que l'état  $\text{Rb}(f_1 = 3, M_{f_1} = 3) + \text{Rb}(f_2 = 3, M_{f_2} = 3)$  permet avec les deux photons absorbés d'atteindre les états  $f = 6, 5$  ou  $4$ . La théorie modélise la courbe de potentiel en deux parties : une partie, pour  $R < 20 a_0$ , sans structure hyperfine, où  $\vec{f} = \vec{I} + \vec{S}$  (tous trois sont de bons nombres quantiques) et une partie asymptotique, où  $\vec{f} = \vec{f}_1 + \vec{f}_2$ , qui est déterminée par l'échange, les coefficients asymptotiques et le hamiltonien hyperfin. L'intérêt de cette méthode est que les potentiels singulet ou triplet, dont la partie interne est mal connue mais n'interviennent que par la phase accumulé jusqu'à  $R = 20 a_0$  (et leurs variations en énergie)  $\phi_S$  et  $\phi_T$ <sup>11</sup> des fonctions d'onde radiales (voir la formule 6.60); il suffit donc de traiter ces paramètres comme des variables, que l'on ajuste pour reproduire les données. Une analyse I.P.A. avec des voies couplées (voir l'appendice L.2.2 page 422) permet alors d'extraire les longueurs de diffusion avec une grande précision.

### 7.6.7 Résonance de Feshbach

[van Abeelen et al., 1998] ont prévu une augmentation de la photoassociation et un déplacement en énergie des raies de photoassociation en présence d'une résonance de Feshbach.

L'expérience fut réalisée par [Courteille et al., 1998]. L'étude porte sur la résonance due au transfert inélastique (via l'interaction d'échange) entre  $\text{Rb}(f_1 = 2, M_{f_1} = -2) + \text{Rb}(f_2 = 2, M_{f_2} = -2)$  et  $\text{Rb}_2(v, J; M_f = -4)$ , que l'on "sonde" via la transition entre ces deux états et l'état  $0_g^-(5s + 5p_{1/2})$ . Lorsque la résonance apparaît, une énorme augmentation de la probabilité de présence du deuxième état est observée et le taux de photoassociation devient lui aussi énorme.

L'expérience est réalisée en variant la valeur d'un champ magnétique statique (auquel on laisse 300 ms pour se stabiliser) avant de polariser les atomes et de regarder au bout d'une seconde les atomes restants. La puissance du laser de photoassociation est très faible,  $0,1 \text{ W/cm}^2$ , pour éviter les problèmes de saturation et d'élargissement, la résonance apparaît vers  $B = 165$  gauss et a une largeur évaluée à 6 gauss.

---

<sup>11</sup> La formule 6.60 que l'on peut généraliser numériquement à des potentiels avec des termes en  $C_6, C_8, C_{10}, \dots$ , montre comment on peut trouver la phase totale.

## 7.7 Molécules hétéronucléaires

Les expériences décrites précédemment montrent que la photoassociation a été observée pour tous les alcalins. D'autres informations peuvent être obtenues à partir des collisions entre alcalins d'espèces différentes.

### 7.7.1 Motivation de l'étude des molécules hétéronucléaires

La motivation majeure consiste à rechercher des procédés efficaces de refroidissement évaporatif dans les pièges magnétiques pour l'obtention des conditions de la condensation de Bose-Einstein. Un autre intérêt vient du dipôle permanent associé à ces molécules, qui peut permettre de les piéger efficacement en utilisant des champs électriques. Nous montrerons en section 9.6.3 que ces types de pièges sont en fait utilisables pour toutes les molécules !

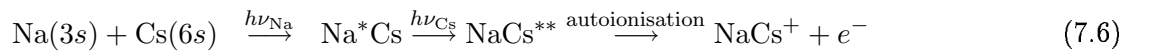
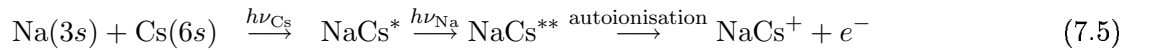
Pour étudier ces molécules hétéronucléaires, plusieurs équipes piègent donc deux (ou plusieurs) types d'alcalins dans un même piège magnéto-optique. Le principe est très simple, il suffit de mettre dans la cellule les deux espèces et de disposer des deux types de lasers de piégeage (i.e. des deux longueurs d'ondes différentes) et donc des optiques associées.

Parmi les résultats récents, on peut citer les études sur les collisions inélastiques entre Na et Rb par [Telles et al., 1999] et entre Li et Cs par [Schlöder et al., 1999].

### 7.7.2 Expériences de photoassociation

Les expériences de photoassociation sont un peu plus difficiles dans ces pièges doubles. La densité  $y$  est en effet un peu plus faible que dans les autres pièges, et les courbes de potentiel attractives des premiers états excités ont une variation en  $C_6/R^6$  et non en  $C_3/R_3$ .<sup>12</sup> Cela a pour conséquence que le photon du laser de photoassociation est absorbé à une distance interatomique plus courte que pour les courbes en  $C_3/R^3$ . Le processus est donc moins favorable.<sup>13</sup> Des calculs effectués par [Wang and Stwalley, 1998] montrent que les systèmes les plus favorables (ceux avec le plus grand  $C_6$  et les meilleurs facteurs de Franck-Condon pour l'excitation) sont KRb et RbCs. Ces calculs sont confirmés par [Marinescu and Sadeghpour, 1994] qui conseillent  $K(4s)+Rb(5p)$ .

Les premières expériences de "photoassociation" de molécules hétéronucléaires furent effectuées par [Shaffer et al., 1999], sur NaCs. Ces expériences ressemblent aux expériences préliminaires de photoassociation réalisées par [Bagnato et al., 1993] ou [Wagshul et al., 1993] sur  $Na_2$ , et rapidement décrites en section 7.4.1. Des ions  $NaCs^+$  sont observés par autoionisation. Une étude en changeant les puissances des deux lasers de piégeage et en utilisant une "photoassociation" avec des lasers indépendants des lasers de piégeage, indique que les deux processus de formation suivants sont possibles :



Il est probable que la photoassociation de molécules hétéronucléaires sera réalisée dans un futur proche.

<sup>12</sup>Il n'y a pas de permutation possible des noyaux comme dans le cas d'atomes identiques, aussi l'excitation reste sur le même atome, le terme du premier ordre en  $C_3$  :  ${}_A\langle np|{}_B\langle n's|\frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3}(\vec{\mu}_A \cdot \vec{\mu}_B - 3(\vec{\mu}_A \cdot \vec{n})(\vec{\mu}_B \cdot \vec{n}))|ns\rangle_A|n's\rangle_B$  est donc nul, car  ${}_B\langle n's|\vec{\mu}_B|n's\rangle_B = 0$ .

<sup>13</sup>Mais tout à fait possible, comme cela fut démontré par les expériences sur le rubidium (décrites en section 7.6.2) où l'on excite l'état  $0_g^-(5s + 5p_{1/2})$  qui possède un coefficient  $C_3$  nul; en reprenant la démonstration de la formule 3.70 on trouve :

$$E(0_g^-(ns + np_{1/2}))(R) = E(ns + np_{1/2}) + \frac{1}{R^6} \left[ \frac{1}{2}(C_6^\Pi + C_6^\Sigma) + \frac{1}{6}(C_6^\Pi - C_6^\Sigma) - \frac{4C_3^2(1 + \epsilon)^2}{3\hbar^2 A^{SO}(R)} \right] \quad (7.4)$$

La section 10.2.4 montrera que nous avons aussi observé cet état dans le césium.





## Chapitre 8

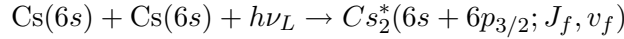
# Théorie de la photoassociation d'atomes froids

### 8.1 Introduction, notations et considérations énergétiques

#### 8.1.1 Concept de base

La photoassociation d'atomes est un processus où deux atomes  $A$  et  $B$  (nous traiterons principalement le cas du césium) dans leur état fondamental absorbent, au cours de leur collision, un photon de fréquence  $\nu_L$  légèrement décalée vers le rouge par rapport à la fréquence  $\nu_0$  d'une transition atomique. L'état d'arrivée est la plupart du temps décrit par le cas (c) de Hund :  $|f + v_f\rangle = |nl + n'l', |\Omega|, \sigma, \omega; J_f, M_{J_f}, v_f; R\rangle$ . L'état de départ est quant à lui un état électronique  $|\alpha_i\rangle = |1 : n_i l_i M_{l_i} M_{s_i} i\rangle_A \otimes |2 : n'_i l'_i M'_{l_i} M'_{s_i} i\rangle_B$  des deux atomes entrant en collision avec un moment cinétique  $\ell$ . *Nous noterons  $|\alpha_f\rangle$  les états électroniques,  $|f\rangle$  les états électroniques avec rotation, et  $|f + v_f\rangle$  ou  $|f, v_f\rangle$  l'état total; de même pour  $|i\rangle$ . Des notations simplifiées seront aussi utilisées en notant  $f$  pour l'état total.*

Dans notre cas, le processus de photoassociation s'écrira :



Avec ces notations  $\hbar\omega_0 = E_{\alpha_f}(+\infty) - E_{\alpha_i}(+\infty) = [E(6s) + E(6p_{3/2})] - [E(6s) + E(6s)]$ .

#### 8.1.2 Considérations énergétiques

La conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement s'écrit (voir les notations de section 2.5) :

$$\frac{1}{2}m_A v_A^2 + \frac{1}{2}m_B v_B^2 + E_{\alpha_i}(+\infty) + \hbar\omega_L = E_f^{\text{tot}} + \frac{\hbar^2 k_{\text{CMN},f}^2}{2M} \quad (8.1)$$

$$m_A \vec{v}_A + m_B \vec{v}_B + \hbar \vec{k}_L = M \vec{v}_{\text{CMN},f} \quad (8.2)$$

En élevant au carré la deuxième formule et en divisant le résultat par  $4m_{\text{Cs}} = 4m_A = 4m_B$ , on obtient la formule donnant la condition de résonance

$$E_{v_f J_f} - E_{\alpha_i}(+\infty) - \hbar\omega_L = E - E_{\text{Doppler}} - E_{\text{rec}} \quad (8.3)$$

$$E_{v_f J_f} - E_{\alpha_f}(+\infty) - \hbar\delta_L = E - E_{\text{Doppler}} - E_{\text{rec}} \quad (8.4)$$

où l'on a utilisé les notations  $E_f^{\text{tot}} = E_{v_f J_f}$ ,  $E_{\text{rec}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{(\hbar \vec{k}_L)^2}{2M} \approx k_B \times 0,5 \text{ nK}$  pour l'énergie de recul (la valeur numérique est donnée dans le cas du césium), et  $E_{\text{Doppler}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2}(\vec{v}_A + \vec{v}_B) \cdot \hbar \vec{k}_L$  pour l'énergie Doppler du premier ordre (voir la section 4.2.1). On rappelle aussi que  $\hbar\delta_L \stackrel{\text{def}}{=} \hbar\omega_L - [E_{\alpha_f}(+\infty) - E_{\alpha_i}(+\infty)] = \hbar(\omega_L - \omega_0) < 0$ .

### 8.1.3 Intérêt des faibles énergies

Cette formule importante montre que la photoassociation est particulièrement intéressante avec des énergies de collision  $E$  faibles, en effet la condition de résonance sera alors très aiguë. Pour notre cas (celui du césium), en supposant une température Doppler  $T_D \approx 125 \mu\text{K}$ , nous arrivons à une énergie Doppler de l'ordre de  $\langle v \rangle \hbar k_L \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_{\text{Cs}}}} \hbar k_L \approx k_B \times 8 \mu\text{K} \approx h \times 0,2 \text{ MHz}$ . L'énergie de recul étant encore plus faible, on voit que la condition de résonance sera

$$E_{v_f J_f} - E_{\alpha_i(+\infty)} - \hbar\omega_L \approx E \quad (8.5)$$

Ce sera cette expression que nous utiliserons dans toute la suite. La largeur de la condition de résonance sera de l'ordre de  $k_B T$ . Pour des atomes froids, elle sera donc de l'ordre du mégahertz. Une théorie précise devra donc prendre en compte la largeur spectrale du laser et la largeur du niveau excité.

Une introduction historique à la photoassociation entre atomes "non-froids" peut être trouvée dans [Weiner et al., 1999] et dans [Gross and Dantus, 1997, Backhaus et al., 1998].

### 8.1.4 Déroulement du chapitre

Nous allons effectuer un traitement complet prenant en compte la structure fine en reprenant toutes les notations concernant le champ laser qui ont été données au chapitre J.1.1. Rappelons en particulier le lien entre l'intensité du laser et son amplitude<sup>1</sup> :  $I = \varepsilon_0 |E_{\text{rad}}|^2 c/2 = c \int \rho(\nu) d\nu$ .

Nous nous inspirerons essentiellement des articles [Lett et al., 1995, Tiesinga et al., 1996, Pillet et al., 1997, Napolitano, 1997, Weiner et al., 1999].

La démarche de ce chapitre sera la suivante :

1. Cas de deux atomes et de deux états  $|i\rangle$  et  $|f\rangle$ .

Dans le cas de deux atomes, nous allons traiter la photoassociation comme un processus inélastique qui fait passer le couple d'atomes de l'état  $|i\rangle$  à l'état  $|f\rangle$ . Le traitement sera basé sur l'écriture de  $|\Psi\rangle$  sur la base atomique pour l'état  $|i\rangle$  du bas, et sur la base moléculaire pour l'état  $|f\rangle$  du haut. Il n'y aura plus qu'à écrire les équations couplées (le couplage venant de  $-\vec{\mu} \cdot \vec{E}_{\text{rad}}$ ) pour ces états et d'en extraire la section efficace de collision. Ce traitement (effectué en section 8.2) sera généralisé à trois états, pour traiter des processus tels que la prédissociation éventuelle de l'état photoassocié ou la photoassociation à deux couleurs. On en déduira aussi la façon dont la longueur de diffusion est modifiée par le champ laser.

2. Cas de deux atomes avec plusieurs états de spins.

La prise en compte des états de spins de l'état du bas est faite dans le complément G.1. La détermination précise des états moléculaires du haut est faite dans la section 3.6. Le couplage entre les deux états est calculé dans la section 3.7. Avec tous ces éléments, il n'y a plus qu'à utiliser la théorie à deux états pour étendre les résultats à ce cas plus général. Ceci sera fait dans le complément G.2, nous ne donnerons ici que le principal résultat.

3. Cas d'un piège magnéto-optique.

Une fois établie la probabilité de photoassociation pour deux atomes, il suffira d'utiliser la densité du piège et le nombre total d'atomes, pour en déduire le nombre de molécules photoassociées par seconde dans notre traitement sans (section 8.3) et avec (section 8.4) spins. Il est possible d'utiliser certaines approximations pour exprimer de manière analytique ce taux de formation, comme le firent [Pillet et al., 1997] et [Julienne, 1996] ; la section 8.5 effectue le lien entre ces deux théories. La comparaison, effectuée en section 8.6 dans le cas de l'état  $0_g^-$ , de la théorie avec l'expérience soulèvera un problème car l'expérience est réalisée en champ fort alors que le modèle est basé sur l'hypothèse du champ faible.

<sup>1</sup>Signalons que la plupart des articles de P. Julienne ou A. Dalgarno, expriment les champs  $E_{\text{rad}}$  en unités gaussienne (système c.g.s) où  $4\pi\varepsilon_0 = 1$ . Pour notre part nous utilisons les unités S.I.

## 8.2 Une théorie de photoassociation à deux (ou trois) états

Je vais décrire ici une théorie complète de la photoassociation pour des atomes sans structure interne.

Elle est inspirée (en la complétant avec une troisième voie) de la théorie de [Napolitano, 1997].<sup>2</sup>

L'une des façons de traiter le problème est d'utiliser le formalisme d'états habillés par les photons du laser. Sans entrer dans le détail nous n'allons considérer que les deux états sans spins (électronique+rotation)  $|i\rangle = |\alpha_i; \ell, M_\ell\rangle + |(N+1)h\nu_L\rangle$  et  $|f\rangle = |n\ell + n'\ell', |\Omega|, \sigma, \omega; J_f, M_{J_f}\rangle + |Nh\nu_L\rangle$ . Nous continuerons à noter  $|i\rangle$  et  $|f\rangle$  les mêmes états sans les photons lasers.

Le hamiltonien du système sera le hamiltonien à deux corps plus le terme d'interaction  $-\vec{\mu} \cdot \vec{E}_{\text{rad}}/2$ . On peut se représenter le couplage  $-\vec{\mu} \cdot \vec{E}_{\text{rad}}/2$  dans une vision de courbes de potentiel habillées par les photons lasers. Ces courbes se coupent (pour  $E = 0$ ) en un point  $R_C$  appelé point de Condon (on peut consulter la figure 5.7 page 141 bien qu'elle ne soit pas dessinée dans une vision de courbes de potentiel habillées).

*La méthode que nous allons développer ici est en fait un calcul détaillé de section efficace inélastique et donc de résonance de Feshbach induite par laser.*

### 8.2.1 Équation couplée à deux (ou trois) états

#### Introduction d'un canal de détection

Avec les notations ci-dessus, l'état stationnaire de diffusion s'écrit :

$$|\Psi\rangle = \sum_{\ell, M_\ell} G_i(R)/R|i\rangle + F_f(R)/R|f\rangle + G_p(R)/R|p\rangle \quad (8.6)$$

Nous avons ici simplifié les notations par rapport à la formule 6.9,  $G_{i,\ell,M_\ell}(R)$  est noté  $G_i(R)$ .

L'état  $|f\rangle$  n'est pas un état stable, nous avons donc ajouté un canal  $|p\rangle$  dans le traitement précédent comme cela est fait dans l'article de [Julienne et al., 1994] (4), qui tient compte de sa dissociation en un état produit  $|p\rangle = |\alpha_p; \ell_p, M_{\ell_p}\rangle$ .

#### Écriture des équations couplées et différents cas expérimentaux traités

Les équations couplées s'obtiennent de la manière usuelle (voir la formule G.3 du complément), en négligeant les couplages radiaux et Coriolis entre  $|i\rangle$ ,  $|f\rangle$  et  $|p\rangle$  :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V_i(R) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu R^2} - E \right] G_i(R) = -\langle i | -\vec{\mu} \cdot \vec{E}_{\text{rad}}/2 | f \rangle F_f(R) \quad (8.7)$$

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V_f(R) + \frac{\hbar^2 J_f(J_f+1)}{2\mu R^2} - \hbar\delta_L - i\frac{\hbar}{2}\Gamma_{\text{perte}}(R) - E \right] F_f(R) \quad (8.8)$$

$$= -\langle f | -\vec{\mu} \cdot \vec{E}_{\text{rad}}/2 | i \rangle G_i(R) - \hbar\Gamma_p(R)G_p(R)$$

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V_p(R) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu R^2} - E \right] G_p(R) = -\hbar\Gamma_p(R)F_f(R) \quad (8.9)$$

où  $V_i(R) = E_i(R) - E_i(+\infty)$ ,  $V_f(R) = E_f(R) - E_f(+\infty)$ . Précisons le sens des différents termes.

Avant toute chose, indiquons que, la transition laser n'affectant que les coordonnées électroniques, on aura  $\ell_p = \ell_i$  que nous avons noté  $\ell$ .<sup>3</sup>

Ce type d'équations (qui sont semblables aux équations de [Lett et al., 1995] (5)) est décrit dans l'article de revue de [Suominen, 1996] (6) et (25), le fait que l'on ait introduit un terme de perte,  $i\Gamma_{\text{perte}}$ , complexe donne le nom de potentiel complexe à cette méthode. Ce terme de perte  $\Gamma_{\text{perte}}(R)$  peut dépendre de  $R$  (nous précisons ce point plus tard) et regroupe tous les types de perte possibles (autres que les pertes liées à

<sup>2</sup>Cette théorie qui est déjà développée dans [Mott and Massey, 1965] XII 4.1, fut reprise par [Napolitano et al., 1994], puis par [Fedichev et al., 1996] et enfin par [Napolitano, 1997]. On pourra aussi consulter [Friedrich, 1998] 1.4.2.

<sup>3</sup>On peut discuter de cette hypothèse (voir la section 13.1.4), car les approximations C.M.N $\approx$ C.M. indiquent que les opérateurs utilisés ne sont pas exactement les "vrais" opérateurs de moments cinétiques des noyaux.

$\Gamma_p$ ) par prédissociation par exemple (taux  $\Gamma_v^J$ ), par émission spontanée (taux  $\Gamma_{\text{spon}}$ , qui est donné par la formule J.26), par ionisation, ou même par chute sous l'effet de la gravité etc..

Cette méthode permettra de traiter plusieurs cas :

1. La prédissociation.

Pour fixer un sens physique aux différents canaux, on peut penser à l'expérience de détection des fragments de la prédissociation effectuée dans l'expérience concernant  $K_2$  et expliquée dans la section 7.5.3 ; on peut par exemple penser à  $|\alpha_p\rangle = |ns + np_{1/2}\rangle$  dû aux changements de structure fine,  $\Gamma_p(R)$  est alors relié au taux de prédissociation  $\Gamma_v^J$ , et  $\Gamma_{\text{perte}}(R)$  est relié au taux d'émission spontanée  $\Gamma_{\text{spon}}$ . Dans ce cas  $V_p(R) = E_p(R) - E_f(\infty) - \hbar\delta_L$ .

2.  $|p\rangle$  est un canal de détection.

Parmi les pertes  $\Gamma_p(R) + \Gamma_{\text{perte}}(R)$ , seule une partie participe au processus de détection. Nous supposons que le processus de détection (des produits) arrive avec un taux qui sera relié à  $\Gamma_p$ . Bien que l'équation 8.9, montre qu'une fois dans l'état  $|p\rangle$ , on peut retourner dans l'état  $|f\rangle$ , on peut supposer que  $\Gamma_p$  traite l'émission spontanée, il suffit pour cela de prendre comme canal  $|p\rangle = |i\rangle^4$ . Dans ce cas,  $V_p(R) = E_i(R) - (E_i(+\infty) + \hbar(\omega_L - \omega_{\text{spon}}))$  car il y a encore l'énergie d'un photon spontané en moins. On peut alors penser à  $\Gamma_{\text{perte}}$  comme traitant de la prédissociation.

3.  $\Gamma_p = 0$ , i.e. pas de canal  $|p\rangle$ .

C'est la théorie de [Napolitano, 1997] ;  $\Gamma_{\text{perte}}$  traite l'émission spontanée et on néglige une éventuelle prédissociation, la détection est fait par perte d'atomes  $|i\rangle$ .

4. La photoassociation à deux couleurs.

Il suffira de considérer  $\hbar\Gamma_p(R)$  comme un couplage,  $-\vec{\mu}\cdot\vec{E}_{\text{rad}L_2}$ , induit par un second laser entre  $|f\rangle$  et un état électronique  $|p\rangle$ .

On notera  $\hbar\Omega(R) \stackrel{\text{def}}{=} \langle f | -\vec{\mu}\cdot\vec{E}_{\text{rad}}/2 | i \rangle$  ; car  $\Omega(R)$  sera interprété comme une pulsation de Rabi dépendant de  $R$ . On notera aussi  $\chi_i^{(0)}$  et  $\chi_p^{(0)}$  les solutions (normalisées en énergie) des équations couplées précédentes dans le cas où il n'y a pas de couplage, i.e. lorsque  $\hbar\Omega(R) = 0$ ,  $\Gamma_{\text{perte}}(R) = 0$  et  $\Gamma_p(R) = 0$ . On notera aussi  $F_f^{(0)} = \Psi_f^{\text{vib}}(R)$  (qui est normalisée à 1).

*Signalons que cette méthode ne permet pas de réexcitation après la désexcitation spontanée. De plus elle ne considère que l'émission stimulée vers l'état de départ d'énergie  $E$  et non vers tous les autres états du continuum d'énergie  $E'$  et est donc, dans ce sens, une théorie en champ laser faible.*

## 8.2.2 Résolution des équations couplées

*Le calcul amenant au résultat donné par la formule 8.43 (le lecteur peut directement s'y rendre) est simple mais long, nous indiquerons dans la section 8.2.3, comment arriver plus rapidement à un résultat approché, ce qui sert dans le traitement des états avec spin effectué dans le complément G.2.*

### Étude de $F_f(R)$

Intéressons nous en premier lieu à l'équation la plus importante : l'équation 8.8. On va supposer<sup>5</sup> que l'on peut développer la solution  $F_f(R)$  sur la base  $|v\rangle$  (notation simplifiée pour  $|v; J_f\rangle$ ) des états propres  $\Psi_v^{\text{vib}}(R)$  du potentiel  $V_f(R)$ .

$$F_f(R) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_v a_v \Psi_v^{\text{vib}}(R) \quad (8.10)$$

où la somme porte aussi sur le continuum.

<sup>4</sup>Précisons ici la notation, cela veut dire que  $|i\rangle$  contient  $|(N+1)\hbar\nu_L\rangle$  et que  $|p\rangle$  contient  $|N\hbar\nu_L\rangle$  ; les deux états restent donc orthogonaux.

<sup>5</sup>Nous ne discutons pas ici cette hypothèse, disons seulement que le couplage laser étant faible,  $F_f$  sera proche de  $\Psi_v^{\text{vib}}$ . Une étude à été menée par [Fedichev et al., 1996] qui montre que cette hypothèse est correcte si la résonance est isolée.

En utilisant ce développement dans la formule 8.8 et en utilisant l'orthonormalisation des fonctions vibrationnelles, i.e. en composant à droite par  $\langle \Psi_v^{\text{vib}}(R) | \stackrel{\text{def}}{=} \langle v |$ , on déduit la valeur des coefficients  $a_v$  puis la nouvelle expression 8.10 :

$$F_f(R) = \sum_v \frac{\langle v | \hbar\Omega(R) | G_i \rangle^R + \langle v | \hbar\Gamma_p(R) | G_p \rangle^R - i \langle v | \frac{\hbar}{2} \Gamma_{\text{perte}}(R) | F_f \rangle^R}{E - E_v + E_{\alpha_f}(\infty) + \hbar\delta_L} \Psi_v^{\text{vib}}(R) \quad (8.11)$$

Dans la suite on définira

$$\hbar\delta_L^{\text{res}} \stackrel{\text{def}}{=} \hbar\delta_L + E_{\alpha_f}(+\infty) - E_{v_f J_f} = \hbar(\omega_L - \omega_0) + E_{\alpha_f}(+\infty) - E_{v_f J_f} \quad (8.12)$$

qui donne, en comparant avec la formule 8.5, le décalage laser par rapport à la résonance. En supposant la résonance bien isolée, le terme principal de la somme 8.11 provient de la quasi-nullité du dénominateur pour  $v = v_f$ , nous ne gardons donc que ce terme. En composant à droite par  $\langle v_f | \frac{\hbar}{2} \Gamma_{\text{perte}}(R)$ , on arrive alors à extraire la valeur de  $\langle v | \frac{\hbar}{2} \Gamma_{\text{perte}}(R) | F_f \rangle^R$ , ce qui permet d'écrire finalement :

$$F_f(R) \approx \frac{\langle v_f | \hbar\Omega(R) | G_i \rangle^R + \langle v_f | \hbar\Gamma_p(R) | G_p \rangle^R}{E + \hbar\delta_L^{\text{res}} + i \langle v_f | \frac{\hbar}{2} \Gamma_{\text{perte}}(R) | v_f \rangle^R} \Psi_{v_f}^{\text{vib}}(R) \quad (8.13)$$

### Étude de $G_i(R)$

**Formule générale donnant  $G_i(R)$**  L'équation 8.7 en  $G_i$  est une équation linéaire, la solution générale est la somme d'une solution particulière notée  $G_{e,i}(R)$  et de la solution générale  $B_{\ell,i}(E)\chi_i^{(0)}(R) + C_{\ell,i}(E)\tilde{\chi}_i^{(0)}(R)$  de l'équation sans second membre. Nous allons choisir dans la suite la fonction  $\tilde{\chi}_i^{(0)}(R)$ , supposée connue tout comme  $\chi_i^{(0)}(R)$  (car  $V_i(R)$  l'est), comme ayant le comportement asymptotique (avec  $k_i = k_E$ ) :

$$\tilde{\chi}_i^{(0)}(R) \xrightarrow{R \rightarrow +\infty} \sqrt{\frac{2\mu}{\pi\hbar^2 k_i}} \frac{1}{k_i} e^{i(k_i R - \ell \frac{\pi}{2} + \delta_{\ell,i}^{(0)}(E))} \quad (8.14)$$

En utilisant à la fois :  $G_i(R=0) = 0$ , la réalité de  $G_i(R)$  et le fait que  $\mathcal{I}m(\tilde{\chi}_i^{(0)}(R)) = \chi_i^{(0)}(R)/k_E$  (car ces deux fonctions ont même comportement asymptotique et sont solutions de la même équation), on voit que  $G_i(R) = G_{e,i}(R) + B_{\ell,i}(E)\chi_i^{(0)}(R)$ .

En utilisant la formule 6.14, on cherche à obtenir les termes  $S_{ii}^\ell$  définis par (nous avons choisi les notations plus simples de [Napolitano, 1997] (52), n'indiquant pas les dépendances en  $M_\ell$ ) :

$$G_i(R) = G_{e,i}(R) + B_{\ell,i}(E)\chi_i^{(0)}(R) \xrightarrow{R \rightarrow +\infty} -A_{\ell,i}(E)(-1)^{\ell} i^\ell \sqrt{\frac{2\mu}{\pi\hbar^2 k_i}} \left[ e^{ik_i R} S_{ii}^\ell(E) - (-1)^\ell e^{-ik_i R} \right] \quad (8.15)$$

**Solution particulière  $G_{e,i}(R)$**  Pour calculer  $S_{ii}^\ell(E)$  défini par l'équation 8.15, il suffit de calculer  $G_{e,i}^\ell(R)$ .

En remplaçant dans l'équation 8.7, on voit<sup>6</sup> qu'une solution particulière (nulle en  $R=0$ ) est donnée par

$$G_{e,i}(R) = \pi k_i \left[ \chi_i^{(0)}(R) \int_{+\infty}^R \tilde{\chi}_i^{(0)}(R') \hbar\Omega(R') F_f(R') dR' - \tilde{\chi}_i^{(0)}(R) \int_0^R \chi_i^{(0)}(R') \hbar\Omega(R') F_f(R') dR' \right] \quad (8.16)$$

$$\xrightarrow{R \rightarrow +\infty} -\pi k_i \sqrt{\frac{2\mu}{\pi\hbar^2 k_i}} \frac{1}{k_i} e^{i(k_i R - \ell \frac{\pi}{2} + \delta_{\ell,i}^{(0)}(E))} \langle \chi_i^{(0)} | \hbar\Omega(R) | F_f \rangle^R \quad (8.17)$$

<sup>6</sup>Il faut aussi utiliser aussi la formule du wronskien  $\frac{d\chi_i^{(0)}(R)}{dR} \tilde{\chi}_i^{(0)}(R) - \frac{d\tilde{\chi}_i^{(0)}(R)}{dR} \chi_i^{(0)}(R) = \frac{2\mu}{\pi\hbar^2 k_E}$ , que l'on démontre de façon similaire à la façon dont nous avons trouvé la formule 2.57 avec  $M = R$  et  $M = +\infty$ .

Le comportement asymptotique a été obtenu en utilisant la formule 8.14 ainsi que le fait que  $\chi_i^{(0)}$  est réel<sup>7</sup>. La comparaison avec le comportement asymptotique de  $\chi_i^{(0)}(R)$  donné par la formule 2.56 fournit immédiatement  $B_{\ell,i}(E) = -2iA_{\ell,i}(E)e^{i\delta_{\ell,i}^{(0)}(E)}$ . Le lien avec les normalisations choisies par les formules 6.17 et 6.14 est donc donné par

$$A_{\ell,i}(E) = -4\pi AY_{\ell,M_\ell}^*(\vec{k}_i) i^\ell \frac{1}{2ik_i} \sqrt{\frac{\pi \hbar^2 k_i}{2\mu}} \quad (8.18)$$

$$B_{\ell,i}(E) = 2i \left[ 4\pi AY_{\ell,M_\ell}^*(\vec{k}_i) \frac{i^\ell}{2ik_i} \sqrt{\frac{\pi \hbar^2 k_i}{2\mu}} e^{i\delta_{\ell,i}^{(0)}(E)} \right] \quad (8.19)$$

En comparant la formule 8.17 avec le comportement asymptotique donné par la formule 8.15, on trouve :

$$\langle \chi_i^{(0)} | \hbar\Omega(R) | F_f \rangle^R = \frac{k_i A_{\ell,i}(E)}{\pi k_i} e^{i\delta_{\ell,i}^{(0)}(E)} \left[ S_{ii}^\ell(E) e^{-2i\delta_{\ell,i}^{(0)}(E)} - 1 \right] \quad (8.20)$$

**Calcul de  $S_{ii}^\ell(E)$**  Pour conclure, i.e. pour trouver  $S_{ii}^\ell(E)$ , il suffit de comparer cette formule à celle obtenue en multipliant la formule 8.13 par  $\langle \chi_i^{(0)} | \hbar\Omega(R) \rangle$ ; malheureusement, cette formule contient des termes en  $\langle v_f | \hbar\Omega(R) | G_i \rangle^R$  et en  $\langle v_f | \hbar\Gamma_p(R) | G_p \rangle^R$  qu'il nous faut donc calculer. Étudions le premier terme, il s'évalue, en utilisant les formules 8.13 puis 8.16 et enfin 8.15, par :

$$\langle v_f | \hbar\Omega(R) | G_i \rangle^R = \langle v_f | \hbar\Omega(R) | G_{e,i} \rangle^R + B_{\ell,i}(E) \langle v_f | \hbar\Omega(R) | \chi_i^{(0)} \rangle^R \quad (8.21)$$

$$= \frac{\langle v_f | \hbar\Omega(R) | G_i \rangle^R + \langle v_f | \hbar\Gamma_p(R) | G_p \rangle^R}{E + \hbar\delta_L^{\text{res}} + i\langle v_f | \frac{\hbar}{2}\Gamma_{\text{perte}}(R) | v_f \rangle^R} \Xi_i(I) + B_{\ell,i}(E) \langle v_f | \hbar\Omega(R) | \chi_i^{(0)} \rangle^R \quad (8.22)$$

où nous avons utilisé la notation

$$\Xi_i(I) \stackrel{\text{def}}{=} \pi k_i \int_0^{+\infty} \Psi_{v_f}^{\text{vib}}(R) \hbar\Omega(R) \left[ \chi_i^{(0)}(R) \int_{+\infty}^R \tilde{\chi}_i^{(0)}(R') \hbar\Omega(R') \Psi_{v_f}^{\text{vib}}(R') dR' - \tilde{\chi}_i^{(0)}(R) \int_0^R \chi_i^{(0)}(R') \hbar\Omega(R') \Psi_{v_f}^{\text{vib}}(R') dR' \right] dR \quad (8.23)$$

qui est donc connu et qui varie linéairement avec l'intensité laser, car il varie comme  $(\hbar\Omega)^2$ .

**Traitement simplifié avec  $\Gamma_p(R) = 0$**  Étudions un moment le cas  $\Gamma_p(R) = 0$ . L'équation 8.22 permet alors de trouver  $\langle v_f | \hbar\Omega(R) | G_i \rangle^R$ . Via l'équation 8.13, on obtient facilement  $F_f$  :

$$F_f(R) \stackrel{\Gamma_p(R)=0}{\approx} B_{\ell,i}(E) \frac{\langle v_f | \hbar\Omega(R) | \chi_i^{(0)} \rangle^R}{E + \hbar\delta_L^{\text{res}} + i\langle v_f | \frac{\hbar}{2}\Gamma_{\text{perte}}(R) | v_f \rangle^R - \Xi_i(I)} \Psi_{v_f}^{\text{vib}}(R) \quad (8.24)$$

En effectuant la comparaison recherchée avec 8.20, nous trouvons la formule finale

$$S_{ii}^\ell(E) \stackrel{\Gamma_p(R)=0}{\approx} e^{2i\delta_{\ell,i}^{(0)}(E)} \left[ 1 - \frac{\pi k_i}{k_i} \frac{2i\langle v_f | \hbar\Omega(R) | \chi_i^{(0)} \rangle^R \langle \chi_i^{(0)} | \hbar\Omega(R) | v_f \rangle^R}{E + \hbar\delta_L^{\text{res}} + i\langle v_f | \frac{\hbar}{2}\Gamma_{\text{perte}}(R) | v_f \rangle^R - \Xi_i(I)} \right] \quad (8.25)$$

qui est la formule de [Napolitano, 1997] (74).

Nous allons utiliser, pour la suite, la notation  $\Gamma_{\text{perte}} \stackrel{\text{def}}{=} \langle v_f | \Gamma_{\text{perte}}(R) | v_f \rangle^R$  pour le taux de perte, la formule 8.25 précise le sens de  $\Gamma_{\text{perte}}(R)$ .

Reprenons à présent la théorie générale avec  $\Gamma_p(R) \neq 0$ . Suite à la discussion qui a suivi l'équation 8.20, il nous reste à calculer  $\langle v_f | \hbar\Gamma_p(R) | G_p \rangle^R$ .

---

<sup>7</sup>Comme l'extension de  $\Psi_{v_f}^{\text{vib}}(R)$  est finie, nous pouvons supposer sans perte de généralité qu'en dehors de cette zone d'extension,  $\hbar\Omega(R)$  et  $\Gamma_{\text{perte}}(R)$  sont nuls; cela permet de remplacer des grandes valeurs de  $R$  dans les intégrales par  $R = +\infty$ , comme pour  $\langle \chi_i^{(0)} | \hbar\Omega(R) | F_f \rangle^R$ .

### Étude de $G_p(R)$

L'étude de  $G_p(R)$ , s'effectue de manière très similaire à l'étude de  $G_i(R)$ . En effet les équations 8.7 et 8.9, sont très semblables, *il suffira de changer  $\hbar\Omega(R)$  en  $\hbar\Gamma_p(R)$  et  $i$  en  $p$  dans les formules précédentes*; il faudra tout de même garder le terme en  $Y_{\ell, M_\ell}^*(\vec{k}_i)$  dans la normalisation de  $G_{e,p}$  (voir la formule 8.18).

**Comportement asymptotique** Il y a tout de même un grand changement, le comportement asymptotique recherché est différent de 8.15, nous allons chercher un comportement de la forme :

$$G_p(R) = G_{e,p}(R) + B_{\ell,p}(E)\chi_p^{(0)}(R) \xrightarrow{R \rightarrow +\infty} -A_{\ell,p}(E)(-1)^\ell i^\ell \sqrt{\frac{2\mu}{\pi \hbar^2 k_p}} \left[ e^{ik_p R} S_{pi}^\ell(E) \right] \quad (8.26)$$

Notons aussi que les comportements asymptotiques 8.15 et 8.26 imposent une unique solution aux équations couplées. Nous aurions ainsi pu noter nos solutions  $G_{i,i}$ ,  $F_{f,i}$  et  $F_{p,i}$ <sup>8</sup> comme il est d'usage dans la résolution des équations couplées lorsque le canal d'entrée est  $|i\rangle$ , comme indiquée dans le complément G.1.5. Ce comportement asymptotique est bien celui recherché car, en reprenant les formules 6.16 et 6.19, et en utilisant les comportements asymptotiques donnés par les formules 8.15, 8.18 et 8.26, on voit que le comportement asymptotique de  $|\Psi\rangle$  définie par 8.6 est ( $F_f(R)$  décroît exponentiellement à l'infini) :

$$|\Psi\rangle \xrightarrow{R \rightarrow +\infty} \frac{1}{R} \sum_{\ell, M_\ell} \left[ 4\pi A Y_{\ell, M_\ell}(\hat{R}) Y_{\ell, M_\ell}^*(\vec{k}_i) \frac{1}{2ik_i} \right] \left[ e^{ik_i R} (S_{ii}^\ell(E) - 1 + 1) - (-1)^\ell e^{-ik_i R} \right] |\alpha_i\rangle + \left[ 4\pi A Y_{\ell, M_\ell}(\hat{R}) Y_{\ell, M_\ell}^*(\vec{k}_i) \frac{1}{2ik_p} \right] \left[ e^{ik_p R} S_{pi}^\ell(E) \right] |\alpha_p\rangle \quad (8.27)$$

$$|\Psi\rangle \xrightarrow{R \rightarrow +\infty} A \left[ e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{R}} + \sum_{\ell} (2\ell + 1) P_\ell(\cos \theta_{\vec{k}_i, \vec{R}}) \frac{e^{ik_i R}}{2ik_i R} (S_{ii}^\ell(E) - 1) |\alpha_i\rangle + \sum_{\ell} (2\ell + 1) P_\ell(\cos \theta_{\vec{k}_i, \vec{R}}) \frac{e^{ik_p R}}{2ik_p R} S_{pi}^\ell(E) |\alpha_p\rangle \right] \quad (8.28)$$

Qui est bien le comportement donné par la formule 6.2, et qui permet de retrouver les formules 6.38.

**Calcul de  $S_{ii}^\ell(E)$**  Reprenons pas à pas les démonstrations précédentes relatives à  $G_i(R)$ . On trouve  $B_{\ell,p}(E) = 0$ ; cela était prévisible car la voie d'entrée est la voie  $i$  et non la voie  $p$ , il ne faut donc pas d'onde entrante en  $e^{-ik_p R}$ . La formule 8.22 devient pour  $G_p(R)$  :

$$\langle v_f | \hbar\Gamma_p(R) | G_p \rangle^R = \frac{\langle v_f | \hbar\Omega(R) | G_i \rangle^R + \langle v_f | \hbar\Gamma_p(R) | G_p \rangle^R}{E + \hbar\delta_L^{\text{res}} + i\frac{\hbar}{2}\Gamma_{\text{perte}}} \Xi_p \quad (8.29)$$

où  $\Xi_p$  est donné par la formule analogue à 8.23.

De même la formule 8.20 devient :

$$\langle \chi_p^{(0)} | \hbar\Gamma_p(R) | F_f \rangle^R = \frac{k_p A_{\ell,p}(E)}{\pi k_p} e^{-i\delta_{\ell,p}^{(0)}(E)} S_{pi}^\ell(E) \quad (8.30)$$

### Calcul de l'amplitude $f_{pi}$ de diffusion inélastique

Pour conclure et calculer  $S_{pi}^\ell(E)$  à partir de la formule 8.30, il n'y a plus qu'à exprimer  $F_f$ , qui est donné par la formule 8.13. Il suffit pour cela d'utiliser la formule 8.29 puis 8.22, pour obtenir

$$\langle v_f | \hbar\Gamma_p(R) | G_p \rangle^R = \langle v_f | \hbar\Omega(R) | G_i \rangle^R \frac{\Xi_p}{E + \hbar\delta_L^{\text{res}} + i\frac{\hbar}{2}\Gamma_{\text{perte}} - \Xi_p} \quad (8.31)$$

$$\langle v_f | \hbar\Omega(R) | G_i \rangle^R = \frac{B_{\ell,i}(E) \langle v_f | \hbar\Omega(R) | \chi_i^{(0)} \rangle^R (E + \hbar\delta_L^{\text{res}} + i\frac{\hbar}{2}\Gamma_{\text{perte}} - \Xi_p) (E + \hbar\delta_L^{\text{res}} + i\frac{\hbar}{2}\Gamma_{\text{perte}})}{(E + \hbar\delta_L^{\text{res}} + i\frac{\hbar}{2}\Gamma_{\text{perte}} - \Xi_p) (E + \hbar\delta_L^{\text{res}} + i\frac{\hbar}{2}\Gamma_{\text{perte}} - \Xi_i(I)) - \Xi_i(I) \Xi_p}$$

<sup>8</sup>Ou  $G_i^i$ ,  $F_f^i$  et  $F_p^i$  avec les notations de [Zygelman et al., 1994b].



En les utilisant dans la formule 8.13, puis en utilisant la relation 8.30, on aboutit aux formules qui généralisent 8.24 et 8.25 :

$$F_f(R) = \frac{B_{\ell,i}(E)\langle v_f|\hbar\Omega(R)|\chi_i^{(0)}\rangle^R(E + \hbar\delta_L^{\text{res}} + i\frac{\hbar}{2}\Gamma_{\text{perte}})}{(E + \hbar\delta_L^{\text{res}} + i\frac{\hbar}{2}\Gamma_{\text{perte}} - \Xi_p)(E + \hbar\delta_L^{\text{res}} + i\frac{\hbar}{2}\Gamma_{\text{perte}} - \Xi_i(I)) - \Xi_i(I)\Xi_p} \Psi_{v_f}^{\text{vib}}(R) \quad (8.32)$$

$$S_{pi}^{\ell}(E) = \frac{A_{\ell,i}(E)e^{i\delta_{\ell,i}^{(0)}(E)}}{A_{\ell,p}(E)e^{-i\delta_{\ell,p}^{(0)}(E)}} \times$$

$$-2i\pi \frac{\langle \chi_p^{(0)}|\hbar\Gamma_p(R)|v_f\rangle^R \langle v_f|\hbar\Omega(R)|\chi_i^{(0)}\rangle^R(E + \hbar\delta_L^{\text{res}} + i\frac{\hbar}{2}\Gamma_{\text{perte}})}{(E + \hbar\delta_L^{\text{res}} + i\frac{\hbar}{2}\Gamma_{\text{perte}} - \Xi_p)(E + \hbar\delta_L^{\text{res}} + i\frac{\hbar}{2}\Gamma_{\text{perte}} - \Xi_i(I)) - \Xi_i(I)\Xi_p} \quad (8.33)$$

Cette formule se ramène facilement à la formule (3) de [Bohn and Julienne, 1996] qui traite la photoassociation à deux couleurs. La théorie développée ici permet donc bien de traiter les processus Raman ou la photoassociation à deux couleurs.

La formule sera simple dans le cas où  $|p\rangle = |i\rangle$  (voir le 2<sup>ème</sup> cas décrit en page 180) car alors  $\frac{A_{\ell,i}(E)}{A_{\ell,p}(E)} = 1$ .

### 8.2.3 Traitement simplifié

Nous allons indiquer ici une façon plus simple d'arriver (presque) au même résultat. Nous emploierons cette méthode lors de l'étude du cas général prenant en compte les spins. Nous allons en indiquer la démarche complète.

#### Calcul de $F_f$ en utilisant l'équation 8.8

Il suffit de supposer dès le départ que  $F_f(R) \approx a_{v_f} \Psi_{v_f}^{\text{vib}}(R)$  (voir la formule 8.10) ; en utilisant la formule 8.8 on arrive ainsi directement à la formule 8.13.

#### Utilisation de l'équation 8.9 pour calculer $F_f$

Connaissant  $F_f$ , l'équation 8.9 nous donne  $G_p$ . En effet, ne voulant pas d'onde entrante, nous aurons  $G_p = G_{e,p}$  définie par l'équation 8.16 (avec  $i \leftrightarrow p$  et  $\hbar\Gamma_p(R)$  au lieu de  $\hbar\Omega(R)$ ) ; en y insérant l'équation 8.13 que nous venons de trouver et en composant le résultat à droite par  $\langle v_f|\hbar\Gamma_p(R)$ , nous obtenons la formule 8.31. En l'utilisant dans 8.13, on obtient

$$F_f(R) \approx \frac{\langle v_f|\hbar\Omega(R)|G_i\rangle^R}{E + \hbar\delta_L^{\text{res}} + i\frac{\hbar}{2}\Gamma_{\text{perte}} - \Xi_p} \Psi_{v_f}^{\text{vib}}(R) \quad (8.34)$$

Il suffit ensuite de dire que le couplage est faible et donc qu'avec une bonne approximation  $G_i(R) \approx G_i^{(0)}(R)$ , ce qui détermine complètement  $F_f$ . Cette formule peut alors être considéré comme une excellente approximation de l'équation 8.24 ; c'est en effet la même sauf qu'on a négligé le terme  $\Xi_i(I)$  qui est petit car  $I$  est faible, c'est aussi une bonne approximation de l'équation 8.32, où il suffit de négliger aussi  $\Xi_p$ .

#### Utilisation du comportement asymptotique de $G_p$

Il suffit de conclure en composant la formule 8.34 (avec  $G_i(R) \approx G_i^{(0)}(R)$ ) à droite par  $\langle \chi_p^{(0)}|\hbar\Gamma_p(R)$ , pour obtenir, via le comportement asymptotique 8.17, l'expression finale

$$G_p(R) = G_{e,p}(R) \xrightarrow{R \rightarrow +\infty} -\pi k_p \sqrt{\frac{2\mu}{\pi\hbar^2 k_p}} \frac{(-1)^{\ell} i^{\ell}}{k_p} e^{i\delta_{\ell,p}^{(0)}(E)} e^{ik_p R} \frac{\langle v_f|\hbar\Omega(R)|G_i^{(0)}\rangle^R \langle \chi_p^{(0)}|\hbar\Gamma_p(R)|v_f\rangle^R}{E + \hbar\delta_L^{\text{res}} + i\frac{\hbar}{2}\Gamma_{\text{perte}} - \Xi_p} \quad (8.35)$$

En supposant connu  $G_i^{(0)}$  et donc son lien avec  $\chi_i^{(0)}$  (voir la formule 6.25), ce comportement asymptotique donne grâce à l'expression 8.6 celui de  $|\Psi\rangle$  et donc via l'expression 6.2 on a accès à  $f_{pi}$  !

### 8.2.4 Changement de la longueur de diffusion

L'approche précédente montre, au travers de l'équation 8.25, que  $S_{ii}(E) \neq e^{2i\delta_\ell^{(0)}(E)}$ , i.e. que *la présence d'un couplage change la longueur de diffusion, comme nous l'avons déjà indiqué lors de l'étude des résonances de Feshbach.*

Pour préciser, réétudions  $\Xi_i(I)$  (et donc  $\Xi_p$ ). On peut écrire la formule 8.23 sous la forme plus compacte suivante :

$$\begin{aligned} \Xi(I) &= -\pi k_E \iint_{0 \leq R \leq R'} \Psi_{v_f}^{\text{vib}}(R) \hbar\Omega(R) \chi_i^{(0)}(R) dR \tilde{\chi}_i^{(0)}(R') \hbar\Omega(R') \Psi_{v_f}^{\text{vib}}(R') dR' - \\ &\quad \pi k_E \iint_{0 \leq R' \leq R} \Psi_{v_f}^{\text{vib}}(R) \hbar\Omega(R) \tilde{\chi}_i^{(0)}(R) dR \chi_i^{(0)}(R') \hbar\Omega(R') \Psi_{v_f}^{\text{vib}}(R') dR' \\ &= -2\pi k_E \iint_{0 \leq R' \leq R} \Psi_{v_f}^{\text{vib}}(R) \hbar\Omega(R) \tilde{\chi}_i^{(0)}(R) \chi_i^{(0)}(R') \hbar\Omega(R') \Psi_{v_f}^{\text{vib}}(R') dR' dR \end{aligned} \quad (8.36)$$

où nous avons échangé  $R'$  et  $R$  pour passer à la seconde ligne. En utilisant 8.36 et le fait que  $\mathcal{I}m(\tilde{\chi}_i^{(0)}(R)) = \chi_i^{(0)}(R)/k_E$  (mentionné lors de leur définition), on voit que :

$$\mathcal{I}m(\Xi(I)) = -\pi \left| \langle v_f | \hbar\Omega(R) | \chi_i^{(0)} \rangle_R \right|^2$$

qui, comme nous allons le voir, traduit l'élargissement par puissance de la raie, la partie réelle donnant le déplacement lumineux. On note souvent

$$\hbar\Omega \stackrel{\text{def}}{=} \langle v_f | \hbar\Omega(R) | \chi_i^{(0)} \rangle_R \quad (8.37)$$

qui définit la pulsation de Rabi.

Nous définissons un taux par la formule :

$$\Gamma_{\text{stim}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle v_f | \hbar\Omega(R) | \chi_i^{(0)} \rangle_R \right|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} |\hbar\Omega|^2 \quad (8.38)$$

En utilisant les normalisations de  $\chi_i^{(0)}$  et  $v_f$ , on remarque en effet que  $\Gamma_{\text{stim}}$  à la dimension d'un taux i.e.  $s^{-1}$ ; nous y reviendrons à la section 8.2.5 où nous montrerons que  $\Gamma_{\text{stim}}$  peut s'interpréter comme un taux d'émission stimulée.

En regroupant, on peut réécrire la formule 8.25

$$S_{ii}^\ell(E) \stackrel{\Gamma_p(R)=0}{\approx} e^{2i\delta_\ell^{(0)}(E)} \left[ 1 - i \frac{\hbar\Gamma_{\text{stim}}}{E + \hbar\delta_L^{\text{res}} - \mathcal{R}e(\Xi(I)) + i(\frac{\hbar}{2}\Gamma_{\text{perte}} + \frac{\hbar}{2}\Gamma_{\text{stim}})} \right] \quad (8.39)$$

qui est bien la formule de [Napolitano, 1997] (84). On en tire immédiatement, par un développement limité de  $S_{ii}(E) \stackrel{\text{def}}{=} e^{2i\delta_\ell(E)} \approx 1 + 2i\delta_\ell(E)$ , le changement de la longueur de diffusion  $a^{(0)}$ ,

$$a \stackrel{\Gamma_p(R)=0}{\approx} a^{(0)} + \frac{1}{2k_E} \frac{\hbar\Gamma_{\text{stim}}}{E + \hbar\delta_L^{\text{res}} - \mathcal{R}e(\Xi(I)) + i(\frac{\hbar}{2}\Gamma_{\text{perte}} + \frac{\hbar}{2}\Gamma_{\text{stim}})} \quad (8.40)$$

Signalons que cette modification n'est pas directement visible lors des expériences de photoassociation (voir tout de même la section 13.1.1), les formules comme 8.38 ne comportant que la fonction non perturbée  $\chi_i^{(0)}(R)$ . Il faut étudier un autre processus (par exemple celui décrit dans la section 13.1.1) pour détecter cette modification.

### 8.2.5 Largeur spectrale du laser et taux d'émission stimulée

Nous allons ici donner un aperçu de la prise en compte de la largeur spectrale du laser, ainsi que l'interprétation de  $\Gamma_{\text{stim}}$  comme un taux d'émission stimulée.

### Largeur du laser

En notant  $\hbar\Gamma_{\text{Laser}}$  la largeur spectrale de notre laser (typiquement  $\Gamma_{\text{Laser}} \approx 1$  MHz) centré à la fréquence  $\nu_{\text{Laser}}$ , nous pouvons modéliser la densité spectrale d'énergie par une lorentzienne (voir la formule J.5)

$$\rho(\nu) = \rho_0(\nu_{\text{Laser}})h \times \underbrace{\left( \frac{\hbar\Gamma_{\text{Laser}}}{2\pi} \frac{1}{(h\nu - h\nu_{\text{Laser}})^2 + \frac{\hbar^2\Gamma_{\text{Laser}}^2}{4}} \right)}_{\frac{dP(h\nu)}{dh\nu}} \quad (8.41)$$

La formule  $I = c \int \rho(\nu) d\nu$  fournit  $\rho_0(\nu_{\text{Laser}}) = I/c$ .

Dans toute la suite je supposerai  $\hbar\Gamma_{\text{Laser}} \ll \hbar\Gamma_{\text{perte}}$  pour ne pas avoir à intégrer sur  $d\nu_L$ .

### Taux d'émission stimulée

En utilisant les notations qui ont amené à la formule J.14, nous avons  $\Gamma_{\text{stimulé}} \stackrel{\text{def}}{=} B_{h \rightarrow b} \rho(\nu_{hb})$ . Intéressons nous d'abord à  $\rho(\nu_{hb})$ . Il suffit a priori d'utiliser J.4 et J.14 et l'intensité du laser pour trouver

$$B_{h \rightarrow b} = \frac{c}{4hI} \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{3} \frac{1}{g_h} \sum_{\alpha'=1}^{g_b} \sum_{\alpha''=1}^{g_h} \sum_{P=X,Y,Z} |\langle h | E_{\text{rad}} \vec{\mu} \cdot \vec{e}_P | b \rangle|^2$$

L'utilisation de 8.41 permet de calculer  $\Gamma_{\text{stimulé}} \stackrel{\text{def}}{=} B_{h \rightarrow b} \rho(\nu_{hb})$ .

La théorie amenant à la formule J.4 supposait de la lumière isotrope (non polarisée), il faut donc la reprendre en tenant compte de la polarisation du laser. Une application directe de la règle d'or de Fermi (voir [Cohen-Tannoudji et al., 1996] XIII (C-36) ou [Friedrich, 1998] 2.4.4) donne le taux d'émission stimulé (voir aussi [Cohen-Tannoudji et al., 1987] IV C) :

$$\Gamma_{\text{stimulé}} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f + v_f | \vec{\mu} \cdot \vec{E}_{\text{rad}} | i + v_i \rangle|^2 \frac{dP(h\nu)}{dh\nu} \quad (8.42)$$

Ce calcul est valable pour deux états liés normalisés à 1.

On remarque le lien avec la formule 8.38, qui permet d'interpréter  $\Gamma_{\text{stim}}$  comme un taux d'émission stimulé.

## 8.3 Taux de photoassociation

### 8.3.1 Utilisation de la section efficace inélastique pour une voie fermée à deux états

Oublions un instant le canal  $|p\rangle$ .

#### Utilisation de la section efficace de réaction

A partir de la seule formule 8.39, la formule 6.29, permet de trouver la section efficace inélastique, i.e. le nombre d'états  $|f\rangle$  formés en fonction du flux d'états  $|i\rangle$ .

En suivant par exemple [Napolitano et al., 1994], on note<sup>9</sup>  $|S_{fi}^\ell(E)|^2$ , la probabilité de transfert (appelée parfois fonction d'opacité et notée  $P(E, \ell, \delta_L^{\text{res}})$ ) qui vérifie donc, en utilisant les formules 8.39 et 6.29 :

$$|S_{fi}^\ell(E)|^2 \stackrel{\text{def}}{=} 1 - |S_{ii}^\ell(E)|^2 = \frac{\hbar\Gamma_{\text{perte}}\hbar\Gamma_{\text{stim}}}{(E + \hbar\delta_L^{\text{res}} - \mathcal{R}e(\Xi(I)))^2 + (\frac{\hbar}{2}\Gamma_{\text{perte}} + \frac{\hbar}{2}\Gamma_{\text{stim}})^2} \quad (8.43)$$

<sup>9</sup>Cette notation est impropre, la matrice  $S$  définie n'est en effet pas unitaire car le potentiel est complexe. De plus la matrice  $S$  n'est définie en général que pour des voies ouvertes alors qu'ici la voie  $f$  est fermée!

Nous retrouvons ainsi la formule de [Lett et al., 1995] (7), hormis un point de détail concernant la détection. Cette expression peut être rapprochée de la formule J.6 donnant la probabilité d'exciter un atome.

En se plaçant dans le 2<sup>ème</sup> cas décrit page 180, et en utilisant la formule 8.33 et la définition 6.40, on s'aperçoit que la probabilité de transfert  $P(E, \ell, \delta_L^{\text{res}})$  doit être donnée par  $|S_{pi}^\ell(E)|^2$ . En comparant l'expression  $|S_{pi}^\ell(E)|^2$  obtenue (en champ faible i.e. avec  $(\Xi(I)) \approx 0$ ) et l'expression précédente  $1 - |S_{ii}^\ell(E)|^2$  donnée par la formule 8.43, on remarque<sup>10</sup> que les théories avec ou sans la voie  $|p\rangle$  donnent des résultats semblables.

### Utilisation de l'hypothèse du champ faible pour simplifier les calculs

En vue du calcul complet avec spin j'indique ici, une méthode simplifiée pour arriver au même résultat (ou presque), il suffit d'utiliser l'hypothèse du champ faible, la formule 8.39 s'écrit alors :  $S_{ii}^\ell(E) \approx e^{2i\delta_\ell^{(0)}(E)} [1 - i\varepsilon_\ell]$ , avec  $\varepsilon_\ell \ll 1$ , le calcul de la section efficace inélastique (voir la formule 6.28 qui implique  $\ell = \ell'$ ) fournira un terme en

$$[1 - i\varepsilon_\ell][1 + i\varepsilon_{\ell'}^*] - (-1)^{\ell+\ell'} \approx -i[\varepsilon_\ell - \varepsilon_{\ell'}^*] \stackrel{\ell=\ell'}{\approx} (-i)2i\mathcal{I}m\varepsilon_\ell \quad (8.44)$$

en remplaçant  $\varepsilon$  par sa valeur, on retrouve la formule 8.43 avec au numérateur  $(\hbar\Gamma_{\text{perte}} + \hbar\Gamma_{\text{stim}})\hbar\Gamma_{\text{stim}}$  ce qui ne change rien dans l'hypothèse du champ faible où  $\hbar\Gamma_{\text{stim}} \ll \hbar\Gamma_{\text{perte}}$ .

### Approche par les formules de Breit-Wigner

La formule 8.43 peut (c'est l'idée utilisée par [Gardner et al., 1995] (2)) être interprétée comme une formule de Breit-Wigner. Il suffit de la comparer à la formule 6.73 au vu de la note 23 page 160.

## 8.3.2 Définitions et calcul des taux de photoassociation

### Utilisation des paramètres du piège

En anticipant sur le traitement avec spin, notons  $n_{M_{j_i}}$  la densité d'atomes présents dans le piège magnéto-optique dans l'état  $|6sM_{j_i}\rangle$ . Reprenons les notations de la formule N.5 pour inclure les dépendances gaussiennes de la puissance du laser de photoassociation  $I = I_{\text{PA}}(\vec{r}_0)$  et de la densité atomique. Nous définissons donc  $n_{\text{PA}}(\vec{r}_0, t; t, dt)$  comme étant la densité de molécules formées au point  $\vec{r}_0$  dans l'état  $|f + v_f\rangle$  entre  $t$  et  $t + dt$ .

Le but est de calculer le taux  $K_{f,i}(\vec{r}_0)$  (notation simplifiée pour  $K_{f+v_f, \alpha_i}(\vec{r}_0)$ ) — en  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  — définie par

$$\begin{aligned} \frac{n_{\text{PA}}(\vec{r}_0, t; t, dt)}{dt} &\stackrel{\text{def}}{=} \sum_{M_{j_i} \leq M_{j'_i}} n_{M_{j_i}}(\vec{r}_0, t) n_{M_{j'_i}}(\vec{r}_0, t) K_{f,i}(\vec{r}_0) & (8.45) \\ &\stackrel{\text{def}}{=} \sum_{M_{j_i} \leq M_{j'_i}} n_{M_{j_i}}(\vec{r}_0, t) n_{M_{j'_i}}(\vec{r}_0, t) \beta_{\text{PA};i}(I_{\text{PA},0}) \frac{I_{\text{PA}}(\vec{r}_0)}{I_{\text{PA},0}} \\ &\stackrel{\text{def}}{=} n_{\text{at}}^2(\vec{r}_0, t) K_{\text{PA}}(\vec{r}_0) \stackrel{\text{def}}{=} n_{\text{at}}^2(\vec{r}_0, t) \beta_{\text{PA}}(I_{\text{PA},0}) \frac{I_{\text{PA}}(\vec{r}_0)}{I_{\text{PA},0}} \end{aligned}$$

qui est la formule de [Stoof et al., 1988] (16). En sachant que  $n_{\text{at}} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{M_{j_i}} n_{M_{j_i}}$  est la densité atomique (sans prendre en compte les spins), cette formule définit  $\beta_{\text{PA};i}(I_{\text{PA},0})$  ainsi que les valeurs moyennes  $K_{\text{PA}}$  et  $\beta_{\text{PA}}(I_{\text{PA},0})$  qui coïncident avec les valeurs obtenues pour des atomes polarisés.

<sup>10</sup>Cela provient du fait que la section efficace de réaction définie comme somme des sections inélastiques (voir la formule 6.41) est analogue à la section efficace d'absorption définie par la formule 6.29.

Une intégration (voir la formule N.6) permet d'écrire :

$$\begin{aligned} \frac{N_{\text{PA}}(t; t, dt)}{dt} &= \sum_{M_{j_i} \leq M_{j'_i}} \beta_{\text{PA},i}(I_{\text{PA},0}) n_{M_{j'_i}}(\vec{0}, t_0) N_{\text{at};M_{j_i}}^{\text{PA}} = \sum_{M_{j_i} \leq M_{j'_i}} K_{f,i}(\vec{r}_0) \frac{I_{\text{PA},0}}{I_{\text{PA}}(\vec{r}_0)} n_{M_{j'_i}}(\vec{0}, t_0) N_{\text{at};M_{j_i}}^{\text{PA}} \\ &\stackrel{\text{def}}{=} \beta_{\text{PA}}(I_{\text{PA},0}) n_{\text{at}}(\vec{0}, t_0) N_{\text{at}}^{\text{PA}} \stackrel{\text{def}}{=} K_{\text{PA}}(\vec{r}_0) \frac{I_{\text{PA},0}}{I_{\text{PA}}(\vec{r}_0)} n_{\text{at}}(\vec{0}, t_0) N_{\text{at}}^{\text{PA}} \stackrel{\text{def}}{=} \mathcal{R}_{\text{PA}}(I_{\text{PA},0}) N_{\text{at}}^{\text{PA}} \quad (8.46) \end{aligned}$$

Avec des notations évidentes de valeurs moyennes, notamment  $\mathcal{R}_{\text{PA}}(I_{\text{PA},0})$  (en  $\text{s}^{-1}$ ) qui est le nombre de molécules photoassociées par atome dans la zone de photoassociation (au nombre de  $N_{\text{at}}^{\text{PA}}$ ) et par seconde. On retrouve ainsi les formules N.5 et N.6.

### 8.3.3 Calcul du taux $K_{f,i}$ de formation pour une voie ouverte

Nous allons traiter ici le cas d'une collision inélastique ouverte, i.e. donnant lieu à des produits de réactions libres; cela nous permettra de comprendre ensuite le taux de photoassociation.

Reprenons les notations de la formule 6.1. On définit la densité de probabilité d'avoir l'état  $|\alpha_i\rangle$  avec le vecteur d'onde  $\vec{k}_i$   $dn_{\alpha_i}(\vec{k}_i)$  par :  $dN_{\alpha_i}(\vec{k}_i) \stackrel{\text{def}}{=} (Sv_i dt) dn_{\alpha_i}(\vec{k}_i)$ . On voit ainsi que le nombre  $K_{\alpha_f, \alpha_i}(E) = \int \frac{dN_{\alpha_f}(\vec{k}_f)/dt}{dn_{\alpha_i}(\vec{k}_i)}$  (unité  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) d'états  $|\alpha_f\rangle$  détecté par unité de temps (pour un état  $|\alpha_i\rangle$  par unité de volume) s'écrit  $K_{\alpha_f, \alpha_i}(E) = \int v_i d\sigma_{fi} = v_i \sigma_{fi}$  comme le produit de la vitesse relative  $v_i = \sqrt{2E/\mu}$  par la section efficace  $\sigma_{fi}$ . Le nombre  $K_{f,i}$  de  $|f\rangle$  détecté par unité de temps quelle que soit l'énergie  $E$  de  $i$  est donc :

$$K_{f,i} = \langle K_{\alpha_f, \alpha_i}(E) \rangle_{\text{vitesse}} = \langle v_i \sigma_{fi}(E) \rangle_{\text{vitesse}} = \int_{E=0}^{E=+\infty} P(E) dE \sqrt{2E/\mu} \sigma_{fi}(E) \quad (8.47)$$

où  $P(E) dE$  est la probabilité pour que l'énergie de collision  $E$  soit comprise entre  $E$  et  $E + dE$ , qu'il nous faut à présent calculer.

### 8.3.4 Calcul du taux de réaction

#### Énergie dans le centre de masse

On sait que (voir [Cohen-Tannoudji et al., 1996] VII B.2.a)  $E = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} = \frac{\mu}{2}(\vec{v}_A - \vec{v}_B)^2$  et  $\vec{p} = (\vec{P}_A - \vec{P}_B)/2$ . Pour un gaz de température  $T$ , on montre facilement à l'aide de la distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann pour  $\vec{v}_A$  et  $\vec{v}_B$ , que la distribution des vitesses de  $\vec{v}_A - \vec{v}_B \stackrel{\text{def}}{=} \vec{v}$  (dans le cas d'un dimère où  $\mu = M_A/2 = M_B/2$ ) a pour expression :

$$P(\vec{v}_A - \vec{v}_B) d^3(\vec{v}_A - \vec{v}_B) = \left( \frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{\mu(\vec{v}_A - \vec{v}_B)^2}{2k_B T}} d^3(\vec{v}_A - \vec{v}_B) \quad (8.48)$$

On trouve donc, dans le centre de masse, une distribution de Maxwell-Boltzmann. On en déduit immédiatement :

$$P(E) dE = \frac{16\pi}{(4\pi k_B T)^{3/2}} \sqrt{E} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \quad (8.49)$$

En supposant une distribution maxwellienne des vitesses, i.e. en utilisant la formule 8.49 pour effectuer la moyenne en vitesse dans la formule 8.47, on trouve :

$$K_{f,i} = \frac{h^2}{(2\pi\mu k_B T)^{3/2}} \sum_{\ell=0}^{+\infty} (2\ell+1) \int_{E=0}^{+\infty} dE e^{-\frac{E}{k_B T}} |S_{fi}(E)|^2 \quad (8.50)$$

où nous avons repris la formule 6.40.

### Calcul du taux de photoassociation

En suivant [Tiesinga et al., 1996] ou [Napolitano et al., 1994], on utilise la formule 8.43<sup>11</sup> pour arriver à :

$$K_{f,i}(\vec{r}_0) = \frac{\hbar^2}{(2\pi\mu k_B T)^{3/2}} \sum_{\ell=0}^{+\infty} (2\ell+1) \times \int_{E=0}^{E=+\infty} dE e^{-\frac{E}{k_B T}} \frac{\hbar\Gamma_{\text{perte}} \hbar\Gamma_{\text{stim}}(\vec{r}_0)}{(E + \hbar\delta_L^{\text{res}} - \mathcal{R}e(\Xi(I)))^2 + \left(\frac{\hbar}{2}\Gamma_{\text{perte}} + \frac{\hbar}{2}\Gamma_{\text{stim}}(\vec{r}_0)\right)^2} \quad (8.51)$$

Cette formule (où l'on a explicité la dépendance gaussienne de  $I = I_{\text{PA}}(\vec{r}_0)$ ) fait apparaître la statistique de Boltzmann pour  $E$ , elle est souvent écrite avec la fonction de partition translationnelle  $Q_T = \left(\frac{2\pi\mu k_B T}{h^2}\right)^{3/2}$  comme dans la formule (119) (auquel il faut rajouter un facteur  $T$  manquant) de l'article de revue [Weiner et al., 1999].

## 8.4 Traitement avec spin

Indiquons les résultats donnés par le complément G.2, qui reprennent la théorie précédente en ajoutant le spin électronique. Signalons que le calcul effectué dans le complément n'a pas d'autre but que de donner une expression (approchée) des facteurs angulaires en jeu et qui peuvent modifier le calcul du taux de photoassociation. En conséquence le spin nucléaire est introduit (sans toutefois introduire la structure hyperfine) mais sans tenir compte complètement du caractère fermionique ou bosonique des noyaux ; en cela la théorie est une théorie approchée.

Avec les notations de l'introduction 8.1.1, le complément montre alors que l'interaction (définie comme dans la formule 8.37) entre les atomes en collision selon l'onde  $\ell$  et ayant un moment cinétique total  $J$  est :

$$\hbar\Omega_{M_{J_f};\ell,J} = \sqrt{\frac{2I}{c\varepsilon_0}} \left[ \sum_{m_S} (-1)^{m_{J_f}-m_S} C_{1,-m_{J_f}+m_S;J_f,m_{J_f}}^{Jm_S} C_{S m_S,\ell 0}^{Jm_S} \mu_{m_{J_f}-m_S}^{v_f;i,m_S}(E) \right] \times \epsilon_{M_J-M_{J_f}}(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}}) \frac{\sqrt{(2J_f+1)(2\ell+1)}}{(2J+1)} C_{1,-M_{J_f}+M_J;J_f,M_{J_f}}^{JM_J} \quad (8.52)$$

où  $\epsilon_{M_J-M_{J_f}}(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}})$  désigne la polarisation du laser, et  $\mu_{m_{J_f}-m_S}^{v_f;i,m_S}(E)$  est le moment dipolaire de la transition que nous calculerons dans le chapitre suivant (voir la formule 8.55).

Le calcul du taux de photoassociation fournit alors :

$$K_{f,i}(\vec{r}_0) = \frac{\hbar^2}{(2\pi\mu k_B T)^{3/2}} \int_{E=0}^{E=+\infty} dE e^{-\frac{E}{k_B T}} \sum_{M_J \ell} (2\ell+1) \frac{\hbar\Gamma_{\text{perte};M_{J_f}} 2\pi}{(E + \hbar\delta_L^{\text{res}})^2 + \frac{\hbar^2}{4}\Gamma_{\text{perte};M_{J_f}}^2} \left| \sum_J C_{jM_J,\ell M_J-M_{J_f}}^{JM_{J_f}} C_{s_i M_{s_i},s'_i,M_{s'_i}}^{jM_{J_f}} \hbar\Omega_{M_{J_f};\ell,J}(\vec{r}_0) \right|^2 \quad (8.53)$$

que l'on compare facilement à la formule 8.51 dans l'hypothèse du champ faible où  $\Xi(I) \approx 0$ .

<sup>11</sup>Signalons que la formule 8.43, n'est pas faite pour une voie ouverte, alors que 8.50 en nécessite une (car cette formule a pour origine l'étude faite en section 8.3.3) ; il suffit de penser au canal  $|p\rangle$  qui donnait les mêmes résultats et qui fournissait un canal ouvert, pour justifier la formule 8.51.

## 8.5 Calcul de l'interaction avec le champ laser de photoassociation

Pour finir le calcul du taux de photoassociation basé sur les formules 8.45 et 8.53, Il ne nous reste plus qu'à calculer  $\hbar\Omega_{M_{J_f};\ell,J}$  donné par la formule 8.52. Il faut donc calculer  $\mu_{m_{J_f}-m_S}^{v_f;i,m_S}(E)$ . En utilisant l'approximation centroïde J.29 on se ramène au calcul du seul facteur de Franck-Condon  $q_{i,E;v_f,J_f}$  défini par (en supposant que  $R_C$  est le point centroïde) :

$$q_{i,E;v_f,J_f} \stackrel{\text{def}}{=} |\langle \chi_{i,E}^{\ell,(0)} | \psi_{v_f}^{\text{vib},M_{J_f},J_f} \rangle_R|^2 \quad (8.54)$$

$$\mu_{q=m_{J_f}-m_S}^{v_f;i,m_S}(E) \approx \sqrt{q_{i,E;v_f,J_f}} \left\langle \gamma_f, |\Omega|_{g,u}^{\pm}; R \left| \mu_q^{(1)}(\mathcal{R}^{\text{mol}}) \right|^{2S+1} \Sigma_{m_S, \omega'=(-1)^S}^+ (6s+6s); R \right\rangle_{\bar{r}_i} (R_C) \quad (8.55)$$

$$\approx \sqrt{q_{i,E;v_f,J_f}} \mu_q^{v_f;i,m_S}(R_C) \quad (8.56)$$

Nous allons pour la suite garder les notations générales du traitement avec spin, c'est pourquoi nous avons noté  $\chi_{i,E}^{\ell,(0)}$  au lieu de  $\chi_i^{(0)}$ .

Nous allons donner quelques expressions approchées du facteur de Franck-Condon, ce qui permettra un calcul analytique du taux de photoassociation. Le calcul le plus précis sera bien évidemment obtenu par intégration numérique de l'intégrale 8.54.

### 8.5.1 Approximation delta et facteur de Franck-Condon

#### Approche simple du problème

La photoassociation a en général lieu à une distance  $R_C$  où la fonction vibrationnelle de l'état moléculaire "du haut" oscille rapidement sauf près du point de Condon  $R_C$ , alors que la fonction "du bas" oscille beaucoup plus lentement comme cela est visible sur la figure 5.7.

Lors du calcul de l'intégrale de recouvrement  $\sqrt{q_{i,E;v_f,J_f}} = \langle \chi_{i,E}^{\ell,(0)} | \psi_{v_f}^{\text{vib},M_{J_f},J_f} \rangle_R$ , on peut approximer la fonction du bas  $\chi_{i,E}^{\ell,(0)}$  par sa valeur en  $R_C$ , aux autres points les oscillations de la fonction du "haut" s'annuleront dans l'intégrale de recouvrement. Ainsi :

$$\sqrt{q_{i,E;v_f,J_f}} = \int_{R=0}^{R=+\infty} dR \chi_{i,E}^{\ell,(0)}(R) \psi_{v_f}^{\text{vib},M_{J_f},J_f}(R) \approx \chi_{i,E}^{\ell,(0)}(R_C) \int_{R=0}^{R=+\infty} dR \psi_{v_f}^{\text{vib},M_{J_f},J_f}(R) \quad (8.57)$$

où nous omettons les valeurs absolues pour simplifier, car seule le carré interviendra. L'interprétation du nom "approximation delta" est alors évident, on obtient le même résultat en remplaçant la fonction du haut par une fonction proportionnelle à  $\delta(R - R_C)$ . Nous allons préciser cette vision simple ci-dessous mais elle permet déjà de montrer que : *Le nombre de molécules photoassociées sera donc directement proportionnel à  $|\chi_{i,E}^{\ell,(0)}(R_C)|^2$ . On sonde ainsi grâce à la photoassociation la fonction d'onde de l'état fondamental pour les très basses énergies.*

#### Hypothèse de l'approximation delta

Il nous faut préciser le coefficient multiplicatif de  $\chi_{i,E}^{\ell,(0)}(R_C)$  dans la formule 8.57 qui provient de l'amplitude et donc de la normalisation de  $\psi_{v_f}^{\text{vib},M_{J_f},J_f}(R)$ .

Comme seule la partie proche du point tournant extérieur (quasiment identique à  $R_C$ ) jouera un rôle, on peut représenter  $\psi_{v_f}^{\text{vib},M_{J_f},J_f}(R)$  par la fonction d'Airy, donnée par la formule K.14 :

$$\psi(R) = \underbrace{(-1)^v \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar}} \left( \frac{\hbar^2}{2\mu(-FC)} \right)^{1/6}}_{C_{\text{Ai}}} \sqrt{\omega} \text{AiryAi} \left[ (R - R_C) \left( \frac{2\mu(-FC)}{\hbar^2} \right)^{1/3} \right] \quad (8.58)$$

En utilisant<sup>12</sup>  $\int_{-\infty}^{+\infty} \text{AiryAi}[x] = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} = 1$  (voir [Abramowitz and Stegun, 1972] 10.4.32, 10.4.47 et 10.4.50), on déduit la formule :

$$\sqrt{q_{i,E;v_f,J_f}} \approx \chi_{i,E}^{\ell,(0)}(R_C) C_{\text{Ai}} \left( \frac{\hbar^2}{2\mu(-F_C)} \right)^{1/3} = \chi_{i,E}^{\ell,(0)}(R_C) (-1)^v \sqrt{\frac{\hbar\omega}{-F_C}} \quad (8.59)$$

### Utilisation du comportement en $C_n/R^n$ du potentiel

Nous utiliserons souvent l'hypothèse que la photoassociation ne se produit pas à trop courte distance. Avec cette hypothèse on peut supposer que seul le premier terme du développement asymptotique suffit, i.e. (avec  $n = 3$  ou  $6$ )  $\frac{C_n}{(R_C)^n} = \hbar\delta_L$ .

En utilisant la théorie de LeRoy-Bernstein pour calculer  $\omega$ , i.e. en utilisant les formules M.1 et M.6 (avec la notation  $T_0(0)$  de M.20), on trouve finalement l'expression :

$$\sqrt{q_{i,E;v_f,J_f}} \approx \chi_{i,E}^{\ell,(0)}(R_C) (-1)^{v_f} \left( \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu n (-\hbar\delta_L)} \right)^{1/4} \sqrt{\frac{2}{T_0(0)}} n^{-1/4} \quad (8.60)$$

On peut aussi extraire  $\omega$  de la mesure expérimentale de l'espacement entre les niveaux vibrationnels, comme cela est suggéré dans l'appendice M.3.2.

Une autre normalisation a été utilisée par [Pillet et al., 1997]; elle suppose pour le calcul de  $\omega$  (et uniquement pour celui là) que le potentiel est linéaire. Leurs résultats donnent exactement la même formule sans le facteur  $\sqrt{\frac{2}{T_0(0)}} n^{-1/4} \approx 1,24$ .

### 8.5.2 Approximation de la réflexion (Jablonski 1945)

Une autre méthode pour le calcul du recouvrement a été proposée par [Julienne, 1996]. C'est une méthode ancienne appelée méthode de la réflexion (le nom provient, comme nous l'avons vu, du fait que la formule finale 8.60 "reflète" la fonction d'onde du bas).

Elle est en fait assez similaire à la méthode précédente. C'est en quelque sorte une méthode de phase stationnaire dans laquelle on ne prend en compte dans l'intégrale de recouvrement que la zone où les deux fonctions d'ondes ont des phases qui varient à la même vitesse; cette hypothèse traduit la conservation de l'énergie cinétique relative des noyaux qui est l'hypothèse de Franck-Condon. Le calcul (détaillé dans [Julienne, 1996] Appendix B et (41) et [Boisseau, 1999] I.D) fait donc naturellement apparaître la dérivée de la différence entre les deux potentiels, le résultat final est :

$$\sqrt{q_{i,E;v_f,J_f}} \approx \chi_{i,E}^{\ell,(0)}(R_C) \sqrt{\hbar\omega} \left( \frac{d(E_{\alpha_f}(R) - E_{\alpha_i}(R))}{dR} \Big|_{R=R_C} \right)^{-1/2} \quad (8.61)$$

En supposant là aussi que le potentiel du haut varie plus vite (i.e. que  $n < 6$ ) que celui du bas, on peut alors faire l'approximation  $\left( \frac{d(E_{\alpha_f}(R) - E_{\alpha_i}(R))}{dR} \Big|_{R=R_C} \right)^{-1/2} \approx \left( \frac{d(E_{\alpha_f}(R))}{dR} \Big|_{R=R_C} \right)^{-1/2} \approx (-F_C)^{-1/2}$ . On retrouve alors exactement la formule 8.59.

Nous avons démontré que les approches de [Julienne, 1996] et [Pillet et al., 1997] (en utilisant la normalisation 8.58) donnent exactement le même résultat!

[Boisseau, 1999] et [Julienne, 1996] ont comparé la formule 8.59 avec des calculs purement quantiques, ils démontrent ainsi sa validité (à quelque pourcent près) pour  $\ell = 0, 1, 2$  et  $35 a_0 < R_C < 300 a_0$ .

<sup>12</sup> Les intégrales ne vont pas vraiment de 0 à  $+\infty$ , ou de  $-\infty$  à  $+\infty$ , car l'oscillation rapide de la fonction d'Airy les "tue" loin de  $R_C$ . Il serait plus correct d'écrire les intégrales avec des fonctions de coupures, nulles loin de  $R_C$ .



### 8.5.3 Fonction d'onde du fondamental

Il nous reste encore un dernier point à préciser : le calcul de  $\chi_{i,E}^{\ell,(0)}(R_C)$ . Suggérons ci-dessous quelques-unes des possibilités d'approximation ayant des domaines de validité allant de  $R_C \rightarrow +\infty$  vers les  $R_C$  petits.

1. Formules asymptotiques avec fonctions de Bessel.

On peut utiliser la formule 2.53 valable pour  $R > r_i^{\text{action}} \approx 100 a_0$ . La dépendance en énergie de  $\delta_\ell(E)$  est donnée par les formules 6.57 et 6.62.

Ces formules sont valables lorsque la photoassociation se produit à grande distance. La formule 6.51 fut par exemple utilisée par [Côté and Dalgarno, 1998], pour le lithium, elle montre que

$$\chi_{i,E}^{\ell=0,(0)}(R_C) \propto \sqrt{k_E} \quad (8.62)$$

2. Formules exactes pour un potentiel en  $C_6/R^6$ .

Pour aller en deçà des barrières centrifuges, on peut songer à utiliser les formules (très lourdes car exactes pour un potentiel en  $C_6/R^6$ ) de [Gao, 1998], ou les formules plus simples mais uniquement à énergie nulle de [Gribakin and Flambaum, 1993].

3. Formules semi-classiques.

La photoassociation s'effectuant à des distances de l'ordre de  $R_C \approx 50 a_0$ , il faut tenir compte de tout le potentiel. Il faudra par ailleurs être prudent quant à l'utilisation de l'approximation delta, car la fonction du bas peut elle aussi osciller vite.

L'idée la plus simple est d'utiliser l'approximation semi-classique B.K.W. pour exprimer la fonction d'onde dans la zone interne. Le problème qui reste à traiter est celui de la normalisation. Nous voulons en effet une fonction normalisée en énergie, il faut donc raccorder la partie interne à la partie externe. Le complément G.3 montre que :

$$|\hbar\Omega_{fi}|^2 \propto k_E^{2\ell+1} \quad (8.63)$$

Le cas particulier  $\ell = 0$  est déjà démontré par la formule 8.62, il suffit en effet pour le démontrer de rassembler les formules 8.52, 8.55 et 8.60. La formule 8.63 est prévisible car, en utilisant les formules 8.38 et 8.43, on voit que  $|\hbar\Omega_{fi}|^2$  est proportionnel à  $|S_{fi}^\ell(E)|^2$  dont la dépendance en énergie est donnée (via l'expression 6.40) par la loi de seuil sur la section inélastique 6.47. On constate encore une fois ici l'intérêt d'avoir traité la photoassociation comme une collision.

4. Lien avec une grande longueur de diffusion.

On peut rapprocher cette loi de la formule 6.67 (voir aussi formule [Landau and Lifchitz, 1988] (133,14)). En effet, dans le cas d'un niveau lié très proche de la limite de dissociation, en utilisant les formules 6.64, et K.12 (pour la fonction de l'état lié, en restant prudent quand à sa validité près de la limite de dissociation), on obtient

$$\chi_{i,E}^{\ell=0,(0)}(R) \stackrel{k_E \ll k_{E\text{lié}}}{\approx} \sqrt{\frac{\mu k_E a^3}{\pi \hbar^2}} \sqrt{\frac{2\omega\mu}{\pi p(R)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{R_{\text{int}}}^R p(R') dR' - \frac{\pi}{4}\right) \quad (8.64)$$

On en déduit que pour  $\ell = 0$  et pour une longueur de diffusion grande et positive  $|\hbar\Omega_{fi}|^2 \propto a^3 k_E$ . L'amplitude de la fonction d'onde est directement liée à la longueur de diffusion.

## 8.6 Application au cas de l'état $0_g^-$

Nous allons appliquer sur un exemple concret (l'état du césium  $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$ ) les formules générales que nous venons d'obtenir. Avant de commencer je voudrais indiquer une approximation que nous avons faite et qui peut s'avérer utile dans le cas de l'état  $0_g^-$ . Cet état a une branche répulsive "douce" (ce qui sera crucial pour la formation de molécules froides). Ainsi, en plus du point de Condon extérieur, il existe un point de Condon au point tournant classique interne; il faut en tenir compte lors du calcul de l'amplitude de probabilité d'excitation, car ceci peut entraîner des effets d'interférences intéressants.

Valeur de $\ell$	Hauteur en $\mu\text{K}$	Hauteur en MHz	$R_{\text{max}}/a_0$
0	0	0	$\infty$
1	35	0,75	220
2	190	3,9	167
3	530	11	140
4	1 150	24	125
5	2 100	44	110
6	3 500	72	100

TAB. 8.1: Barrière de potentiel centrifuge du césium. Le calcul utilise  $V(R) \approx \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu R^2} + \frac{C_6}{R^6}$  avec  $C_6 \approx 6500$  unités atomiques.  $R_{\text{max}}$  désigne le point où la barrière atteint son maximum  $R_{\text{max}} \approx \left(\frac{6\mu C_6}{\ell(\ell+1)\hbar^2}\right)^{1/4}$  et la hauteur est donnée par  $E_\ell \approx 2 \left(\frac{\ell(\ell+1)}{6\mu}\right)^{3/2} \frac{\hbar^3}{\sqrt{C_6}}$ . Les barrières sont représentées sur la figure 13.1 page 287.

Cet effet n'est important que pour les niveaux profonds (proches de  $v = 0$ ) du puits. Dans le cas contraire le recouvrement des fonctions d'ondes s'effectue en effet majoritairement au point tournant externe, les deux fonctions (vibrationnelle et du continuum de l'état fondamental) ayant alors toutes deux une plus grande amplitude. Ce fait peut toutefois altérer l'interprétation naïve de l'amplitude des raies du spectre (voir la section 8.5.1) comme représentant la valeur  $|\chi_{i,E}^{\ell,(0)}(R_C)|^2$ . Il est de toute façon plus précis d'effectuer l'intégration numérique du facteur de Franck-Condon.

Avant de continuer signalons que la formule G.57 du complément montre, dans le cas de l'état  $0_g^-$ , la relation :

$$J_f = \ell, \ell + 2 \text{ ou } \ell - 2 \quad (8.65)$$

$$\ell \text{ est pair si les atomes sont polarisés} \quad (8.66)$$

### 8.6.1 Matrice de Rabi

On utilise la formule 3.72 pour calculer le moment dipolaire de transition donné par la formule 8.55) :

$$\langle {}^3\Sigma_{\Omega,u}^+ | \mu_q | 0_g^- \rangle (R_C) \approx \begin{cases} \frac{\mu^{(0)}}{\sqrt{6}} \left[ 1 - \left( \frac{20a_0}{R_C} \right)^3 \right] & \text{si } q = \Omega = \pm 1 \\ -\frac{\mu^{(0)}\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \left[ 1 - \left( \frac{16a_0}{R_C} \right)^3 \right] & \text{si } q = \Omega = 0 \end{cases} \quad (8.67)$$

où  $\mu^{(0)} = D_{ns,np} \sqrt{\frac{2}{3}} = -\sqrt{2C_3 4\pi\epsilon_0} \approx -4,48|q_e|a_0$ , avec la valeur  $C_3 \approx 10,035e^2 a_0^2$  qui provient des valeurs expérimentales de durées de vie décrites dans la table 3.3 page 89.

Nous allons supposer ici que la photoassociation se fait dans le puits externe de l'état  $0_g^-$ , le minimum de ce puit se trouvant vers  $25a_0$ . Les formules 8.67 indiquent que les dipôles seront indépendants de la distance pour les niveaux vérifiant  $R_C \gtrsim 50a_0$ , i.e. (voir la figure 3.2) vérifiant  $-18\text{ cm}^{-1} \lesssim \delta_L$ .

### 8.6.2 Ordre de grandeur du taux de photoassociation

Nous voulons à présent donner une valeur théorique du taux de photoassociation. Nous choisissons comme valeurs :  $R_C \approx 100a_0$ ,  $a \approx 300a_0$  (voir la table 6.1 page 163), ce qui fournit  $\hbar\delta_L \approx \frac{C_3}{R_C^3} \approx -4,4 \times 10^{-23} \text{ J i.e.} \approx -2,2\text{ cm}^{-1}$ . Nous allons de plus supposer que la température est de  $30\mu\text{K}$  et que les atomes sont polarisés (bien que cela ne change pas les ordres de grandeurs des taux) avec une densité au centre du piège égale à  $n_{\text{at}} \stackrel{\text{def}}{=} n_{\text{at}}(\vec{0}, t_0) \approx 10^{17} \text{ at.m}^{-3}$ .

À cette température, seules (car  $R_C < R_{\text{max}}$ ) les ondes avec  $\ell = 0, 1$  interviennent, comme le montre la hauteur des barrières centrifuges de l'état fondamental du césium données dans la table 8.1 : Comme les

atomes sont polarisés, la formule 8.65, indique que seule l'onde  $\ell = 0$  intervient. Pour simplifier les calculs nous supposons que nous étudions la raie rotationnelle  $J_f = 0$ .

Commençons par le calcul du facteur de Franck-Condon donné par la formule 8.60, on trouve :

$$\sqrt{q_{i,E;v_f,J_f}} \approx \chi_{i,E}^{\ell,(0)}(R_C)(-1)^{v_f} \left( \frac{\hbar^2 \pi^2}{6\mu(-\hbar\delta_L)} \right)^{1/4} \times 1,24 \approx 2,5 \times 10^{-11} \frac{\chi_{i,E}^{\ell,(0)}(R_C)}{(-\hbar\delta_L)^{1/4}}$$

La formule 8.52 fournit  $J = 1$  et fixe la valeur de  $M_J$  (car le laser est polarisé et  $\epsilon_{M_J-M_{J_f}}(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}}) = 1$ ). L'expression 8.55 et les valeurs des dipôles données par la formule 8.67 fournissent alors :

$$\hbar\Omega_{M_{J_f};\ell,J}(\vec{r}_0) = \sqrt{q_{i,E;v_f,J_f}} \sqrt{\frac{2I_{\text{PA}}(\vec{r}_0)}{c\epsilon_0} \frac{-4}{3\sqrt{6}} \mu^{(0)}} \approx -1,42 \times 10^{-38} \sqrt{I_{\text{PA}}(\vec{r}_0)} \frac{\chi_{i,E}^{\ell=0,(0)}(R_C)}{(-\hbar\delta_L)^{1/4}} \quad (8.68)$$

Le facteur angulaire — qui est le seul coefficient différenciant la théorie avec spin de la théorie sans spin — vaut  $\frac{4}{3\sqrt{6}}$  ici, ce terme est petit mais les ordres de grandeurs peuvent être assez différents pour d'autres transitions (notamment si l'on prend en compte les différentes composantes hyperfines).

En choisissant comme taux de perte  $\Gamma_{\text{perte};M_{J_f}} \approx 6,6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  (correspondant à la durée de vie moyenne de 15 ns donnée par la table 3.5 page 98), et en utilisant  $C_{jM_{J_f},\ell M_{J_f}-M_{J_i}}^{JM_{J_i}} C_{s_i M_{s_i},s'_i M_{s'_i}}^{JM_{J_i}} = 1$  (les atomes sont polarisés et  $\ell = 0$ ), les formules 8.46 et 8.53 permettent d'écrire :

$$\mathcal{R}_{\text{PA}} = n_{\text{at}} \frac{I_{\text{PA},0}}{I_{\text{PA}}(\vec{r}_0)} \frac{\hbar^2}{(2\pi\mu k_B T)^{3/2}} \int_{E=0}^{E=+\infty} dE e^{-\frac{E}{k_B T}} \frac{\hbar\Gamma_{\text{perte};M_{J_f}} 2\pi \left| \hbar\Omega_{M_{J_f};\ell,J}(\vec{r}_0) \right|^2}{(E + \hbar\delta_L^{\text{res}})^2 + \frac{\hbar^2}{4} \Gamma_{\text{perte};M_{J_f}}^2} \quad (8.69)$$

Que l'on peut réécrire en utilisant l'expression 8.68 sous la forme :

$$\mathcal{R}_{\text{PA}} = 1.31 \times 10^{-80} \frac{I_{\text{PA},0}}{(-\hbar\delta_L)^{1/2} T^{3/2}} \int_{E=0}^{E=+\infty} dE e^{-\frac{E}{k_B T}} \frac{\left( \chi_{i,E}^{\ell=0,(0)}(R_C) \right)^2}{(E + \hbar\delta_L^{\text{res}})^2 + \frac{\hbar^2}{4} \Gamma_{\text{perte};M_{J_f}}^2} \quad (8.70)$$

qui permet de montrer la variation du taux de photoassociation en fonction des différents paramètres. Pour finir le calcul, il nous faut connaître  $\chi_{i,E}^{\ell=0,(0)}(R_C)$ . Nous allons utiliser la formule 6.51 :  $\chi_{i,E}^{\ell=0,(0)}(R_C) \approx \left( \frac{8\mu^3}{\pi^2 \hbar^5} \right)^{1/4} E^{1/4} (R_C - a)$ , qui nous permet d'écrire finalement :

$$\mathcal{R}_{\text{PA}} \approx 6.71 \times 10^{-33} \frac{I_{\text{PA},0} (R_C - a)^2}{(-\hbar\delta_L)^{1/2} T^{3/2}} \int_{E=0}^{E=+\infty} dE e^{-\frac{E}{k_B T}} \frac{E^{1/2}}{(E + \hbar\delta_L^{\text{res}})^2 + \frac{\hbar^2}{4} \Gamma_{\text{perte};M_{J_f}}^2} \approx 5 \times 10^3 \text{ s}^{-1} \quad (8.71)$$

La dernière valeur a été calculée pour une puissance laser de 100 mW, i.e. une intensité laser de  $I_{\text{PA},0} = 10^6 \text{ W.m}^{-2}$  et à résonance  $\hbar\delta_L^{\text{res}} = 0$ ; l'intégrale a été évaluée numériquement grâce au changement de variable en  $E/(k_B T)$ ; elle vaut  $0,012/\sqrt{k_B T}$ .

*Notons tout de suite que l'ordre de grandeur est incompatible avec les mesures expérimentales. L'observation des pertes d'atomes dans un piège magnéto-optique en présence de photoassociation montre des pertes de l'ordre de 30%; sachant qu'un piège se recharge en 1 s environ il est normal de trouver un taux de 0,3 molécules formées par atomes par seconde !<sup>13</sup> La théorie présentée ici ne s'applique donc pas !*

Il est facile de trouver une erreur dans la valeur du taux trouvée, nous ne sommes en effet pas en champ faible. En utilisant  $E \approx k_B T$  et  $I_{\text{PA}}(\vec{r}_0) \approx 10^6 \text{ W.m}^{-2}$  dans la formule 8.68, on trouve

$$\hbar\Gamma_{\text{stim}} = 2\pi \left| \hbar\Omega_{M_{J_f};\ell,J}(\vec{r}_0) \right|^2 \approx \hbar[1,2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}] \gg \hbar\Gamma_{\text{perte};M_{J_f}} = \hbar[1,8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}]$$

<sup>13</sup>Nous examinerons en détail les valeurs expérimentales des taux de photoassociation lors de la section 10.4 consacrée à l'étude de nos spectres expérimentaux; on peut d'ores et déjà consulter la formule 10.4.

En reprenant le calcul de l'intégrale 8.71, avec au dénominateur  $\frac{\hbar^2}{4} (\Gamma_{\text{perte};M_{J_f}} + \Gamma_{\text{stim}})^2$  comme le suggère la formule 8.51, on obtient alors

$$\mathcal{R}_{\text{PA}} \approx 0,08 \text{ s}^{-1} \quad (8.72)$$

Mais les largeurs deviennent énormes ( $\hbar\Gamma_{\text{stim}} = \hbar 3 \times 10^{10} \text{ J}$  fournit une largeur de plusieurs GHz) comparée aux largeurs expérimentales qui sont proches de  $\hbar\Gamma_{\text{perte};M_{J_f}}$ . *La théorie présentée ici ne semble donc pas reproduire le nombre de molécules photoassociées observées. Car la théorie ne prend pas en compte le taux d'émission stimulée énorme existant lors de l'expérience, qui se déroule en champ fort.* Il convient ici de préciser ici que l'expérience se déroule toujours en "champ fort" (i.e.  $\Gamma_{\text{stim}} \ll \Gamma_{\text{perte}}$ ) comme nous venons de le voir, alors que les signaux de photoassociation sont très loin d'atteindre la saturation en intensité. Il est pratiquement impossible d'effectuer à la fois l'expérience en champ faible et d'observer un signal de photoassociation !

### 8.6.3 Dérive en température et comparaison avec l'expérience

En supposant la loi de seuil 8.63 valide, et en la reportant dans l'expression 8.71, on voit que :

$$R_{\text{PA}} \propto \frac{I_{\text{PA},0}}{(-\hbar\delta_L)^{1/2} T^{3/2}} \int_{E=0}^{E=+\infty} dE e^{-\frac{E}{k_B T}} \frac{E^{(2\ell+1)/2}}{(E + \hbar\delta_L^{\text{res}})^2 + \frac{\hbar^2}{4} \Gamma_{\text{perte}}^2} \quad (8.73)$$

donne la forme des raies de photoassociation.

Il est alors facile de voir que le sommet des raies se déplace avec la température. La formule 8.73 indique en effet que le maximum des raies est à peu près situé au maximum de la fonction  $e^{-\frac{E}{k_B T}} E^{(2\ell+1)/2}$ , qui est atteint pour  $E_{\text{max}} = k_B T (2\ell + 1)/2$ . On peut donc résumer la dérive expérimentale du sommet des raies, par rapport à leur position "réelle" par :

$$\text{Dérive du sommet des raies en onde } \ell \text{ (en MHz)} \nu_L^{\text{res};\text{max}} \approx -\frac{2\ell + 1}{96} T \text{ (en } \mu\text{K)} \quad (8.74)$$

Une intégration numérique de la formule 8.73 confirme cette loi. *Il faut donc prendre en compte cette dérive de quelques MHz lors du pointage des raies.*

En supposant que les lois de seuils 6.49 soient valables (par exemple pour  $\ell \geq 4$ ), nous obtiendrions :

$$\nu_L^{\text{res};\text{max}} \text{ (en MHz)} \approx -\frac{6-2}{96} T \text{ (en } \mu\text{K)} \quad (8.75)$$

La figure 8.1 illustre cette dérive. Des calculs similaires furent effectués sur le sodium (mais sans dégager la loi générale précédente) (voir [Lett et al., 1995] figure 4 et 5).

On remarque sur la figure 8.1 un élargissement (sans doute dû à un effet de puissance laser) pour la raie  $0_G^-(v=4)$ . On remarque aussi que lorsque la température du nuage d'atomes diminue les raies deviennent plus symétriques et de forme lorentzienne. On peut en effet voir la forme des raies comme résultant de la forme lorentzienne due à la largeur naturelle, de la forme exponentielle due à la distribution des vitesses tout ceci pondéré par les lois de seuils de Wigner. Signalons tout de même que l'ajustement des raies de photoassociation permet de déduire la température atomique, mais que la précision n'est que de 50% environ. Nous pouvons enfin remarquer que lorsque la température passe de 200  $\mu\text{K}$  à 30  $\mu\text{K}$  (ou peu être moins) l'onde partielle  $d$  disparaît (car elle ne peut plus traverser la barrière centrifuge) et l'onde  $p$  est fortement diminuée.

### 8.6.4 Calcul de la durée de vie d'un état ro-vibrationnel

La formule du taux de photoassociation comporte un terme en  $\hbar\Gamma_{\text{perte};M_{J_f}}$  qu'il nous faut calculer. Pour simplifier le calcul (on peut faire le calcul général en utilisant la formule 2.58) nous allons supposer que la population du niveau  $|f; v_f\rangle$  possède une répartition uniforme des  $M_{J_f}$ . Cela n'est peut être pas exactement le cas lors des expériences de photoassociation, mais nous voulons seulement dans cette section donner un ordre de grandeur de la durée de vie des niveaux excités et la comparer à la durée de vie atomique. Les hypothèses que nous allons faire seront justifiées dans cas de l'état  $0_G^-$  mais elles restent plus généralement valables.

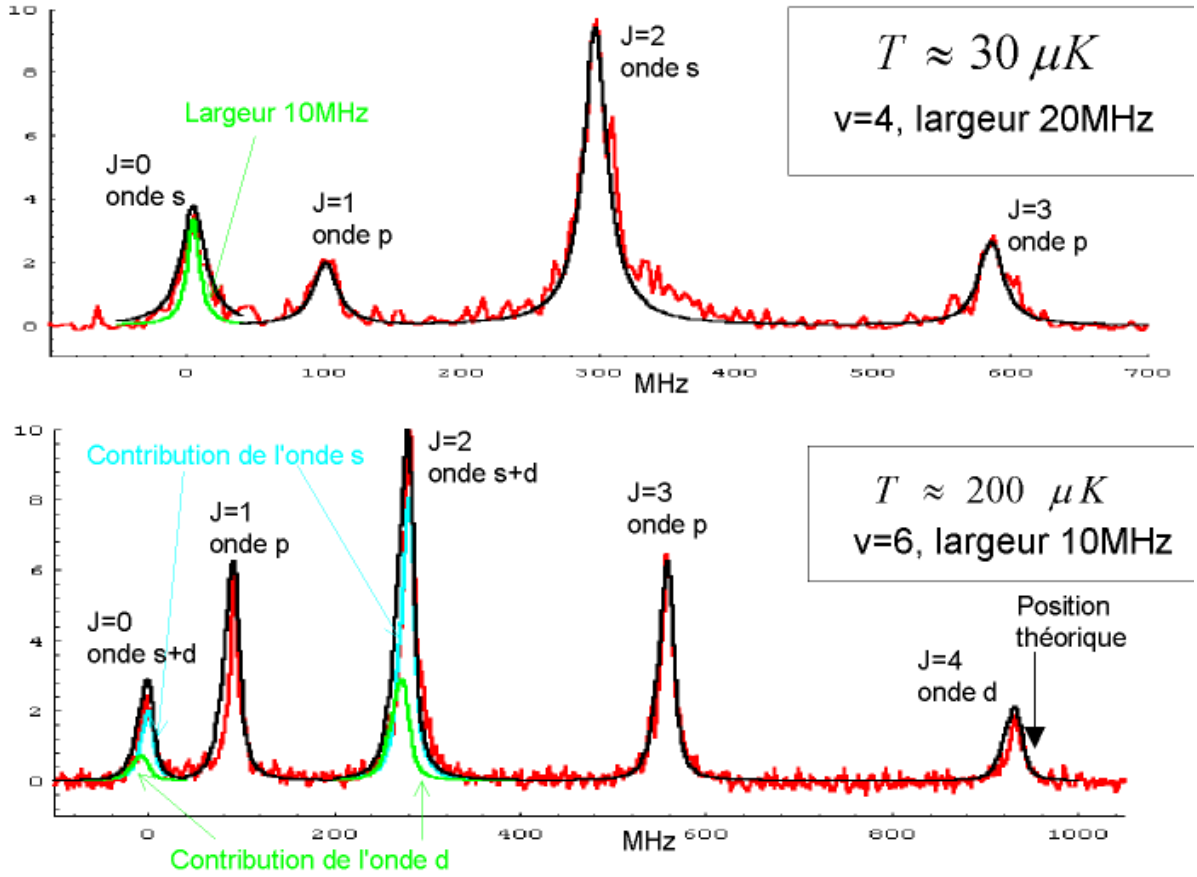


FIG. 8.1: Utilisation de la formule 8.73 pour reproduire les spectres expérimentaux des raies  $0_g^-(v=4)$  et  $0_g^-(v=6)$ ; Le facteur de proportionnalité est choisi pour reproduire au mieux les données bien qu'il soit possible de l'établir complètement si l'on connaît les fonctions d'onde de l'état fondamental. La position réelle (i.e. celle utilisée théoriquement pour l'ajustement) de la raie  $0_g^-(J=4, v=6)$  est indiquée par une flèche, la loi de dérive 8.74 est donc confirmée, elle le sera de façon encore plus claire par la figure 13.2. La température qui est utilisée pour reproduire au mieux les spectres, ainsi que les largeurs  $\Gamma_{\text{perte}}/(2\pi)$  utilisées sont mentionnées. L'amplitude des signaux est normalisée à 10 sur la raie  $J=2$ .

### Formules générales

Reprenons la formule J.25 (avec des notations simplifiées par l'utilisation de l'expression 1.15 et de [Varshalovich et al., 1989] 8.4.(5)) donnant le taux d'émission spontanée entre un niveau ro-vibrationnel  $v_f = v'', J_f = J''$  supérieur (non polarisé i.e. avec une répartition uniforme des  $M''_J$ ) et un niveau ro-vibrationnel  $v = v', J = J'$  inférieur (pouvant être un état lié ou un état du continuum) d'un état électronique bien défini :

$$A_{v', J' m'_J; v'', J'' m''_J} = \frac{64\pi^4 \nu_{v', J'; v'', J''}^3}{3hc^3} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( C_{1, q; J'' m''_J}^{J' m'_J} \right)^2 |\mu_q^{v'; v''}|^2 \quad (8.76)$$

où

$$\mu_q^{v'; v''} \stackrel{\text{def}}{=} \left\langle \Psi_{m'_J, v'}^{\text{vib}, J'} \left| \underbrace{\left\langle \Psi_{m'_J}^{\text{el}} \left| \mu_q^{(1)}(\mathcal{R}^{\text{mol}}) \right| \Psi_{m''_J}^{\text{el}} \right\rangle_{\vec{r}_i}}_{\mu_q^{m'_J; m''_J}(R)} \right| \Psi_{m''_J, v''}^{\text{vib}, J''} \right\rangle^R \quad (8.77)$$

est le moment dipolaire de la transition (voir la formule 8.55).  $\mu_q^{m'_J; m''_J}(R)$  est le moment dipolaire électronique (polarisé en  $q$ ) de la transition, donné dans notre cas par la formule 3.72. La notation simplifiée que nous

avons utilisée est adaptée à notre cas où l'état électronique inférieur ( $(a)^3\Sigma_{m'_J}^+$  ou  $X^1\Sigma_{m'_J=0}^+$ ) est connu par les règles de sélection  $g \leftrightarrow u$ , sauf selon la valeur de  $m'_J$ .

Pour trouver la durée de vie du niveau ro-vibrationnel  $v'', J''$  supérieur, il faut sommer sur tous les états rotationnels, vibrationnels et électroniques inférieurs :

$$\Gamma_{\text{mol}} = (\tau_{\text{mol}}^{\text{vie,rad}})^{-1} = \sum_{v'} \sum_{m'_J} \sum_{J'} A_{v'J'm'_J;v''J''m''_J} \quad (8.78)$$

Nous pouvons poursuivre le calcul en supposant que  $\nu_{v'J';v''J''}$  est constant, car les recouvrements des fonctions d'ondes vibrationnelles ne sont appréciables que sur une petite plage d'énergie (comme ne le vérifierons dans la section 8.6.5). Nous allons par conséquent noter  $\nu$  pour  $\nu_{v'J';v''J''}$ , que l'on pourra évaluer par  $\nu_{6s,6p_{3/2}}$  ou  $\nu_{6s,6p}$  dans la plupart des cas.

Dans notre cas, comme indiqué au début de la section 8.6, il n'existe qu'une seule distance internucléaire, notée  $R_{E''-E'}$ , vérifiant la condition de Franck-Condon<sup>14</sup>  $E'' - V''(R) = E' - V'(R)$ . Nous identifierons ce point au R-centroïde  $\langle v'|R|v'' \rangle^R$ , ce qui nous permet d'utiliser la formule J.29 (ou ce qui revient au même la formule 8.55). Nous allons de plus supposer que les fonctions vibrationnelles sont indépendante des nombres quantiques  $J'$  et  $J''$ , ce qui permet de séparer la somme sur  $J'$  et d'utiliser la relation d'unitarité (voir [Varshalovich et al., 1989] 8.1.(8)) :  $\sum_{J'} \left( C_{1,q;J''m''_J}^{J'm'_J} \right)^2 = 1$ . En utilisant l'expression 8.76 on peut finalement réécrire la formule 8.78 sous la forme :

$$\Gamma_{\text{mol}} = \frac{64\pi^4\nu^3}{3hc^3} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{m'_J} \sum_{v'} \underbrace{\left| \langle \Psi_{m'_J,v'}^{\text{vib},J'} | \Psi_{m''_J,v''}^{\text{vib},J''} \rangle^R \right|^2}_{q_{v',v''}} \left| \mu_q^{m'_J;m''_J}(R_{E''-E'}) \right|^2 \quad (8.79)$$

Comme dernière hypothèse, nous allons supposer que le moment dipolaire électronique  $\left| \mu_q^{m'_J;m''_J}(R_{E''-E'}) \right|^2$  ne dépend presque pas de  $E'$  (i.e. de  $v'$ ) on le notera alors :  $\left| \mu_q^{m'_J;m''_J}(R'') \right|^2$ . Ce qui peut se justifier ici de deux façons, la première en indiquant que la plage d'énergie où le facteur de Franck-Condon  $q_{v',v''}$  est grand est une plage étroite, la seconde en utilisant le fait que le dipôle varie lentement avec  $R$ , comme l'indique les formules 8.67.

### Comparaison avec la durée de vie atomique

Puisque la somme des coefficients de Franck-Condon vaut 1 (voir la formule J.28), on peut réécrire l'équation 8.79 sous la forme finale :

$$\Gamma_{\text{mol}} \approx \frac{64\pi^4\nu^3}{3hc^3} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{m'_J} \left| \mu_q^{m'_J;m''_J}(R'') \right|^2 \stackrel{\nu \approx \nu_{6s,6p}}{\approx} \Gamma_{\text{at}} \sum_q \left| \frac{\sqrt{3}\mu_q^{m'_J;m''_J}(R'')}{D_{ns,np}} \right|^2 \quad (8.80)$$

où nous avons supposé  $\nu \approx \nu_{6s,6p}$  pour la dernière formule et utilisé la durée de vie atomique ( $\Gamma_{\text{at}}^{-1} \approx 30$  ns) de "l'état"  $6p$  donnée par la formule 3.44.

En reprenant la formule 8.67 donnant le moment dipolaire électronique en fonction de  $R''$ , on trouve pour  $R''$  grand :

<sup>14</sup>Le principe de Franck-Condon indique que le niveau supérieur d'énergie  $E''$  de l'état ayant comme courbe de potentiel  $V''(R)$  n'a de bonne chance de se désexciter en un niveau supérieur d'énergie  $E'$  de l'état ayant comme courbe de potentiel  $V'(R)$  que si l'énergie cinétique se conserve i.e. si  $E'' - V''(R) = E' - V'(R)$ . C'est pourquoi il est courant de représenter la différence des potentiels  $V''(R) - V'(R)$  (courbe dite courbe de Mulliken) qui indique pour une énergie  $E'' - E'$  donnée la (ou les) distance internucléaire où la molécule a le plus de chance de se désexciter.

Nous verrons en fait que la formation de molécules froides provient de l'existence de deux points de Condon pour l'état  $0_g^-$  : le premier correspond au point tournant classique extérieur de la courbe  $V''(R)$  et le second correspond au point tournant interne. Le cas de plusieurs points peut induire des phénomènes d'interférences comme indiqué par [Almazor, 1998] p150.

$$\Gamma_{\text{mol}}(0_g^-(6s + 6p_{3/2})) \approx 2\Gamma_{\text{at}} \left[ 1 - \left( \frac{22a_0}{R''} \right)^3 \right] \quad (8.81)$$

Des calculs similaires permettent d'établir les données de la table 3.5 page 98.

Signalons que ce calcul ne prend pas en compte les effets de retard relativistes, mais que cela peut être fait simplement en utilisant les expressions 3.76 et 3.77. Les résultats sont par ailleurs donnés dans l'article [Julienne and Vigué, 1991] (en supposant les coefficients  $a_{\Pi}(R)$  et  $a_{\Sigma}(R)$  de la formule 3.69 indépendants de  $R$ ).

### 8.6.5 Un mot de l'énergie cinétique de perte

Traisons ici le problème important de la distribution de l'énergie cinétique  $\bar{E}'$  (moyenne) relative des atomes créés par la désexcitation de la molécule photoassociée. En suivant [Pillet et al., 1997] et en prenant comme zéro d'énergie la limite asymptotique de l'état du bas, on peut estimer  $\bar{E}'$  par ( $v'$  étant déterminé par  $E'$ ) :

$$\bar{E}' \approx \frac{\int_{E'=0}^{E'=+\infty} E' \sum_{m'_J} \sum_{J'} A_{v'J'm'_J;v''J''m''_J} dE'}{\int_{E'=0}^{E'=+\infty} \sum_{m'_J} \sum_{J'} A_{v'J'm'_J;v''J''m''_J} dE'} \approx \frac{\int_{E'=0}^{E'=+\infty} E' q_{v';v''} dE'}{\int_{E'=0}^{E'=+\infty} q_{v';v''} dE'} \quad (8.82)$$

où, pour déduire la deuxième formule, nous avons utilisé les mêmes hypothèses que précédemment ainsi que le fait que les fonctions d'ondes vibrationnelles sont (presque) indépendante de la valeur de  $m'_J$  car les courbes de potentiel sont (presque)<sup>15</sup> dégénérées.

Le calcul analytique est difficile. [Pillet et al., 1997] ont montré (pour le cas du césium et pour un potentiel purement en  $C_3/R^3$ ) la relation :

$$\bar{E}' \propto -\hbar\delta_L \quad (8.83)$$

avec un coefficient de proportionnalité de l'ordre de 4. Cette formule permet de comprendre pourquoi les atomes quittent le P.M.O. après la désexcitation de la molécule photoassociée. La vitesse de capture du piège est  $v_{\text{cap}} \approx 30$  m/s, ainsi, dès que le décalage  $|\delta_L|$  est de l'ordre du  $\text{cm}^{-1}$ , les atomes quittent le piège. *Le processus de photoassociation est donc facilement détectable en mesurant les pertes d'atomes.*

Ce calcul n'est plus valable pour le fond des puits de potentiel. On peut alors utiliser une idée physique proche de celle de Franck-Condon : l'énergie cinétique relative se conserve. Ainsi  $\bar{E}'$  doit être égal (en fait cela suppose d'autres hypothèses, comme le fait que le moment dipolaire varie peu) à la valeur de l'énergie cinétique dans l'état de départ i.e. :

$$\bar{E}' \approx \langle \Psi_{v''}^{\text{vib}} | E'' - V''(R) | \Psi_{v''}^{\text{vib}} \rangle$$

qui permet de retrouver la formule 8.83, en utilisant des méthodes et des formules semi-classiques. En utilisant par exemple la formule M.42 dans l'expression M.45, on obtient :

$$\bar{E}' = \frac{1}{2}(v'' + 1/2)\Delta\bar{G}_{v''}^{\text{exp}} = \frac{1}{4}(v'' + 1/2)[E_{v''+1}^{\text{exp}} - E_{v''-1}^{\text{exp}}] \quad (8.84)$$

ce qui permet d'estimer expérimentalement de façon très simple l'énergie cinétique acquise.

## 8.7 Conclusion

Le processus de photoassociation intervient, à des distances internucléaires intermédiaires entre les distances où l'échange intervient et les distances où la structure hyperfine intervient. Un traitement analytique complet peut donc être effectué, la seule inconnue est la (ou les) fonction d'onde de l'état fondamental. Les spectres de photoassociation peuvent ainsi permettre une détermination précise de l'état fondamental des alcalins.

<sup>15</sup>L'effet de l'interaction de spin-orbite du second ordre peut (par exemple) lever la dégénérescence comme l'ont montré [Mies et al., 1996].

J'ai développé dans ce chapitre une théorie prenant en compte les spins des atomes, cette théorie développée dans le complément G demande des calculs assez lourds, mais amène à des résultats assez simples. Les théories avec et sans spins diffèrent essentiellement par des coefficients de Clebsch-Gordan. Une différence essentielle intervient avec l'introduction du spin nucléaire. Le caractère bosonique d'une assemblée d'atomes polarisés amène à la disparition des ondes partielles paires.

La théorie développée ne prend pas en compte la structure hyperfine et ne tient pas compte des couplages entre courbes de potentiel. Une théorie analytique prenant en compte la structure hyperfine peut être effectuée (voir [Gao, 1996, Williams et al., 1996, Comparat et al., 1999b]) en utilisant le même canevas de démonstration ; les calculs sont beaucoup plus lourds.

J'ai montré l'équivalence des traitements de [Pillet et al., 1997, Julienne, 1996] parfois repris par R. Côté et A. Dalgarno d'un côté et par l'équipe de B. J. Verhaar de l'autre. Par rapport au traitement de [Pillet et al., 1997], outre une normalisation différente, j'ai ajouté la moyenne sur l'énergie initiale, la prise en compte des ondes partielles  $\ell$  (ce qui permet d'utiliser les lois de seuils de Wigner), l'effet de la variation avec  $R$  du dipôle, l'effet des spins et du facteur angulaire (provenant du fait que l'axe moléculaire et celui du laser de photoassociation ne sont pas les mêmes). Par rapport à la vision du groupe du NIST (i.e. celle de [Julienne, 1996, Tiesinga et al., 1996]) j'ai essentiellement ajouté une comparaison avec le taux de formation expérimental, une formule analytique donnant le déplacement des raies en fonction de la température ainsi que la prise en compte de la dépendance spatiale dans la densité atomique et dans l'intensité laser qu'il est nécessaire de traiter pour faire une comparaison précise avec l'expérience.

Le traitement effectué ne concerne que le cas du champ faible ne prenant pas en compte l'émission stimulée vers les autres états du continuum, la comparaison avec l'expérience montre une grande différence entre les taux mesurés et les taux de photoassociation calculés ou entre les largeurs des raies observées et prédites. La différence est sans doute due à un traitement de champ faible qui n'est pas réalisé expérimentalement. La dynamique du nuage d'atomes froids est sans doute modifiée par la présence du laser de photoassociation, la prise en compte de ce phénomène ainsi que la prise en compte de la structure hyperfine peuvent modifier les conclusions et rapprocher les conclusions théoriques des conclusions expérimentales.





## Quatrième partie

# La création de molécules froides de Cs<sub>2</sub>



# Chapitre 9

## Formation de molécules froides de Cs<sub>2</sub>

### 9.1 Introduction : comment et pourquoi former des molécules froides ?

#### 9.1.1 Plan du chapitre

Ce chapitre est articulé en six sections (comprenant cette section consacrée à une introduction historique au sujet). La section 9.2 relate les différentes étapes chronologiques de notre expérience de formation de molécules froides de césium par photoassociation. L'interprétation du processus de formation, et le rôle privilégié des états  $0_g^-$  et  $1_u$  sont décrits dans la section 9.3. La de détection par ionisation permet aussi d'évaluer la distribution des niveaux ro-vibrationnels peuplés, comme cela est expliqué dans la section 9.4. Le modèle théorique d'expansion balistique des molécules permettant d'extraire des données expérimentales la température des molécules froides est présenté en section 9.5. La section suivante (section 9.6) vient conclure ce chapitre en présentant les autres expériences de formation de molécules froides, ainsi que certaines perspectives comme le piégeage de telles molécules.

#### 9.1.2 Intérêt des molécules froides

Tout comme les expériences de refroidissement d'atomes, qui ont amené, et amènent encore, des développements importants, les expériences de formation de molécules froides conduisent à de nombreuses applications. On peut songer à l'optique moléculaire, l'optique non linéaire, l'interférométrie (voir [Chapman et al., 1995]), l'utilisation de jets denses de molécules pour la nanolithographie (voir [Seideman, 1997]), la métrologie (ou la spectroscopie de très haute résolution) ou encore à la possibilité de faire des tests fondamentaux concernant le modèle standard<sup>1</sup>etc. Les développements plus spécifiques au domaine des molécules froides sont par exemple : la chimie froide avec des états moléculaires parfaitement définis, l'éventuelle création de condensats de molécules ou même le "laser à molécules", la séparation isotopique de molécules, ou l'étude des sections efficaces de relaxation ro-vibrationnelle. Indiquons que la chimie froide est mise à profit en astrophysique : la température du rayonnement cosmique de fond baignant l'Univers est de 2,73 K, et les températures que nous utilisons sont près de 10000 fois inférieures !

#### 9.1.3 Notion de température

Nous utilisons trois notions différentes de température :

1. *La température translationnelle*  $T = T_{\text{trans}}$  :

Elle est donnée par la distribution en vitesse du centre de masse.

2. *La température vibrationnelle*  $T_{\text{vib}}$  :

Elle est donnée par la distribution statistique (de Boltzmann)  $n_{v_1}/n_{v_2} = e^{-(E_{v_1}-E_{v_2})/(k_b T)}$  des niveaux vibrationnels.

---

<sup>1</sup>Via les brisures de symétries détectées par exemple par la présence d'un dipôle permanent. A ce propos signalons l'article détaillé de [Ejnisman et al., 1997] et le travail de [Chardonnet, 1999] ou encore les recherche d'un dipôle permanent dans YbF.

### 3. La température rotationnelle $T_{\text{rot}}$ :

Elle est donnée par la distribution statistique des niveaux rotationnels.<sup>2</sup>

Lorsque nous parlerons de molécules froides sans plus de précision, il s'agira de la température translationnelle.

#### 9.1.4 Utiliser le refroidissement par laser ?

Nous allons tout d'abord présenter historiquement les premières idées concernant le refroidissement par laser d'atomes ou de molécules qui furent suggérées, puis nous exposerons les méthodes modernes apparues à la suite du succès du refroidissement d'atomes neutres par laser.

##### Les idées historiques

Une première idée fut développée en même temps que les idées concernant le refroidissement des atomes par laser. [Kastler, 1950] évoqua la "possibilité d'un effet lumino-frigorique" (ou inversement "lumino-calorique"), et ce avant même l'avènement des lasers ! En plus du refroidissement par la lumière, il suggéra l'utilisation des différentes températures  $T_{\text{vib}}$ ,  $T_{\text{rot}}$  pour le refroidissement translationnel : comme tout système se thermalise par collision, il suffit en effet de refroidir une des deux<sup>3</sup> températures  $T_{\text{rot}}$  ou  $T_{\text{vib}}$  pour refroidir  $T_{\text{trans}}$ .

##### Première réalisation expérimentale de refroidissement par laser

Une idée similaire fut reprise par [Djeu, 1978] lors des débuts du refroidissement des atomes par laser, et réalisée par [Djeu and Whitney, 1981], avant le premier ralentissement d'atomes !

L'expérience est réalisée dans une enceinte cylindrique (1,5 m de long, et 12,7 cm de large), remplie de gaz CO<sub>2</sub> (et de Xe en nombre variable ce qui permet de faire varier les paramètres collisionnels de l'expérience), thermalisée à 250° C sur l'une des parois et à 300° C au milieu. Un laser CO<sub>2</sub> à 10,6 μm d'une puissance de 300 W et ayant un "waist" de quelques centimètres, est colimaté et traverse le gaz dans lequel il produit une transition entre les niveaux vibrationnels<sup>4</sup> (100) et (001). Ce dernier se désexcite rapidement<sup>5</sup> vers un état (000) d'énergie inférieure (processus anti-Stokes : longueur d'onde du photon 4,3 μm) ce qui refroidit  $T_{\text{vib}}$ . L'état initial (100) est repeuplé par des collisions thermalisantes avec le gaz restant, ce qui tend à abaisser  $T_{\text{trans}}$ . La diminution de température que l'on obtient le long du trajet laser est mesurée par la détection, au moyen d'un manomètre, d'une variation d'un millième de la pression dans l'enceinte. La diminution de température est estimée à 1° C, ce qui est insuffisant pour produire des molécules froides.

##### Les idées survenues après la réalisation du refroidissement des atomes

Signalons tout d'abord l'expérience de déflexion d'un jet<sup>6</sup> supersonique de Na<sub>2</sub> par [Herrmann et al., 1979] : ils utilisent un laser à colorant qui irradie à angle droit le jet, ce qui permet par la même occasion de faire de la spectroscopie, car le jet n'est dévié que lorsque le laser est à résonance. La déflexion obtenue est mesurée en balayant spatialement un détecteur (filament de tungstène s'ionisant à l'arrivée des molécules de Na<sub>2</sub>). Le pourcentage de molécules déviées étant très faible, de l'ordre

<sup>2</sup>On peut citer à ce propos l'observation par [Hartmann et al., 1996] de la superfluidité dans He<sub>5500</sub> créée avec une température rotationnelle d'environ 400 mK (voir aussi [Löhmannsröben et al., 1990]).

<sup>3</sup>[Kastler, 1950] pense plus spécifiquement à la température de spin, en remarquant qu'une aimantation adiabatique fait chauffer les molécules alors qu'une désaimantation les refroidit.

<sup>4</sup>N'ayant pas traité dans cette thèse les molécules polyatomiques à  $N$  atomes, je renvoie à [Landau and Lifchitz, 1988] (100,2), et indique seulement que parmi les  $3N$  degrés de liberté, il y a les 3 angles d'Euler, les 3 coordonnées du centre de masse. Les niveaux vibrationnels sont donc décrits par  $3N - 6$  nombres, correspondant chacun au nombre de quanta de vibration dans l'un des  $3N - 6$  modes de vibration. Dans le cas présent  $N = 3$ , il y a donc 3 quanta de vibration.

<sup>5</sup>La transition laser (001) → (100) décrite dans la note 7 page 261, est 600 fois plus lente.

<sup>6</sup>[Dagdigian and Wharton, 1972] avait déjà réalisé la déflexion par champ électrique d'un jet de molécules hétéronucléaires en utilisant leur polarité.

d'un millième, la détection est réalisée en synchronisant le signal (technique de "lock-in") avec la coupure du laser à la fréquence de 400 Hz. Cependant, comme l'expérience précédente, cette expérience permet de mettre en évidence l'effet de la lumière sur la vitesse translationnelle des molécules mais ne permet pas d'obtenir des molécules froides.

Une idée naturelle pour refroidir les molécules est d'utiliser la méthode qui permet de refroidir des atomes, c'est-à-dire le refroidissement laser. La nécessité d'effectuer un grand nombre de cycle d'absorption-émission spontanée pour réaliser le refroidissement se heurte au très grand nombre de niveaux ro-vibrationnels vers lesquels se désexcite une molécule ayant absorbé un photon laser. La technique de refroidissement de molécules par laser requiert donc l'utilisation d'un nombre gigantesque de lasers repompeurs (voir la section 5.3.6). Une idée astucieuse pour créer les nombreux lasers repompeurs nécessaires au refroidissement de molécules par laser fut proposée par [Bahns et al., 1996]. Les fréquences appropriées sont créées grâce à un milieu Raman constitué d'un jet de la molécule à refroidir – un autre jet situé en arrière verra ainsi l'influence du laser avec toutes les fréquences de transitions et sera donc refroidi. Le désaccord Doppler est donc automatiquement maintenu. La méthode est en revanche très complexe, et de ce fait difficile à mettre en œuvre. Elle nécessite d'abord un balayage de la fréquence laser pour un refroidissement rotationnel, le refroidissement translationnel survient ensuite et finalement, le refroidissement vibrationnel est obtenu en saturant toutes les transitions sauf celles venant de  $v = 0$ . [Bahns et al., 1996] étudient en détail le cas de  $\text{Cs}_2$ , où le singulet  $X^1\Sigma_g^+(v'' = 0 - 9, J'' = 0, 2)$  forme un cycle quasi-fermé (au moins  $10^5$  cycles émission-absorption sans perte notables) avec  $B^1\Pi_u(v' = 0, J' = 1)$ .

En conclusion, ces méthodes sont trop complexes pour être mises en œuvre ou ne permettent pas d'obtenir un refroidissement efficace.

### 9.1.5 Le refroidissement par photoassociation

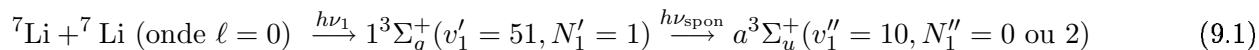
La première mise en évidence expérimentale de molécules froides ( $T \approx 0,3$  mK) a été réalisée dans notre équipe en 1998, en photoassociant une paire d'atomes de  $\text{Cs}_2$ . Cette expérience a été largement relatée dans les journaux : Science (10 avril 1998 p 200), Science News (30 mai 1998 p 342), Le nouvel Observateur (20 août 1998 p 57), Le Monde (14 juillet 1998 p 18), Pour la Science (août 1998 p 22), Science et Avenir (septembre 1998 p 16), Photonics (novembre 1998, p 46), Science & Vie (décembre 1998, p 22) et dernièrement dans Euréka (juillet 1999 p 25). Un article de vulgarisation est paru dans La Recherche (mars 1999 p 44).

La majeure partie de ce chapitre est consacrée à la genèse et à la description de cette expérience, par ailleurs présentée dans [Fioretti et al., 1998a]. Avant cela indiquons les différentes idées qui furent (et sont encore) proposées pour créer des molécules froides à partir de la photoassociation.

Le but recherché consiste à trouver un processus de pompage optique partant de deux atomes froids libres et permettant d'atteindre un niveau moléculaire excité se désexcitant vers un niveau de l'état fondamental. Les schémas spécifiques permettant d'atteindre  $v = 0, J = 0$  (i.e. de refroidir  $T_{\text{vib}}$  et  $T_{\text{rot}}$ ) seront exposés en section 9.6.2. A ce jour, seules les molécules  $\text{Cs}_2$  et  $\text{K}_2$  ont pu être produites par photoassociation, mais il ne fait aucun doute que des schémas de création et de détection similaires seront utilisés pour de nombreuses autres molécules. La section 9.6.1 sera consacrée à la description des autres observations de molécules froides que la nôtre.

#### Proposition pour la création de la molécule froide $\text{Li}_2$

En étudiant les facteurs de Franck-Condon et les taux de désexcitation entre différents états de la molécule dimère de lithium, [Côté and Dalgarno, 1997] (voir aussi [Côté and Dalgarno, 1998]) calculent le processus le plus favorable pour former simplement des molécules froides par photoassociation à partir de  $^7\text{Li}$ , et suggèrent en conséquence le processus suivant (en notation du cas (b) de Hund) :



L'émission spontanée ne peuplant comme état lié que l'état ( $v''_1 = 10, N''_1 = 0$  ou  $2$ ), les 90 % des autres désexcitations se font dans le continuum. [Côté and Dalgarno, 1997] suggèrent ensuite le processus suivant

permettant d'atteindre  $v = 0$  :

$$a^3\Sigma_u^+(v_1'' = 10, N_1'' = 0 \text{ ou } 2) \xrightarrow{h\nu_2} 1^3\Sigma_g^+(v_2' \approx 10, N_2' = 1) \xrightarrow{h\nu_{\text{spont}}} a^3\Sigma_u^+(v_1'' = 0, N_1'' = 0 \text{ ou } 2) \quad (9.2)$$

La dernière étape, bien que peuplant préférentiellement  $v_1'' = 0$ , ne peuple pas uniquement ce dernier : si on veut perfectionner la méthode, il suffit de recommencer l'étape de pompage sur les autres niveaux. Cette étude est étendue au cas de  $^6\text{Li}$  et de l'état  $X^1\Sigma_g^+$  par [Côté and Dalgarno, 1999].

### Proposition pour la création de la molécule froide $\text{Na}_2$

Dans le cas où l'état photoassocié se désexcite spontanément vers des états du continuum, [Band and Julienne, 1995] eurent l'idée d'utiliser un second laser excitant l'état photoassocié pour effectuer une photoassociation à deux étages (comme celle mentionnée au paragraphe 7.5.2) vers un état se dépeuplant préférentiellement par émission spontanée vers un état lié. Les auteurs prennent l'exemple d'un état de Rydberg, mais quelle que soit la molécule, il doit être possible de trouver de tels états.

### Proposition pour la création dans un condensat

[Julienne et al., 1998] reprennent l'idée de la photoassociation à deux couleurs développée par [Bohn and Julienne, 1996] mais en partant d'un condensat atomique et en traitant (par un canal de perte  $|p\rangle$ ) la chute due à la gravité des éventuelles molécules froides produites. On pourra là aussi se référer à la théorie développée à la section 8.2.1, qu'il suffit de modifier légèrement pour retrouver les résultats de [Bohn and Julienne, 1996, Julienne et al., 1998].

A chaque étape, l'émission spontanée peut être remplacée par de l'émission stimulée (voir l'expérience détaillée en section 7.3.2), par des processus Raman ou par des processus S.T.I.R.A.P.<sup>7</sup> (voir la section 9.6.2).<sup>8</sup>

L'intérêt du condensat est son énorme densité : le taux de photoassociation sera en conséquence très élevé. [Julienne et al., 1998] montrent qu'en moins de  $100 \mu\text{s}$ , plus de la moitié des atomes peuvent être transformés en molécules froides. La principale difficulté expérimentale est de contrôler parfaitement les fréquences des deux lasers, pour réussir à s'affranchir de l'émission spontanée, comme il est suggéré par [Bohn and Julienne, 1996] avec le choix  $\hbar\delta_L^{\text{res}} = -E$ . Nous étudierons ceci dans la section suivante.

Une autre idée pour former des molécules froides consiste à former des molécules en photoassociant une paire d'atomes situés dans le même site d'un réseau optique. Les densités atteintes dans les réseaux optiques permettront sans doute rapidement de telles expériences, en particulier en disposant un condensat dans un réseau.

## 9.2 Chronologie de la découverte des molécules froides de $\text{Cs}_2$

Je retrace ici le déroulement chronologique qui nous permet de réaliser la première observation de molécules froides.

### 9.2.1 Choix d'un laser à colorant

L'expérience, qui commença en 1996, concernait la photoassociation d'atomes froids de césium. Le dispositif expérimental et notamment la description des lasers de photoassociations, du laser d'ionisation et du processus de détection d'ions sont détaillés dans les sections 5.4 et 5.5.

### Difficulté avec les expériences en pertes

Le césium étant un atome très lourd, la désexcitation des molécules photoassociées engendre deux atomes s'échappant avec une vitesse ( $v \propto \sqrt{\frac{E}{m_{\text{Cs}}}}$ ) plus lente que dans le cas des autres alcalins, et qui peut donc être inférieure à la vitesse de capture du piège.

<sup>7</sup>STImulated Raman Adiabatic Passage.

<sup>8</sup>Par émission stimulée nous entendons un laser résonnant, par processus Raman un laser non résonant.

Pour résoudre ces difficultés, plusieurs méthodes peuvent être envisagées, en particulier la possibilité de suivre les expériences réalisées avec un autre atome lourd, le rubidium. Cependant, avant de créer un F.O.R.T. (dont la profondeur est d'environ 1 mK comparée à la profondeur d'environ 1 K d'un P.M.O.), nous testâmes l'utilisation de la détection ionique, qui avait fait ses preuves sur le sodium et le rubidium.

### Choix d'une détection par ionisation à l'aide d'un laser pulsé et choix de la longueur d'onde

Les expériences de photoassociation décrites en section 9.6 ont montré que l'on pouvait obtenir des pertes de l'ordre de 50 %. Ces pertes sont en partie compensées par le remplissage du piège magnéto-optique, dont le temps caractéristique de remplissage est de l'ordre d'une demi seconde. On en déduit que le taux de formation de molécule est de l'ordre de  $\mathcal{R}_{\text{PA}} \approx 1 \text{ mol.at}^{-1}.\text{s}^{-1}$  en considérant que le laser de photoassociation couvre tout le piège. En utilisant l'équation N.6 et en estimant la durée de vie des molécules à environ  $dt \approx 30 \text{ ns}$ , on obtient approximativement un nombre stationnaire de molécules photoassociées égal à :

$$N_{\text{PA}}(t; t, dt) = \mathcal{R}_{\text{PA}}(I_{\text{PA},0})N_{\text{at}}^{\text{PA}} dt \approx 1 \times 10^8 \times 30.10^9 \approx 3 \quad (9.3)$$

Bien que ce nombre soit faible, la détection par ionisation semble possible car elle permet de détecter un ion unique. L'utilisation d'un laser à colorant continu semble la plus simple pour collecter les ions de façon ininterrompue. Ne disposant pas d'un tel laser, nous avons utilisé un laser pulsé qui a de plus l'avantage de délivrer une grande énergie permettant d'ioniser efficacement tous les états. Évidemment, une impulsion laser n'ionise que les molécules photoassociées présentes dans le piège. Bien que ce nombre soit faible, il doit être néanmoins mesurable. Pour effectuer une ionisation directe, la longueur d'onde fut choisie à  $\approx 720 \text{ nm}$  (voir figure 9.2).

### 9.2.2 Obtention du premier spectre en utilisant une diode laser. Production d'ions sans la diode laser !

#### Paramètres d'obtention du premier spectre

C'est dans cette configuration que le premier spectre de photoassociation fut réalisé en utilisant la diode DBR (SDL 5712-H1, 100 mW) comme laser de photoassociation, dont la fréquence est balayer par un changement de température avec une vitesse typique de 10 mn par  $\text{cm}^{-1}$ . Ce spectre, présenté en figure 9.1 est obtenu en mesurant le nombre d'ions Cs<sub>2</sub><sup>+</sup> et Cs<sup>+</sup> à chaque impulsion laser, i.e. toutes les 0,1 s, puis en moyennant informatiquement sur une dizaine de mesures. Pour des portions de spectres plus précises, il faut s'affranchir des fluctuations de vitesses du moteur, le balayage de la diode est donc plus lent et est obtenu par un courant délivré par l'ordinateur de commande.

Comme attendu, seul le signal d'ions Cs<sub>2</sub><sup>+</sup> donne accès au spectre, le signal de Cs<sup>+</sup> est près de 100 fois supérieur et provient essentiellement des atomes excités dans l'état  $6p_{3/2}$  par les lasers de piégeage.<sup>9</sup>

#### Optimisation des paramètres

Une fois les premiers spectres de photoassociation réalisés, les paramètres furent optimisés afin d'obtenir le meilleur signal possible. De nombreux essais permirent de définir les critères suivants :

1. Le piège doit être de petite dimension et on doit utiliser un décalage en pulsation d'environ  $-3\Gamma$  et  $I_{\text{tot}} \approx 6I_{\text{sat}}$  (i.e.  $I \approx I_{\text{sat}}$  pour chacun des faisceaux pièges).

En effet, le piège est ainsi très dense et peu être recouvert plus facilement par le laser de photoassociation. Un piège un peu plus volumineux peut entraîner un signal un peu plus important, mais le bruit des ions produits par la photoassociation causée par les lasers de piégeage devient aussi plus important. Notre piège contient ainsi près de 5 fois moins d'atomes qu'il ne peut en contenir si l'on augmente la puissance de la diode esclave.

<sup>9</sup>Les autres processus, comme  $\text{Cs}_2 + 2h\nu \rightarrow \text{Cs}^+ + e^- + \text{Cs}$  ou  $\text{Cs}_2 + 2h\nu \rightarrow \text{Cs}^+ + \text{Cs}^-$  ne semblent pas intervenir. Signalons encore que la recherche de molécules Cs<sub>3</sub> par l'observation de Cs<sub>3</sub><sup>+</sup> n'a pas abouti, la longueur d'onde de notre laser n'étant pas très favorable à une telle détection (voir [Kim and Yoshihara, 1993a]).



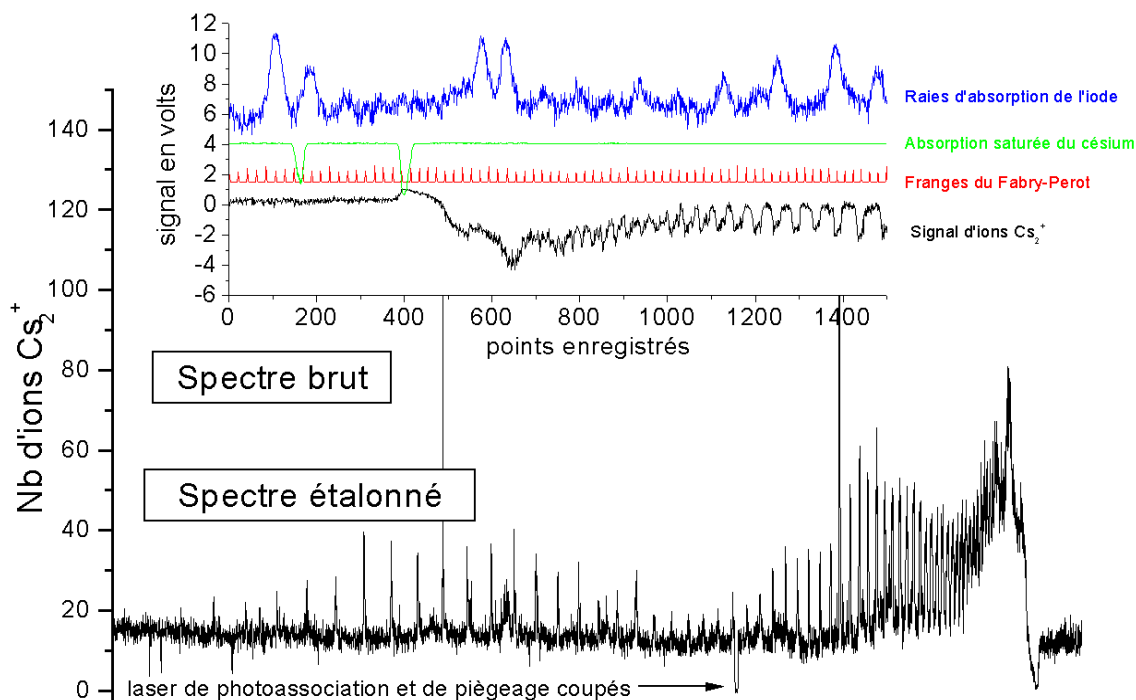


FIG. 9.1: Spectre de photoassociation obtenu par balayage en température de la longueur d'onde d'une diode laser D.B.R.. Le nombre d'ions est nul lorsque le laser de photoassociation détruit le piège à la résonance atomique correspondant à la transition  $6s \rightarrow 6p_{3/2}$  et lorsque tous les lasers sont coupés. Une faible partie du faisceau laser de photoassociation est utilisé pour pouvoir étalonner le spectre en utilisant à la fois les raies d'absorption de l'iode, les raies d'absorption saturées du césium et l'intervalle spectral libre (environ 0,75 GHz) d'un Fabry-Perot. Le spectre "brut" permet aussi d'observer les états près de la limite de dissociation qui sont très perturbés par la structure hyperfine.

2. Peu de gaz résiduel (temps de chargement du piège de l'ordre de la seconde).

Cela est utile, pour les mesures en pertes de piège. En effet les atomes qui s'échappent ne sont pas remplacés, le taux de perte est donc plus important.

3. "Waist" du laser de photoassociation d'environ  $200 \mu\text{m}$ .

En effet, il est assez facile de saturer les transitions de photoassociation. Il faut donc défocaliser le laser de photoassociation jusqu'à ce qu'il soit en dessous de la saturation dans la zone de densité maximale. Ainsi, il "couvre" le maximum d'atomes avec une puissance optimale. Cette conclusion est à rapproché de celles du modèle théorique que je développe en appendice N.2.2.

4. Laser d'ionisation assez "large", i.e. peu focalisé : "waist" un peu inférieur au millimètre.

En effet, il doit couvrir toute la zone de photoassociation. Notons que la nécessité d'utiliser un laser d'ionisation assez large est déjà une indication de l'expansion balistique de molécules froides. Il ne faut évidemment pas qu'il soit trop large, car il est très difficile de saturer l'ionisation : il faut toute la puissance disponible (3 mJ par pulse).

Une fois ces tests achevés, le respect de ces critères nous a permis d'obtenir, pour les raies de photoassociation les plus intenses, jusqu'à 200 ions et plus à chaque ionisation. Soulignons la difficulté des réglages à effectuer, puisqu'un mauvais réglage peut entraîner la chute du nombre d'ions observés à une valeur proche de 0!

La disparité entre le nombre d'ions attendus (3 au maximum, cf. équation 9.3) et le très grand nombre d'ions détectés nous amena alors à étudier la dynamique de formation des ions.

### 9.2.3 Grande durée de vie des molécules créées par le laser de photoassociation et les lasers pièges

#### Des molécules de longue durée de vie

L'installation d'un hacheur mécanique (voir la figure 5.1 page 122) sur le trajet du faisceau de photoassociation permet d'allumer et de couper celui-ci au moment voulu. On put ainsi obtenir la dynamique décrite par le signal 1) de la figure 9.4 (page 219). On remarque que le temps d'obtention du régime stationnaire, une fois allumé le laser de photoassociation, est très long (plusieurs millisecondes) et, qu'une fois le faisceau laser occulté, le temps d'observation des molécules donnant des ions  $\text{Cs}_2^+$  reste très élevé (plusieurs millisecondes). Ces valeurs sont plusieurs ordres de grandeur supérieures aux durées de vie des molécules excitées (quelques dizaines de nanosecondes).

La possibilité que nous photoassocions des molécules dans l'état excité  $2_u(6s + 6p_{3/2})$  qui a une durée de vie de plusieurs microsecondes<sup>10</sup> fut vite écartée, car cet état n'est excitable qu'à très longue distance interatomique (voir page 99), et notre spectre explore des distances bien inférieures à  $100 a_0$ . Signalons que notre système de détection pulsée est sans doute performant pour effectuer la spectroscopie de l'état  $2_u$ , ce qui n'a jamais été réalisé. L'ionisation pulsée directe permet en effet d'ioniser les états qui ont une très longue durée de vie car le nombre de molécules excitées en régime stationnaire (voir la formule 9.3) est alors important.

Nous sommes donc arrivé à la conclusion que nous observons l'ionisation des molécules dans l'état fondamental<sup>11</sup>.

#### Création d'ions par les lasers de piégeage

La figure 9.1 montre un bruit d'ions  $\text{Cs}_2^+$  résiduels même en l'absence de laser de photoassociation résonant. Ce bruit est dû aux lasers de piégeage car il semble suivre linéairement le paramètre de saturation.

Afin d'éliminer cette source de bruit, nous avons supprimé l'effet du laser de piégeage (i.e. le laser esclave) en le "désinjectant". Nous le "désinjectons" en décalant la fréquence du laser maître, via le modulateur acousto-optique (voir figure 5.4), de manière à ce que le laser esclave ne soit plus injecté. Le problème principal est que ce laser se met alors à laser sur son mode naturel qui peut être proche des fréquences de piégeage. Nous avons donc, dans les expériences suivantes, coupé physiquement le faisceau grâce à une cellule de Pockels (ce qui permet plus généralement de réduire sa puissance à volonté) ou grâce à une lame de rasoir montée sur un haut-parleur que l'on commande électriquement. Ceci nous permet d'observer en coupant tous les lasers continus<sup>12</sup>, le même type de chute qu'avec les molécules produites par le laser de photoassociation (i.e. un signal semblable au signal 1) de la figure 9.4). L'explication de cette production de molécules stables par les lasers de piégeage sera donnée au chapitre 13.1.5.

## 9.3 Interprétation de la formation et de la détection des molécules stables de $\text{Cs}_2$

L'unique explication de ces observations d'ions  $\text{Cs}_2^+$  plusieurs millisecondes après la coupure des lasers était que nous formions des molécules stables. La conclusion suivante s'impose donc : les molécules étaient ionisées dans l'état fondamental. Nous allons à présent nous attacher à la compréhension des mécanismes précis amenant à l'étape finale qu'est l'ionisation.

<sup>10</sup>La durée de vie de l'état  $2_u(6s + 6p_{3/2})$  est difficile à évaluer, car sa durée de vie est infinie à courte distance, elle ne devient finie que grâce aux effets de retard (voir la formule 3.77). De plus, la structure hyperfine est importante à ces distances, ce qui invalide la formule 3.77. En prenant néanmoins une valeur typique de  $R \approx \frac{1}{10} \lambda \approx 250 a_0$ , on trouve  $\hbar\gamma_{\text{spont}} \approx 15 \mu\text{s}$ .

<sup>11</sup>Je parle ici de l'état  $a^3\Sigma_u^+$  ou de  $X^1\Sigma_g^+$ , bien que spectroscopiquement le seul état électronique fondamental est  $X^1\Sigma_g^+$ .

<sup>12</sup>Le laser repompeur passe lui aussi à travers un modulateur acousto-optique.

### 9.3.1 Production des molécules stables : importance de la branche répulsive à distance intermédiaire du puits $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$

L'interprétation du spectre a été effectuée en parallèle avec les recherches expérimentales. En ajustant la formule M.9 de LeRoy-Bernstein (non améliorée à cette période de l'expérience), on obtient un coefficient asymptotique  $C_3$  de l'ordre de  $-12e^2a_0^2$  compatible avec l'état  $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$  (voir la table 3.5 page 98). Nous étudierons en détail le spectre en section 10.6. La règle de sélection  $g \rightarrow u$  nous indique alors que les molécules stables que nous observons sont probablement (l'influence de la structure hyperfine sur cette conclusion sera traité par la note 9.4.2 page 216) dans l'état  $\alpha^3\Sigma_u^+$ .

Il existe un autre puits de potentiel avec le même coefficient  $C_3$ , le puits  $2_u$ , que nous venons d'écartier dans la section précédente.

La raison pour laquelle seul l'état  $0_g^-$  donne des molécules stables, alors que les autres états observés expérimentalement dans les autres expériences de photoassociation, comme le  $1_g$  ou le  $0_u^+$ , étaient presque certainement excités dans notre expérience, est la suivante : les courbes de potentiel sont représentées en figure 9.2. Contrairement aux autres états, la branche répulsive de l'état  $0_g^-$  présente une pente faible, ce qui permet l'existence d'un point de (Franck-)Condon à distance (que nous appelons) intermédiaire très favorable à la désexcitation en un état lié. Les autres états comme  $1_g$  ne présentent qu'un seul point de Condon, le point tournant classique externe, où l'excitation et donc aussi la désexcitation se produisent. La distance internucléaire correspondant au point tournant externe  $R_C$  est très grande, ce type d'état se désexcitera donc presque exclusivement en deux atomes libres.

Un autre puits de potentiel présente une branche répulsive "douce" à une distance favorable pour la désexcitation en états liés : l'état  $1_u$ , mais il n'est pas efficacement excité du fait que les atomes sont dans l'état  $6s(f=4)$ . Nous détaillerons ce point en section 9.3.3.

### 9.3.2 Processus d'ionisation des molécules dans l'état fondamental

#### Dépendance en intensité des signaux d'ions

La mesure de la dépendance du nombre d'ions  $\text{Cs}_2^+$  obtenus en fonction de la puissance laser ionisante fut une des premières réalisées<sup>13</sup>. Le résultat montre très clairement une dépendance linéaire du nombre d'ions  $\text{Cs}_2^+$  et une dépendance quadratique pour le nombre d'ions  $\text{Cs}^+$ . Cette dernière dépendance est facilement explicable par l'ionisation à deux photons à partir des atomes  $\text{Cs}(6p_{3/2})$ . La dépendance linéaire du  $\text{Cs}_2^+$  est plus étrange, car on s'attend là aussi à une variation quadratique, puisque deux photons (de longueur d'onde 720 nm) sont nécessaires pour atteindre le fond du puits moléculaire de  $\text{Cs}_2^+$  à partir d'états ro-vibrationnels sous la limite asymptotique  $6s + 6s$ . Afin de comprendre ce "paradoxe", on rechercha quel état intermédiaire peut permettre une ionisation à deux photons présentant une variation linéaire en intensité<sup>14</sup>.

#### État intermédiaire lié asymptotiquement à $6s + 5d$

La recherche de l'état intermédiaire se fit d'une part expérimentalement, en modifiant la longueur d'onde du laser à colorant, et d'autre part théoriquement, en étudiant les courbes de potentiels moléculaires.

La figure 9.3 montre que l'ionisation est efficace lorsque les photons ionisant sont dans une fenêtre d'énergie d'environ  $700\text{cm}^{-1}$  comprise entre  $13900\text{cm}^{-1}$  et  $14600\text{cm}^{-1}$ . Cela s'interprète en considérant que la transition atomique  $6s \rightarrow 5d$  requière une énergie de près de  $14600\text{cm}^{-1}$  et que le puits  $\alpha^3\Sigma_u^+$  a une profondeur d'environ  $250\text{cm}^{-1}$ . L'état intermédiaire recherché semble donc être l'état  ${}^3\Pi_g(6s + 5d)$  qui a une profondeur d'environ  $950(14600 - 13900 + 250)\text{cm}^{-1}$ . Avant d'étudier plus en détail ce spectre (dans la section 9.4.2), indiquons les autres fenêtres d'ionisation possibles.

<sup>13</sup>Pour cette mesure, contrairement à ce qui était dit auparavant, nous réduisons l'intensité laser "à la main" plutôt que d'employer des densités optiques, cela permet de balayer très rapidement toute une gamme de puissance.

<sup>14</sup>La probabilité d'absorber deux photons est donnée par une théorie des perturbations au deuxième ordre et contient donc le module au carré d'une somme du type :  $\sum_k \frac{\langle f | -\vec{\mu} \cdot \vec{E}_{\text{rad}} | k \rangle \langle k | -\vec{\mu} \cdot \vec{E}_{\text{rad}} | i \rangle}{E_i + \hbar\omega_{\text{ion}} - E_k}$  sur les états intermédiaires  $|k\rangle$  possibles (voir par exemple [Grynberg et al., 1997] II (C.35)).  $E_{\text{rad}} \propto \sqrt{I}$  fournit le résultat de la dépendance quadratique en  $I$ . Le traitement doit évidemment être fait sans perturbation, lorsque l'état intermédiaire est proche d'un état réel, i.e. s'il existe  $|k\rangle$  tel que  $E_i + \hbar\omega_{\text{ion}} \approx E_k$ , l'une des deux transitions peut alors saturer (voir la formule J.6 page 405).

### Quels sont les autres schémas d'ionisation possibles ?

En dehors du colorant LDS 722 que nous avons utilisé<sup>15</sup>, nous avons essayé d'ioniser avec les colorants LDS 751, LDS 722, LDS 698, DCM, Rhodamine 560, Y.A.G. doublé à 532 nm, coumarine 520, coumarine 460, LDS 390 et enfin le Y.A.G. triplé à 355 nm.

On observe alors la plupart du temps la présence d'une infime quantité d'ions  $\text{Cs}_2^+$ , sauf avec la Rhodamine 560 où la quantité d'ions devient nettement détectable, ce qui peut coïncider à une ionisation ayant comme étape intermédiaire des états moléculaires lié à la limite  $6s + 7s$  (correspondant à une transition atomique à 540 nm).

La plupart de ces spectres furent obtenus en interrompant le faisceau repompeur 4 ms<sup>16</sup> avant d'envoyer le laser ionisant, pour éviter que l'énorme quantité d'ions  $\text{Cs}^+$  provenant des atomes dans l'état  $6p_{3/2}(f' = 5)$  ne vienne perturber le signal des ions  $\text{Cs}_2^+$ . Ceci nous permit aussi d'observer, à la fréquence du Y.A.G. triplé, un spectre faible en ions  $\text{Cs}^+$  (et non pas en ions  $\text{Cs}_2^+$ )! Une tentative d'amélioration du spectre obtenu à consister à soustraire le signal une fois sur deux avec et sans laser de photoassociation, afin d'éliminer les "bruits" provenant d'autres lasers. Cette méthode n'a en fait jamais donné de bons résultats. Indiquons enfin que la fréquence du Y.A.G. doublée qui fut utilisée ensuite par [Takekoshi et al., 1998, Takekoshi et al., 1999] (voir la section 9.6.1) semble moins efficace et n'amène probablement pas à la saturation des transitions. Pour notre part, lors de l'essai à cette fréquence, le signal énorme de  $\text{Cs}^+$  masquait celui de  $\text{Cs}_2^+$ .

Afin de confirmer l'interprétation de notre schéma d'excitation à deux étages (résumé par la figure 9.2) avec le LDS 722, nous avons essayé d'ioniser avec un seul photon. Un essai fut donc réalisé avec le LDS 390, pour ioniser avec un photon vers  $722/2 = 361$  nm. Malheureusement le colorant "mourait" de façon inexplicable après une heure de fonctionnement et la puissance de sortie était très faible. Nous avons donc rapidement opté pour la solution qui consiste à doubler la fréquence du LDS 722 grâce à un cristal doubleur. Hormis les problèmes de qualité de faisceau (astigmatisme) et d'accord de phase (voir la section 5.4.1) qu'il faut suivre avec le changement de longueur d'onde du laser à colorant, nous avons pu obtenir pour la fréquence doublée une puissance de 0,1 mJ par pulse. Ceci ne nous a pas permis d'observer les ions  $\text{Cs}_2^+$ , dont le nombre doit être faible, même si l'énorme signal de  $\text{Cs}^+$  nous en masquait une partie. En conséquence, le processus d'ionisation a été interprété comme indiqué sur la figure 9.2 : les deux points de Condon de l'état intermédiaire entrent en jeu, le point interne pour la première transition, le point externe pour la deuxième. Ainsi s'explique le fait que le processus à deux photons peut être efficace, mais non celui à un photon unique.

Une fois compris le mécanisme de formation et de détection de ces molécules stables, il nous fallait connaître plus précisément quels étaient les états moléculaires ro-vibrationnels de l'état fondamental qui étaient peuplés. Cette étude sera décrite après la présentation d'un autre schéma de formation de molécules froides, *via* l'état  $1_u$ .

### 9.3.3 La formation de molécules froides *via* l'état $1_u$

#### Observation de l'état $1_u$

Dans le premier spectre publié, (voir [Fioretti et al., 1998a] ou la figure 9.1) la transition vers le niveau vibrationnel  $v = 1$  de l'état  $1_u$  (vers  $-172$  GHz) était déjà visible, mais elle n'avait pas été interprétée<sup>17</sup>.

La série vibrationnelle, qui fut rapidement attribuée à l'état  $1_u$ , est clairement apparue lors de l'utilisation du laser Ti :Sa, 10 fois plus puissant que la diode D.B.R. ; cette série est présentée dans le chapitre suivant et par la figure 10.2. L'attribution de la série à l'état  $1_u$  fut faite en utilisant la structure hyperfine qui est en effet très grande<sup>18</sup>, l'espacement vibrationnel qui est celui attendu et le fait que la série s'arrête vers  $-7 \text{ cm}^{-1}$  sous la limite de dissociation, ce qui correspond à la profondeur attendue pour ce puits de grande elongation.

<sup>15</sup>LDS 722 signifiant que le maximum de sa courbe de gain est vers 722 nm.

<sup>16</sup>Nous ne pouvions pas encore couper, avec la cellule de Pockels, le laser esclave à cette date.

<sup>17</sup>La première spectroscopie d'un état  $1_u$  purement à longue distance est donc celle de [Wang et al., 1998b].

<sup>18</sup>Nous appelons donc "courbes de potentiel  $1_u$ " toutes les courbes avec structure hyperfine convergeant adiabatiquement lorsque  $R$  diminue vers les courbes de l'état  $1_u$  calculées sans la structure hyperfine ; et cela même si le caractère  $u$ , ou le nombre quantique  $\Omega$  n'est plus un bon nombre quantique.

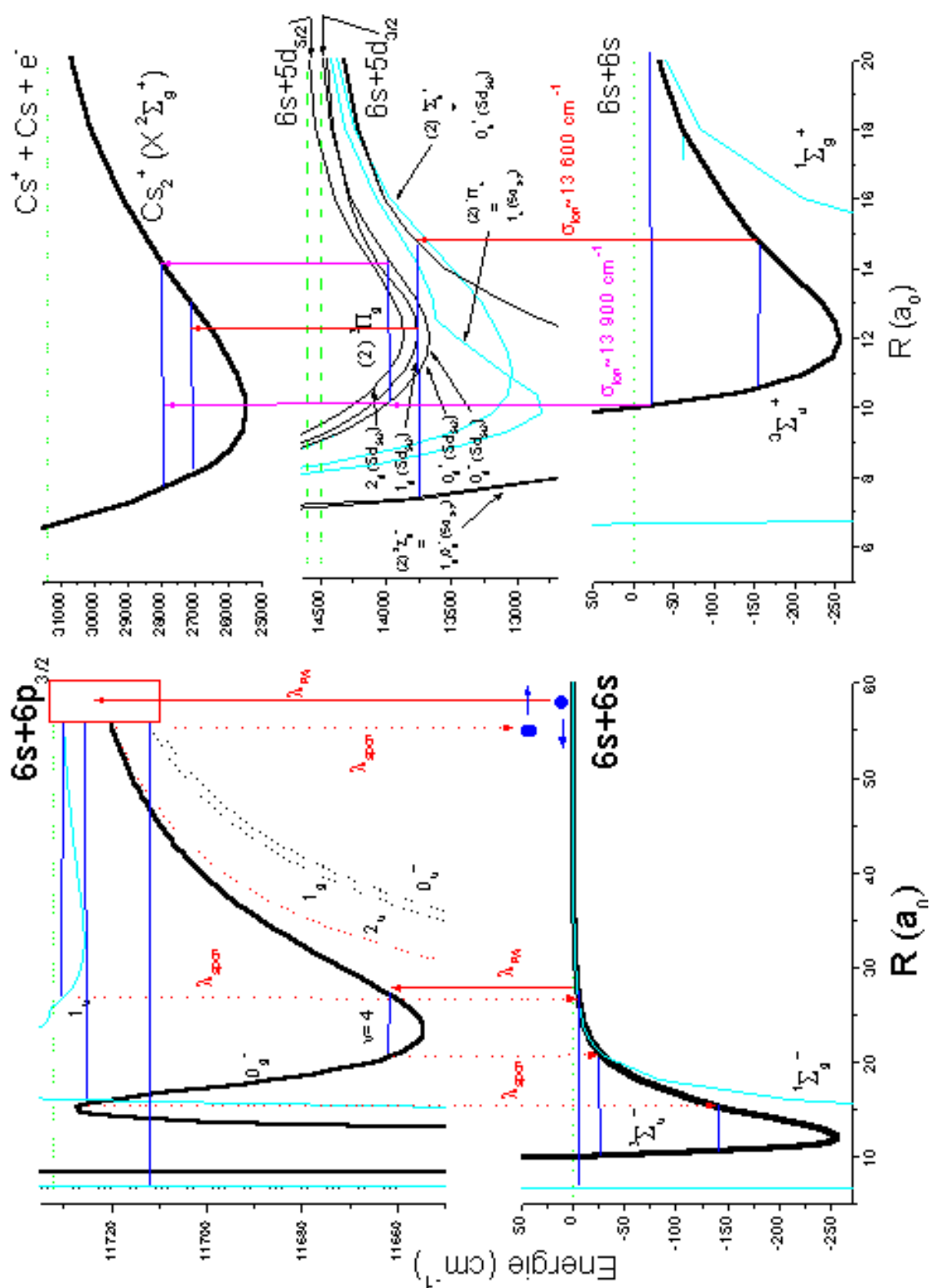


FIG. 9.2: Schéma représentant les courbes de potentiel de [N.Spiess, 1989] indiquant les transitions utilisées pour la formation et la détection des molécules froides de  $\text{CS}_2$  via l'état  $0_g^-$  ou l'état  $1_u$ . La transition "directe" entre les niveaux proches de la limite  $6s + 6p_{3/2}$  et  $\text{CS}_2^+$  n'est pas dessinée car elle n'est pas observée. De même tous les schémas possibles ne sont pas dessinés, d'autres transition "Franck-Condon" sont possibles.

### D'autres molécules stables sont produites par l'état $1_u$

L'interprétation de molécules stables produites par l'excitation de l'état  $1_u$  est similaire à celle développée pour l'état  $0_g^-$ . La branche répulsive de pente "douce" à distance intermédiaire (même si ici la distance est légèrement plus grande) permet aux molécules photoassociées dans l'état  $1_u$  de se désexciter efficacement dans un niveau de l'état fondamental, qui est ensuite ionisé en deux étapes via un processus que nous allons étudier. Le processus précis est plus complexe à cause de la grande structure hyperfine qui complique l'interprétation.

Nous détaillerons au chapitre suivant le "spectre  $1_u$ " et notamment le fait qu'en dark SPOT, l'excitation de l'état  $1_u$  est beaucoup plus efficace et forme donc beaucoup de molécules stables.

## 9.4 États ro-vibrationnels des molécules formées

Je présente ici le problème de la détermination des états ro-vibrationnel peuplés.

### 9.4.1 Calculs théoriques

#### Calcul des coefficients de Franck-Condon

Pour identifier les distributions ro-vibrationnelles produites, on peut (entre autres) calculer les facteurs de Franck-Condon et en déduire les probabilités de désexcitation. Ce calcul fut réalisé par Olivier Dulieu, avec le potentiel de l'état  $0_g^-$  obtenu expérimentalement et le potentiel théorique de l'état  $(a)^3\Sigma_u^+$ .

#### Limite de validité des calculs

Ces calculs sont limités par la précision des courbes de potentiel utilisées, qui n'est que de l'ordre de quelques  $\text{cm}^{-1}$ , et par le fait que la structure hyperfine n'est pas prise en compte, ce qui peut poser des problèmes pour les états proches de la limite de dissociation et enfin que le seul facteur de Franck-Condon ne suffit pas à décrire la probabilité de désexcitation car la valeur du moment dipolaire de transition peut jouer un rôle important. Ces calculs donnent tout de même une très bonne idée de la répartition des populations des états ro-vibrationnels de nos molécules stables.

La spectroscopie expérimentale utilisée conjointement aux calculs théoriques permet d'obtenir des renseignements complémentaires sur les populations d'états ro-vibrationnels peuplés.

### 9.4.2 Utilisation de la spectroscopie expérimentale

En figure 9.3 sont reproduits les spectres d'ions  $\text{Cs}_2^+$  (partiellement publiés par [Fioretti et al., 1998b]) obtenus en modifiant la longueur d'onde du laser à colorant qui ionise les molécules.

#### A partir de l'état $0_g^-(v=4, J=2)$

En fixant le laser de photoassociation (qui est le Ti :Sa) sur la raie  $0_g^-(v=4, J=2)$ , le spectre présente une grande simplicité. Nous avons interprété cela en utilisant le principe de Franck-Condon. Le résultat est schématisé sur la figure 9.2. Il semble que les états peuplés par la désexcitation soient des états très proches de la limite de dissociation. La dispersion en énergie des états de départ est faible, ce qui simplifie notablement l'interprétation du spectre.

Comme indiqué précédemment, l'état intermédiaire semble être l'état  ${}^3\Pi_g(6s+5d)$  qui a une profondeur correspondant approximativement à la largeur de la fenêtre d'ionisation. Pour interpréter plus précisément le spectre, il faut en fait utiliser le cas (c) de Hund pour voir que l'interaction spin-orbite (voir la section 2.13.2) lève la dégénérescence et que l'état  ${}^3\Pi_g(6s+5d)$  est en fait formé de trois états  $2_g, 1_g$  et  $0_g$  (ce dernier est formé de  $0_g^-$  et  $0_g^+$ ) séparés de l'intervalle de structure fine, i.e.  $100\text{cm}^{-1}$  ici. Ces trois états sont accessibles via les états  $0_u^-, 1_u$  qui forment l'état de départ  $(a)^3\Sigma_u^+$ . Le spectre le spectre présente donc clairement trois structures correspondant à l'ionisation via les trois états précités et séparées de l'intervalle de structure fine ( $100\text{cm}^{-1}$ ).

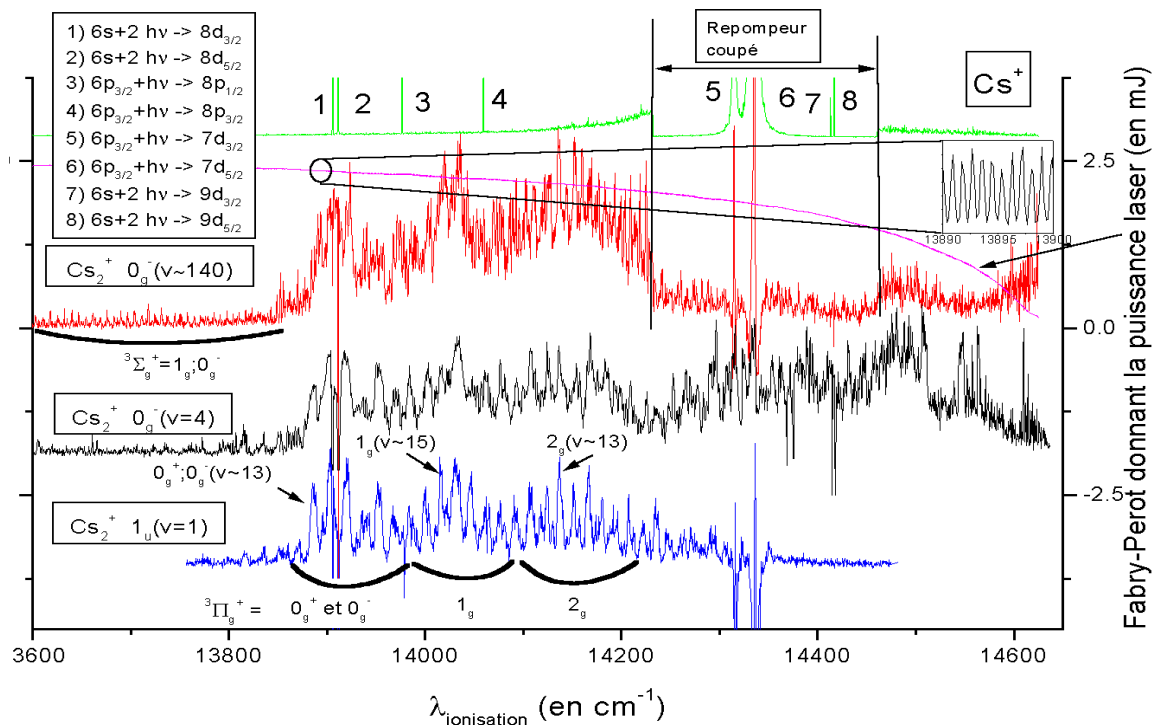


FIG. 9.3: Nombre d'ions  $\text{Cs}_2^+$  en fonction de la longueur d'onde du laser d'ionisation pour trois fréquences différentes du laser de photoassociation. La puissance du laser à colorant décroît mais le nombre d'ions est corrigé (en utilisant le fait que le taux d'ionisation varie linéairement avec la puissance laser) afin de correspondre dans tous les cas à la puissance maximale de 2,5 mJ par pulse. Le signal de  $\text{Cs}^+$  permet, en plus de l'utilisation de l'étalon de Fabry-Perot, de calibrer la longueur d'onde. Le repompeur a été coupé — pour le spectre ionisant les molécules produites lorsque le laser de photoassociation excite l'état  $0_g^-(v \approx 140)$  — quelques millisecondes avant l'ionisation, afin de ne pas avoir trop d'ions  $\text{Cs}^+$  provenant des atomes dans l'état excité  $6p_{3/2}$ ; on remarque en effet que lorsqu'ils y a beaucoup d'ions  $\text{Cs}^+$  le signal d'ions  $\text{Cs}_2^+$  est perturbé. Signalons aussi l'observation (possible grâce à la grande énergie disponible) des raies interdites  $6p \rightarrow 8p$ . Les numéros vibrationnels indiqués ne sont que des estimations basées sur l'extrapolation (grâce à la formule 2.39) des données spectroscopiques de [Kim and Yoshihara, 1993b].

Les spectres obtenus sont assez compliqués, leur interprétation commencée ici, est en cours. Les études spectroscopiques effectuées par [Amiot et al., 1988, Amiot, 1988, Kim, 1993] portent essentiellement sur les portions proches de la distance internucléaire d'équilibre. Les études les plus intéressantes (pour nous) sont celles de [Pichler et al., 1983, Bhale et al., 1992] et surtout celles de [Diemer et al., 1991, Kim and Yoshihara, 1993b], même si leurs données semblent incompatibles. Ils étudient les transitions  $x^3\Sigma_u^+(v'' = 0, 1, 2)$  (noté ainsi au lieu de  $(a)^3\Sigma_u^+$ ) vers  $(2)^3\Pi_g(2_g, 1_g, 0_g^+, 0_g^-)(v' = 0 - 6)$  grâce à l'étude de la fluorescence émise par la molécule excitée par laser (pour [Diemer et al., 1991]) ou (pour [Kim and Yoshihara, 1993b]) grâce à une ionisation à deux photons très similaire à la nôtre appelée RE2PI ("REsonant 2 Photon Ionization").

Les raies du spectre sont espacées d'environ  $16 \text{ cm}^{-1}$  ce qui est bien l'espacement attendu (on peut le voir en prolongeant les données publiées par [Kim and Yoshihara, 1993b]) entre les raies vibrationnelles de chacun des états  $2_g, 1_g$  et  $0_g$ . Le fait que les raies soient bien visibles indiquent bien que la dispersion en énergie des états de départ est faible; la largeur des raies reflète sans doute cette dispersion. Lorsque l'énergie du photon ionisant augmente, on voit ainsi apparaître (vers  $13890 \text{ cm}^{-1}$ ) la première coïncidence entre "l'état" du bas et un niveau vibrationnel du haut des états  $(2)^3\Pi_g(0_g^+)$  et  $(2)^3\Pi_g(0_g^-)$ . Les raies sont un peu plus larges que les celles qui proviennent des états  $(2)^3\Pi_g(1_g, 2_g)$  car les états  $0_g^+$  et  $0_g^-$  sont séparés de  $3,5 \text{ cm}^{-1}$  (d'après [Kim and Yoshihara, 1993b]) — la levée de dégénérescence provient sans doute de l'interaction de

Coriolis — ce qui "élargi" les raies. Plus l'énergie augmente plus les facteurs de Franck-Condon diminuent et moins l'ionisation est efficace, et ce jusqu'à l'énergie d'environ  $13\,990\text{ cm}^{-1}$  où la première coïncidence entre "l'état" du bas et un niveau vibrationnel de l'état  $(2)^3\Pi_g(1_g)$  apparaît ce qui permet "d'ouvrir" une nouvelle fenêtre d'ionisation. En augmentant encore l'énergie des photons d'ionisation l'efficacité diminue car les facteurs de Franck-Condon diminuent jusqu'à la nouvelle coïncidence vers  $14\,090\text{ cm}^{-1}$  avec l'état  $(2)^3\Pi_g(2_g)$ .

### A partir du niveau $v = 140$ de l'état $0_g^-$

Lorsqu'on fixe le laser de photoassociation (qui est la D.B.R.) sur la raie  $0_g^-(v \approx 140)$ , le spectre présente une différence très nette avec le spectre provenant de l'état  $0_g^-(v = 4)$ , sa structure est très dense. On en déduit que la désexcitation de du niveau  $0_g^-(v \approx 140)$  produit des molécules stables dans un très grand nombre de niveaux vibrationnels, ce qui est confirmé par la simple vision du principe de Franck-Condon lors de l'étude de la figure 9.2.

Les raies observées pour  $\lambda_{\text{ionisation}} > 13\,900\text{ cm}^{-1}$  et qui présentent un spectre complexe peuvent être alors attribuées à l'ionisation d'états vibrationnels  $(a)^3\Sigma_u^+(v)$  grâce aux coïncidences avec les états  $(2)^3\Pi_g(2_g, 1_g, 0_g^+, 0_g^-)$ . *L'étude du spectre précédent (à partir de  $0_g^-(v = 4)$ ) permet de faire la spectroscopie partielle des états  $(2)^3\Pi_g(2_g, 1_g, 0_g^+, 0_g^-)$ . Une fois cette spectroscopie faite, l'étude du spectre provenant de la photoassociation du niveau  $0_g^-(v \approx 140)$ , peut permettre de faire la spectroscopie de l'état  $(a)^3\Sigma_u^+$  du césium, ce qui n'a jamais été réalisé.* Le fait que le spectre provenant de l'ionisation des états produits par la photoassociation du niveau  $0_g^-(v = 4)$  et du niveau  $0_g^-(v \approx 140)$  sont semblables (i.e. que les trois fenêtres d'ionisation arrivent aux mêmes énergies) provient du fait que les états  $(2)^3\Pi_g$  et  $(a)^3\Sigma_u^+$  sont situés "l'un sous l'autre" et que les formes des courbes de potentiels sont très proches. Ainsi, par exemple, l'ionisation via l'état  $(2)^3\Pi_g(1_g)$  "commencera" toujours vers  $13\,990\text{ cm}^{-1}$  même si l'état vibrationnel de départ (et aussi d'arrivée) n'est pas le même<sup>19</sup>.

Ce spectre comporte aussi une série de raies observées pour  $\lambda_{\text{ionisation}} < 13\,800\text{ cm}^{-1}$  et qui présentent un spectre clair. Ces raies proviennent de l'ionisation, à partir du point tournant externe (contrairement aux cas précédents) des états vibrationnellement peu excités de l'état  $(a)^3\Sigma_u^+$ , via l'état  $(2)^3\Sigma_g^+(1_g, 0_g^-)$ . La structure de ce spectre est très clair car les deux états possèdent des états vibrationnels éloignés les uns des autres. *L'interprétation de ce spectre peut permettre d'effectuer la spectroscopie partielle des états  $(a)^3\Sigma_u^+$  et  $(2)^3\Sigma_g^+(1_g, 0_g^-)$ .* L'amplitude du signal d'ionisation pour cette portion de spectre est nettement plus faible que l'amplitude provenant de l'ionisation via les états  $(2)^3\Pi_g(2_g, 1_g, 0_g^+, 0_g^-)$ . Nous pouvons donner deux interprétations de ce fait : la première est que la seconde étape de l'ionisation allant vers l'état  $Cs_2^+(X^2\Sigma_g^+)$  est peut être moins favorable, la deuxième interprétation provient du fait que dans le cas de l'ionisation via l'état  $(2)^3\Sigma_g^+$  qui s'effectue vers  $R \approx 15 a_0$ , le moment dipolaire de transition doit être beaucoup plus faible que dans le cas de l'ionisation via l'état  $(2)^3\Pi_g$  qui s'effectue vers  $R \approx 10 a_0$ . En effet, plus  $R$  croît plus le moment dipolaire diminue pour atteindre zéro dans la situation des deux atomes séparés, la transition atomique  $6s \rightarrow 5d$  est en effet interdite (on pourra consulter sur ce point [Bhale et al., 1992]).

### A partir de l'état $1_u(v = 1)$

Le spectre est cette fois-ci très simple. Cela s'interprète (voir encore la figure 9.2) par le fait que le point tournant de l'état  $1_u$  est situé vers  $R \approx 30 a_0$ . La désexcitation produit alors des états très proches de la limite de dissociation (à des énergies de l'ordre du  $\text{cm}^{-1}$  sous la limite). La dispersion en énergie des états de départ est donc très faible (en fait proche de la résolution du laser ionisant), la largeur de la fenêtre d'ionisation reflète donc la structure vibrationnelle de l'état intermédiaire.

En comparant ce spectre avec le spectre provenant de l'ionisation des états produits par la photoassociation du niveau  $0_g^-(v = 4)$ , on remarque une extrême similitude. Cela signifie que l'on ionise en fait les mêmes états. *Le spectre provenant de l'ionisation des états produits par la photoassociation du niveau  $1_u(v = 1)$*

<sup>19</sup> Cela se voit très simplement en dessinant la courbe de Mulliken (voir la section 8.6.4) reflétant le principe de Franck-Condon de conservation de l'énergie cinétique relative :  $V_{(2)^3\Pi_g(1_g)}(R) - V_{(a)^3\Sigma_u^+}(R)$  qui est presque "plate" et vaut presque  $13\,990\text{ cm}^{-1}$  pour tout  $R$ , i.e. quelque soit le point de Condon de départ pour l'ionisation



démontre que le niveau  $1_u(v = 1)$  se désexcitent vers l'état  $(a)^3\Sigma_u^+$ , la règle de sélection  $u \leftrightarrow g$  est donc brisée.

Des calculs effectués par Anne Crubellier montrent que le caractère  $g$  de l'état  $X^1\Sigma_g^+(v, J)$  est fortement perturbé par la structure hyperfine pour  $R > 25 a_0$ , alors que l'état  $1_u$  est très nettement  $u$ . La règle de sélection  $u \rightarrow g$  est donc brisé et la désexcitation du niveau  $1_u$  produit des états  $X^1\Sigma_g^+(v, J)$  mais aussi des états  $(a)^3\Sigma_u^+$ . Cette perturbation hyperfine avait déjà été observé expérimentalement par [Weickenmeier et al., 1985] lors de la spectroscopie quasi-complète de l'état  $X^1\Sigma_g^+$ .

### 9.4.3 Ionisation à un photon ?

Ioniser à un seul photon peut être intéressant et permettrait aussi une spectroscopie simple. En utilisant une énergie un peu inférieure à celle du fond du puits de  $\text{CS}_2^+$  (ce qui demande l'utilisation d'un colorant émettant une lumière laser vers 785 nm qu'il faut doubler en fréquence, ce qui est donc différent de la première expérience avec le LDS 722 doublé) et en augmentant l'énergie, on devrait voir apparaître successivement chacun des états moléculaires peuplés, lorsque ceux-ci sont en coïncidence avec le fond du puits de  $\text{CS}_2^+$ .

### 9.4.4 Peupler des états vibrationnels bas. Les raies "géantes"

Le spectre représenté sur la figure 10.1 présente trois raies "géantes", que nous avons pour l'instant ignorées. La première raie est située vers  $-2,140 \text{ cm}^{-1}$  et est superposée à la raie  $0_g^-(v = 103)$ . Elle présente une structure rotationnelle d'environ  $B_v \approx 140 \text{ MHz}$ . La seconde raie est superposée au niveau  $0_g^-(v = 80)$  et présente une structure rotationnelle d'environ  $B_v \approx 240 \text{ MHz}$  (ou  $B_v \approx 180 \text{ MHz}$  si l'on change l'attribution rotationnelle). La troisième remplace  $0_g^-(v = 79)$  et présente une structure quasi-régulière qui ne semble pas être une progression rotationnelle.

#### L'origine des raies géantes

Une tentative d'explication concernant l'origine de ces anomalies est donnée dans la thèse de [Vatasescu, 2000]. Je signale ici simplement que les deux premières raies semblent provenir d'un couplage par effet tunnel<sup>20</sup> entre les niveaux des deux puits (externe pour  $R > 20 a_0$  et interne pour  $R < 15 a_0$ , voir la figure 3.2) de l'état  $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$ . Dans cette interprétation, il faut tenir compte de la forte perturbation de la partie interne de ce puits par l'état  $0_g^-(6s + 5d)$ . La troisième raie pourrait être due à un couplage hyperfin entre l'état  $1_u$  et l'état  $0_g^-$ , le puits interne de l'état  $1_u$  coupant dans cette zone le puits externe  $0_g^-$  (voir la figure 3.1). Il est même possible que les molécules soient photoassociées directement dans les puits internes de l'état  $0_g^-$  ou de l'état  $1_u$ , même si cela est peut probable car tous les niveaux de ces puits seraient également photoassociés, ce qui ne semble pas être le cas. Il est aussi sans doute nécessaire de prendre en compte le puits de potentiel de l'état répulsif  $0_g^+(6s + 6p_{3/2})$  qui devient attractif en suivant le puits interne de l'état  $0_g^-$ , ainsi qu'éventuellement des autres puits de potentiel comme  $1_g(6s + 5d_{3/2})$ , ou l'état répulsif puis attractif  $1_g(6s + 6p_{3/2})$  etc.. L'étude de ces raies est encore en cours.

Ces raies donnent un signal d'ion énorme (d'où leur adjectif de "géantes") car elles présentent (à cause de l'effet tunnel) une grande probabilité de présence dans la partie interne des bosses séparant le double puits de l'état  $0_g^-$ . Elles ont donc une plus une grande probabilité de se désexciter en des états liés formant des molécules froides dans des états vibrationnellement peu excités. Cet effet est confirmé par des spectres obtenus en modifiant la longueur d'onde du laser ionisant. Les molécules froides ainsi produites le sont donc dans des niveaux ro-vibrationnels très différents de ceux produits par la désexcitation des molécules photoassociées "normales".

Une autre possibilité pour produire des molécules froides dans des niveaux proches de  $v = 0$  est de photoassocier directement dans les puits internes de l'état  $0_g^-$  ou de l'état  $1_u$ , ou dans n'importe quel état à courte distance qui aura alors une bonne probabilité de désexcitation dans des niveaux  $v$  proches de 0. Le nombre de paires d'atomes très proches étant très faible, ce genre de processus est assez rare. Lorsque

<sup>20</sup>On pourra consulter [Landau and Lifchitz, 1988] Problème 3 p216 et (50,5), qui donne des ordres de grandeurs intéressants pour notre cas.

le facteur de Franck-Condon est excellent, ce processus doit néanmoins pouvoir produire un nombre non négligeable de molécules froides.

## 9.5 Mesure de la température des molécules froides

Nous n'avons jusqu'à présent parlé que de molécules stables, mais, la faible expansion balistique de nos molécules indique qu nous les observons longtemps dans la (petite) zone couverte par le laser d'ionisation, cela indique déjà leur faible température. Nous décrivons ici la mesure de cette température, qui devrait être égale à la température des atomes (si l'on néglige l'énergie de recul des deux photons de photoassociation et d'émission spontanée, voir la section N.2.3).

### 9.5.1 Mesure de la température atomique

Pour mesurer de la température des molécules, il est possible de s'inspirer des méthodes de mesure de la température des atomes.

La mesure de la température des atomes d'un piège magnéto-optique ne peut pas utiliser le profil Doppler (voir la section 5.3.4) car celui-ci est inférieur à la largeur naturelle. Les techniques développées pour les atomes sont : le "lâché-recapture", le temps de vol, la spectroscopie Raman, la mesure de la cohérence temporelle de la fluorescence émise (on pourra consulter [Adams and Riis, 1997] 3.3.2 pour une rapide introduction à ces techniques) et bien d'autres. La technique du temps de vol est l'une des plus précises et sans doute la plus simple : c'est cette technique que nous utilisons pour mesurer la température de nos molécules. Nous n'avons par contre jamais mesuré la température atomique : nous avons simplement utilisé, pour la température de notre nuage d'atome, les nombreuses mesures déjà réalisées dans d'autres équipes sur les pièges de césium. Nous utiliserons donc la formule 4.10. Une autre méthode permet d'avoir une indication de la température, elle est basée sur l'ajustement des raies rotationnelles de photoassociation comme cela fut effectué pour la figure 8.1. En étudiant, les raies de rotation et en utilisant la relation 8.65, on peut de plus connaître les ondes partielles qui traversent les barrières centrifuges, ce qui donne une bonne estimation de la température atomique.

J'explique ci-dessous le modèle que j'ai développé pour mesurer la température des molécules froides. La figure N.1 page 434 illustre notre propos, le balayage latéral du laser ionisant étant effectué expérimentalement en balayant spatialement le faisceau laser grâce à un miroir monté sur une platine de translation reliée à un moteur comme indiqué par la figure 5.1 page 122.

### 9.5.2 Modélisation utilisée

Nous utilisons la formule N.20 donnant le nombre d'ions détectés à l'instant de l'ionisation  $t_{\text{ion}}$  alors que la photoassociation se produit entre  $t_0$  et  $t_1$  :

$$N_{\text{ion det}}(t_{\text{ion}}) = \eta_{\text{det ions}} \eta_{\text{ion}}(I_{\text{ion},0}) \frac{\Gamma_{\text{lié}}}{\Gamma} \mathcal{R}_{\text{PA}}(I_{\text{PA},0}) N_{\text{at}}^{\text{PA}} \times \int_{t=t_0}^{t=t_{\text{ion}}} 1_{[t_0, t_1]}(t) \frac{w_{\text{ion}}^2/4}{(\sigma_r^{\text{ion}})^2 + (\sigma_v^{\text{mol}})^2 (t_{\text{ion}} - t)^2} e^{-\frac{d^2 + [h - \frac{1}{2}g(t_{\text{ion}} - t)]^2}{2[(\sigma_r^{\text{ion}})^2 + (\sigma_v^{\text{mol}})^2 (t_{\text{ion}} - t)^2]}} dt \quad (9.4)$$

où  $(\sigma_v^{\text{mol}}) \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\frac{k_B T_{\text{mol}}}{2m_{\text{Cs}}}}$ ,  $\sigma_r^{\text{ion}} \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\frac{1}{2}(\sigma_r^{\text{mol}})^2 + \omega_{\text{ion}}^2/4}$  tient compte de la taille de la zone d'ionisation ainsi que de la taille de la zone où les molécules sont produites.  $w_{\text{ion}} \approx 300 \mu\text{m}$  est le "waist" du laser ionisant dans la zone d'ionisation.  $N_{\text{at}}^{\text{PA}} \approx 4,6 \times 10^6$  est le nombre d'atomes dans la zone de photoassociation,  $\mathcal{R}_{\text{PA}}$  est le taux de molécules photoassociées par atome (dans la zone de photoassociation) et par seconde.  $\eta_{\text{det ions}} \approx 0,2$ , représente l'efficacité de la collection et de la détection des ions,  $\eta_{\text{ion}}(I_{\text{ion},0})$  représente l'efficacité de l'ionisation (supposée dépendre linéairement de l'intensité  $I_{\text{ion},0}$  du laser d'ionisation) et  $\Gamma_{\text{lié}}/\Gamma$  représente la proportion de molécules photoassociées qui se désexcitent en des molécules froides stables susceptibles d'être ionisées. Soulignons que cette formule dépend linéairement de  $I_{\text{PA},0}$  qui est l'intensité du laser de photoassociation, i.e qu'elle n'est plus valable si les raies de photoassociation sont saturées..

### 9.5.3 Les trois méthodes de mesure utilisées

Nous avons réalisé trois mesures quasi indépendantes de la température des molécules. Pour cela, nous avons utilisé :

1. la méthode d'ionisation dans le piège,
2. la méthode d'ionisation sous le piège,
3. la méthode d'ionisation sous le piège mais en photoassociant pendant un temps court.

Elles utilisent toutes la formule 9.4 et sont illustrées en figure 9.4.

La première méthode est la moins précise, mais aussi la plus simple. Elle est aussi utilisée par [Takekoshi et al., 1999] (voir la section 9.6.1), qui l'a interprétée à l'aide d'une simulation Monte Carlo alors que nous utilisons un modèle quasi analytique.

Les deux autres méthodes sont assez précises (environ 30 % d'incertitude sur la température  $T$ ) et sont en bon accord l'une avec l'autre. Nous obtenons des températures moléculaires en accord avec les estimations de la température atomique, et qui varient entre 20 et 300  $\mu$ K selon les conditions expérimentales.

Pour la deuxième et la troisième méthode, l'interprétation intuitive de l'expansion balistique est difficile, hormis pour des températures  $T < 30 \mu$ K où la chute est presque verticale, l'expansion balistique du flux continu de molécules diffère en effet de celle d'un simple nuage chutant. On peut néanmoins dégager certains points : avant d'être accélérées par la gravité, les molécules s'étalent à cause de leur vitesse. Le laser d'ionisation, qui ionise les molécules sur le trajet du faisceau, fait donc apparaître pour  $z = 0$  le nuage moléculaire plus gros que prévu. Un peu plus bas sous le piège, les molécules qui participent le plus sont celles situées au dessus, car elles ont une grande densité et une petite vitesse verticale : le profil est donc plus petit que celui d'un simple nuage chutant.

La précision de ces méthodes est limitée dans le cas de notre expérience par le fait que notre détection d'ions n'est plus efficace en dessous de 5 mm sous le piège, les ions heurtent alors les grilles accélératrices et ne sont donc plus collectés par les galettes micro-canaux. Ces méthodes (et spécialement la troisième) peuvent être appliquées aux atomes *via* la détection des ions  $Cs^+$  en même temps qu'aux molécules. Malheureusement, la variation quadratique du nombre d'ions  $Cs^+$  en fonction de la puissance laser a pour conséquence de répercuter avec une amplification les fluctuations du laser à colorant. Le signal de  $Cs^+$  est donc très bruité et il est difficile de mesurer avec précision la température atomique par cette méthode.

Les premières mesures effectuées donnèrent des températures moléculaires supérieures aux températures atomiques estimées. Ce désaccord peut être expliqué par l'existence d'un gradient de champ magnétique qui perturbe le signal, car il a un effet sur les molécules (voir la formule D.60). Il est difficile de tenir compte théoriquement de cet effet car nos molécules ne sont pas polarisées.

J'ai néanmoins essayé de tenir compte de cet effet en utilisant la théorie développée dans l'appendice N. On utilise la formule N.8 donnant la densité du nuage de molécules en fonction du temps, à laquelle il faut ajouter l'effet magnétique selon  $x, y$  et  $z$ . Sans utiliser la théorie complète, j'ai ajouté selon  $z$ , en plus de  $1/2gt^2$ , un terme de la forme  $\frac{1}{M}M_Jg_J\mu_B\frac{\partial B_z}{\partial Z}(Z=0)\frac{1}{2}t^2$ . De même, pour  $y$  et  $x$ , en tenant compte que du fait que le gradient est moitié moins fort, et en prenant des  $M_J$  différents.<sup>21</sup> On effectue ensuite une moyenne sur les  $M_J$ .

A l'aide de ce calcul, il est possible de faire correspondre la température moléculaire avec la température atomique. Cette méthode n'est pas complètement satisfaisante, car elle repose sur un traitement théorique approximatif des forces magnétiques. Nous avons donc préféré par la suite effectuer des mesures de température en coupant le gradient magnétique.

étant donné qu'il est impossible dans un piège magnéto-optique de couper le gradient tout le temps, la méthode la plus simple est alors la troisième, réalisée en photoassociant pendant un temps court. Il suffit en effet d'interrompre le champ après avoir photoassocié. A l'issue de cette expérience, la température moléculaire déduite est relativement voisine de la température atomique. Les autres méthodes sont encore utilisables en photoassociant lors d'une phase mélasse.

<sup>21</sup>L'axe de quantification change de  $Z$  à  $Y$ , on peut a priori trouver par les matrices de rotations les rapports entre les différents  $M_J$  selon l'axe. Je ne l'ai pas fait en supposant que la moyenne sur les  $M_J$  "gommerait" cet effet.

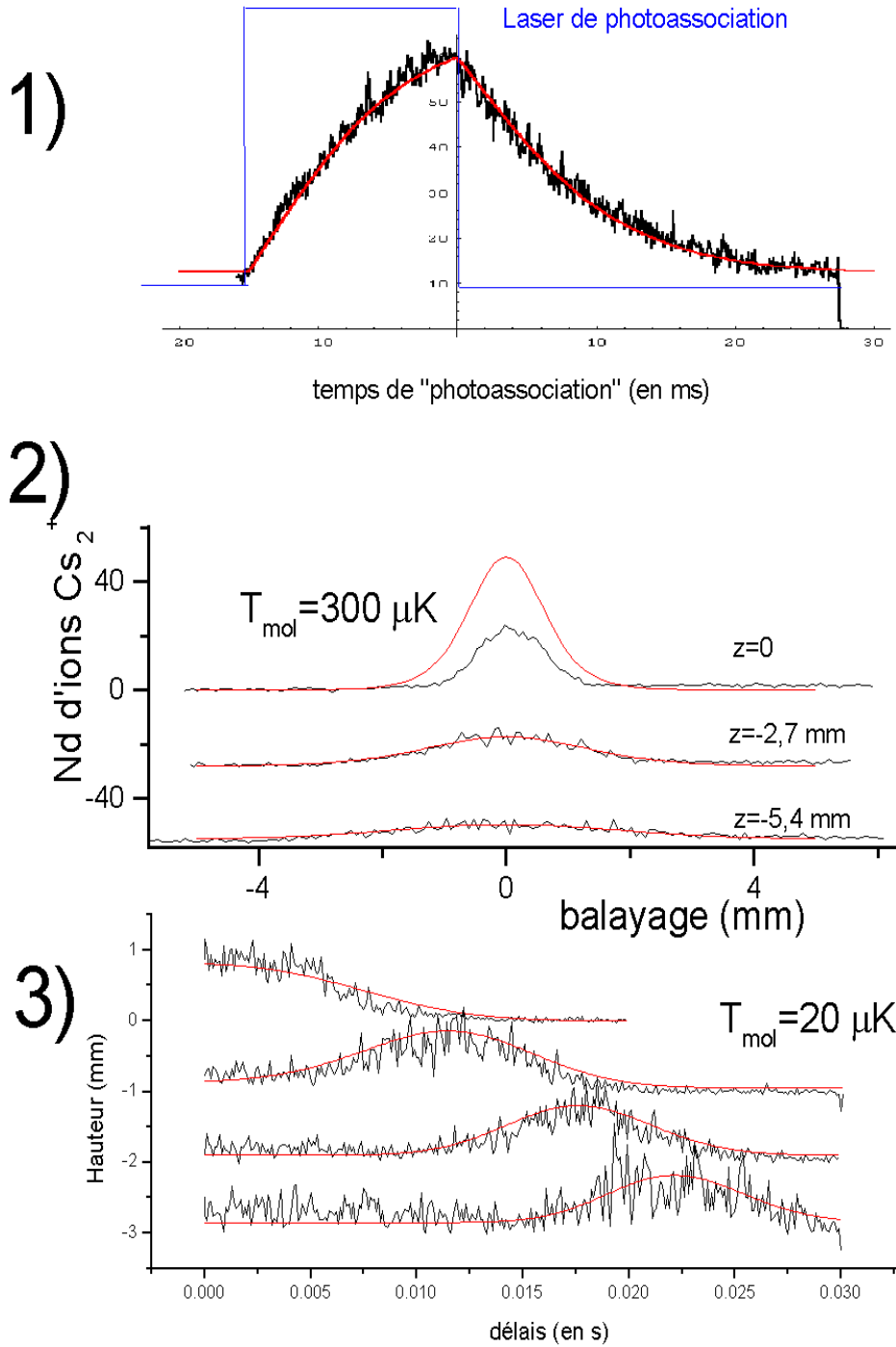


FIG. 9.4: Illustration des trois méthodes utilisées pour mesurer la température des molécules à partir de la formule 9.4. 1) On ne photoassocie qu'entre  $t_0 = -15$  et  $t_1 = 0$  ms et on ionise au centre du piège. L'ajustement utilise  $\sigma_r^{\text{ion}} = 750 \pm 50 \mu\text{m}$  et  $T = 150 \pm 50 \mu\text{K}$ , et  $\eta_{\text{det}} \eta_{\text{ions}} \eta_{\text{ion}} (\Gamma_{\text{lié}}/\Gamma) \mathcal{R}_{\text{PA}} N_{\text{at}}^{\text{PA}} \approx 5000 \pm 100$ . Nous avons en effet ici fait le choix d'un "large" faisceau laser d'ionisation  $w_{\text{ion}} \approx 1,485 \text{ mm}$  (la valeur est ajustée pour obtenir la courbe présentée ici), d'une puissance  $P_{\text{ion}} \approx 250000 \text{ W}$  ainsi que d'une zone de photoassociation standard de  $\sigma_r^{\text{mol}} \approx 150 \mu\text{m}$ . Le laser utilisé est une diode DBR d'une puissance  $P_{\text{PA}} \approx 70 \text{ mW}$ , décalée de  $-12 \text{ GHz}$  sous la limite de dissociation  $6s(f=4) + 6p_{3/2}(f'=5)$ . 2) On photoassocie sans interruption de  $t_0 = -\infty$  à  $t_1 = +\infty$ , et on balaye le laser ionisant à différentes hauteurs sous le piège. Le laser Ti :Sa utilisé excite le niveau  $0_g^-(v=4, J=2)$ . 3) On ne photoassocie que pendant un temps très court, entre  $t_0 = 0$  et  $t_1 \approx 2$  ms, et on mesure le profil temporel de l'arrivée des ions à différentes hauteurs sous le piège.

### 9.5.4 Améliorations possibles du modèle

On constate sur la figure 9.4 que si l'expression 9.4 ajuste parfaitement les courbes expérimentales sous le piège magnéto-optique, il n'en est pas de même dans le piège !

Il faut en particulier interpréter le fait que le signal est plus important que prévu sous le piège alors qu'il n'y a aucune source qui forme des molécules froides hors du piège. En déplaçant le piège magnéto-optique, il est possible de vérifier que la collection d'ions est bien uniforme pour différentes hauteurs. Il nous faut donc expliquer pourquoi le signal dans le piège est plus faible qu'attendu.

La première hypothèse est celle de collisions entre les molécules froides et les atomes du piège — cette hypothèse est étudiée en section 9.6.3. Il semble que les faibles densités utilisées ne laisse pas à telles collisions le temps de se produire.

La seconde hypothèse est celle d'une excitation par le laser de photoassociation des molécules froides, ce qui a pour conséquence de diminuer leur nombre dans la zone de photoassociation, i.e. dans la zone du piège. Un tel effet à été observé lors des études des pièges dipolaires et ce point sera traité en détail dans la thèse de [Drag, 2000]. Signalons simplement qu'à des longueurs d'onde proches de 852nm, ce phénomène de recouplage est très important pour des molécules de CS<sub>2</sub> thermiques (voir [Lintz and Bouchiat, 1998]). Il conviendra donc de le prendre en compte pour un éventuel piégeage de molécules froides dans un piège dipolaire, celui-ci ne devant pas exciter ces molécules.

Pour tester cette hypothèse, il faudrait modifier le modèle en introduisant un facteur  $\eta_{\text{recoupl}}(I_{\text{PA},0}) < 1$  de recouplage qui donne la proportion de molécules froides qui réabsorbent un photon laser durant  $dt'$  et réécrit la formule N.8 sous la forme :

$$\pi_{\text{PA}}(\vec{r} + \vec{v}\delta t, \vec{v} + \vec{g}\delta t, t + \delta t; t, dt) = \pi_{\text{PA}}(\vec{r}, \vec{v}, t; t, dt) \left[ 1 - \eta_{\text{recoupl}}(I_{\text{PA},0})\delta t \frac{I_{\text{PA}}(\vec{r})}{I_{\text{PA},0}} \right] \quad (9.5)$$

### 9.5.5 Mesure du taux de photoassociation et de création de molécules froides en utilisant le nombre d'ions

Il est important d'estimer le nombre de molécules froides formées par seconde qui s'exprime sous la forme :  $\Gamma_{\text{lié}}/\Gamma \mathcal{R}_{\text{PA}}(I_{\text{PA},0}) N_{\text{at}}^{\text{PA}}$ . Essayons d'évaluer chacun des termes de cette expression.

Utilisons par exemple le premier ajustement. Il fut effectué avec un piège petit comprenant  $N_{\text{at}} \approx 10^7$  atomes (à un facteur  $\sim 4$  près), et pour lequel  $\sigma_r^{\text{at}} \approx 0,3 \pm 0,1$  mm. Le laser de photoassociation vérifiait  $\omega_{\text{PA}} \approx 250 \pm 100$   $\mu\text{m}$  et  $I_{\text{PA},0} \approx 70$  mW/cm<sup>2</sup> (à un facteur  $\sim 3$  près). L'ajustement donne :

$$\eta_{\text{det ions}} \eta_{\text{ion}}(I_{\text{ion},0}) \frac{\Gamma_{\text{lié}}}{\Gamma} \mathcal{R}_{\text{PA}}(I_{\text{PA},0}) N_{\text{at}}^{\text{PA}} \approx 5000 \pm 100$$

évaluons chacun des termes :

1.  $N_{\text{at}}^{\text{PA}}$  :

La formule N.6 fournit  $N_{\text{at}}^{\text{PA}} = \frac{N_{\text{at}} (\sigma_r^{\text{mol}})^2}{2^{3/2} (\sigma_r^{\text{at}})^2} \approx 8,8 \times 10^5$  (à un facteur  $\sim 5$  près).

2.  $\Gamma_{\text{lié}}/\Gamma$  :

Le rapport de branchement  $\frac{\Gamma_{\text{lié}}}{\Gamma}$  est à peu près donné par les facteurs de Franck-Condon comme indiqué dans les sections 8.6.4 et 8.6.5.

Un calcul théorique effectué par Olivier Dulieu donne une valeur d'environ  $0,1 \pm 0,05$ .

3.  $\eta_{\text{det ions}}$  :

Nous avons évalué  $\eta_{\text{det ions}}$  à 0,2 car le rendement quantique des galettes micro-canaux est de 30 % (voir la section 5.5.2), et l'efficacité de collection doit être assez bonne malgré le passage des grilles accélératrices percées. De plus cette estimation est corroborée par le nombre d'ions reçus lors d'une ionisation du piège magnéto-optique (ou d'un piège dipolaire que nous avons construit). La précision de cette évaluation est d'environ un facteur 2.

4.  $\eta_{\text{ion}}(I_{\text{ion},0})$  :

La valeur  $\eta_{\text{ion}}(I_{\text{ion},0})$  est beaucoup plus difficile à évaluer, l'ionisation se faisant en deux étapes. Comme mentionné en section 9.3.2, le signal moléculaire dépend linéairement de la puissance du laser. Cela signifie que nous devons saturer l'une des deux transitions, sans doute l'ionisation, ce qui est un processus aisé. Mais même en focalisant le laser au maximum (i.e. en utilisant une puissance de  $I_{\text{ion},0} \approx 5.10^{13} \text{ W/m}^2$ ) nous n'atteignons pas le régime de saturation. Des calculs théoriques de facteurs de Franck-Condon ont été effectués pour la première transition. Mais pour calculer précisément l'efficacité de l'ionisation, il faut connaître le moment dipolaire de transition et la répartition précise des niveaux ro-vibrationnel, ce qui est particulièrement difficile. Il est néanmoins possible d'obtenir une estimation approximative :  $\eta_{\text{ion}}(I_{\text{ion},0}) \approx 0,01$  pour  $I_{\text{ion},0} \approx 7.10^{11} \text{ W/m}^2$ .

En conclusion, en prenant pour  $I_{\text{PA},0}$  la valeur, à un facteur  $\sim 3$  près,  $I_{\text{PA},0} \approx 70 \text{ mW/cm}^2$ , on estime le nombre de molécules froides formées par seconde et le taux de photoassociation à :

$\text{Taux de création de molécules : } \frac{\Gamma_{\text{lié}}}{\Gamma} \mathcal{R}_{\text{PA}}(I_{\text{PA},0}) N_{\text{at}}^{\text{PA}} \approx 2\,500\,000 \text{ s}^{-1} \quad (9.6)$
$\mathcal{R}_{\text{PA}}(I_{\text{PA},0}) \approx 30 \text{ s}^{-1} \quad (9.7)$

avec un facteur 15 d'incertitude sur la dernière valeur. Nous n'avons pas réellement cherché à évaluer précisément chacun des paramètres, notamment les différentes tailles. Une expérience plus précise permettrait sans doute d'atteindre environ un facteur 3 d'incertitude sur  $\mathcal{R}_{\text{PA}}(I_{\text{PA},0})\eta_{\text{ion}}(I_{\text{ion},0})$ .

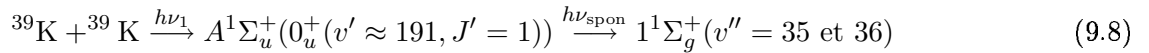
Ces valeurs seront comparées aux valeurs théoriques (qui prédisent un nombre beaucoup plus élevé de molécules) ainsi qu'aux données provenant des mesures de pertes d'atomes en section 10.4.

## 9.6 Les autres expériences de molécules froides, existantes ou à venir

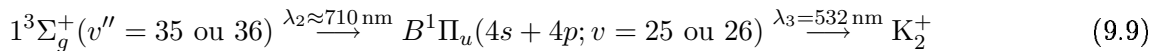
### 9.6.1 Les autres créations de molécules froides

#### La photoassociation de $\text{K}_2$

En utilisant le processus



[Nikolov et al., 1999] réussirent à créer des molécules froides dans l'état fondamental (i.e. le singulet) de  $\text{K}_2$ . La première étape forme environ  $10^6 - 10^7$  molécules par seconde. Malheureusement, même si celles-ci se désexcitent quasiment exclusivement, vers  $v = 35 - 36$ , cela ne survient que par un battement "accidentellement" favorable entre les oscillations des deux fonctions d'ondes vibrationnelles, et le facteur de Franck-Condon est très mauvais ( $\approx 0.001$ ). Le taux de formation de molécules froides (à la température de  $300 \mu\text{K}$ ) est seulement d'environ  $1000 - 2000$  par seconde. La détection de ces molécules est effectuée par l'ionisation à deux étages



qui fut choisie car le photon d'énergie  $h\nu_3$  du laser Y.A.G. doublé ( $0,7 \text{ mJ}$  pulsé à  $10 \text{ Hz}$ ) ionise très mal (à deux photons) les atomes<sup>22</sup> ; le signal de  $\text{K}^+$  ne perturbe donc pas le signal de  $\text{K}_2^+$ .

La mise en évidence expérimentale de la présence de molécules froides est réalisée en étudiant l'évolution du signal moléculaire de  $\text{K}_2^+$  en fonction du temps depuis lequel le laser de photoassociation est occulté. Cela permet d'estimer la température à environ  $300 \mu\text{K}$ . Malgré la faiblesse du signal, le processus de formation est doublement confirmée par les deux point suivants :

- en balayant le laser de photoassociation, seuls les états  $0_u^+$  sont vus par la ionisation

<sup>22</sup>Pour éviter l'ionisation des atomes excités, les lasers du piège sont coupés par un modulateur acousto-optique  $500 \text{ ns}$  avant l'envoi des lasers de ionisation.

- en balayant le laser à colorant (pulsé à 10 Hz, d'une durée de 7 ns avec une largeur spectrale de 10 GHz) d'ionisation, les correspondances avec les états  $B^1\Pi_u(4s + 4p; v = 25 \text{ ou } 26)$  sont observées.

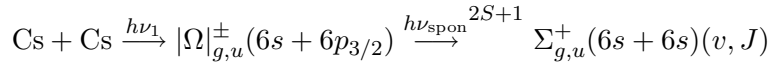
Pour observer ce dernier point, il a été nécessaire d'ajouter un autre laser à colorant continu (200 mW, 698 nm) qui ionise en permanence les niveaux  $1^3\Sigma_g^+(v'' \geq 43)$  qui créaient un bruit dans l'ionisation précédente.

La prochaine étape de cette expérience sera d'utiliser un autre schéma proche de celui suggéré par [Band and Julienne, 1995] pour atteindre efficacement  $1^3\Sigma_g^+(v'' = 0)$ . Il semble (d'après [Eyler et al., 1999]) qu'un tel schéma, qui utilise l'état  $1_g$  puis l'état  $(5)^1\Pi_u(v = 13 - 18)$ , permette de produire environ  $10^5$  molécules froides par seconde dans  $v'' \approx 25$  et quelques-unes dans  $v'' = 0$ .

### Une autre expérience de photoassociation de Cs<sub>2</sub>

Je vais décrire ici brièvement une expérience similaire à la nôtre, et qui fut réalisée ensuite par [Takekoshi et al., 1999]. J'indiquerai simplement les principales différences entre les deux expériences.

Le processus de formation est :



Contrairement à notre expérience, la densité du piège magnéto-optique est augmentée en modifiant de manière transitoire le gradient du champ magnétique <sup>23</sup> de 7 à 25 g.cm<sup>-1</sup>. Le laser de photoassociation est une diode laser de 150 mW injectée mais ayant encore une largeur spectrale de presque 50 MHz. Les molécules sont ionisées grâce à un processus à deux photons de longueur d'onde 532 nm (Y.A.G. doublé), les ions Cs<sup>+</sup> et Cs<sub>2</sub><sup>+</sup> sont alors collectés par un "Channeltron" et détectés par temps de vol. La chute et l'expansion balistique permet d'estimer la température moléculaire à environ 100 μK (avec 100 % d'erreur). Le processus de formation des molécules froides n'est pas clairement identifié, une éventuelle recombinaison à trois corps est évoquée. Nous y reviendrons au paragraphe 9.6.4.

### Utilisation du refroidissement avec un gaz préalablement refroidi

Peu après notre première expérience de formation de molécules froides, la première expérience de piégeage de molécules froides fut réalisée par [Weinstein et al., 1998] grâce à une idée simple qui peut être utilisée pour toutes les molécules (ou atomes) paramagnétiques. Elle est donc très prometteuse pour l'étude d'une chimie ultra-froide.

La méthode consiste à former  $10^{10}$  molécules de CaH par ablation laser (c'est pour cette facilité technique que CaH fut choisie) d'un échantillon de CaH<sub>2</sub> collé à l'une des parois d'une enceinte refroidie cryogéniquement à 300 mK et remplie de <sup>3</sup>He. Il suffit alors d'environ 100 collisions élastiques<sup>24</sup> avec le gaz d'hélium pour refroidir les molécules de CaH. La moitié des molécules ont le bon état interne de spin (état dit chercheur de champ magnétique faible) pour que l'effet Zeeman permette de piéger  $10^8$  d'entre elles dans une région correspondant au minimum de  $\|\vec{B}\|$ ; le champ magnétique étant créé au centre d'une paire de bobines anti-Helmholtz supraconductrices. La détection de ces molécules s'effectue par spectroscopie laser, i.e. en récoltant la fluorescence émise après excitation laser (technique L.I.F. : Laser-Induced Fluorescence) et est analysée en détail par [Friedrich et al., 1999] avec une théorie permettant de conclure à une température moléculaire de  $400 \pm 50$  mK, plus de 1000 fois supérieure à la nôtre. Cette observation spectroscopique permet aussi d'observer le phénomène de rethermalisation  $T_{\text{vib}} \rightarrow T_{\text{trans}}$ , en étudiant l'évolution de la population du niveau  $v = 1$  "relaxant" vers le niveau  $v = 0$ . La prochaine étape de cette expérience consistera à enlever l'hélium en un temps inférieur aux 2 s de durée de vie des molécules piégées, afin de ne laisser que les molécules dans le vide (et donc d'obtenir une plus grande durée de vie). Ceci permettrait alors d'utiliser les mêmes techniques (avec le même succès?) d'évaporation que celles qui ont amené, pour les atomes, à des températures et des densités telles que la condensation de Bose-Einstein put être observée. Pour cela, l'idée peut être d'utiliser un système de pompage efficace ou bien d'essayer de refroidir les parois, l'hélium ayant une pression de vapeur saturante qui chute extrêmement rapidement avec la température.

<sup>23</sup>Nous avons aussi essayé une telle compression dont le gain, pour une raison non élucidée, s'est avéré quasi nul.

<sup>24</sup>Les collisions inélastiques dépolarisantes sont heureusement 1000 fois plus faibles et n'ont pas le temps de se produire. Ceci permet aux molécules de garder leur état interne, nécessaire pour les piéger magnétiquement.

### 9.6.2 Comment refroidir $T_{\text{vib}}$ et $T_{\text{rot}}$ ?

Contrôler l'état interne des molécules (froides ou non) est un défi intéressant. Des deux processus présentés ci-dessus (collisions avec un gaz d'hélium et photoassociation) et qui ont amené à la formation de molécules translationnellement froides, seul le processus utilisant les collisions avec un gaz d'hélium produit des molécules vibrationnellement froides. Le processus de photoassociation n'en produit généralement pas<sup>25</sup>.

Le contrôle du processus par laser consiste à utiliser au maximum les possibilités de contrôle expérimental d'un faisceau laser cohérent. En plus du paramètre longueur d'onde du laser, il est possible de contrôler l'amplitude, la phase, le profil temporel ou spatial etc. du champ électromagnétique produit.

On peut ainsi, plus ou moins à volonté, contrôler l'évolution du couple "molécule-champ" laser car les deux systèmes sont en interaction. On peut aussi utiliser l'émission spontanée.

Avant d'étudier comment refroidir  $T_{\text{vib}}$ , montrons que la température  $T_{\text{rot}}$  est aisément contrôlable, et peut être choisi plus ou moins à la demande.

#### Le refroidissement de $T_{\text{rot}}$ est immédiat

Le processus de photoassociation permet de sélectionner le nombre quantique rotationnel  $J_f$ . En choisissant  $J_f = 0$  par exemple, la règle de sélection  $|\Delta J| \leq 1$  permet de ne peupler que  $J = 0$  et  $J = 1$  par émission spontanée. Ainsi  $T_{\text{rot}}$  peut être choisie très basse. Le problème principal vient donc de  $T_{\text{vib}}$ .

#### Le refroidissement par transfert adiabatique, Raman ou par utilisation de l'émission stimulée ?

La photoassociation a comme état de départ des deux atomes, un état quasi-unique très bien déterminé (c'est quand même un continuum, mais très peu large). En considérant cet état comme unique, il est possible d'utiliser plusieurs techniques simples, et d'efficacité prouvée, pour le transférer dans le niveau voulu vers le niveau voulu ( $v = 0$ ). Les plus simples de ces techniques s'appuient sur l'utilisation de deux lasers, le premier pour transférer l'état vers un état relais (virtuel ou réel) et le second pour le transférer vers  $v = 0$ . Une revue est présentée dans les articles de [Bergmann et al., 1998] ainsi que de [Fleischhauer et al., 1999]. Nous allons rapidement présenter quelques cas.

#### Le refroidissement par transfert par émission stimulée

Il est aussi possible d'utiliser un second laser pour stimuler l'émission de l'état relais vers l'état  $v = 0$ . Si elle est simple à mettre en œuvre, cette technique risque de ne pas apporter le rendement voulu. En effet, avec des lasers continus, l'état  $v = 0$  peut faire le chemin inverse et se retrouver dans le continuum des deux atomes libres ! De plus, en peuplant l'état intermédiaire, l'émission spontanée va engendrer des pertes d'autant plus importantes qu'elle peuplera principalement des niveaux  $v \neq 0$  (sinon le résultat est déjà acquis). L'efficacité du processus stimulé est donc nécessairement faible à cause d'un très mauvais recouvrement Franck-Condon. Signalons que le problème de l'émission spontanée peut être éliminé si on travaille avec des lasers suffisamment intenses, afin que l'émission stimulée l'emporte toujours sur l'émission spontanée.

Signalons à ce propos la théorie de la photoassociation à deux couleurs, très semblable à celle développée dans cet ouvrage, développée par [Bohn and Julienne, 1996], qui traitent aussi de l'émission stimulée ou de l'effet Raman. *Un phénomène important est l'interférence destructive du processus de perte, lorsque l'un des lasers est décalé de la résonance de l'énergie  $E$  de collision des atomes : le numérateur de la formule 8.33 s'annule, ou presque, pour  $\hbar\delta_L^{\text{res}} = -E$ . On peut ainsi espérer créer par un processus Raman des molécules froides en s'affranchissant de l'émission spontanée, même s'il faut bien sûr prendre en compte la moyenne sur  $E$ .*

En s'inspirant des idées développées par [Côté and Dalgarno, 1997] et [Band and Julienne, 1995], on peut constater qu'en particulier, il est possible de rechercher un état (voir la formule 9.2) du deuxième étage de photoassociation qui se désexcite préférentiellement vers  $v = 0$ . Quelle que soit la molécule, il est sans doute possible de trouver un tel état, mais cela peut nécessiter plus de deux étages de photoassociation.

<sup>25</sup> Sauf si par chance l'émission spontanée peuple préférentiellement  $v = 0$ , ce qui n'est pas le cas dans les trois expériences déjà réalisées (deux sur  $\text{Cs}_2$  et une sur  $\text{k}_2$ ).



### Le refroidissement par transfert non résonant : Raman ou STIRAP

[Vardi et al., 1997] ont envisagé l'utilisation de lasers pulsés pour éviter le problème du recouplage inverse de  $v = 0$  vers le continuum. Ils considèrent théoriquement deux schémas simples utilisant la cohérence entre les deux lasers et notamment le contrôle de leurs fréquences (et phases) respectives :

1. Le schéma intuitif Raman.

Un premier pulse peuple l'état relais, et le second pulse se recouvrant temporellement avec le premier le dépeuple. Cette idée est évidemment la plus simple, et amène à 97 % d'états transférés dans  $v = 0$ . Mais, peuplant l'état relais, le processus peut être perturbé par l'émission spontanée.

2. Le schéma "contre-intuitif" S.T.I.R.A.P.

Afin de palier cette difficulté, il est nécessaire de ne jamais peupler l'état relais  $|r\rangle$ . Pour cela, le laser accordé (ou légèrement décalé) sur  $|r\rangle$  sature la transition  $|r\rangle \rightarrow |v = 0\rangle$  avant l'envoi du laser accordé sur  $|i\rangle \rightarrow |r\rangle$ , i.e. lorsque la population de  $|r\rangle$  est nulle. Il suffit ensuite d'envoyer le laser accordé sur  $|i\rangle \rightarrow |r\rangle$ , lorsque le premier pulse commence à disparaître. Les équations montrent alors que l'on peut arriver à presque 100 % de transfert vers  $v = 0$ , sans jamais peupler  $|r\rangle$ .

Le seul inconvénient de ces processus est qu'ils utilisent des pulses lasers : le taux de répétition sera lent et seulement une faible partie des atomes, i.e. ceux se trouvant à la bonne distance intermoléculaire lorsque les pulses arrivent seront affectés par chaque série de pulse. [Vardi et al., 1997] indiquent un temps d'environ 25 minutes pour transformer quasiment tous les atomes d'un piège magnéto-optique en molécules froides. Pour contourner cette difficulté, on peut changer la longueur d'onde des photons au cours de l'utilisation des impulsions lasers : on peut alors espérer utiliser en même temps plusieurs états relais correspondant à des points de Condon différents, et transférer alors une plus grande quantité d'atomes par pulse. Une idée un peu similaire est développée ci-dessous.

### Le refroidissement par des pulses lasers courts ?

L'une des premières propositions théoriques pour réaliser le refroidissement des degrés de liberté interne d'une molécule est due à [Bartana et al., 1993], et fut développée par [Bartana et al., 1997, Tannor et al., 1997]. Elle consiste à refroidir ro-vibrationnellement la molécule déjà formée. Ceci complique énormément les processus, le point de départ n'étant plus un état unique.

En utilisant des pulses lasers très courts, d'un temps inférieur à une vibration (i.e. de l'ordre de la femto-seconde, ce qui est expérimentalement quasiment impossible à l'heure actuelle), on crée des paquets d'ondes que l'on peut façonner à sa guise pour amener au transfert vers  $v = 0, J = 0$ . Une étude thermodynamique est menée et montre la nécessité d'accroître l'entropie du champ électromagnétique, afin de faire décroître celle du système. Cette approche assez complexe regroupe et généralise les trois grands types de contrôle des paquets d'ondes :

1. Le contrôle optimal qui s'appuie sur la "meilleure" solution des équations d'évolution du système molécule-champ laser.

Cette méthode conduit souvent à des solutions impossibles à réaliser expérimentalement.

2. Le contrôle temporel qui s'appuie sur la technique pompe-sonde.

Un pulse laser peuple un niveau et un deuxième pulse le suit avec un décalage temporel ajusté sur la fréquence de vibration pour transférer entièrement ce paquet vers un autre état.

3. Le contrôle cohérent (ou S.T.I.R.A.P.) que nous avons étudié précédemment (voir aussi [Garraway and Suominen, 1998]).

#### 9.6.3 La question du piégeage des molécules froides

Nous allons aborder en conclusion de cette section un problème important : celui du piégeage des molécules froides.

### Le piège dipolaire

L'effet de la force dipolaire sur les molécules a été observé pour la première fois par [Stapelfeldt et al., 1997] sur un jet de CS<sub>2</sub> (qui n'est pas Cs<sub>2</sub> mais de l'oxysulfure de carbone!).

[Takekoshi et al., 1998] furent les premiers à piéger des molécules froides dans un piège dipolaire. Ils utilisèrent pour cela les molécules de Cs<sub>2</sub> créées par les seuls lasers pièges. Un dark SPOT et une augmentation du gradient du champ magnétique leurs permettaient alors d'avoir un nombre de molécules suffisant. Le chargement du piège dipolaire à CO<sub>2</sub> (17 W focalisé sur 64 μm) s'effectue en allumant (grâce à un modulateur acousto-optique) le laser CO<sub>2</sub> en même temps que les lasers de piégeage dont l'intensité est réduite, bien que cela réduise sans doute le nombre de molécules. Après 100 ms, les lasers de piégeage sont coupés et une phase de pompage des atomes dans l'état  $f = 3$  est aussi réalisée en coupant durant 0,5 ms le repompeur. Le signal moléculaire persiste alors pendant près d'une seconde (la décroissance du nombre de molécules piégées semble non exponentielle). Pour s'assurer que les atomes présents dans le piège n'affectent pas le signal, une partie des lasers de piégeage est rallumée 50 ms après leur coupure et durant 10 ms, afin de pousser les atomes hors du piège dipolaire.<sup>26</sup>

### La réexcitation par le laser YAG et Ti :Sa

Ne disposant pas de laser à CO<sub>2</sub>, nous avons essayé de piéger les molécules avec le laser Ti :Sa et avec le laser Y.A.G. Ces expériences seront décrites en détail dans la thèse de [Drag, 2000]. Elles montrent l'absorption des photons par les molécules et donc l'absence de piégeage efficace. Ce processus d'absorption peut s'avérer être une limitation pour d'éventuelles expériences de condensation en piège dipolaire de Bose-Einstein sur le césium.

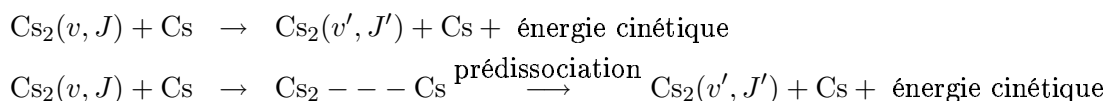
### Le piège magnétique

[Weinstein et al., 1998] ont montré qu'il est possible d'utiliser la force magnétique pour piéger les molécules.

Un dispositif expérimental est en cours de montage dans notre groupe pour piéger les molécules dans un piège quadripolaire magnétique, exactement comme pour les atomes. L'effet Zeeman est donné par la formule D.60 (le facteur de Landé est  $g_J \approx -\frac{(\Lambda+2\Sigma)\Omega}{J(J+1)}$ ), qui montre que seules les molécules dans l'état  $^3\Sigma_u^+$  avec  $|\Omega| = 1$  et  $J = 1$  seront les molécules les plus facilement piégeables.

### Quelques effets visibles dans un piège à molécules

**Effet de relaxation** Si les molécules piégées ne sont pas dans l'état  $v = 0, J = 0$ , elles peuvent perdre de l'énergie interne en se désexcitant dans l'état  $v = 0, J = 0$ . Au vu des règles de sélection  $g \leftrightarrow u$ , la seule désexcitation possible est celle par collisions avec un atome ou une molécule. Un complexe intermédiaire peut se former et se prédissocier ensuite. Les processus les plus importants (dans le cas d'une collision atome-molécule) sont alors :



Ces taux de désexcitation peuvent être très grands et donc engendrer des pertes importantes dues à cette re-thermalisation<sup>27</sup>.

Très peu d'expériences ont été réalisées sur ce point (on pourra consulter la bibliographie citée par [Magill et al., 1988]). Du point de vue théorique, les calculs sont complexes et n'ont été réalisés (à ma

<sup>26</sup>Il faut préciser que le piège à CO<sub>2</sub> n'est pas un piège qui fonctionne avec la force dipolaire, la longueur d'onde est si grande qu'il faut plusieurs photons pour atteindre le premier niveau excité. Le potentiel de piégeage repose plutôt sur l'effet Stark du second ordre et dépend donc de la polarisabilité de l'atome. Le piège à CO<sub>2</sub> n'est donc pas à proprement parlé un piège dipolaire mais est une "QUasi-ElectroStatic Trap" : QUEST.

<sup>27</sup>L'écart d'énergie entre niveaux ro-vibrationnel est en général beaucoup plus grand que la profondeur du piège. Une relaxation ro-vibrationnelle entraîne donc une perte d'atome dans le piège car ceux ont alors acquis une grande énergie cinétique

connaissance) que pour les collisions atome-molécule sur des cas très simples H+H<sub>2</sub> ou He+H<sub>2</sub>. Il est aussi possible d'étudier ce problème en utilisant les méthodes de la théorie des collisions (par exemple [Forrey et al., 1999a, Forrey et al., 1999b]). Les conclusions générales pour les collisions atomes-molécules semblent être :

1. Les états de  $v$  grand auront des sections efficaces de collision grandes.

Ce résultat est intuitif au vu de la taille et de la faible énergie de liaison de telles molécules. Le rapport des sections efficaces entre des états proches du seuil et des états proches de  $v = 0$  peut atteindre plus de 7 ordres de grandeurs. Des taux d'une valeur supérieure à  $10^{-10}$  cm<sup>3</sup>.molécule<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> sont parfois obtenues pour des systèmes comme H+H<sub>2</sub> ou He+H<sub>2</sub>.

2. La collision frontale est la plus efficace.

[Forrey, 1999] indique que lorsque l'atome heurte la molécule selon son axe intermoléculaire, les transitions sont beaucoup plus efficaces.

3. Il existe une très forte corrélation entre  $\Delta J = J' - J$  et  $\Delta v = v' - v$ .

La corrélation s'exprime par une formule du type  $n_v \Delta v + n_J \Delta J \approx 0$  avec  $n_v$  et  $n_J$  entiers. Ce résultat surprenant est expliqué par le fait que la transition s'effectue en minimisant l'énergie perdue, i.e. avec  $E_{v,J} \approx E_{v',J'}$ . La formule 2.38, fournit l'approximation  $\frac{n_v}{n_J} \approx \frac{2B_e J}{\hbar \omega_e}$ .

Si cette dernière condition n'est jamais vérifiée, il doit être possible de piéger assez efficacement certains états ro-vibrationnel excités.

*Il ne nous a pas été possible d'observer ces collisions. Au vu des densités utilisées et des temps de séjours de nos molécules dans le piège magnéto-optique, elles sont peut probables. De plus nous avons effectué des balayages en longueur d'onde du laser ionisant, dans et sous le piège : il ne semble pas y avoir de redistribution vibrationnelle des molécules dans l'état fondamental.*

**Effet d'alignement** Signalons, un effet intéressant (non encore observé sur des molécules piégées) concernant l'orientation des molécules piégées dans un piège dipolaire. De par leur géométrie, les molécules diatomiques ont évidemment une polarisabilité  $\alpha_{\parallel}$  le long de l'axe interatomique nettement supérieure à la polarisabilité  $\alpha_{\perp}$  axiale. L'énergie (voir la formule 1.12) de la molécule (avec ou sans dipôle  $\vec{d}$  permanent) en présence d'un champ électrique  $\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E}_Z \vec{e}_Z$  contient donc un terme de la forme  $-\vec{d} \cdot \vec{\mathcal{E}} - \frac{1}{2} q_e^2 \mathcal{E}_Z^2 (\alpha_{\parallel} \cos^2 \theta_{\vec{R}, \vec{e}_Z} + \alpha_{\perp} \sin^2 \theta_{\vec{R}, \vec{e}_Z})$ . La configuration rendant minimale l'énergie est alors celle où  $\theta_{\vec{R}, \vec{e}_Z} \approx 0$  (ou  $\pi$ ), c'est-à-dire lorsque la molécule est alignée sur le champ, qu'elle ait ou non un dipôle permanent ! Un tel effet a déjà été observé (sur des molécules non piégées) en 1992 sur CO (voir l'article théorique détaillé de [Friedrich and Herschbach, 1995] ainsi que [Ellert and Corkum, 1999, Dion et al., 1999]) Cette conclusion doit cependant être tempérée si la rotation est trop importante, ce qui n'est pas le cas pour des molécules (froides) qui sont dans  $J = 0, 1$ .

Cet effet pourrait peut être utilisé pour étudier les collisions frontales qui sont les plus probables.

### D'autres types de pièges ?

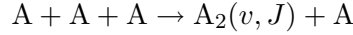
Beaucoup d'autres types de pièges peuvent être envisagés. Indiquons par exemple le piège électrodynamique de [Peik, 1999]. Il s'appuie sur le fait que l'effet Stark induit un déplacement énergétique  $\Delta E = -\frac{1}{2} q_e^2 \alpha^{\text{pol}} \mathcal{E}^2$  avec  $\alpha^{\text{pol}} > 0$  pour l'état fondamental (voir la formule C.9). La force  $-\vec{\nabla}(\Delta E)$  qui agira sur la molécule l'amènera alors dans les zones de champ fort. L'impossibilité de créer une zone de maximum de  $|\mathcal{E}|^2$  dans le vide (théorème de Gauss) conduit [Peik, 1999] à proposer un piège dynamique dans lequel une direction piégeante tourne dans le temps pour "rattraper" les directions non piégeantes.

[Sekatskii and Schmiedmayer, 1996] suggèrent quant à eux d'utiliser un fil chargé électriquement et qui attire vers lui les molécules possédant un dipôle permanent (ou non). Il faut évidemment empêcher les molécules de toucher le fil. [Sekatskii and Schmiedmayer, 1996] montrent que cela est en fait automatique, la rotation de la molécule sur elle-même se transformant en mouvement de rotation autour du fil, la force centrifuge ainsi créée repoussera la molécule du fil. Signalons que des molécules neutres et non polaires peuvent aussi être piégées par un fil parcouru par un courant, le moment magnétique de la molécule interagissant avec le champ magnétique  $\vec{B}$  créé par le fil. On peut aussi envisager des pièges hybrides.

### 9.6.4 Est-il possible d'observer la recombinaison à trois corps ?

Au vu de la dépendance en intensité des lasers de piégeage, il est peu probable que la majorité des molécules froides que nous observons et qui sont créées en présence des seuls lasers de piégeage soit due à de la recombinaison à trois corps (i.e. de trois atomes) comme suggéré par [Takekoshi et al., 1999].

Il est tout de même intéressant de rechercher à détecter le phénomène suivant :



De telles recombinaisons sont importantes et limitent les durées de vie des condensats, le processus amenant en général la perte de 3 atomes, avec un taux  $L \stackrel{\text{def}}{=} 3\alpha_{\text{rec}}$ .

#### Première expérience sur le césium

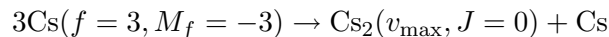
L'observation de la recombinaison à trois corps n'est pas nouvelle : c'est le principal processus permettant de créer des dimères à partir d'atomes non excités. [Lukashenko and Pitatelev, 1985] l'ont par exemple observée dans une cellule contenant de la vapeur de césium. La technique est très simple, il suffit de photodissocier les molécules  $\text{Cs}_2$  présentes originellement par une lumière intense à 758 nm, puis d'observer ensuite l'absorption d'un faisceau laser sonde HeNe par les niveaux moléculaires  $\text{Cs}_2(v, J)$  créés par la recombinaison à trois corps !

#### Énergie d'éjection

L'énergie de collision initiale  $E$  est très inférieure à l'énergie  $E^{\text{lié}}$  de liaison de l'état  $A_2(v, J)$ . La conservation de l'énergie s'écrit donc  $E^{\text{lié}} \approx p^2/(2m) + p^2/(4m) = 3p^2/(4m)$  où  $\vec{p}$  est l'impulsion finale (pour A et  $-\vec{p}$  pour  $A_2$ ). Si la vitesse d'éjection  $v_{\text{éjection}}$  correspond à une énergie cinétique plus grande que la profondeur du piège, l'équation du taux de perte s'écrit alors  $\frac{dn}{dt} = -Ln^3$ , où  $n$  est la densité atomique.

#### Lien avec la longueur de diffusion

Le taux de recombinaison à trois corps a été calculé par [Esry et al., 1996] ou [Tiesinga et al., 1992, Moerdijk et al., 1996] ces derniers donnent pour le processus :



la valeur  $L = 5 \times 10^{29} \text{ cm}^6/\text{s}$ . La recombinaison à trois corps s'effectue en effet en général sur le dernier niveau lié du potentiel. Intéresserons nous à ce cas, étudié dans l'article de [Fedichev et al., 1996]. En particulier, [Fedichev et al., 1996] ont calculé  $\alpha_{\text{rec}}$  dans le cas (qui nous intéresse ici) d'une recombinaison en onde  $s$ , dans le dernier niveau lié du potentiel et lorsque la longueur de diffusion  $a$  est grande (voir la table 6.1 page 163). [Fedichev et al., 1996] démontrent dans ce cas la formule analytique  $\alpha_{\text{rec}} = 3,9\hbar a^4/m_{\text{Cs}}$  ([Nielsen and Macek, 1999] trouvent une formule similaire mais supérieure d'un facteur environ 2).

#### Température des molécules créées par la recombinaison à trois corps. Cas du césium

En utilisant la formule 6.64 :  $a \approx \sqrt{\frac{\hbar^2}{m_{\text{Cs}}E^{\text{lié}}}}$ , on obtient pour la température "d'éjection" :

$$k_B T_{\text{éjection}} \approx \frac{2\hbar^2}{9m_{\text{Cs}}a^2}$$

Dans le cas du césium, nous pouvons raisonnablement supposer que  $|a| > 300 a_0$ , ce qui fournit  $T_{\text{éjection}} < 3 \mu\text{K}$ . Même dans le cas où nous pourrions détecter efficacement de telles molécules, cette température est trop faible pour pouvoir être extraite de nos mesures actuelles de température, qui sont précises à 30% et donnent des températures supérieures à  $10 \mu\text{K}$ .

### Bornes expérimentales

Avec nos pièges les plus denses,  $n \leq 10^{12} \text{ at.cm}^{-3}$ , nous n'observons parfois qu'un ion lors du pulse ionisant. Cela dépend bien sûr de l'intensité des lasers pièges qui créent un fond de molécules. Au vu des efficacités de détection, cela indique que pour ces densités, moins d'un millier de molécules sont formées par seconde par recombinaison à trois corps. Cela fournit la borne  $1000 > 2\alpha_{\text{rec}} n^2 N \approx 7,8 \times \hbar a^4 n^2 N / m_{\text{CS}_2}$ , ce qui, avec  $N \approx 10^7$ , nous donne la limite  $a < 2400 a_0$ .

### Conclusion et perspectives

Avec les densités que nous atteignons, il est très difficile (sauf par une amélioration du processus de détection) d'observer les molécules froides créées par les recombinaisons à trois corps. Une voie plus prometteuse est l'étude de molécules piégées avec des atomes dans un piège dipolaire. En effet, en supposant  $a \approx 1000 a_0$  (entre les différentes  $a_{f,M_f}$  l'une doit être assez grande), le taux de formation de molécules froides par recombinaison à trois corps est égal à  $7,8 \times \hbar a^4 n^2 N / m_{\text{CS}_2}$  et atteint près d'une centaine de molécules par seconde, pour  $10^6$  atomes piégés avec une densité de  $5 \times 10^{12} \text{ at/cm}^3$ . Si ces molécules sont aussi piégées, il est sans doute possible de les détecter<sup>28</sup>.

Une autre possibilité consiste à de modifier la longueur de diffusion. Une valeur de  $a \approx 10\,000 a_0$  permettrait de créer dans un piège dipolaire près de 10 000 molécules par seconde! Dans ces conditions, il serait possible d'observer cet effet de manière transitoire dans un piège magnéto-optique. Ce processus est par ailleurs invoqué (voir notamment [Yurovsky et al., 1999, van Abeelen and Verhaar, 1999b]) dans la disparition du condensat observé par [Inouye et al., 1998].

## 9.7 Conclusion

La première observation de molécules froides, des molécules de  $\text{Cs}_2$  à une température pouvant atteindre  $20 \mu\text{K}$ , a été réalisée par notre équipe durant l'été 1998. Ces molécules froides sont créées, par désexcitation spontanée après photoassociation, avec un taux de l'ordre d'un million de molécules par seconde. Une expérience similaire sur  $\text{Cs}_2$  fut réalisée peu après ([Takekoshi et al., 1999, Takekoshi et al., 1998]). Des molécules froides de  $\text{K}_2$  formée par photoassociation furent aussi mises en évidence. Une autre méthode basée sur la cryogénie permet aussi de refroidir la molécule  $\text{CaH}$ , mais à des températures près de 1000 fois supérieures.

L'étude présentée ici met en évidence la simplicité et l'efficacité de la production de molécules froides dans le cas du césium. Les états moléculaires  $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$  ou  $1_u(6s + 6p_{3/2})$  constituent le point déterminant du processus. La forme particulière de ces états dans le cas du césium permet en effet de les exciter facilement à longue distance par photoassociation et de favoriser une désexcitation radiative dans des états stables des puits  $(a)^3\Sigma_u^+$  ou  $X^1\Sigma_g^+$ .

Le processus de détection des molécules stables ainsi produites s'appuie sur l'ionisation résonnante à deux photons qui crée des ions  $\text{Cs}_2^+$ , ensuite accélérés par un champ électrique et détectés par un multiplicateur de charge. Grâce à la spectroscopie en fonction de la longueur d'onde du laser pulsé ionisant, ce processus permet d'étudier la distribution ro-vibrationnelle des molécules formées et d'effectuer la spectroscopie partielle des états  $(a)^3\Sigma_u^+$ ,  $(2)^3\Pi_g$  et  $(2)^3\Sigma_g$  du césium.

L'ionisation nous a aussi permis de mesurer la température des molécules par une méthode simple et précise : il suffit de "suivre", grâce à un balayage spatial du laser d'ionisation, l'expansion balistique des molécules chutant sous l'effet de la gravité. Les températures obtenues sont, comme prévu, de l'ordre de la température de l'échantillon d'atomes de départ, i.e. quelques dizaines de microkelvin.

Les diverses possibilités de piégeage, de refroidissement vibrationnel et rotationnel, ainsi qu'une éventuelle production de molécules froides par collision à trois corps ont été discutées. Le chapitre suivant sera consacré à la spectroscopie photoassociative des états photoassociés et en particulier à l'état  $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$  qui est si utile à la formation de molécules froides.

<sup>28</sup>Pour cela, il est peut être nécessaire d'ioniser les molécules déjà présentes lors du chargement du piège.

## Cinquième partie

# La spectroscopie photoassociative



## Chapitre 10

# Spectroscopie photoassociative. Étude détaillée de l'état $0_g^-$

### 10.1 Introduction

L'une des premières applications de la photoassociation fut la spectroscopie à très haute résolution (voir le chapitre 7 et l'article de [Stwalley and Wang, 1999]) d'états moléculaires de grandes elongations, qui sont difficilement accessibles par les techniques "normales" de spectroscopie qui utilisent comme état de départ les états fondamentaux de petites elongations. Un second avantage de la photoassociation est la possibilité d'atteindre des états triplets, ce qui est difficile en partant d'états singulets comme l'est l'état fondamental des alcalins.

La spectroscopie photoassociative s'est révélée si précise, qu'elle permet d'observer pour la première fois des effets relativistes de retard entre deux atomes individuels. Elle permet de trouver les valeurs des longueurs de diffusion, en étudiant les spectres, ou même par observation des derniers niveaux des puits  $X^1\Sigma_g^+$  ou  $(a)^3\Sigma_u^+$ .

Je vais dans ce chapitre m'intéresser aux différents spectres de photoassociation que nous avons obtenu, et en tirer des renseignements spectroscopiques sur la molécule dimère de césium. La première partie (section 10.2) sera consacrée à la comparaison du spectre ionique déjà présenté et d'un spectre obtenu par fluorescence. Les autres expériences que nous avons abordé, comme de la photoassociation en dark SPOT, seront ensuite présentées dans la section 10.3. j'utilise ensuite (dans la section 10.4) l'intensité des raies observées, pour déduire le taux de photoassociation. Une rapide présentation de la méthode de LeRoy-Bernstein et de la méthode améliorée que j'ai développée sera faite dans la section 10.5. Une étude détaillée de l'état  $0_g^-$  et de sa représentation par un potentiel R.K.R. sera ensuite exposée (section 10.6). Avant de conclure définitivement, je terminerai en section 10.7 par l'interprétation de ce spectre en fonction de la valeur de la longueur de diffusion.

### 10.2 Comparaison du spectre en perte de piège du spectre ionique

Nous avons réussi à obtenir un spectre par perte d'atomes, celui-ci est assez différent de celui obtenu par ionisation des molécules froides (voir le spectre de la figure 9.1 page 208) comme on peut le voir sur la figure 10.1. Avant de les comparer, je vais décrire les conditions qui nous ont permis d'observer ce spectre.

#### 10.2.1 Conditions expérimentales de la prise du spectre en perte d'atomes

##### Optimisation des pertes

Comme nous le verrons en section 10.4 à l'aide d'un modèle simple, les pertes induites par la désexcitation en deux atomes chauds de la molécule photoassociée, s'ajoutent aux pertes déjà présentes : pertes par collisions avec le gaz résiduel et pertes par collisions entre atomes du piège (caractérisées par le facteur  $\beta$  dans la formule 4.8). Les conditions optimales d'observation seront celles où les principales pertes seront les



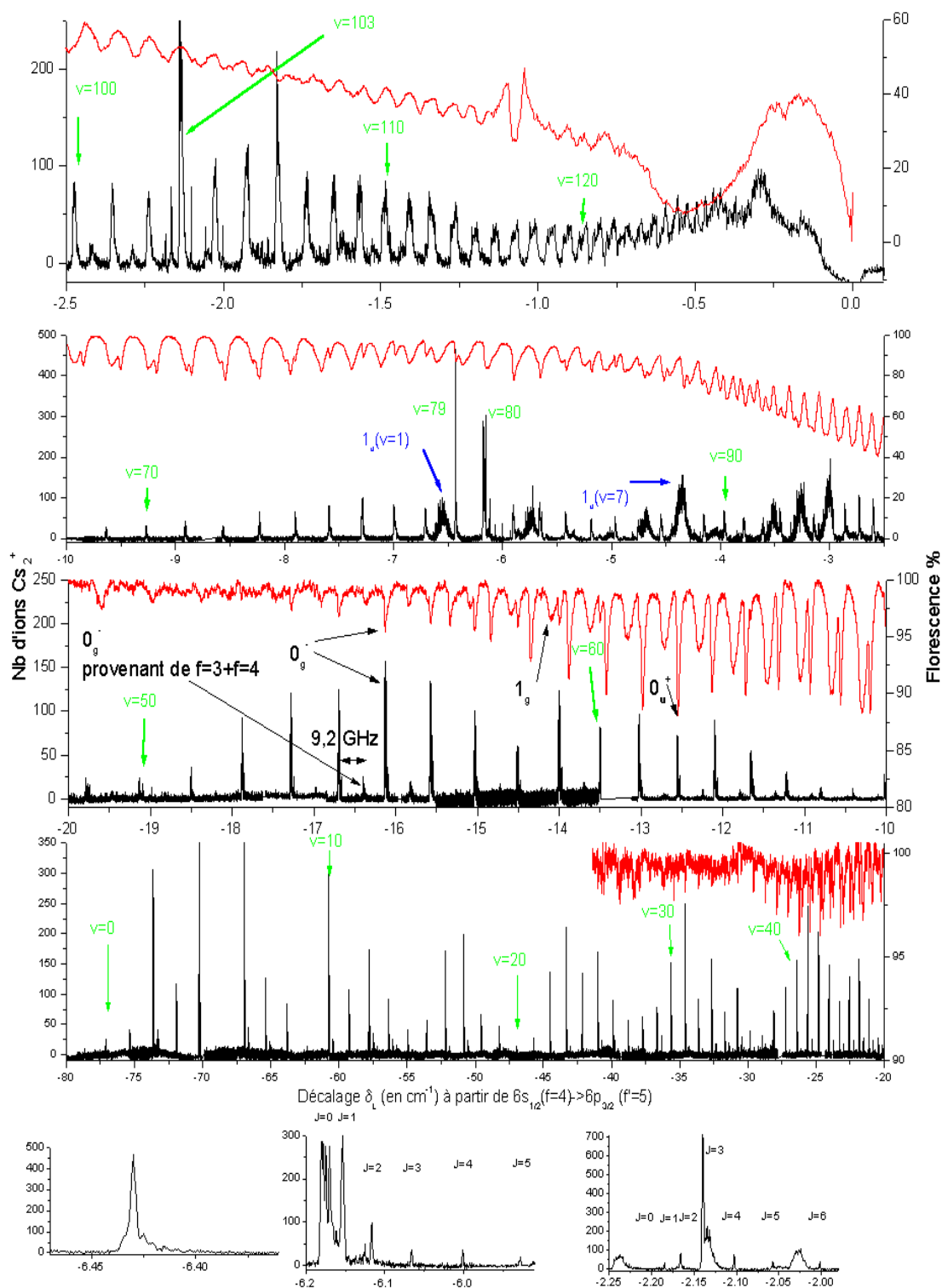


FIG. 10.1: Spectre de photoassociation obtenu par perte d'atomes (i.e. par mesure de la fluorescence, en haut) et par ionisation (i.e. par mesure du nombre d'ions  $\text{Cs}_2^+$ , en bas). Le laser Ti :Sa ne pouvant balayer que 30 GHz à la fois, ce spectre est obtenu par recollement de plus de 200 spectres. Les spectres sont obtenus dans des conditions du piège magnéto-optique ou du laser Ti :Sa différentes d'un jour à l'autre, ce qui explique le niveau de bruit variable car le signal est normalisé sur l'intensité des raies de photoassociation. Près de la limite de dissociation le spectre a été obtenu avec la diode D.B.R. et en réduisant son intensité. Un zoom des trois raies "géantes" est présenté en encart.

pertes par photoassociation, il faut donc un faible gaz résiduel et une intensité des lasers pièges minimisant  $\beta$ , la discussion de la page 117 montre qu'il faut  $I_{\text{tot}} \approx 10 \text{ mW/cm}^2$ . Ces deux conditions sont en fait les mêmes (par chance) que celles décrites en section 9.2.2 pour la détection d'ions. Nous pouvons donc optimiser à la fois le spectre ionique et le spectre par perte de piège.

### Prise seule du spectre de perte

L'ionisation s'effectue à 10 Hz et oblige donc à des balayages de la fréquence du laser de photoassociation assez lents. Pour pouvoir effectuer des balayages plus rapides, nous avons parfois enregistré le signal de perte seul, en suivant la démarche expliquée ci dessous :

Les pertes d'atomes sont détectées en mesurant le nombre d'atomes via la détection de la fluorescence créée par les atomes piégés.<sup>1</sup> L'asservissement de la fréquence de notre laser maître, nous a amené à moduler à 2500 Hz cette fréquence, le niveau de fluorescence reproduit donc cette modulation qui atteint plusieurs pourcent. Afin de s'affranchir de cette modulation, nous synchronisons nos BoxCar sur celle-ci. Ceci fait, il faut prendre garde à la fréquence harmonique à 50 Hz créée par les différentes lumières ambiantes.

La fréquence de prise de données, à 2500 Hz, étant trop rapide pour notre logiciel d'acquisition, nous moyennons une trentaine de fois le signal, directement grâce aux BoxCar, avant de l'envoyer sur l'ordinateur qui le moyenne alors une centaine de fois. Signalons que le temps maximal d'intégration des BoxCar est de 15  $\mu\text{s}$ , il ne couvre donc pas tout le signal disponible qui est pris chaque 400  $\mu\text{s}$  (2500 Hz). Un circuit électronique intégrateur, permettrait certainement une aussi bonne détection.

### Prise simultanée des spectres de perte et des spectres ioniques

Pour prendre ensemble, un spectre d'ions et un spectre en fluorescence, il convient de synchroniser le laser d'ionisation (fonctionnant à 10 Hz) avec la modulation à 2500 Hz. Cette synchronisation est réalisée par diviseur de fréquence par 250, ce qui permet d'enregistrer simultanément le signal de perte le plus souvent possible (à 2500 Hz) et le signal d'ions à 10 Hz. Il convient évidemment d'éviter d'enregistrer le signal de fluorescence au moment de l'impulsion laser à cause de l'énorme diffusion de lumière causée par l'impulsion.

Une fois les spectres de fluorescence enregistrés et comparés aux spectres ioniques, une légère (quelques dizaines de MHz) dérive systématique en fréquence est observée. En effet, le sens du balayage du laser peut influencer la position ou l'asymétrie des raies par pertes. Cet effet déjà signalé par [Abraham et al., 1996b] est du au fait qu'il faut un certain temps pour que les pertes soient visibles comme nous le verrons en section 10.4. Il est donc en fait inutile de balayer trop vite la fréquence du laser de photoassociation, si l'on veut des positions précises des raies. La plupart de nos spectres ont donc été pris en même tant que le spectre d'ions.

#### 10.2.2 Série observée en perte : $1_g, 0_g^-, 0_u^+ ! 1_u ?$

Les résultats des spectres en pertes de piège sont présentés dans l'article [Comparat et al., 1999a]. Nous reprenons ici en détail les données et les conclusions observées. Tout comme pour le spectre ionique, il est préférable de réduire l'intensité du laser de photoassociation près de la limite asymptotique pour éviter que la pression de radiation ne chasse les atomes du piège.

Nous observons un signal de perte jusqu'à environ  $-45 \text{ cm}^{-1}$  sous la limite  $6s+6p_{3/2}$ . Les séries  $1_g, 0_g^-, 0_u^+$ , sont clairement visibles, la série  $1_u$  ne semble pas visible. Le spectre ionique, quant à lui, ne fait apparaître que les raies associées aux états  $0_g^-$  et  $1_u$ .

Toutes ces séries sont attribuées en ajustant la formule de LeRoy-Bernstein comme cela sera étudié au paragraphe 10.5. Une étude des "spaghetti" hyperfins (voir la figure 3.4 page 104), peut permettre d'avoir

<sup>1</sup>D'autres méthodes sont envisageables, comme la détection de la fluorescence, l'absorption du faisceau laser de photoassociation, etc.. Nous avons déjà indiqué, en section 7.1, que nos densités sont trop faibles, pour que ces méthodes simples soient efficaces.

un ordre de grandeur de la largeur des raies due à la structure hyperfine<sup>2</sup>, ce qui permet de confirmer l'attribution des raies.

La chute du signal est à peu près celle attendue. Lorsque le décalage  $|\delta_L|$  du laser de photoassociation augmente, la distance internucléaire  $R_C$  où le photon est absorbé par la paire d'atomes diminue; le nombre de paires d'atomes proches se réduit aussi et le taux de photoassociation chute. Du point de vu théorique, cela est reflété par la formule 8.60 qui indique que la probabilité de photoassociation est proportionnelle au carré  $|\chi_{i,E}^{\ell,(0)}(R_C)|^2$  de la fonction d'onde de l'état fondamental pris au point  $R_C$  où s'effectue l'excitation de photoassociation, or l'amplitude de cette fonction diminue lorsque  $R_C$  diminue!

Une meilleure focalisation du laser de photoassociation peut permettre d'utiliser la force dipolaire pour augmenter la densité et donc permettre d'observer de la photoassociation par perte d'atomes à de plus grands décalages du laser de photoassociation. Nous avons observé un tel effet (qui fut en tout cas interprété comme tel) et optimisé la focalisation en conséquence. Cet effet peut aussi conduire à une augmentation de la vitesse de collision des atomes attirés vers le point de focalisation par la force dipolaire comme cela a été observée sur des spectres de photoassociation de  $\text{Na}_2$ .

L'absence de l'état  $1_u$  dans le spectre de perte n'est pas surprenante. Une première explication teint au fait que pour  $-8\text{ cm}^{-1} < \delta_L < 0$  plusieurs raies très élargies par la structure hyperfines se superposent, il est donc difficile d'assigner les raies. Une seconde explication tient à la faible profondeur du puits de potentiel qui n'excède pas  $8\text{ cm}^{-1}$ . L'énergie cinétique maximale atteignable sera donc de l'ordre de  $\hbar\delta_L + 100hc(8\text{ cm}^{-1})$ , l'énergie cinétique moyenne sera donc généralement inférieure à celle nécessaire (environ  $100hc(1\text{ cm}^{-1})$ ) aux atomes pour s'échapper du piège magnéto-optique (on pourra consulter la section 8.6.5 et notamment la formule 8.84).

### 10.2.3 Quels états donnent des molécules froides ?

La comparaison entre le spectre de perte et le spectre ionique (qui ne provient que des états formant des molécules froides) confirme pleinement l'interprétation, donnée dans la section 9.3, de la formation des molécules froides via des états  $1_u$  et  $0\bar{g}$  qui présentent deux points de Condon. Les états  $1_u, 0\bar{g}, 0_u^+$  et  $1_g$  ont en effet presque tous la même probabilité d'être photoassociée, mais seuls les états  $1_u$  et  $0\bar{g}$  possèdent une branche répulsive "douce" qui laisse le temps à la molécule de se désexciter à distance intermédiaire où la probabilité de former des états moléculaires liés est plus grande qu'à grande distance.

N'ayant pratiquement pas traité la structure hyperfine dans ce manuscrit, je signale juste que l'étude détaillée du spectre ionique de l'état  $1_u$  a été réalisée par Anne Crubellier, en utilisant une méthode similaire à celle détaillée au chapitre 8. Les formules analytiques sont plus lourdes car il faut coupler  $\vec{J}$  et  $\vec{I}$  en  $\vec{F}$ . Cette étude sera détaillée dans l'article [Comparat et al., 1999b].

### 10.2.4 Spectre ionique et en perte sous la limite $6s + 6p_{1/2}$

En combinant le spectre d'ion et le spectre ionique, tous les états accessibles reliés à la limite  $6s + 6p_{3/2}$  ont été observés, ce sont les états  $0\bar{g}, 1_g, 0_u^+$  et  $1_u$  (voir la figure 3.1).

Nous avons aussi exploré la limite  $6s + 6p_{1/2}$ . Sans rentrer dans le détail de ce spectre qui comporte, en plus du spectre de perte attendu, une partie ionique et qui sera publié ultérieurement dans la thèse de [Drag, 2000], je voudrais mentionner que parmi les séries observées (nous observons en fait tous les états attractifs accessibles) figure la série  $0\bar{g}(6s + 6p_{1/2})$ , auparavant observée dans le lithium, le potassium et le rubidium (voir [Stwalley and Wang, 1999]). Cet état est particulièrement intéressant, il donnera des renseignements sur la matrice 3.85 et donc sur l'état  $0\bar{g}(6s + 6p_{3/2})$  qui produit des molécules froides. De plus l'état  $0\bar{g}(6s + 6p_{1/2})$  a un coefficient asymptotique  $C_3$  nul. Ceci est intéressant car cela peut donner des renseignements sur les autres coefficients  $C_6$  et indique que la photoassociation de molécules hétéronucléaires ne devrait pas poser de problème (voir la section 7.7 et la formule 7.4). L'étude de ce spectre est en cours.

<sup>2</sup>Il faut rester prudent sur ce point, si la "largeur" des courbes hyperfine de l'état  $1_g$  est de 3 GHz (par exemple) à  $-5\text{ cm}^{-1}$  sous la limite  $6s + 6p_{3/2}$ , cela ne veut pas dire que la raie observée aura cette largeur. Il suffit de prendre l'exemple d'une structure hyperfine qui s'élargirait sous  $-5\text{ cm}^{-1}$  ce qui donnerait une largeur réelle supérieure à 3 GHz. Seul un calcul complet prenant en compte tout le puits de potentiel peut permettre de trouver la largeur hyperfine des raies.

### 10.3 Spectre en dark SPOT et autres essais

A la suite du premier spectre ionique obtenu au cours de l'été 1997, nous avons immédiatement fait un autre spectre en dark SPOT en espérant à la fois augmenter la densité, avoir accès aux longueurs de diffusion  $a_{f=3}$  (ce qui est très important pour la condensation de Bose-Einstein), et en espérant confirmer nos hypothèses sur le processus de photoassociation et de formation de molécules froides. Ce dernier point fut le plus facilement atteint.

Le dark SPOT permet d'exciter une paire d'atomes  $\text{Cs}(6s(f_1 = 3)) + \text{Cs}(6s(f_2 = 3))$  au lieu de  $\text{Cs}(6s(f_1 = 4)) + \text{Cs}(6s(f_2 = 4))$ , un "mauvais" réglage permet aussi d'observer des collisions  $\text{Cs}(6s(f_1 = 3)) + \text{Cs}(6s(f_2 = 4))$ . On peut ainsi "sonder" chacune de ces asymptotes. Le réglage du dark SPOT peut s'effectuer en comparant, pour différentes valeurs de  $f_1, f_2$ , l'intensité des résonances  $\text{Cs}(6s(f_1)) + \text{Cs}(6s(f_2)) \rightarrow 0_g^-(v = 4)$  qui sont séparées l'une de l'autre par l'intervalle de structure hyperfine 9,2 GHz.

#### 10.3.1 Augmentation drastique du signal provenant de l'état $1_u$

Le fait le plus marquant du spectre reproduit par la figure 10.2, est sans nul doute, l'augmentation d'un facteur 10 du signal provenant de l'état  $1_u$ . Cela s'interprète assez facilement en regardant les courbes de potentiel avec la structure hyperfine de l'état fondamental donnée par la figure 3.3 page 103. Les courbes de potentiel partant de  $\text{Cs}(6s(f = 3)) + \text{Cs}(6s(f = 3))$  sont corrélées adiabatiquement à l'état  $1^1\Sigma_g^+$ , la règle de sélection  $g \rightarrow u$ , indique que l'état  $1_u$  sera donc accessible. À partir de l'état  $\text{Cs}(6s(f = 4)) + \text{Cs}(6s(f = 4))$ , les courbes sont au contraire corrélées adiabatiquement à l'état  $3^3\Sigma_u^+$  !

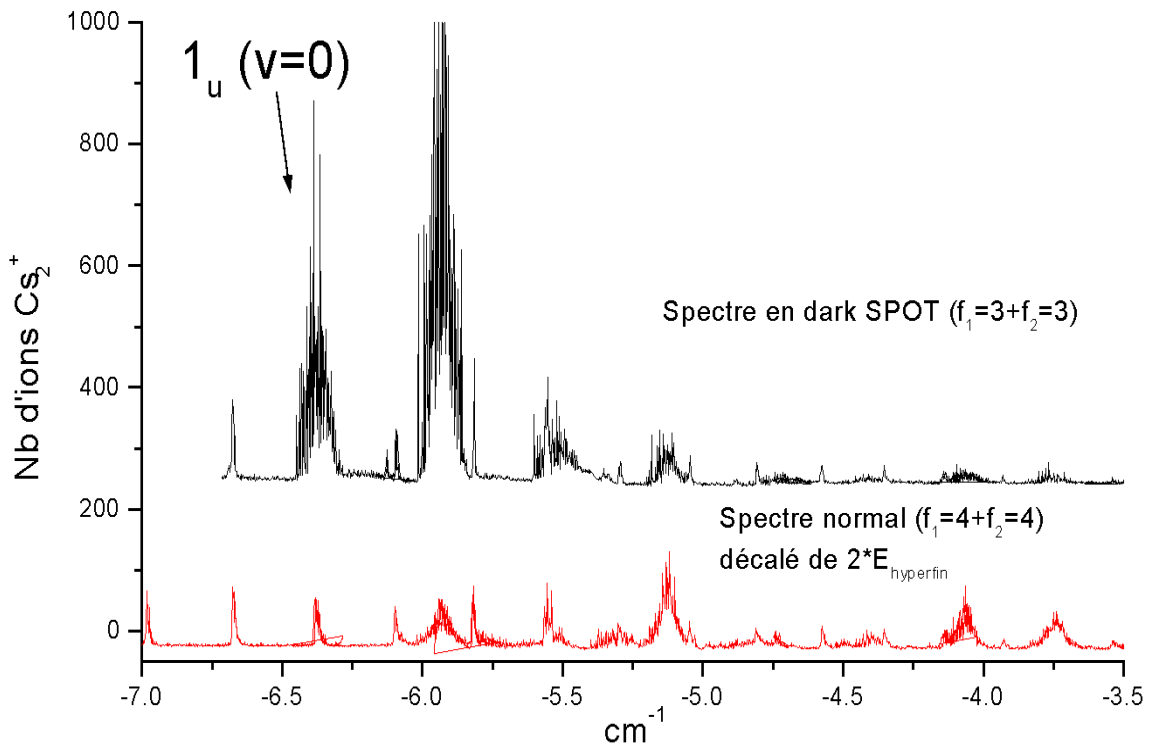


FIG. 10.2: Spectre ionique obtenu à partir d'atomes  $\text{Cs}(6s(f_1 = 3)) + \text{Cs}(6s(f_2 = 3))$  grâce à un dark SPOT. Le spectre ionique obtenu à partir d'atomes  $\text{Cs}(6s(f_1 = 4)) + \text{Cs}(6s(f_2 = 4))$  est lui aussi représenté mais décalé de 18,4 GHz

Le fait que l'on observe quand même l'état  $1_u$  à partir d'atomes  $\text{Cs}(6s(f = 4)) + \text{Cs}(6s(f = 4))$ , indique que le caractère  $g$  et  $u$  est fortement perturbé par la structure hyperfine. Des calculs effectués par Anne Crubellier montrent en effet que ces caractères sont très purs (99,5 %) pour l'état  $1_u$  mais qu'il faut attendre une distance interatomique de  $22 a_0$  pour que ces caractères soient purs dans les états  $X^1\Sigma_g^+$  et  $(a)^3\Sigma_u^+$ . En

particulier, les molécules froides produites à partir de l'état  $1_u$  se désexcitent vers  $35 a_0$  (position du fond du puits  $1_u$ ), elles sont des mélanges hyperfins d'états  $X^1\Sigma_g^+$  et  $(a)^3\Sigma_u^+$  comme nous l'avons expliqué dans la section 9.4.2.

### 10.3.2 Autres essais de spectres

Je vais indiquer ici quelques-uns des essais, ou des idées, que nous avons essayer de réaliser.

#### Détection synchrone de la fluorescence

En dehors des essais de détection de la fluorescence émise ou de l'absorption du faisceau laser de photoassociation, nous avons essayé d'utiliser une autre méthode pour la détection de signal : la détection synchrone ou "Lock-in" (voir page 127). Nous avons essayé de "hacher" le faisceau de photoassociation à une fréquence d'environ 1000 Hz, et de détecter la partie de la fluorescence du piège qui avait cette fréquence. Cette méthode ne donna aucun résultat autre que celui de détecter la lumière diffusée (par le piège, les parois de la cellule ou autre) lors de la phase où le laser était allumé.

#### Essai de spectre vers le bleu

Une idée pour observer la photoassociation est de partir d'une paire d'atomes excités tous deux dans l'état  $6p_{3/2}$  par les lasers pièges. Un laser de photoassociation peut alors stimuler l'émission du continuum d'état  $6p_{3/2} + 6p_{3/2}$  vers les états asymptotiquement liés à  $6s + 6p_{3/2}$ . Cette méthode utilisant un laser décalé vers le bleu de la transition atomique  $6s \rightarrow 6p_{3/2}$ , n'a pas donné des résultats très probants, sans doute à cause de "l'optical shielding" empêchant la paire d'atome de s'approcher. Le phénomène "d'optical shielding" est encore mal compris (voir [Weiner et al., 1999] VII). Il provient du fait qu'un laser bleu peut exciter une paire d'atomes en un état moléculaire présentant une branche de potentiel répulsive, les deux atomes s'éloignent donc l'un de l'autre. Cela a pour conséquence de réduire le nombre de paires d'atomes à courte distance. Dans notre cas la paire initialement dans l'état  $6p_{3/2} + 6p_{3/2}$  se désexcite spontanément<sup>3</sup> dans l'état  $6s + 6s$  (ou  $6s + 6p_{3/2}$ ), mais le laser bleu peut alors la réexciter vers un état moléculaire lié asymptotiquement à  $6s + 6s$  (ou  $6p_{3/2} + 6p_{3/2}$ ) présentant une branche de potentiel répulsive.

La méthode de "l'optical shielding" peut tout de même être utile pour sonder les fonctions d'ondes des états fondamentaux, de façon continue et non séquentielle comme pour la photoassociation (qui ne donne des informations que lorsqu'il y a observation d'une raie). Cette idée vient par ailleurs d'être utilisé par [Vuletić et al., 1999a] pour étudier les résonances de Feshbach du césium en fonction d'un champ magnétique. Cela peut aussi permettre d'observer le haut des "bosses" des états  $1_u(6s + 6p_{3/2})$ ,  $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$ ,  $1_u(6s + 6p_{1/2})$ ,  $0_g^+(6s + 6p_{1/2})$  ou autres (voir les courbes de potentiels de la figure 3.1).

#### Détection de la transition de structure fine par fragmentation

Nous avons rapidement essayé de refaire l'expérience décrite en section 7.5.3 réalisée sur le potassium, en photoassociant un état  $0_u^+(6s + 6p_{3/2})$  qui doit se prédissocier en un état  $0_u^+(6s + 6p_{1/2})$ . Nous avons cherché à détecter les fragments que sont les atomes dans l'état  $6p_{1/2}$ . Au vu du petit nombre de molécules photoassociées en régime stationnaire (moins d'une dizaine), l'ionisation pulsée ne nous a pas permis d'observer ces états. Nous avons donc essayé d'ioniser (en deux étapes) en continu avec la laser Ti :Sa, accordé sur la transition atomique  $6p_{1/2} \rightarrow 7d_{3/2}$ , et en détectant les éventuels ions accélérés par un pulse électrique à toutes les 400  $\mu$ s. L'échec de cette expérience (faite rapidement) peut éventuellement être dû au fait que la diode DBR (le seul laser disponible) ne permet pas d'atteindre des zones où les niveaux de l'état  $0_u^+$  sont excités et se prédissocient efficacement.

<sup>3</sup>Cet effet joue aussi un rôle important dans cette expérience et peut aussi expliquer son échec. En effet, si cette désexcitation se produit pour des distances interatomiques ne permettant pas une réexcitation par les lasers de piégeage, il n'y aura jamais de paire d'atomes dans l'état  $6p_{3/2} + 6p_{3/2}$  aux distances internucléaires où nous désirons effectuer la photoassociation.

### Photoassociation à deux couleurs

Nous avons essayé d'observer le dernier état lié comme cela fut fait dans les expériences décrites en section 7.3.2 et 7.6.6 sur le lithium et le rubidium.

Nous avons fixé le laser de photoassociation (Ti :Sa ou DBR) sur (ou juste à coté d')une raie et balayé un autre laser (DBR ou Ti :Sa) autour de la même longueur d'onde pour essayer d'observer, sur le signal ionique ou de fluorescence, un effet Autler-Townes ou une transition Raman vers un état lié. Ces essais furent effectués sur des raies  $0_u^+$ , qui sont intenses en pertes, des raies  $v = 4, v = 17, v = 75$  de l'état  $0_g^-$ . Des résultats peu fiables ont été obtenus. Le résultat le plus intéressant fut obtenu sur la fluorescence en utilisant la raie de perte située vers  $-307$  GHz sous la limite  $6s(f = 4) + 6p_{3/2}(f' = 5)$ . L'état  $1_u$  crée en dark SPOT et les raies géantes sont sans doute des candidats plus intéressants à moins d'utiliser deux lasers Ti :Sa !

## 10.4 Utilisation du signal de perte de piège pour calculer le taux de photoassociation

Nous pouvons reprendre la théorie des pertes par collisions dans un piège magnéto-optique donnée par la formule 4.8, mais en distinguant les données concernant le P.M.O sans la présence du laser de photoassociation et les données en présence du laser de photoassociation. Ces dernières seront indicées par  $_{+PA}$ .

En ajoutant l'effet du laser de photoassociation donnée par la formule 8.46, la formule 4.8 devient :

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\text{at}+PA}}{dt} = & R - N_{\text{at}+PA}(\gamma + \gamma_{PA}) - \beta \int d^3r n_{\text{at}+PA}^2(\vec{r}, t) - \\ & \frac{\Gamma_{\text{at chaud}}}{\Gamma} \beta_{PA}(I_{PA,0}) \int n_{\text{at}+PA}^2(\vec{r}, t) \frac{I_{PA}(\vec{r})}{I_{PA,0}} d^3r \end{aligned} \quad (10.1)$$

où  $N_{\text{at}+PA}$  est le nombre d'atomes en présence de photoassociation,  $\gamma_{PA}$  tient compte des éventuelles collisions entre les atomes du piège et les atomes qui s'échappent du piège, après désexcitation de la molécule photoassociée<sup>4</sup>.  $\frac{\Gamma_{\text{at chaud}}}{\Gamma}$  représente la proportion des molécules photoassociées qui se désexcitent en deux atomes suffisamment chauds pour qu'ils quittent le piège magnéto-optique (i.e. avec  $v > v_{\text{cap}} \approx 30$  m/s). Nous supposons de plus que le laser de photoassociation ne perturbe pas le remplissage (i.e. le facteur  $R$ ) du piège et que la pression de radiation exercée, sur les atomes du piège, par le laser de photoassociation est négligeable, ce qui est vrai pour  $\delta_L \lesssim -4 \text{ cm}^{-1}$ .

Nous pouvons simplifier la formule 10.1, en supposant que la densité reste gaussienne. Cette hypothèse semble bien vérifiée par l'analyse des images du P.M.O. même si le laser de photoassociation peut légèrement "vider" le centre du piège. En utilisant les mêmes hypothèses que celles qui ont amenées à la formule N.6, notamment celle du champ faible, on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\text{at}+PA}}{dt} = & R - N_{\text{at}+PA}(\gamma + \gamma_{PA}) - \\ & \beta \frac{N_{\text{at}+PA}^2}{(4\pi(\sigma_r^{\text{at}})^2)^{3/2}} + \frac{\Gamma_{\text{at chaud}}}{\Gamma} \beta_{PA}(I_{PA,0}) \frac{N_{\text{at}+PA}^2}{(4\pi(\sigma_r^{\text{at}})^2)^{3/2}} \frac{w_{PA}^2}{2(\sigma_r^{\text{at}})^2 + w_{PA}^2} \end{aligned} \quad (10.2)$$

En posant,  $\bar{n}_{+PA} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{N_{\text{at}+PA}}{(4\pi\sigma_r^2)^{3/2}} = \frac{n_{\text{at}+PA}(\vec{0})}{2^{3/2}}$  (qui représente une densité moyenne pour les atomes dans la piège en présence du laser de photoassociation) et en définissant la notation simplifiée  $\hat{n}_{+PA} \stackrel{\text{def}}{=} \bar{n}_{+PA} \frac{w_{PA}^2}{2(\sigma_r^{\text{at}})^2 + w_{PA}^2} = \frac{N_{\text{at}+PA}^{\text{PA}}}{(2\pi\sigma_r^2)^{3/2}}$  (qui représente une densité moyenne dans la zone de photoassociation), on peut réécrire :

$$\boxed{\frac{dN_{\text{at}+PA}}{dt} = R - N_{\text{at}+PA} \left( (\gamma + \gamma_{PA}) + \bar{n}_{+PA}\beta + \frac{\Gamma_{\text{at chaud}}}{\Gamma} \beta_{PA}(I_{PA,0})\hat{n}_{+PA} \right)} \quad (10.3)$$

<sup>4</sup>Le paramètre  $\gamma_{PA}$  peut être estimé avec une théorie similaire à celle effectuée en section F.3.1 ; mais il faut prendre en compte le lieu  $\vec{r}$  de formation de ces atomes à travers  $I_{PA}(\vec{r})$ , ce qui complique singulièrement le calcul. Nous n'avons pas essayé de faire ce calcul et avons donc préféré regrouper le tout dans le terme  $\gamma_{PA}$ .

qui ressemble ainsi à la formule 4.9.

Pour pouvoir observer le taux de perte maximal (en régime stationnaire), il faut que le rapport  $N_{\text{at+PA}}^{\text{stat}}/N_{\text{at}}^{\text{stat}}$  du nombre d'atomes en présence du laser de photoassociation sur le nombre d'atomes sans laser de photoassociation soit minimal. Des études en régime transitoire peuvent aussi être effectuées et donner des renseignements complémentaires.

Afin de donner un ordre d'idée du taux de photoassociation, on peut supposer que  $\bar{n}_{\text{+PA}}$  (et donc  $\hat{n}_{\text{+PA}}$ ) sont constants<sup>5</sup>, le régime stationnaire permet alors d'écrire :

$$\frac{N_{\text{at+PA}}^{\text{stat}}}{N_{\text{at}}^{\text{stat}}} = \frac{1}{1 + \frac{\gamma_{\text{PA}} + \frac{\Gamma_{\text{at chaud}}}{\Gamma} \beta_{\text{PA}}(I_{\text{PA},0}) \hat{n}_{\text{+PA}} - \beta(\bar{n} - \bar{n}_{\text{+PA}})}{\gamma + \bar{n}\beta}}$$

Le minimum est donc obtenu lorsque  $\frac{\Gamma_{\text{at chaud}}}{\Gamma} \beta_{\text{PA}}(I_{\text{PA},0}) \hat{n}_{\text{+PA}} - \beta(\bar{n} - \bar{n}_{\text{+PA}})$  est maximale, ce qui correspond à  $\beta(\bar{n} - \bar{n}_{\text{+PA}})$  et  $\gamma + \bar{n}\beta$  minimal. Cela implique peu de gaz résiduel (pour que  $\gamma$  soit petit) et  $\beta$  le plus faible possible. Ce sont bien les conclusions auxquelles nous étions arrivées expérimentalement dans les sections 9.2.2 et 10.2.1.

Les valeurs expérimentales typiques que nous avons sont (pour  $\delta_L \approx -15 \text{ cm}^{-1}$ ) :  $\frac{N_{\text{at+PA}}^{\text{stat}}}{N_{\text{at}}^{\text{stat}}} \approx 0,8$  (voir la figure 10.1), ce qui permet de déduire — en supposant  $\bar{n} = \frac{n(\vec{0})}{2^{3/2}} \approx \frac{10^{11}}{2^{3/2}}$ ,  $\gamma \approx 1 \text{ s}^{-1}$  et  $\beta \approx 2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$  — que  $\gamma_{\text{PA}} + \frac{\Gamma_{\text{at chaud}}}{\Gamma} \beta_{\text{PA}}(I_{\text{PA},0}) \hat{n}_{\text{+PA}} = 0,25 \times (\gamma + \bar{n}\beta) \approx 0,6 \text{ s}^{-1}$ . En supposant que tous les atomes chauds s'échappent (voir la section 8.6.5), i.e. que  $\frac{\Gamma_{\text{at chaud}}}{\Gamma} \approx 1$ , cela fournit (voir la formule 8.46) :

$$\hat{n}_{\text{+PA}} \beta_{\text{PA}}(I_{\text{PA},0}) \lesssim 0,6 \text{ s}^{-1} \quad ; \quad R_{\text{PA}}(I_{\text{PA},0}) = \hat{n}_{\text{+PA}} \beta_{\text{PA}}(I_{\text{PA},0}) 2^{3/2} \frac{2\sigma_r^2 + \omega_{\text{PA}}^2}{\omega_{\text{PA}}^2} \lesssim 6 \text{ s}^{-1} \quad (10.4)$$

où l'égalité à lieu pour  $\gamma_{\text{PA}} = 0$ , ce qui semble une hypothèse raisonnable.

Ce qui est très proche du résultat (formule 9.7) donné par l'étude du nombre de molécules froides formées. Ce résultat reste néanmoins nettement inférieur à la prédiction théorique donnée en section 8.71. Cela semble indiquer que la théorie de la photoassociation présentée ici ne traite pas correctement le champ fort.

## 10.5 Détermination des coefficients asymptotiques

L'application de la formule de LeRoy-Bernstein est la méthode usuelle permettant la détermination des séries vibrationnelles observées. Elle peut s'avérer difficile pour l'état  $0_g^- (6s + 6p_{3/2})$ , car la forme en double puits de sa courbe de potentiel donne une part importante à la partie non asymptotique, alors que la théorie de LeRoy-Bernstein est établie en négligeant complètement cette partie non asymptotique et en ne conservant que la variation en  $C_n/R^n$  de la courbe de potentiel. J'ai donc amélioré la formule de LeRoy-Bernstein en prenant en compte la partie non-asymptotique, les différentes théories N.D.E (Near Dissociation Expansion) que nous utiliserons sont démontrées en détail dans l'appendice M. La formule finale que j'utilise est rappelée ici :

$$v_D - v \approx 45.1977(D - E_v^{\text{exp}}(\text{cm}^{-1}))^{1/6} (-C_3(\text{u.a.}))^{1/3} + \gamma'(D - E_v^{\text{exp}}(\text{cm}^{-1})) - 2.468 \times 10^{-5} (-C_6(\text{u.a.})) (-C_3(\text{u.a.}))^{-5/3} (D - E_v^{\text{exp}}(\text{cm}^{-1}))^{7/6} \quad (10.5)$$

où  $D$  représente l'énergie de la limite de dissociation de la courbe de potentielle,  $E_v^{\text{exp}}$  est l'énergie des niveaux vibrationnels expérimentaux,  $v_D$  est le nombre vibrationnel à la limite de dissociation qui peut donc être non entier. La formule de LeRoy-Bernstein est donnée par la première ligne (élevée à la puissance 6). Le paramètre  $\gamma'$  modélise l'influence de la partie non-asymptotique et le dernier terme correctif prend en compte (à environ 10% près) le coefficient  $C_6$ .

<sup>5</sup>Des études concernant les processus de pertes dans les pièges magnéto-optiques utilisent la même hypothèse. Il semble en effet que le chargement d'un P.M.O. s'effectue à densité  $\bar{n}$  constante. Pour plus de détails on renvoie à la thèse de [Fioretti, 1999] (4.20) et à [Weiner et al., 1999] (90).

type d'ajustement	LR-B	LR-B <sup>1/6</sup>	LR-B <sup>1/6</sup> + $\gamma'$	LR-B <sup>1/6</sup> + $\gamma'$ + $C_6$
décalage utilisé en cm <sup>-1</sup>	$C_3$ $v_D$ $D$	$C_3$ $v_D$ $D$	$C_3$ $v_D$ $D$	$C_3$ $v_D$ $D$
[-30; -0, 5]	-14 229 5	-12,8 223 -2	-10,9 216 -2,7	-10,55 215 -2,7
[-20; -1]	-13,2 224 1,5	-12,4 220 -0,9	-10,8 215 -2,4	-10,58 215 -2,4
[-10; -1]	-12,4 221 -0,2	-12,1 220 -6	-10,8 215 -2,4	indéterminé

TAB. 10.1: Valeurs des coefficients  $C_3(0_g^-)$  (en unités atomiques),  $v_D$  (arrondi à l'entier le plus proche) et  $D$  (en GHz) obtenues lors des ajustements des positions des niveaux expérimentaux de l'état  $0_g^-$ . La formule LR-B<sup>1/6</sup> +  $\gamma'$  +  $C_6$  est la formule complète 10.5, la valeur trouvée pour  $\gamma'$  est proche de 0, 1 et  $C_6 \approx 95\,000$  u.a. LR-B<sup>1/6</sup> +  $\gamma'$  néglige le terme en  $C_6$ , LR-B<sup>1/6</sup> néglige le terme en  $\gamma'$  et en  $C_6$ . LR-B est la formule de LeRoy-Bernstein  $(v_D - v)^6 \propto D - E_v^{\text{exp}}$  obtenue en élevant à la puissance 6 la formule LR-B<sup>1/6</sup>. Le mot "indéterminé" signifie l'impossibilité de faire converger les valeurs de  $C_3, v_D, D, \gamma$  et  $C_6$  à cause d'un nombre trop restreint de données.

### 10.5.1 Difficulté de l'état $0_g^-$ et de la formule de LeRoy-Bernstein

Avant d'ajuster nos données par la formule 10.5, commençons par faire deux remarques sur la possibilité d'extraire le coefficient asymptotique  $C_3$  et tout particulièrement le coefficient (effectif)  $C_3(0_g^-)$  :

1. Lorsque l'on inclut les effets de retard, le comportement asymptotique n'est plus en  $C_3/R^3$  comme prédit par la formule 3.70. En traçant  $R^3 \times (E(0_g^-(6s + 6p_{3/2}))(R) - E(6s + 6p_{3/2}))$ , on s'aperçoit, en effet, que tout se passe comme si le coefficient  $|C_3(0_g^-)|$  restait constant (variation de 1 %) pour des distances interatomiques de  $200 a_0 > R > 80 a_0$  (en dessous le  $C_6$  joue un rôle), puis qu'il augmentait avec  $R$ .  $200 a_0$  correspond à un décalage  $\delta_L$  de  $-0,5 \text{ cm}^{-1}$ , et  $80 a_0$  correspond à un décalage  $\delta_L$  de  $-4 \text{ cm}^{-1}$ . On peut donc a priori espérer par la méthode de LeRoy-Bernstein obtenir des valeurs de  $C_3$  précises à l'ordre du pourcent en utilisant des données comprises entre  $-4$  et  $-0,5 \text{ cm}^{-1}$ . Mais "L'oubli" de la partie non asymptotique dans la théorie de LeRoy-Bernstein vient contrarier cette conclusion.
2. "L'oubli" de la partie non asymptotique dans la théorie de LeRoy-Bernstein conduit des valeurs de  $|C_3(0_g^-)|$  légèrement trop élevées.

Nous avons modélisé le résultat que devrait donner un ajustement LeRoy-Bernstein, en effectuant un calcul semi-classique comme suit :

En utilisant le potentiel donné par la diagonalisation de la matrice 3.53, nous avons déterminé la position  $E_v$  des niveaux par la condition de quantification K.11,  $v_D$  est aussi déterminé par cette condition avec  $E = 0$ . Nous avons alors déduit un  $C_3(v)$  en inversant la formule de LeRoy-Bernstein M.9 (en imposant  $D = 0$ ). Le paramètre  $C_3(v)$  représente en quelque sorte la valeur que donnerait un ajustement LeRoy-Bernstein des données expérimentales autour de la valeur  $v$ . Son calcul par le logiciel Mathematica montre clairement une augmentation, par rapport à la valeur asymptotique, de près de 5% pour un décalage  $\delta_L$  d'environ  $-7 \text{ cm}^{-1}$ .

*En conclusion, pour être applicable, la formule de LeRoy-Bernstein doit être utilisée sur des données proches de la limite de dissociation, mais donnera des résultats légèrement exagérés.* Avant l'amélioration de la formule de LeRoy-Bernstein en utilisant ces précautions étant prises, la formule de LeRoy-Bernstein suffit largement à assigner les spectres à partir de leur coefficient  $C_3$ , mais avec des erreurs pour le coefficient  $C_3$  proches de 10 %.

### 10.5.2 Utilisation de la formule de LeRoy-Bernstein améliorée

Nous donnons dans la table 10.1 les résultats d'un ajustement LeRoy-Bernstein ainsi que des ajustements effectués par la formule améliorée 10.5. Signalons que ces ajustements ont été effectués sur les positions données par le traitement R.K.R. et non sur les données expérimentales brutes.

Nous pouvons faire plusieurs remarques concernant ces résultats :

1. La formule choisie influence les résultats.



L'ajustement fut fait avec le logiciel Origin5.0, qui utilise la méthode du  $\chi^2$ . Les formules LR-B ou LR-B<sup>1/6</sup> bien que formellement identiques ne donnent pas les mêmes résultats. Il est évident qu'il faut perfectionner la méthode d'ajustement pour éviter ces problèmes provenant sans doute du fait que certains points sont privilégiés, par la méthode du  $\chi^2$ , par rapport à d'autres lors d'un ajustement non linéaire comme c'est le cas ici. Le petit nombre de niveaux expérimentaux utilisés (moins de 50) ne permet pas avec cette méthode d'ajuster convenablement 4 ou 5 paramètres, il est assez difficile de faire converger les valeurs de  $C_3, v_D, D, \gamma'$  et  $C_6$  lors des ajustements.

2. La seule correction non asymptotique apportée par  $\gamma'$  permet de retrouver des résultats plus proches de ceux attendus et empêche les variations des valeurs de  $v_D$  et  $C_3$  en fonction du choix des données utilisées (i.e. des décalages).
3. Le coefficient  $C_6 \approx 95\,000$  est proche de la valeur théorique  $72\,000$  u.a. donnée par la formule 3.70 calculée en utilisant les valeurs  $C_6(\Pi) = -17\,390 e^2 a_0^5$  et  $C_6(\Sigma) = -11\,830 e^2 a_0^5$  provenant de [Marinescu and Dalgarno, 1995] et  $C_3 = 10,035 e^2 a_0^2$ .

*En conclusion, nous pouvons dire que l'amélioration amenée par la formule de LeRoy-Bernstein améliorée est significative, et permet d'atteindre des précisions suffisantes pour permettre l'identification de l'état  $0_g^-$  à l'aide de son coefficient asymptotique  $C_3$  (voir de son  $C_6$ ), dire que le puits de potentiel comporte environ  $v_D \approx 215$  niveaux liés.*

### 10.5.3 Application aux états $1_g$ et $0_u^+$

Le même traitement effectué sur les positions expérimentales de l'état  $1_g$  fournit la valeur (en unité atomique)  $C_3(1_g) \approx -15.7 \pm 0.2$  qui nous a permis de déterminer la valeur du dipôle atomique donné dans la table 3.3 page 89. )

Le même traitement effectué sur les positions expérimentales de l'état  $0_u^+$  fournit les valeurs  $C_3(0_u^+) \approx -16,7; v_D \approx 214,9$  (pour une numérotation arbitraire partant de  $v = 0$  pour  $\delta_L \approx -41,738 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $D \approx -2,7 \text{ GHz}$ . Alors que la valeur attendue pour le coefficient  $C_3$  est donné par la table 3.5 page 98 et est de  $16,7$ . Là encore les valeurs sont très proches des valeurs attendues, même si l'ajustement n'arrive pas à converger ici avec le paramètre  $C_6$  libre. Signalons que ces valeurs sont assez proches (mais tout de même plus précises) des valeurs données dans l'article [Comparat et al., 1999a] qui utilisait la formule de LeRoy-Bernstein simple.

Nous avons préféré donner, dans la table 3.3, la valeur extraite de l'étude de l'état  $1_g$  car cet état n'est pas perturbé par la prédissociation comme l'est l'état  $0_u^+$ . Signalons qu'une étude de la perturbation engendrée par la prédissociation de l'état  $0_u^+$  est en cours et sera présentée dans la thèse de [Kokoouline, 1999].

### 10.5.4 Conclusion

La méthode de LeRoy-Bernstein ne permet pas d'atteindre des précisions suffisantes pour extraire des valeurs précises des coefficients asymptotiques dans le cas de potentiel en double puits comme l'état  $0_g^-$ . La méthode améliorée permet d'atteindre des précisions approchant le % sur les valeurs du coefficient  $C_3$  et permet d'évaluer grossièrement la valeur de coefficient  $C_6$ .

Pour obtenir des valeurs plus précises, il est sans doute préférable d'utiliser directement les matrices 3.4 page 91, et d'ajuster les coefficients asymptotiques pour retrouver les positions expérimentales. Ce genre de traitement fut effectué par [Martin et al., 1997] pour l'état  $0_u^+$  du  ${}^6\text{Li}_2$  en "recollant" des données de photoassociation et des données spectroscopiques. Ce traitement permit à [Martin et al., 1997] d'obtenir des précisions approchant  $0,1\%$ .

Nous avons pour notre part utilisé la méthode R.K.R. pour reproduire les données expérimentales de l'état  $0_g^-$ . Nous allons, ci-dessous, décrire l'approche effectuée, en détaillant les difficultés observées.

## 10.6 Le spectre ro-vibrationnel "quasi-complet" de l'état (externe) $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$

L'état  $0_g^-$  est particulier à double titre, c'est un état de en double puits, de grande élongation et surtout il permet de former des molécules froides. Nous l'avons donc étudié en détail, en effectuant sa spectroscopie (nous parlons ici exclusivement du puits externe) quasi-complète avec le laser Ti :Sa. Le spectre obtenu est donné par la figure 10.1 et est étudié dans l'article de [Fioretti et al., 1999a] à travers un calcul R.K.R.. Nous reprenons ici les conclusions principales en détaillant certaines parties, d'autres précisions sont données dans l'article de [Fioretti et al., 1999a], notamment la table des données R.K.R..

Nous ferons références aux théories R.K.R. et N.D.E. décrites dans les appendices K et M. Rappelons simplement ici que l'ajustement R.K.R est basé sur les formules de Klein L.16 et L.17 suivantes :

$$\frac{1}{R_{\text{int}}(E, J = 0)} - \frac{1}{R_{\text{ext}}(E, J = 0)} = \frac{2\sqrt{2\mu}}{\hbar} \int_{v=-\frac{1}{2}-\frac{Y_{00}}{\hbar\omega_e}}^{v=v^{\text{BKW}}(E)} \frac{B_v}{\sqrt{E - E_{J=0}^{\text{exp}}(v)}} dv \quad (10.6)$$

$$R_{\text{ext}}(E, J = 0) - R_{\text{int}}(E, J = 0) = \frac{2\hbar}{\sqrt{2\mu}} \int_{v=-\frac{1}{2}-\frac{Y_{00}}{\hbar\omega_e}}^{v=v^{\text{BKW}}(E)} \frac{1}{\sqrt{E - E_{J=0}^{\text{exp}}(v)}} dv \quad (10.7)$$

et permet donc de "reconstruire" la courbe de potentiel en calculant les points tournant classiques.

La courbe finale obtenue et comparée aux calculs ab-initio et aux calculs asymptotiques a déjà été présentée dans la figure 3.2 page 102. Nous allons expliciter ci-dessous la procédure ayant amené à l'obtention de cette courbe.

### 10.6.1 Détermination du fond du puits. L'état $v = 0$

La recherche de l'état  $v = 0$  fut faite expérimentalement en cherchant vainement des états en dessous de  $-78 \text{ cm}^{-1}$  (et ce jusque vers  $-100 \text{ cm}^{-1}$ ). Nous attribuâmes donc le "nom"  $v = 0$  à l'état situé vers  $-77,12 \text{ cm}^{-1}$  sous la limite  $6s(f = 4) + 6p_{3/2}(f' = 5)$ . Il fallait tout de même rester prudent car nous n'observons pas les états  $v = 5$  et  $v = 9$  (de même que l'état  $1_u(v = 0)$  lorsqu'il est excité a partir de  $f = 4 + f = 4$ ), sans doute car leur probabilité d'excitation est très faible à cause d'un nœud de la fonction d'onde de l'état fondamental.

L'attribution de  $v = 0$  sera finalement confirmée par la comparaison entre les courbes de potentiels théoriques et la courbe R.K.R. obtenue.

### 10.6.2 Détermination des positions des raies ro-vibrationnelles

Les raies ro-vibrationnelles que nous allons essayer d'interpréter sont en général constituées de 9 raies de rotations,  $J$  variant de 0 à 8. Ce nombre inhabituellement grand de raies de rotation, jusqu'à  $J = 8$ , est expliqué par un effet coopératif entre les lasers de piégeage et le laser de photoassociation et sera expliqué en section 13.1.1.

Une question importante est celle de la précision de la détermination expérimentale de la position spectrale des raies. J'ai déjà indiqué que la précision globale de l'ordre de 300 MHz est due à l'imprécision sur la position des raies d'absorption de l'iode mais que la précision locale est de l'ordre de 10 MHz grâce à un Fabry-Perot. Ce qui permet d'obtenir une attribution précise des raies de rotation et donc un calcul suffisamment précis des constantes rotationnelles  $B_v$  nécessaires au calcul R.K.R.

En dehors de la précision de la calibration de la longueur d'onde du laser, plusieurs effets peuvent perturber la position réelle des raies. Certains de ces effets ont déjà été étudiés lors du modèle développé en section 8.6.3, il faut tenir compte d'un éventuel déplacement lumineux et d'une possible dérive en température. Nous avons testé expérimentalement ces deux points sur les raies  $v = 4$  et  $v = 6$  en changeant la température du piège magnéto-optique et en réduisant l'intensité du laser de photoassociation. Cela nous a permis aussi d'étudier la saturation et de montrer qu'avec des puissances de l'ordre de 100 mW les transitions sont déjà saturées en amplitude, mais qu'aucun déplacement lumineux n'est observé dans la dizaine de mégahertz d'incertitude

(locale) de notre expérience. De plus, les raies ne semblent presque pas élargies par puissance même lorsque leur amplitude sature (la théorie en champ faible doit être là aussi modifiée pour pouvoir traiter ce cas).

Signalons que, pour tenir compte de la dérive en température la position des raies (voir la formule 8.74), la position est prise sur le bord extrême bleu de la raie expérimentale (voir la figure 8.1). Pour plus de sûreté seules les raies rotationnelles  $J \leq 5$  ont été introduites dans le calcul R.K.R. L'ajout de  $J = 6, 7$  ou  $J = 8$  ne change par ailleurs rien à la qualité de l'ajustement. Signalons un dernier effet : la section 3.9.1 montre que l'effet de l'interaction spin-rotation est de l'ordre du mégahertz, cet effet pourrait (il n'en est en fait rien) venir perturber l'ajustement de la constante  $B_v$ , qui se fait en ajustant la progression rotationnelle à une progression en  $J(J + 1)$ , la prise en compte de l'interaction de spin-rotation ajoute à cela un terme proportionnel à  $J$ . À la précision actuelle il n'est pas possible de voir si cet effet existe, mais si cet effet est trop faible pour perturber le calcul de la constante  $B_v$ , il est tout de même intéressant d'améliorer la précision expérimentale pour le mettre en évidence.

### La structure hyperfine

La figure 10.3, montre que les niveaux rotationnels se resserrent lorsque l'on s'approche de la limite de dissociation. De plus l'influence de la structure hyperfine grandit elle aussi lorsque l'on s'approche de la limite de dissociation. Il est donc difficile d'obtenir une mesure expérimentale de la constante  $B_v$  pour  $v > 74$ . De plus il devient difficile d'extrapoler la position de la raie  $J = 0$ . Nous avons alors choisi pour les raies  $v > 74$  de prendre la valeur du maximum d'intensité de la raie et nous avons supposé que ce maximum correspond (comme pour les raies  $v < v = 74$ ) à  $J = 2$ . La précision de 300 MHz sur la position expérimentale permet par ailleurs de telles hypothèses.

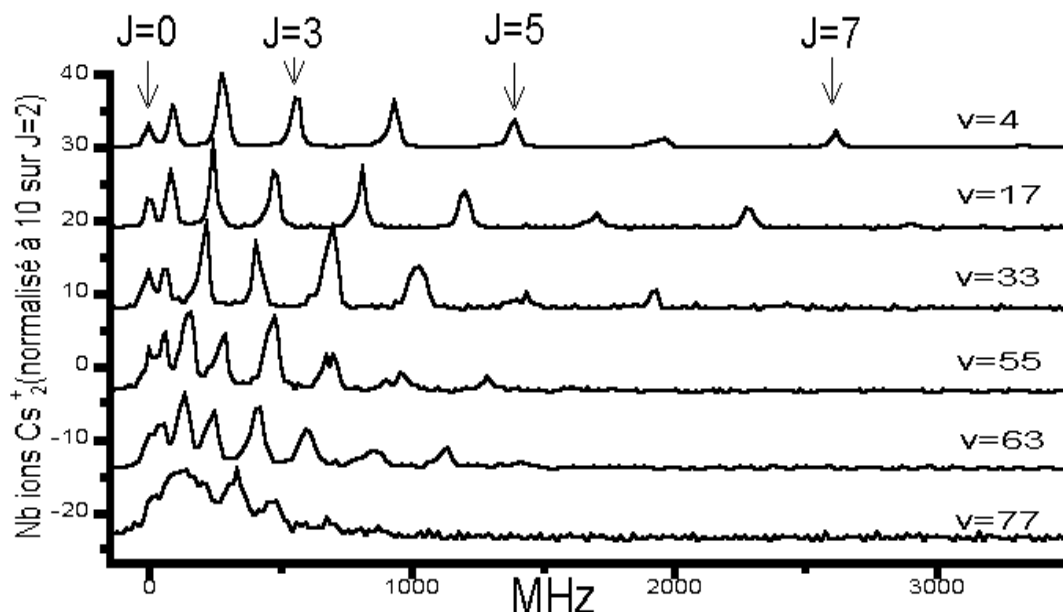


FIG. 10.3: Détails de la structure rotationnelle pour différents niveaux vibrationnels de l'état  $0_g^-$  montrant le resserrement de la structure rotationnelle qui fait se chevaucher les raies et "brouille" le signal.

### 10.6.3 Utilisation des raies géantes

Nous avons exclu, de la série de données utilisée pour effectuer le traitement R.K.R., les positions des raies géantes (voir la section 9.4.4), pour éviter de traiter des raies déplacées par le couplage tunnel. L'étude de ces raies géantes est néanmoins très utile pour déterminer la hauteur de la bosse de potentiel. L'amplitude

doit en effet refléter (d'une manière ou d'une autre) la probabilité de l'effet tunnel entre les puits de potentiel externe et interne et la largeur la durée de vie (i.e. la durée nécessaire pour passer par effet tunnel).

#### 10.6.4 Le potentiel R.K.R. représente-t-il la réalité ?

Avec la série de données expérimentales, Claude Amiot a effectué un calcul R.K.R. (voir l'appendice L) des données, et déterminé les coefficients  $Y_{lm}$  de Dunham (voir la formule 2.42 page 55). Nous avons alors comparé cet ajustement aux calculs théoriques de courbes de potentiel Born-Oppenheimer.

L'ajustement des coefficients de Dunham permet de déterminer la position d'équilibre  $R_e = 23,35(10) a_0$ .

La comparaison du potentiel R.K.R. et des potentiels théoriques nécessite de prendre plusieurs précautions :

1. Le potentiel R.K.R. est un potentiel effectif qui n'est qu'une approximation du potentiel "réel".

En effet comme indiqué en section L.1.1, son principal intérêt est de reproduire les données expérimentales. La résolution de l'équation de Schrödinger avec le potentiel R.K.R. permet, dans notre cas, de retrouver les valeurs expérimentales des énergies à 60 MHz près et les constantes rotationnelles  $B_v$  à mieux que 1 % près. Le potentiel R.K.R. ne ressemblera à la courbe adiabatique que si les couplages avec les autres puits de potentiel sont faibles (la section 3.9 semble indiquer que les couplages cinétiques non adiabatiques avec les autres courbes sont de l'ordre de 30 MHz). Cela semble être le cas pour les autres alcalins, la théorie adiabatique ayant parfaitement bien reproduit les données expérimentales, comme cela fut décrit dans les sections 7.5.1 et 7.4.4. Dans notre cas, cette conclusion semble encore être bonne, car les couplages avec les autres courbes ont lieu dans la zone interne du puits de potentiel (sauf avec l'état  $1_u$ , mais la perturbation qui est hyperfine est très faible), alors que les données R.K.R. ne concernent que la partie externe.

2. Les courbes théoriques sont peu précises.

L'énergie de l'état  $(1)^3\Pi_g$  présente une différence d'une dizaine de  $\text{cm}^{-1}$ , entre des calculs asymptotiques (utilisant la diagonalisation des matrices données dans la table 3.4) et des calculs de chimie quantique de [N.Spiess, 1989] à courte distance au point de raccord (situé vers  $R \approx 25 a_0$ ). La façon de faire les "raccords" entre les calculs ab-initio et les calculs asymptotiques peut engendrer une différence de plusieurs  $\text{cm}^{-1}$  sur la courbe finale.

L'intérêt (et la difficulté) à traiter de l'état  $0_g^-$  du césium, contrairement aux autres alcalins, est qu'il est nécessaire d'utiliser des critères non asymptotiques pour décrire sa courbe de potentiel, ce n'est en effet pas un état purement à longue distance.

3. Les courbes Born-Oppenheimer ne sont pas les courbes adiabatiques.

Il faut en effet prendre en compte toutes les corrections décrites en section 3.9, nous avons vu qu'en dehors de la dépendance en  $R$  de la "constante" spin-orbite toutes ces corrections sont du même ordre de grandeur que la position expérimentale.

Ce travail de comparaison est encore en cours, mais semble indiquer un bon accord (i.e. une précision proche du gigahertz) entre la courbe R.K.R. et les modèles théoriques.

Je vais brièvement discuter ici l'un des problèmes majeurs rencontré dans notre étude : le problème de la détermination de la position de la "bosse" de potentiel, i.e. du maximum local, du potentiel séparant la zone externe de la zone interne, et celui de la détermination des coefficients asymptotiques.

#### Difficulté d'obtenir la position de la "bosse" de potentiel

L'impossibilité de résoudre les raies rotationnelles pour  $v > 74$  (voir la figure 10.3), ne permet pas d'utiliser la formule 10.6 de Klein, pour obtenir les deux points tournants externes et internes indépendamment.

Il y a alors deux possibilités pour contourner ce problème, fixer le point tournant externe  $R_{\text{ext}}$  et déduire le point interne  $R_{\text{int}}$  par la formule 10.7, ou fixer le point interne et déduire le point externe. La première solution a deux désavantages, elle oblige à fixer une valeur au coefficient  $C_3$  pour fixer la valeur de  $R_{\text{ext}}$  et elle a pour conséquence une grande incertitude<sup>6</sup> sur la position de  $R_{\text{int}}$ , ce qui a pour conséquence de donner une courbe avec une branche répulsive "tremblante" et donc inesthétique.

Il est préférable de supposer la variation de  $R_{\text{int}}(v)$  douce et donc de l'extrapoler à partir des données pour  $v < 74$ . Le choix d'une formule exponentielle n'est sans doute pas la plus proche de la réalité physique, mais c'était la plus maniable, ce fut donc celle retenue.

En conclusion, il est donc difficile d'obtenir des renseignements à la fois sur la partie répulsive et sur la partie attractive. Il semble néanmoins que la bosse soit située à une énergie proche de la limite  $6s + 6p_{3/2}$ . Cette conclusion est confirmée par la présence d'effet tunnel à travers la barrière de potentiel, créant les raies géantes. Une modélisation précise de ces structures géantes permettrait (le travail est en cours) d'obtenir des indications concernant la position de la bosse de potentiel.

### Impossibilité d'obtenir coefficient asymptotique $C_3(0_g^-)$

L'absence de raies rotationnelles pour  $v > 74$  se traduit par l'impossibilité d'obtenir des renseignements fiables sur la partie attractive. En particulier le coefficient  $C_3(-0_g)$  est difficile à déterminer. Le coefficient  $v_D$  semble quant à lui proche de la valeur trouvée (voir la table 10.1) par la méthode simple de LeRoy-Bernstein modifiée, i.e.  $v_D \approx 215$ .

L'interprétation des données par la méthode des coefficients de Padé (voir la section M.3.3), ne permet pas d'extraire une valeur précise du coefficient  $C_3$ . Des variations de plus de 10% de sa valeur furent observées lorsque l'on change l'échantillon des données traitées. Le calcul R.K.R. fut donc fait en fixant ce coefficient à la valeur théorique de  $10,47 e^2 a_0$  calculée par [Marinescu and Dalgarno, 1995], et en ajustant les coefficients de Padé. Les méthodes N.D.E. permettent de calculer les coefficients  $B_v$ , en l'absence de données expérimentales concernant les raies de rotation, i.e. pour  $v > 74$  via une formule semblable à la formule M.11. La table des points tournant externes et internes, ainsi que les valeurs des constantes rotationnelles  $B_v$  et des énergies des niveaux vibrationnels sont donnés dans la table 4 de l'article de [Fioretti et al., 1999a]. Signalons simplement que la profondeur du puits de potentiel, ainsi déterminé est de  $D_e = 77,94 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$ .

Il est vraisemblable qu'un traitement prenant en compte la valeur de  $C_3 \approx 10,035 e^2 a_0^2$  expérimentale donnée par la table 3.5, ainsi que le coefficient  $C_6$  au travers d'une valeur fixe du coefficient  $p \frac{2m_1 - 2n}{n-2} = p_6$  (voir section M.3.3) puisse donner des résultats plus précis.

Il faut noter que la même étude menée sur le rubidium par [Amiot, 1995], permettait d'obtenir le coefficient  $C_3$  avec une bonne précision. La présence de la bosse de potentiel, de la structure hyperfine plus importante, et du caractère non purement longue distance du puits de potentiel dans le cas du césium, pourrait être une explication de ce phénomène encore mal compris.

## 10.7 Extraction des longueurs de diffusion

L'une des méthodes les plus précises pour extraire les valeurs des longueurs de diffusion est d'utiliser les spectres de photoassociation, comme cela fut fait pour presque tous les alcalins (voir le chapitre 7). Anne Crubellier a développé une méthode simple et originale, car purement asymptotique, pour extraire de spectres de photoassociation la valeur des longueurs de diffusion. Le principe de la méthode est assez simple et était déjà en partie expliqué dans l'appendice A de [Tiesinga et al., 1996], elle est exposée en détail dans l'article de [Crubellier et al., 1999]. Avant de l'exposer, je vais rappeler rapidement les méthodes existantes.

### 10.7.1 Méthode asymptotique adiabatique

Les deux méthodes principales développées jusqu'ici par les équipes de P. S. Julienne et de B. J. Verhaar, utilisaient les meilleurs potentiels possibles, i.e. les meilleurs calculs disponibles des états  $^3\Sigma_u^+$  et  $^1\Sigma_g^+$  auxquels on ajoute la structure hyperfine et les meilleurs courbes R.K.R. des données spectroscopiques.

La première méthode (du groupe de P. S. Julienne, voir [Mies et al., 1996] (5)) consiste à modifier un peu ces potentiels pour reproduire les données.

La deuxième méthode (du groupe de B. J. Verhaar) consiste en un ajustement, semblable à l'ajustement I.P.A., autour des valeurs données par ces potentiels comme décrit en section 7.6.6.

---

<sup>6</sup>L'écart entre  $R_{\text{ext}}(v)$  et  $R_{\text{ext}}(v+1)$  est grand et l'incertitude expérimentale sur la position des raies vibrationnelles a pour conséquence une grande incertitude sur la position relative de  $R_{\text{int}}(v)$  et  $R_{\text{int}}(v+1)$ .

La méthode exposée ici n'utilise que la partie asymptotique du potentiel  $V_{\text{fond}}(R)$ , i.e. les coefficients  $C_6, C_8, C_{10}$  et l'interaction d'échange auquel on ajoute la structure hyperfine, qui est bien connue par l'écart hyperfin atomique et par la formule D.55 (en supposant que le hamiltonien hyperfin ne dépend pas de la distance internucléaire  $R$ ).

La première hypothèse de cette méthode consiste à oublier les couplages non adiabatiques, et donc de n'utiliser que les courbes adiabatiques, pour s'affranchir du lourd arsenal des équations couplées. Il est très difficile d'évaluer la validité de cette hypothèse autrement qu'en la comparant avec un calcul d'équations couplées. On peut néanmoins tester cette hypothèse en montrant qu'elle amène à des résultats compatibles avec l'expérience.

La suite de la méthode consiste à croire en la théorie de la photoassociation<sup>7</sup>, qui est développée au chapitre 8 (avec en plus la structure hyperfine), en essayant de reproduire le spectre expérimental, par ajustement des potentiels asymptotiques  $V_{\text{fond}}(R)$  de l'état fondamental.

Signalons qu'une autre méthode utilisant les positions des derniers niveaux liés des puits de potentiel et leur extrapolation à énergie nulle est aussi exposée dans l'article de [Crubellier et al., 1999].

### 10.7.2 Utilisation des zéros du spectre de l'état $0_g^-$

#### Idée principale

Le processus de photoassociation est proportionnel au facteur de Franck-Condon (voir la formule 8.54). Pour avoir des renseignements précis sur l'état fondamental, il faut connaître parfaitement l'état excité. C'est pourquoi notre première attention s'est portée sur l'étude du spectre de l'état  $0_g^-$  dont nous avons fait la spectroscopie. Les fonctions d'onde vibrationnelles de l'état excité  $0_g^-$  sont ainsi bien connues, le facteur de Franck-Condon ne dépend donc que de l'état fondamental. La position  $R_C$  du point de Condon externe où a lieu la photoassociation de l'état  $0_g^-$  se situe dans la zone asymptotique, on peut donc utiliser le potentiel  $V_{\text{fond}}(R)$ .

Le principe de la méthode est alors simple; exposons la naïvement avant de la développer plus à fond : le facteur de Franck-Condon est proportionnel à la valeur  $|\chi_{i,E}^\ell(R_C)|^2$  de la fonction d'onde de l'état fondamental prise au point tournant externe  $R_C$  (voir la formule approchée 8.54). Les nœuds (i.e. les zéros) de la fonction d'onde de l'état fondamental  $\chi_{i,E}^\ell$  sont donc (presque) les zéros du spectre de photoassociation, la fonction d'onde vérifie donc

$$\left( -\frac{d^2}{dR^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{R^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} V_{\text{fond}}(R) - k_E^2 \right) \chi_{i,E}^\ell(R) = 0 \quad (10.8)$$

$$\chi_{i,E}^\ell(R_{\text{nœud}}) = 0 \quad (10.9)$$

La condition 10.9 suffit (en fixant l'amplitude) à déduire la forme asymptotique (par intégration numérique de  $R_{\text{nœud}}$  à  $+\infty$ ) de  $\chi_{i,E}^\ell$  et permet donc de connaître le déphasage  $\delta_{\ell=0}(E)$  et donc la longueur de diffusion associée à  $V_{\text{fond}}(R)$ .

La méthode peut être appliquée sur n'importe lequel des nœuds, et doit donner des résultats cohérents en fonction des différents nœuds.

La méthode réellement employée, consiste en fait à intégrer de  $+\infty$  vers la zone interne, pour différentes longueurs de diffusions, puis de calculer alors le recouvrement Franck-Condon avec l'état  $0_g^-$ . Il suffit ensuite de comparer au spectre. *La méthode est donc purement asymptotique, car les données concernant la partie interne du potentiel sont remplacées par la connaissance expérimentale des nœuds de la fonction d'onde de l'état fondamental grâce à l'étude d'un spectre de photoassociation.*

#### Problèmes dus à la qualité du spectre expérimental

Cette méthode est très précise, si le spectre expérimental l'est. Dans notre cas plusieurs problèmes se posent.

<sup>7</sup>En fait seul le fait que la taux de photoassociation soit proportionnel aux recouvrements des fonctions d'onde vibrationnelles importe. Cette hypothèse doit sans doute être vérifiée même pour une théorie en champ fort.

1. Il y a plusieurs ondes partielles.

La température de notre piège magnéto-optique est d'environ  $200 \mu\text{K}$ , ce qui introduit les ondes  $s$ ,  $p$  et  $d$  dans le spectre, alors que seule l'onde  $s$  est utile pour la détermination de la longueur de diffusion. La relation  $J_f = \ell + 0, \pm 2$  (formule 8.65), permet de séparer la contribution de chaque onde partielle dans différentes raies rotationnelles du spectre. Malheureusement, la structure hyperfine vient rapidement brouiller les raies rotationnelles. Ce problème est amplifié par celui de l'augmentation du nombre d'ondes partielles, i.e. du nombre de raies rotationnelles, en présence de l'effet coopératif créé par les lasers de piégeage, comme cela fut le cas lors de la prise de données du spectre complet de l'état  $0_g^-$ . Les calculs ne prennent pas encore en compte la modification de la longueur de collision en présence des lasers de piégeage donnée par la formule 8.40. Une solution est de reprendre des données en changeant la température du piège et sans les lasers de piégeage, cela fut fait et permet d'isoler chacune des ondes partielles.

Signalons aussi que le spectre avait été pris avec une très forte intensité laser saturant presque toutes les transitions. Comme nous ne disposons pas d'une théorie de la photoassociation en champ fort, l'effet de cette saturation est inconnu. Afin d'éviter des erreurs, des portions de spectres ont été pris avec différentes intensités, sans aucune variation visible sur les positions des zéros.

2. La température est élevée.

Cet effet ressemble au précédent, mais il a pour autre conséquence de rendre "flou" la position expérimentale des zéros du spectre, le déphasage  $\delta_\ell(E)$  dépendant de  $E$  comme le montre les formules (incohérentes entre elles!) 6.57 et 6.62), la position des nœuds de  $\chi_{i,E}^\ell(R)$  dépend aussi de  $E$ . Les premiers calculs montrent que seul le premier et le second nœud sont sensiblement affectés par la température, les nœuds plus internes ne le sont pas car  $E \ll V_{\text{fond}}(R)$  dans cette région.

Cette variation avec la température pourrait, en retour, être exploitée, pour en déduire la longueur de diffusion en étudiant, en fonction de la température du piège, la position des zéros du spectre. Des études en fonction de la température du piège magnéto-optique semblent indiquer que la position des zéros du spectre est en fait assez insensible à la température.

3. Les atomes ne sont pas polarisés.

Le spectre de l'état  $0_g^-$  fut en effet pris dans un piège magnéto-optique standard. Avec la vision adiabatique que développe cette théorie, il faut donc prendre en compte, un très grand nombre de courbes de potentiel  $V_{\text{fond}}(R) = V_{f_1=4, M_{f_1}; f_2=4, M_{f_2}}(R)$  selon les valeurs des spins des atomes. Heureusement les courbes de potentiel se ressemblent beaucoup (voir la figure 3.3 page 103) et les valeurs des différentes longueurs de diffusion  $a_{f_1=4, M_{f_1}; f_2=4, M_{f_2}}$  seront donc très proches les unes des autres et donc proches de  $a_T = a_{f_1=4, M_{f_1}=4; f_2=4, M_{f_2}=4}$ . Cette conclusion est de plus étayée par le fait que les zéros du spectre semblent bien marqués. Des expériences en polarisant les atomes dans le P.M.O. permettent de n'avoir plus qu'une seule courbe de potentiel à traiter, elles sont actuellement en cours.

4. Les zéros du spectre sont-ils de vrais minima ?

La question mérite d'être posée, car notre processus de détection utilise une phase d'ionisation, dont l'efficacité peut dépendre fortement des états ro-vibrationnels peuplés par désexcitation de la molécule photoassociée. Nous avons effectué plusieurs essais, en changeant la longueur d'onde du laser d'ionisation. Il semble que pour les états autres que les raies "géantes", la très grande densité de raies visibles sur les spectres de la figure 9.3, permet toujours une ionisation efficace. L'intensité relative des raies observées dans le spectre ionique ne semble pas trop changer (à un facteur 2 – 3 près) avec la longueur d'onde d'ionisation<sup>8</sup>.

Ce problème peut être résolu en utilisant l'intensité observée dans le spectre en perte de piège, même si, là aussi, la question de la vitesse d'éjection des atomes chauds par rapport à la vitesse de capture doit être envisagée pour savoir si le spectre représente bien la probabilité de la photoassociation. Malheureusement le spectre de l'état  $0_g^-$  en perte s'étend sur seulement  $30 \text{ cm}^{-1}$  et est largement perturbé par les séries  $1_g$  (qui est très large à cause de sa grande structure hyperfine) et  $0_u^+$ .

<sup>8</sup>La figure 9.3 indique par contre que l'intensité absolue peut varier fortement. Nous utilisons parfois cela pour "privilégier" le spectre de l'état  $1_u$  par rapport au spectre de l'état  $0_g^-$

### Premiers résultats

Les premiers calculs (effectués par Benoît T'Jampens lors d'un stage de D.E.A.) furent fait avec le seul coefficient  $C_6$ , i.e. avec un potentiel  $V_{\text{fond}}(R) = C_6/R^6$ , sans tenir compte des effets de retard, ni de la structure hyperfine, en supposant la température nulle et en n'utilisant que les zéros attribués à l'onde  $s$ , il donna comme valeur  $|a_T| > 400 a_0$  (qui est celle reportée dans la table 6.1). *L'utilisation de plusieurs zéros a permis néanmoins de fixer une valeur du coefficient  $C_6 = 6\,600 \pm 200 u.a.$*

Toutes les améliorations faites par la suite n'apportèrent pas vraiment de meilleurs résultats, une très grande longueur de diffusion est en effet difficile à déterminer précisément par la seule position des nœuds de la fonction d'onde. La formule 6.63 :  $a = \bar{a} [1 - \tan(\Phi - \frac{\pi}{8})]$  montre en effet que  $|a|$  très grand signifie que  $\Phi - \frac{\pi}{8} \approx \pi/2$  (à  $\pi$  près), et qu'une infime imprécision sur la phase  $\Phi$  (i.e. sur la position des nœuds) se répercute sur  $a$ .

Les expériences futures, avec des atomes polarisés qui permettent de ne traiter qu'une seule courbe de potentiel, permettront sans doute de déduire une valeur plus précise à la fois de la longueur de diffusion et du coefficient  $C_6$ .

On peut aussi songer à utiliser l'énergie du dernier état lié pour obtenir des résultats plus précis, mais cet état n'a pas encore été observé. Signalons un autre résultat, mais qui ne permet sans doute pas d'espérer une mesure plus précise, l'observation d'une éventuelle résonance de forme dans les spectres de rotation présentés dans la figure 10.3, ce point sera développé dans la section 13.1.6.

## 10.8 Conclusion

La spectroscopie photoassociative permet de comprendre en détail l'interaction entre deux atomes proches. Elle permet donc, d'extraire à la fois des données moléculaires, comme les courbes de potentiel, et des données atomiques, comme la durée de vie de l'état excité.

La comparaison entre le spectre de photoassociation observé par perte d'atome et le spectre ionique des molécules froides, nous a permis d'affiner notre compréhension du processus de formation de molécules froides. Les quatre états  $0_g^-, 1_u, 0_u^+$  et  $1_g$  sont ainsi observés, mais seuls les deux premiers permettent, de par leurs branches répulsives de forme particulièrement "douce", de former des molécules froides.

Notre étude porta, tout particulièrement sur l'état  $0_g^-$ , un ajustement par la méthode de LeRoy-Bernstein (améliorée) a permis d'attribuer le spectre. Une étude plus poussée fut ensuite réalisée en utilisant la modélisation R.K.R. La comparaison entre la courbe R.K.R. ainsi obtenue et les courbes théoriques, indique clairement que l'état  $0_g^-$  n'est pas un état purement à longue distance, car la courbe du puits de potentiel externe nécessite l'emploi de termes d'échanges et de recouvrement pour pouvoir être reproduite correctement. Ce fait nouveau, par rapport aux autres alcalins, complique l'interprétation et nous a seulement permis d'obtenir des indications partielles sur la courbe de potentiel et notamment sur la position de la "bosse" séparant les deux puits externes et internes, la valeur du coefficient  $C_3$  ou la valeur de la longueur de diffusion. Nous avons réussi à exciter et détecter tous les états attractifs possibles sont les limites asymptotiques  $6s + 6p_{3/2}$  et  $6s + 6p_{1/2}$ . L'exploitation des ces données ainsi que des raies "géantes" doit permettre par l'utilisation de méthodes similaires aux méthodes R.K.R. ou de LeRoy-Bernstein améliorée de déduire les coefficients  $C_3$  et  $C_6$  des états excités.

De futures expériences devraient permettre aussi d'exploiter plus complètement les méthodes développées. En particulier l'utilisation de ses futures données par la méthode asymptotique de calcul de la longueur de diffusion, qui a fournit à la fois une valeur approchée pour la longueur de diffusion triplet  $|a_T| > 400 a_0$  et pour le coefficient asymptotique  $C_6 \approx 6\,600 \pm 200 e_2 a_0^5$ , doit permettre de préciser ces résultats.





## Sixième partie

Le contrôle des forces à longues distances  
entre atomes froids.

Deux exemples :

Les interactions entre atomes de Rydberg  
froids et la photoassociation en présence des  
lasers de refroidissement



# Introduction

Nous allons dans cette partie aborder, sous deux aspects le thème des interactions entre atomes froids excités, et plus particulièrement celui des forces pouvant s'exercer entre deux atomes.

Le premier aspect est celui d'une vision d'atomes gelés (ou immobiles), que nous avons réalisé expérimentalement en créant des atomes très excités (atomes de Rydberg) dont les déplacements peuvent être négligés durant le temps de l'expérience. Nous utiliserons donc pour l'ensemble de ces atomes n'ayant pas le temps de se déplacer, le terme de "gaz d'atomes de Rydberg gelés". Il a été montré que le comportement d'un tel système était régi par l'échange d'énergie pour une paire d'atomes proches plongée dans l'environnement de l'ensemble du gaz de Rydberg. La vision de gaz de Rydberg gelé doit être tempérée par le fait que l'interaction dipôle-dipôle à longue distance entre deux atomes soumet cette paire d'atomes à une force  $F = -\frac{d}{dR} \frac{C_3}{R^3} = 3 \frac{C_3}{R^4}$ . Une paire d'atomes proches est soumise à une force importante, la vision d'un gaz gelé ne peut donc être conservée pour ces atomes proches.

Le deuxième aspect concerne les expériences de photoassociation. Nous avons vu, en section 10.6.2, lors de l'étude du spectre ro-vibrationnel de l'état  $0_g^-$ , que nous observons une progression rotationnelle jusqu'à  $J = 8$ . Un tel résultat est surprenant car il impose de prendre en compte pour la collision des ondes partielles jusqu'à  $\ell = 6$ , ce qui correspondrait à une température de quelques milikelvins. Nous verrons que ce résultat surprenant est dû à la présence des lasers de refroidissement, qui excitent la paire d'atomes en collision à très grande distance ( $R \approx 1500 a_0$ ). Comme pour les atomes de Rydberg, une force liée à l'interaction dipôle-dipôle augmente l'énergie de collision et permet de passer des barrières de potentiel centrifuges plus élevées.

Au travers de ces deux aspects, nous indiquons la motivation générale qui nous anime : mettre en évidence le rôle dynamique des forces à longue portée entre atomes froids excités, et si possible les contrôler. Nous avons, pour ce faire, réalisé deux expériences complémentaires, l'une utilisant les atomes de Rydberg froids, l'autre utilisant la photoassociation. Ces deux expériences ont été décrites dans l'article [Fioretti et al., 1999b], où nous avons montré que les forces dipolaire agissent d'une façon similaire dans ces deux systèmes bien que les distances interatomiques, les temps d'interaction ou l'intensité des forces aient des ordres de grandeurs assez différents. Nous allons reprendre et développer les résultats principaux dans ce chapitre, en commençant par les expériences d'échange d'excitations entre atomes de Rydberg.

Une longue introduction à la physique des atomes de Rydberg est présentée. Nous poursuivons par la présentation des expériences entre atomes de Rydberg froids. L'interprétation de ces expériences, qui est basée sur la vision du gaz de Rydberg gelé, est alors faite en deux temps. Un modèle complet à deux corps sera d'abord développé, mais il se révèle insuffisant car l'environnement de l'ensemble des autres atomes de Rydberg ne peut être négligé. Un modèle à  $N$  corps en interaction doit alors être développé.

Nous passons ensuite, dans un nouveau chapitre, aux expériences concernant les modifications dynamiques des interactions à longue portée ; elles indiquent notamment que l'hypothèse d'un gaz de Rydberg gelé doit être corrigée : il est nécessaire de prendre en compte l'effet dynamique des forces dipôle-dipôle pour les paires d'atomes proches. Nous décrivons la façon de mettre directement en évidence l'effet dynamique de ces forces dipôle-dipôle en modifiant le processus d'interaction par changement de la condition de résonance du processus d'interaction au cours de l'expérience.

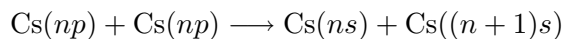
Le chapitre suivant est consacré aux expériences de photoassociation. Cette dernière expérience permet d'étudier d'une façon originale, un phénomène connu depuis le début du refroidissement des atomes par laser : les forces entre atomes éloignés et excités par les lasers de refroidissement (ou un second laser indépendant) sont responsables de l'augmentation ("radiative heating"), ou de la diminution ("optical shielding") du flux

d'atomes entrant en collision. Nous décrivons dans ce chapitre, le processus d'excitation de la paire d'atomes par les lasers de piégeage, puis sa désexcitation en une paire d'atomes "plus chauds". La redistribution de l'énergie et du moment cinétique de collision est ensuite détectée par photoassociation.

# Chapitre 11

## Interaction entre atomes de Rydberg froids

Un atome de Rydberg est un atome hautement excité avec un nombre quantique principal  $n$  grand. Un tel atome a des propriétés exotiques, qui permettent notamment de produire en laboratoire des situations extrêmes pour un atome "ordinaire" : présence d'un champ électrique, magnétique ou électromagnétique très important. L'utilisation d'atomes de Rydberg froids permet d'atteindre la situation d'un gaz froid et dense d'atomes en très forte interaction, et d'atteindre ainsi le régime des collisions à  $N$  corps. En effet, les atomes de Rydberg que nous considérons ont des durées de vie courtes telles que le mouvement des atomes peut être oublié. On doit considérer le système un peu particulier d'un gaz de Rydberg "gelé", qui présente certaines analogies avec un solide amorphe. Avant d'aller plus loin dans l'étude de ce gaz de Rydberg gelé qui présente des analogies avec un solide amorphe, nous allons rappeler quelques propriétés des atomes de Rydberg, qui sont des systèmes "surprenants". Nous allons dans un premier temps (section 11.1) décrire la physique de ces atomes, et en particulier la variation, en fonction du nombre quantique principal  $n$ , des propriétés physiques attachées à ces atomes. Nous précisons les mécanismes de formation par l'utilisation d'un laser à colorant pulsé, et la détection par l'ionisation sélective par un champ électrique pulsé des atomes de Rydberg. Les expériences que nous avons réalisées dans le gaz de Rydberg gelé sont des expériences d'échange d'excitation :



De telles expériences avaient été auparavant réalisées, avec des atomes thermiques ; elles sont décrites en section 11.2. La comparaison avec les expériences menées avec des atomes froids et décrites dans la section 11.3, met en évidence l'absence de processus collisionnel. Les atomes de Rydberg froids se comportent comme ceux d'un gaz gelé. Dans un tel gaz, les paires d'atomes très proches jouent un rôle privilégié, un modèle d'échange d'excitation entre deux atomes d'une telle paire est donc présenté en section 11.4. La comparaison avec l'expérience montrera la nécessité de compléter ce modèle en prenant en compte l'environnement formé par l'ensemble des autres atomes de Rydberg. Un modèle à  $N$  corps est ainsi développé en section 11.5. Ce chapitre traite exclusivement du gaz gelé, la conclusion introduit les chapitres suivant en démontrant la nécessité de la prise en compte de la dynamique induite par les forces à longue portée entre les atomes proches.

### 11.1 Présentation des atomes de Rydberg

#### 11.1.1 Introduction

Dans le milieu interstellaire on peut trouver des atomes dans un état de Rydberg avec des valeurs de  $n$  atteignant 800, alors qu'en laboratoire en jet ou en cellule on travaille souvent avec  $n \approx 10 - 100$ .

L'étude des atomes de Rydberg est intéressante car elle permet d'utiliser leurs propriétés exacerbées (comme leur taille énorme qui varie comme  $n^2$ ) pour voir plus facilement certains effets, comme l'élargissement ou le déplacement par collision de raies spectroscopiques. Le développement vers 1970 de lasers à colorants permettant d'exciter sélectivement certains états de Rydberg a relancé l'étude de ceux-ci. Des méthodes de détection efficaces comme l'ionisation par champ furent développées (on pourra consulter l'article de revue de [Lankhuijzen and Noordam, 1997]). Les études concernant des collisions impliquant des

atomes de Rydberg ont longtemps porté sur les collisions entre un atome de Rydberg et un électron, un ion ou un atome neutre. Ces processus sont notamment importants pour la relaxation des plasmas. Sur ces collisions, on pourra en particulier consulter la revue de [Beigman and Lebedev, 1995] qui actualise celle de [Percival and Richards, 1975] où une vision semi-classique simple est présentée.

De nouvelles études basées sur le contrôle (temporel ou spatial) de l'électron excité ont débuté récemment et semblent être le champ de recherche le plus intensif.

Pour étudier les interactions entre atomes de Rydberg froids, nous avons choisi d'appliquer à des atomes de Rydberg froids des méthodes utilisées pour des atomes thermiques. Ces expériences avec des atomes thermiques sont en grande partie décrites dans l'article de revue de [Gallagher, 1992] et dans la thèse de [Nosbaum, 1996]. Les expériences avec des atomes de Rydberg froids ont débuté avant mon arrivée au laboratoire et ont fait l'objet de la thèse de [Mourachko, 1999], que nous utiliserons largement. Signalons aussi la thèse de [Vitrant, 1982] qui décrit aussi les interactions dipolaires entre atomes de Rydberg. Une liste de textes de référence est en plus donnée dans le complément H.1. Abordons à présent les principales propriétés des atomes de Rydberg.

### 11.1.2 Énergie et défaut quantique

Rappelons la formule 1.9 donnant l'énergie  $E_{nl}$  de l'atome de Rydberg dans un état  $nl$  :

$$E_{nl} = \frac{-e^2}{a_{\mu_e}} \frac{1}{2(n - \delta_{nl})^2} \quad (11.1)$$

Une formule semi-classique exprimant le défaut quantique  $\delta_{nl}^2$  en fonction de la correction qu'apporte le pseudo-potentiel au potentiel coulombien est donné dans le complément H.1.1.

Indiquons plus simplement, qu'un traitement classique (et facile car du type képlérien) d'une particule dans un champ coulombien, comme l'électron de l'atome d'hydrogène, conduit (voir par exemple [Messiah, 1964] I-15) à une trajectoire elliptique d'excentricité  $\sqrt{1 + \frac{2L^2 E}{\mu_e Z^2 e^4}}$ . En quantifiant, on remplace  $L^2$  par  $\hbar^2 l(l+1)$  et  $E$  par sa valeur  $E_{nl} \approx -\frac{e^2}{a_0} \frac{1}{n^2}$ , on obtient alors

$$\text{excentricité} \approx \sqrt{1 - \frac{l(l+1)}{n^2}}$$

En supposant que ce résultat restera valable pour les alcalins on peut supposer que :

1. Les orbites pour  $l$  grand sont quasi-circulaires et voient donc un potentiel coulombien presque pur  $Z^{\text{eff}} = 1$ , seulement perturbé par la polarisabilité  $\alpha_c$  du cœur qui implique une précession de cette orbite [Hezel et al., 1992] Le défaut quantique est alors presque nul, et un calcul basé sur l'équation H.3 fournit  $\delta_{nl} \approx \frac{3\alpha_c}{4l^5}$ .
2. Les orbites pour  $l$  petit se rapprochent du foyer de l'ellipse et peuvent donc pénétrer dans le cœur. La barrière centrifuge  $\hbar^2 l(l+1)/(2\mu_e r^2)$  n'est en effet plus suffisante pour interdire l'accès à cette région. Les perturbations sont donc d'autant plus importantes que  $l$  est petit.

Les conclusions énoncées ci-dessus, sont confirmées par l'expérience qui fournit dans le cas du césium pour tout  $n \gtrsim 10$  :

$$\delta_{ns} \approx 4,05 \quad , \quad \delta_{np} \approx 3,57 \quad , \quad \delta_{nd} \approx 2,47 \quad , \quad \delta_{nf} \approx 0,03$$

les autres défauts quantiques sont nuls à la précision des mesures. Des valeurs expérimentales plus précises sont regroupées, sous la forme de la formule de Ritz, dans le complément H.1.2.

### 11.1.3 Création d'états de Rydberg $A(nl)$

Pour créer un état de Rydberg  $A(nl)$ , on utilise en général une "collision" :

1. Avec un ion.  $A^+ + B \rightarrow A(nl) + B^+$ .
2. Avec un électron.  $A + e^- \rightarrow A(nl) + e^-$ .

3. Avec un photon.  $A + h\nu \rightarrow A(nl)$ .

Nous n'allons nous intéresser qu'au troisième processus. L'excitation optique est en général réalisée grâce à un laser à colorant permettant de choisir l'état  $nl$  à peupler en ajustant la longueur d'onde. Une estimation de la section efficace  $\sigma_n^{\text{exci}}$  d'excitation peut être trouvée, de façon simple, en supposant que la section efficace  $\sigma_{\text{photo-ion}}$  de photo-ionisation de l'atome  $A$  est quasiment indépendante de l'énergie. Cela revient à supposer que la section efficace moyenne de photoabsorption dans une bande d'énergie  $\hbar\Delta\omega_{\text{resol}}$  (qui est par exemple la largeur spectrale du laser exciteur) est constante — cette hypothèse se vérifie bien expérimentalement, car on ne distingue pas bien la fin des états liés du début du continuum dans les sections efficaces —. Ainsi  $\sigma_{\text{photo-ion}} \approx \sigma_n^{\text{exci}} \hbar\Delta\omega_{\text{resol}} / \Delta E_n$  où  $\Delta E_n = E_{n+1l} - E_{nl}$ . En utilisant la formule 11.1, on en déduit :

$$\sigma_n^{\text{exci}} \approx \frac{e^2}{a_0 n^3 \hbar \Delta\omega_{\text{resol}}} \sigma_{\text{photo-ion}} \quad (11.2)$$

Dans le cas qui nous intéresse, i.e. pour le césium  $\sigma_{\text{photo-ion}} \approx 2 \cdot 10^{-19} \text{cm}^2$  d'après [Gallagher, 1994c]. Ainsi avec une résolution de  $1 \text{cm}^{-1}$  et avec  $n = 23$  on aura  $\sigma_n^{\text{exci}} \approx 3.6 \cdot 10^{-18} \text{cm}^2$  ce qui est une valeur suffisante au vu des puissances des lasers à colorants. Avec les données du chapitre 5.4.2, nous remarquons que le flux de photons est dans nos expériences d'environ  $7 \times 10^{16} \text{s}^{-1}$ , focalisé sur une taille  $\approx 10^{-2} \text{cm}^2$ . Cela nous permet d'exciter jusqu'à une dizaine de pourcent des atomes. Il est par ailleurs difficile d'exciter plus d'atomes car le processus de photoionisation apparaît rapidement avec l'absorption d'un photon supplémentaire.

#### 11.1.4 Évolution des propriétés avec $n$

Nous donnons dans la table 11.1 les valeurs utiles pour certaines propriétés concernant les atomes de Rydberg. Nous allons les détailler dans les paragraphes suivants.

#### 11.1.5 Interprétation des propriétés avec $n$

Une vision simple permet de retrouver les dépendances en  $n$ , nous développerons ensuite des modèles plus complexes. Il suffit de remarquer<sup>1</sup> que le point tournant classique externe est  $r_{\text{ext}} = 2(n^*)^2 a_0 \propto n^2$  et que la normalisation de la fonction d'onde radiale peut être trouvée par le traitement semi-classique (formule K.12)

$$u_{nl}(r) = \sqrt{\frac{2\omega}{\pi}} \frac{\mu_e}{p(r)} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{r_{\text{int}}}^r p(x) dx - \frac{\pi}{4}\right)$$

où la pulsation du mouvement classique est  $\omega = \frac{(2|E|)^{3/2}}{Z^{\text{eff}} e^2 \sqrt{\mu - e}}$  qui devient par quantification  $\omega \propto n^{-3}$ . Ainsi la normalisation est proportionnelle à  $n^{-3/2}$ .

On en déduit que pour  $k > 0$  la valeur moyenne  $\langle r^k \rangle$  de  $r^k$  dépend des grandes valeurs de  $r$  et donc de  $r_{\text{ext}}$ , elle varie comme  $n^{2k}$ . Par contre si  $k < -1$ , dans la valeur moyenne seuls les  $r$  petits interviennent, la seule dépendance en  $n$  étant dans la normalisation ( $r_{\text{int}}$  ne bouge presque pas) on a  $\langle r^k \rangle \propto (n^{-3/2})^2 = n^{-3}$ .

Illustrons ceci sur l'exemple de la formule 11.2. La section efficace est proportionnelle au moment dipolaire carré de la transition. L'état initial (qui est souvent l'état fondamental) avec  $n$  petit impose dans le calcul de l'intégrale de l'élément dipolaire d'utiliser la partie à  $r$  petit de la fonction d'onde radiale de l'état de Rydberg qui varie en  $n^{-3/2}$ . En élevant au carré on retrouve bien la loi prédite.

Nous donnons ci-dessous une autre application pour la durée de vie des états de  $l$  grand.

#### 11.1.6 Durée de vie

Nous savons d'après la formule J.4 que  $\tau_{\text{vie,rad}}(nl)^{-1} = \sum_{n'l'} A_{nl \rightarrow n'l'}$ . La dépendance en  $\nu_{nl, n'l'}^3$  du coefficient d'Einstein nous montre que seules les transitions entre états éloignés en énergie vont contribuer à cette durée. Une évaluation peut être faite en ne prenant en compte que l'état fondamental (évidemment très éloigné), le calcul a déjà été fait pour la section efficace d'absorption. On en déduit donc que  $\tau_{\text{vie,rad}}(nl)^{-1} \propto n^{-3}$ . La durée de vie radiative pourra donc être grande pour des états très excités.

<sup>1</sup>Pour  $r$  grand, la formule 1.7 nous dit qu'on retrouve le potentiel hydrogénoïde avec  $Z^{\text{eff}} = 1$ .



TAB. 11.1: Propriétés des atomes de Rydberg. Les valeurs numériques sont relatives au cas du césium. Les valeurs pour l'état fondamental sont, autant que possible, les valeurs exactes pour  $l = m = 0$ , sinon on les affecte d'une étoile. On peut améliorer l'approximation hydrogénoïde en remplaçant  $n$  par  $n^*$ . Les énergies précises sont issues des articles [Goy et al., 1982, Weber and Sansonetti, 1987, Moore, 1971]. Les valeurs pour  $n \approx 30$ , lorsqu'elles sont estimées le sont avec  $Z^{\text{eff}} = 1$ .

Propriété	Expression en hypothèse hydrogénoïde	valeur pour $n = n_0 = 6$	valeur pour $n \approx 30$
Énergie de liaison	$hcRy(Z^{\text{eff}})^2 n^{-2}$	$31\,406.467\,6(33)\text{ cm}^{-1}$	$150\text{ cm}^{-1}$
Rayon <sup>a</sup>	$a_0(Z^{\text{eff}})^{-1}n^2$	$2.67a_0^*$	$1000\,a_0$
section efficace géométrique	$\pi a_0^2(Z^{\text{eff}})^{-2}n^4$	$6.3\,10^{-20}\text{ m}^{-2*}$	$7\,10^{-15}\text{ m}^{-2}$
polarisabilité <sup>b</sup>	$\frac{a_0^3}{8(Z^{\text{eff}})^4}n^4[17n^2 - 3(n_1 - n_2)^2 - 9m^2 + 19]$	$402.2(8.1)a_0^3 \approx 90\text{ kHz}/(\text{V}/\text{m})^2$	$100\text{ GHz}/(\text{V}/\text{m})^2$
champ d'ionisation <sup>c</sup>	$\frac{e^2(Z^{\text{eff}})^3}{16 q_e a_0^2}n^{-4}$	$300\,000\text{ V}/\text{cm}^*$	$400\text{ V}/\text{cm}$
Effet Zeeman quadratique <sup>d</sup>	$\approx \frac{q_e^2 e^2 a_0^3}{\hbar^2} \frac{B^2}{16} n^4$	$10\text{ MHz}/\text{T}^{2*}$	$6\text{ GHz}/\text{T}^2$
Différence d'énergie $\Delta E_n$ entre états $n$ et $n + 1$	$\approx 2hcRy(Z^{\text{eff}})^2 n^{-3}$	$18\,535.528\,6(30)\text{ cm}^{-1}$	$14\text{ cm}^{-1}$
Durée de vie radiative moyennée sur $l, M_l$ <sup>e</sup>	$1.3\,10^{-10}(Z^{\text{eff}})^{-4}(-0.25 + 3\ln n)n^5$	$30.5(1)\text{ ns}$ pour $6p_{3/2}$ <sup>f</sup>	$30\,\mu\text{s}$
Structure fine <sup>g</sup>	$\approx \frac{\hbar^2 e^2}{4m_e^2 c^2 a_0^3} (Z^{\text{eff}})^4 n^{-3}$	$554.039\,8(8)\text{ cm}^{-1}$ pour $6p$	$0.3\text{ cm}^{-1}$
Structure hyperfine <sup>h</sup>	$\propto n^{-3}$	$9.192\,631\,770\text{ GHz}^{-1}$	$5\text{ MHz}^i$
moment dipolaire <sup>j</sup> $q_e \langle np0 r ns0 \rangle$	$\frac{3q_e a_0}{2Z^{\text{eff}}} n \sqrt{n^2 - 1}$	$5.48\,q_e a_0^k$	$1000\,q_e a_0$
Période du mouvement classique <sup>l</sup>	$\frac{h}{\Delta E_n}$	$2\,10^{-15}\text{ fs}$	$2\text{ ps}$
Vitesse caractéristique de l'e <sup>-</sup>	$Z^{\text{eff}} v_0 n^{-1}$	$5\,10^6\text{ m}/\text{s}^*$	$6\,10^4\text{ m}/\text{s}$

<sup>a</sup>Définie comme la distance où la probabilité de présence de l'électron est la plus grande pour  $l = n - 1$  [Cohen-Tannoudji et al., 1996] VII-(C-53). Nous tirons cette valeur de la Toile "CST Web Team" ou "WebElements".

<sup>b</sup>On utilise 11.4.

<sup>c</sup>On utilise 11.7

<sup>d</sup>On utilise l'équation H.5.

<sup>e</sup>D'après [Beigman and Lebedev, 1995].

<sup>f</sup>D'après [Volz and Schmoranzler, 1996].

<sup>g</sup>On utilise 1.17

<sup>h</sup>On ne rappelle pas la formule complète C.23.

<sup>i</sup>D'après [Goy et al., 1982]

<sup>j</sup>D'après la formule C.3.

<sup>k</sup>D'après la table 3.3. On y trouvera les incertitudes.

<sup>l</sup>D'après [Beigman and Lebedev, 1995].

La durée de vie des états de  $l$  grand nécessite une attention particulière. Par exemple si  $l = n - 1$  la seule transition vérifiant la règle de sélection  $\Delta l = \pm 1$  est vers l'état  $n' = n - 1$  et  $l' = l - 1$ , qui n'affecte que peu la position de l'électron. Le moment dipolaire est donc presque  $\langle r \rangle \propto n^2$ . La fréquence de la transition variant en  $n^{-3}$ , la durée de vie variera en  $[(n^{-3})^3(n^2)^2]^{-1} = n^5$ .

Précisons un point important. Les états de Rydberg étant proches les uns des autres on ne peut plus négliger le rayonnement du corps noir qui va stimuler certaines transitions. Il faut changer la durée de vie en ajoutant à  $A_{nl \rightarrow n'l'}$  le terme  $B_{nl \rightarrow n'l'} \rho(\nu_{nl, n'l'})$  donné par l'équation de Planck J.12. En utilisant J.14, on voit que cela revient à multiplier, dans la formule donnant la durée de vie,  $A_{nl \rightarrow n'l'}$  par  $1 + \left( e^{\frac{h\nu_{nl, n'l'}}{k_B T}} - 1 \right)^{-1}$ .

Sachant que  $k_B \times 300 \text{ K} \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ , il est évident que l'effet sera important pour  $h\nu_{nl, n-1l} \approx e^2/(a_0(n^*)^3)$  de l'ordre de  $200 \text{ cm}^{-1}$ , i.e. pour  $n \approx 10$ . En effet pour des valeurs de  $n$  comprises entre 10 et 20 il y a une baisse de 10% de la durée de vie pour des états de  $l$  petit et d'un facteur 10 pour des états de  $l$  grand. Afin de préciser encore un peu, on peut aussi faire intervenir l'émission stimulée du corps noir par  $\tau_{\text{vie, rad tot}}(nl)^{-1} = \tau_{\text{vie, em. spon}}(nl)^{-1} + \tau_{\text{vie, em. stim, C.N.}}(nl)^{-1}$  et noter qu'un développement de l'exponentielle fournit, dans le cas de  $l$  grand,  $\tau_{\text{vie, em. stim, C.N.}}(nl) \propto n^2/(k_B T)$ , la durée de vie due à l'émission spontanée ( $\propto n^3$  ou  $\propto n^5$  selon la valeur de  $l$ ) est dominante pour des  $n$  très grands. Notons aussi que le rayonnement du corps noir peut être absorbé (on doit donc aussi changer la somme sur  $n'$  dans le calcul de la durée de vie) et même conduire à l'ionisation de l'état  $nl$ . Une utilisation intéressante de cet effet est que l'on peut utiliser un état de Rydberg comme détecteur de rayonnement infrarouge, celui-ci l'absorbant avec facilité.

Une dernière propriété du rayonnement du corps noir est qu'il déplace les niveaux  $nl$  (par un effet Stark du deuxième ordre [Gallagher, 1994c] (5.17)) de quelques kHz.

### 11.1.7 Effet d'un champ électrique

*Nous travaillons ici avec les unités atomiques.*

D'après les règles de sélection (voir l'appendice J.1.4), le champ couple les états  $l$  avec les états  $l \pm 1$  (pour le même  $m = M_Z$ )

Les fonctions d'ondes usuelles sont mal adaptées à cause de la dégénérescence accidentelle des énergies avec  $l$ , il faut diagonaliser la perturbation dans tout ce sous-espace. Il est plus simple d'utiliser d'autres fonctions d'ondes tout en gardant le nombre quantique  $m$ .

### Coordonnées paraboliques

Il est souvent utile de traiter le problème (supposé pour le moment hydrogénoïde avec  $Z^{\text{eff}} = 1$ ) avec les coordonnées paraboliques  $\eta > 0, \xi > 0, \varphi \in [0, 2\pi[$  (voir [Landau and Lifchitz, 1988] chap 37 et 77) définies par

$$\begin{aligned} x &= \sqrt{\xi\eta} \cos \varphi \\ y &= \sqrt{\xi\eta} \sin \varphi \\ z &= \frac{1}{2}(\xi - \eta) \text{ ainsi } r = \frac{1}{2}(\xi + \eta) \end{aligned}$$

Une simple matrice jacobienne permet de réécrire l'équation de Schrödinger 1.1, qui se découple en  $\xi$  et  $\eta$  et se résout en posant

$$\psi^{\text{hydr}}(\vec{r}) = \psi_{n, n_1, n_2, m}^{\text{hydr}}(\xi, \eta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{n^4 \pi}} f_{n_1 m}(\xi/n) f_{n_2 m}(\eta/n) e^{im\varphi} \text{ où (avec } \rho = \frac{\xi}{n})$$

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2(f_{n_1 m}(\rho)\rho^{1/2})}{n^2 d\rho^2} + \left[ \frac{1}{8n^2} - \frac{1}{2\rho n^2} \left( \frac{|m|+1}{2} + n_1 \right) + \frac{m^2 - 1}{8n^2 \rho^2} \right] f_{n_1 m}(\rho)\rho^{1/2} = 0 \quad (11.3)$$

de même pour  $f_{n_2 m}$ ; l'écriture a été choisie pour rappeler l'équation radiale 1.4. La solution est (pour  $m > 0$ )

$$f_{n_1 m}(\rho) = (-1)^m \frac{\sqrt{(n_1 + m)! n_1!}}{(n_1 + m)!^2} L_{n_1 + m}^m(\rho) e^{-\rho/2} \rho^{m/2}$$

que l'on pourra comparer à la formule C.1. On voit alors facilement qu'on obtient toutes les solutions pour  $n = n_1 + n_2 + |m| + 1$  où  $n_1 \geq 0$  et  $n_2 \geq 0$ . On peut aussi se rendre compte qu'il y a une dissymétrie entre

$z$  et  $-z$  pour ces fonctions d'ondes. Pour  $n_1 > n_2$  la probabilité de trouver l'électron du côté des  $z$  positifs est plus grande que du côté des  $z < 0$ , un dipôle permanent existe donc. On peut même noter que ces états sont des états propres de l'opérateur défini par quantification (avec symétrisation) de l'opérateur classique de Runge-Lenz<sup>2</sup>  $\hat{A}_{R-L} = \frac{\vec{r}}{r} - \vec{p} \wedge \vec{l}$  pour la valeur propre  $(n_1 - n_2)/n$ .

### Hydrogène en champ électrique

Ajoutons le champ électrique. L'opérateur de perturbation est  $W_{\text{Stark}} = -\mathcal{E}_Z z = -\frac{1}{2}\mathcal{E}_Z(\xi - \eta)$ . Un calcul de perturbation fournit d'après [Landau and Lifchitz, 1988] (77,8)

$$E_{\text{Stark}} = -\frac{1}{2n^2} + \frac{3}{2}\mathcal{E}_Z n(n_1 - n_2) + \frac{\mathcal{E}_Z^2}{16}n^4[17n^2 - 3(n_1 - n_2)^2 - 9m^2 + 19] + \dots \quad (11.4)$$

Le terme d'ordre 1 montre une levée de dégénérescence partielle de la multiplicité des états de même  $n$  (le second ordre lèvera celle en  $|m|$ ).

Étudions le cas  $m = 0$ . L'état avec  $n_1 = n - 1$  (et  $n_2 = 0$ ) verra son énergie augmenter, on appelle de tels états : *états bleus*. Celui avec  $n_2 = n - 1$  (et  $n_1 = 0$ ) sera un *état rouge* car son énergie baissera. Cette conclusion était évidente au vu des dipôles permanents précités. Les états  $n$  et  $n + 1$  se rencontreront lorsque l'état le plus bleu du premier rencontrera le plus rouge du second, ce qui arrive si  $-\frac{1}{2n^2} + \frac{3}{2}\mathcal{E}_Z n(n - 1) = -\frac{1}{2(n+1)^2} - \frac{3}{2}\mathcal{E}_Z(n + 1)n$  i.e. pour un champ

$$\mathcal{E}_Z^{\text{crois}} \approx 1/(3n^5) \quad (11.5)$$

#### 11.1.8 Ionisation par champ. Le problème du suivi adiabatique des niveaux d'énergie

Afin de trouver la valeur du champ pour lequel l'état s'ionise, il suffit de se souvenir qu'un spectre est continu (ce qui correspond à l'ionisation car l'énergie de l'électron n'est plus quantifiée) lorsque le mouvement classique va à l'infini (on pourra s'en assurer grâce à [Messiah, 1964] III-10).

En reprenant la démarche amenant à l'équation 11.3, il est facile de voir que l'ajout du champ électrique conduit à modifier l'équation 11.3 en ajoutant dans le terme entre crochet  $\mathcal{E}_Z n \rho / 8$ . Cette équation peut être vue comme une équation de Schrödinger pour la fonction  $g(\xi) = f_{n_1 m}(\rho) \rho^{1/2}$  avec une énergie totale  $-1/(8n^2)$  et une énergie potentielle

$$V_{n_1 m, \mathcal{E}_Z}^{\text{pot}}(\xi) = -\frac{1}{2\xi} \frac{(|m| + 1)/2 + n_1}{n} + \frac{m^2 - 1}{8\xi^2} + \frac{\mathcal{E}_Z \xi}{8}$$

avec un terme similaire  $V_{n_2 m, \mathcal{E}_Z}^{\text{pot}}(\eta)$  où le signe de  $\mathcal{E}_Z$  doit être changé (car  $z = (\xi - \eta)/2$ ). On pose souvent  $Z_1 = \frac{(|m|+1)/2+n_1}{n}$  de même pour  $Z_2$ , qui vérifiera alors  $Z_2 = 1 - Z_1$ .

Étudions le cas le plus simple où  $|m| = 1$  (les autres lui ressemblent car  $\frac{m^2-1}{8\xi^2}$  joue le rôle d'une barrière centrifuge). Nous supposons  $\mathcal{E}_Z > 0$ , l'énergie potentielle qui va fournir un mouvement non borné est  $V_{n_2 m, \mathcal{E}_Z}^{\text{pot}}(\eta) = \frac{-Z_2}{2\eta} - \frac{\mathcal{E}_Z \eta}{8}$  (si  $\mathcal{E}_Z < 0$  c'est l'autre en  $\xi$  avec  $Z_1$ ). On reconnaît l'équation de l'énergie potentielle dans un champ électrique plus un champ coulombien d'où la notation  $Z_2$ , car ce terme agit comme une charge. Cette énergie potentielle atteint son maximum en  $\eta = \sqrt{4Z_2/\mathcal{E}_Z}$  où elle prend la valeur  $-\sqrt{Z_2 \mathcal{E}_Z}/2$ . En rappelant que l'énergie est dans ce problème  $-1/(8n^2)$ , on voit que l'ionisation apparaît pour un champ vérifiant  $-\sqrt{Z_2 \mathcal{E}_Z}/2 = -1/(8n^2)$  :

$$\boxed{\mathcal{E}_Z^{\text{ion}} = 1/(16n^4 Z_2)} \quad (11.6)$$

Le traitement peut évidemment être poussé plus loin car les équations du mouvement sont exactes. On peut par exemple voir qu'un état d'énergie inférieure à ce seuil pourra s'ioniser par effet tunnel, l'énergie potentielle présentant une bosse. Le temps que met l'atome à s'ioniser dépend donc du champ.

<sup>2</sup>Cet opérateur fut utilisé par Pauli dans sa thèse pour expliquer la dégénérescence accidentelle en  $l$  des niveaux de l'hydrogène, par cette symétrie qui semblait cachée.

En conclusion une valeur de  $Z_2 \approx 1$  fournit la valeur dite d'ionisation classique<sup>3</sup>

$$\mathcal{E}_Z^{\text{ion,classique}} = \frac{1}{16n^4} = \frac{E(\text{niveau à } \mathcal{E} = 0)^2}{4n^2} \quad (11.7)$$

En revenant à l'équation 11.6, on remarque le résultat contre-intuitif suivant : un état très rouge, i.e. avec  $Z_2 \approx 1$ , bien qu'augmentant son énergie de liaison, s'ionisera plus facilement qu'un état bleu  $Z_2 \approx 0$  qui voit pourtant son énergie se rapprocher de la limite d'ionisation atomique sans champ électrique.

### Cas des alcalins. Le cas particulier du césium

Les états d'un atome alcalin, comme le césium, présentant un défaut quantique comme le sont les états  $s, p$  ou  $d$  sont isolés et peuvent donc être traités comme non dégénérés. L'équation C.9 indique qu'au lieu d'une variation linéaire d'énergie (due à l'existence de dipôle permanent dans des niveaux dégénérés) celle-ci est quadratique et est d'autant plus forte qu'il existe un état proche. Un état  $ns$  est trop isolé ( $\delta_0 \approx 4.05$  d'après la formule H.4) de l'état avec lequel il est couplé (état  $np$  ou  $(n+1)p$  avec  $\delta_0 \approx 3.58$ ) pour que le changement soit nettement visible. Par contre un état  $np$  est très proche d'un état  $(n+1)d$ , avec  $\delta_0 \approx 2.48$ , et est donc fortement influencé par celui-ci; ces deux états se repoussent et ne sont donc plus des états purs car une variation d'énergie au deuxième ordre de la théorie des perturbations entraîne une contamination de la fonction d'onde. Tous les états (que nous continuerons par abus de langage d'appeler  $nl$ ) sont donc optiquement accessibles à partir du fondamental  $6s$ , alors qu'en l'absence de champ les règles de sélection J.7 interdisent d'exciter d'autres états que les états  $p^4$ . La dépendance en  $m$  est simple, il suffit d'utiliser  $z = r \cos \theta$ , on voit alors qu'elle est contenue dans  $\langle nlm | \cos \theta | nl + 1m \rangle = \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+3)(2l+1)}} 5$ .

L'opérateur classique de Runge-Lenz n'est plus conservé, cette brisure de symétrie nous permet aussi de dire que les états "s'éviteront" lors de leur rencontre aux alentours de  $\mathcal{E}_Z^{\text{crois}} \approx 2\delta'_{nl}/(3n^5)$  (qui se démontre comme la formule 11.5) où  $\delta'_{nl}$  est la différence entre  $\delta_{nl}$  et l'entier le plus proche. On peut d'ailleurs voir sur la figure 11.1 qu'au-delà de ce croisement l'énergie de l'état est quasiment constante, ne pouvant ni croître ni décroître car l'état rencontrerait alors toujours un autre état. La brisure de symétrie peut être comprise comme le mélange entre les états bleus et rouges lors de leur passage près du cœur :  $n_1$  et  $n_2$  ne sont donc plus des nombres quantiques exacts, bien que cette description reste très bonne pour les états quasi-hydrogénoïdes (i.e. ceux avec  $l > 3$  de la multiplicité, car ces états sont sans défauts quantiques).

Une conséquence du couplage entre états bleus et rouges (voir la figure 11.1) est, qu'une fois atteint le champ d'ionisation pour un état rouge, l'état bleu devient couplé au continuum de cet état et s'ionisera donc avec un taux donné par la règle d'or de Fermi (voir par exemple [Cohen-Tannoudji et al., 1996] D<sub>XIII</sub>).

Pour plus de détails peut consulter [Gallagher, 1994c] chap 6-7.

### Ionisation par un champ électrique pulsé

La présence de croisements évités rend le problème de l'ionisation par un champ électrique pulsé plus complexe pour les alcalins que pour l'hydrogène. En effet, si l'impulsion est rapide l'état traversera le croisement comme si celui-ci n'existait pas (passage diabatique) et ira s'ioniser pour la valeur du champ précédemment calculée, mais si l'impulsion est lente le passage sera adiabatique, l'énergie de l'état étant presque constante il s'ionisera pour une valeur du champ proche de  $1/(16n^4)$ , valeur quasiment indépendante de  $l$ . Le problème dépend de la forme et de la "vitesse"  $d\mathcal{E}_Z/dt$  du pulse. En utilisant la formule I.6 de Landau et Zener donnant la probabilité de passage diabatique (i.e. de traversée du croisement en restant sur le même état non perturbé 1 ou 2) pour un croisement, provenant d'une interaction  $V$  (fraction de gigahertz d'après la figure 11.1), entre

<sup>3</sup>Que l'on peut obtenir beaucoup plus facilement en étudiant (comme nous venons de le faire avec  $V_{nn_2m, \mathcal{E}_Z}^{\text{pot}}(\eta)$ ) le maximum du potentiel plus "réel"  $-1/r - \mathcal{E}_Z z$ .

<sup>4</sup>Cette technique peut être très utile pour créer des états de  $l$  donné en champ nul. On augmente le champ, on les crée et on diminue le champ!

<sup>5</sup>L'utilisation du théorème de Wigner Eckart [Varshalovich et al., 1989] 13.2 (104) et  $\cos \theta = \sqrt{4\pi/3} Y_{l=1, m=0}(\theta, \varphi)$  permet ce calcul.

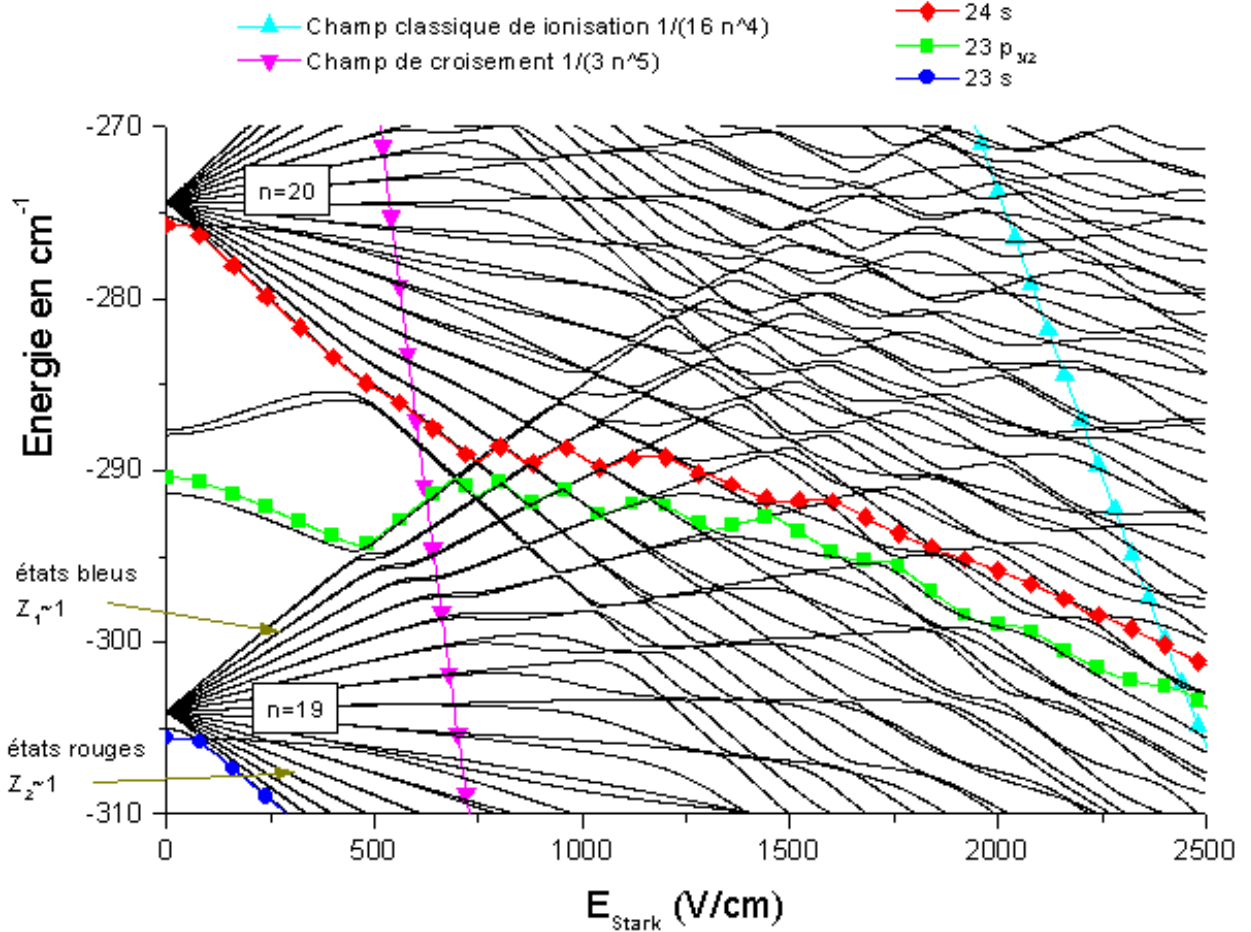


FIG. 11.1: Etats de Rydberg  $nl_j|M_j| = 1/2$  du césium en présence de champ électrique. On a dessiné les états adiabatiques (i.e. évitant tous les croisements), en particulierisant les états  $23s, 23p_{3/2}$  et  $24s$ . Nous avons aussi représenté le champ électrique pour lequel les multiplicités se croisent  $E_{\text{croi}}(u.a.) = 1/(3n^5)$ , i.e.  $E_{\text{croi}}(\text{V/cm}) = -\frac{1000e^2}{3|q_e|a_0^2R_\infty^5/2}E(\text{cm}^{-1})^{5/2} \approx -4,29 \cdot 10^{-4} E(\text{cm}^{-1})^{5/2}$ . Le champ d'ionisation classique pour sa part vérifie  $E_{\text{ion. clas.}}(u.a.) = 1/(16n^4)$ , i.e.  $E_{\text{ion. clas.}}(\text{V/cm}) = -\frac{100e^2}{16|q_e|a_0^2R_\infty^2}E(\text{cm}^{-1})^2 \approx -0,0267 E(\text{cm}^{-1})^2$ .

un état d'énergie  $E_1(\mathcal{E}_Z)$  et un état d'énergie  $E_2(\mathcal{E}_Z)$  :

$$P_{LZ} = e^{-\frac{-2\pi V^2}{h \frac{d\mathcal{E}_Z}{dt} \left| \frac{dE_2(\mathcal{E}_Z)}{d\mathcal{E}_Z} - \frac{dE_1(\mathcal{E}_Z)}{d\mathcal{E}_Z} \right|}} \quad (11.8)$$

on peut montrer que la frontière diabatique-adiabatique se situe pour un temps de montée du champ de l'ordre de la microseconde. La présence de la structure fine vient là aussi compliquer les choses et augmenter encore le nombre de chemins d'ionisations possibles (car elle augmente le nombre de croisements) et rendre quasiment impossible un passage purement adiabatique (il faudrait un temps de montée comparable à la durée de vie de l'état). On peut s'en rendre compte sur la figure 11.1, où il est évident que l'état  $24s$ , ne s'ionisera presque jamais purement adiabatiquement, le croisement étant très faible (voir aussi la figure 11.2). Pour plus de détails on peut consulter [Gallagher, 1994c] chap 8.

Mentionnons juste la possibilité d'ioniser les états de Rydberg avec un champ micro-onde (i.e. un champ électrique oscillant à une fréquence de plusieurs dizaines de GHz) grâce à des transitions non adiabatiques successives. En effet si l'amplitude du champ micro-onde est suffisante pour atteindre la zone de croisement  $\mathcal{E}_Z^{\text{crois}} \approx 1/(3n^5)$ , par mélange entre états rouges et bleus une transition  $n \rightarrow n+1$  peut se produire, au prochain passage une transition  $n+1 \rightarrow n+2$  etc. jusqu'à l'ionisation. Cela permet finalement une ionisation

avec des champs plus faibles que le champ d'ionisation classique.

### 11.1.9 Effet Zeeman

Avant de passer aux collisions avec et entre atomes de Rydberg signalons que l'effet Zeeman présente comme l'effet Stark des particularités étonnantes lorsqu'il est étudié avec des atomes de Rydberg. Une présentation rapide en est faite dans le complément H.1.3, qui indique notamment que l'effet Zeeman quadratique n'est plus négligeable.

### 11.1.10 Collisions avec un atome de Rydberg

De par leur taille énorme les atomes de Rydberg  $A(nl)$  ont des sections efficaces de collisions avec une autre particule  $M$  souvent (mais pas toujours) grandes. Le grand nombre de situations différentes : changement de la valeur de  $l$ , changement de structure fine, changement de  $n$ , ionisation associative ( $A(nl) + M \rightarrow AM^+ + e^-$  ou  $A(nl) + M \rightarrow A^+ + M(n'l') + e^-$ ), ionisation de Penning  $A(nl) + M \rightarrow A + M^+ + e^-$ , etc. ne permet pas de dégager une théorie unifiée. Par exemple, si  $M$  est un atome (neutre), la faible énergie de l'électron du Rydberg ne pourra changer l'énergie interne de  $M$ , par contre, si  $M$  est une molécule, des transitions ro-vibrationnelles seront possibles. Notons tout de même, que si  $n$  augmente la probabilité de rencontrer l'électron (qui balaye une "sphère" immense) est en fait faible, ainsi pour  $n$  très grand il n'est pas rare de voir les sections efficaces diminuer. En fait pour que les collisions soient efficaces il faut que la vitesse de la particule  $M$  soit inférieure à celle de l'électron de l'atome de Rydberg, sinon elle le traverse sans rien voir.

Ces collisions entraînent des élargissements de raies spectrales. Nous verrons un exemple de ces effets lors de l'étude suivante. On renvoie à [Beigman and Lebedev, 1995] pour plus de détails.

## 11.2 Collisions entre atomes de Rydberg

Avant de décrire la spécificité des expériences avec les atomes de Rydberg froids, passons rapidement en revue les expériences effectuées sur des atomes de Rydberg à température ambiante. La description et l'interprétation de ces expériences nous permettra d'introduire les interactions dipolaires qui entrent en jeu.

### 11.2.1 Transfert d'énergie par collisions résonantes entre atomes de Rydberg

Les expériences sont en grande partie décrites dans l'excellente revue de [Gallagher, 1992]. Nous n'allons que survoler le sujet qui fut étudié au laboratoire par [Nosbaum, 1996] dans le cas d'un jet de césium.

#### Introduction

En suivant l'introduction de [Gallagher, 1992] signalons tout d'abord l'importance du sujet des transferts d'énergie par collisions résonantes. C'est sur ce type d'effet que sont basés les lasers HeNe,<sup>6</sup> CO<sub>2</sub>,<sup>7</sup> etc..

Les premières études avec des états de Rydberg datent de 1978 avec des collisions entre Xe(27*f*) et des molécules de NH<sub>3</sub>. L'étude des sections efficaces de collision montra l'importance des interactions à longue distance entre l'atome de Rydberg et son partenaire. Afin d'étudier plus facilement ces effets il semblait nécessaire de pouvoir changer l'énergie d'un des partenaires de façon continue, afin par exemple de connaître la largeur de la section efficace de collision, et donc par la relation d'incertitude temps-énergie la durée de la collision. Cette idée a été exploitée par [Safinya et al., 1981], pour étudier l'échange d'énergie interne



<sup>6</sup>L'excitation de l'hélium par une décharge dans l'état He  $2s^1S_0$  est transférée par collision au néon, celui-ci passe de l'état fondamental à un état ayant la même énergie que l'hélium, i.e. l'état Ne(3*s*). La désexcitation de ce dernier vers l'état 2*p* fournit l'émission à 638,2 nm.

<sup>7</sup>Des molécules N<sub>2</sub> excitées dans leur premier état vibrationnel excitent par collision des molécules de CO<sub>2</sub> dans un état vibrationnel de même énergie, celui-ci se désexcite ensuite vers un autre état vibrationnel donnant lieu à l'émission à 10,6 μm.

Les atomes sont excités dans l'état  $\text{Na}(ns)$  grâce à une impulsion d'un laser à colorant, on laisse ensuite interagir les atomes et on ionise sélectivement l'état final  $\text{Na}(np)$  par une impulsion de champ électrique. Cette séquence est la même que celle qui sera utilisée dans les interactions entre atomes froids (avec du césium dans l'état  $\text{Cs}(23p)$  au lieu du sodium dans l'état  $\text{Na}(ns)$ .) L'énergie interne des atomes entrant en collision peut être changée grâce à un champ électrique. Nous savons en effet que l'effet Stark est très important pour les atomes de Rydberg.

Ces études montrèrent que ces collisions sont dues à l'interaction dipôle-dipôle entre les deux atomes.

### Interaction dipôle-dipôle

Nous avons étudié en détail cette interaction au chapitre 3.5.2. La lecture de l'introduction 3.1 suffit pour poser la problématique de notre propos.

En résumé, en notant  $A$  et  $B$  nos deux atomes séparés d'une distance  $R$ , ayant chacun un unique électron de valence noté 1 pour  $A$  et 2 pour  $B$ , on voit que le terme prédominant dans l'interaction entre les deux atomes est le terme dipôle-dipôle :

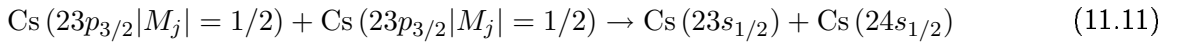
$$V_{dd} = \frac{e^2}{R^3} (\vec{r}_{A1} \cdot \vec{r}_{B2} - 3(\vec{r}_{A1} \cdot \vec{n}_{AB})(\vec{r}_{B2} \cdot \vec{n}_{AB})) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} (\vec{\mu}_A \cdot \vec{\mu}_B - 3(\vec{\mu}_A \cdot \vec{n}_{AB})(\vec{\mu}_B \cdot \vec{n}_{AB})) \quad (11.10)$$

où on a introduit les opérateurs dipôles atomiques  $\vec{\mu}_A \stackrel{\text{def}}{=} q_e \vec{r}_{A1}$  et  $\vec{\mu}_B \stackrel{\text{def}}{=} q_e \vec{r}_{B2}$

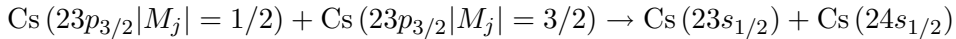
#### 11.2.2 Étude théorique des collisions thermiques

Nous utiliserons comme axe de quantification (pour  $M_j$ ) l'axe du champ  $\vec{\mathcal{E}}$ , qui dans notre expérience est  $Oy$  alors que l'axe du champ laser exciteur est  $Ox$  (voir les figures 4.1 et 5.1).

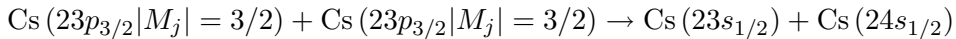
Nous étudierons la réaction



Nous allons donc donner l'interprétation pour cette réaction (il est immédiat de transférer la théorie à tout autre type de réaction). La dépendance avec le champ électrique est décrite sur la figure 11.2, où l'on voit que la réaction devient résonante lorsque le champ électrique  $\mathcal{E}$  atteint la valeur  $\mathcal{E}_0 = 80,5 \text{ V/cm}$ . Notons que les résonances



et



se produisent respectivement pour des champs de 84,4 et 88,8 V/cm, et donc pour des valeurs du champ suffisamment éloignées de la première valeur  $\mathcal{E}_0$  pour ne pas être prises en compte lors de l'étude de la réaction 11.11. Ces deux résonances se traitent exactement de la même façon que la réaction 11.11, il nous arrivera d'utiliser des résultats concernant ces deux autres résonances.

### Notations

Afin de préciser les notations, notons par exemple  $|23p+\rangle_{\mathcal{E}}$  l'état propre en champ électrique relié adiabatiquement en champ nul à l'état  $|23p_{3/2}, M_j = +1/2\rangle$ . On trouve (par calcul numérique ou par théorie des perturbations) que pour  $\mathcal{E} \approx \mathcal{E}_0$

$$|23p+\rangle_{\mathcal{E}} \approx \alpha |23p_{3/2} M_j = +1/2\rangle + \beta |22d_{5/2} M_j = +1/2\rangle \quad (11.12)$$

$$E(|23p+\rangle_{\mathcal{E}}) \approx E(|23p+\rangle_{\mathcal{E}_0}) + \gamma(\mathcal{E} - \mathcal{E}_0) \quad (11.13)$$

avec  $\alpha \approx 0,9$ ,  $\beta \approx 0,35$  et  $\gamma \approx -183 \text{ MHz/(V/cm)}$ .<sup>8</sup>

<sup>8</sup>On remarque que  $\alpha^2 + \beta^2 < 1$ , il y a en effet une contribution des autres états et notamment de l'état  $22d_{3/2}$ .

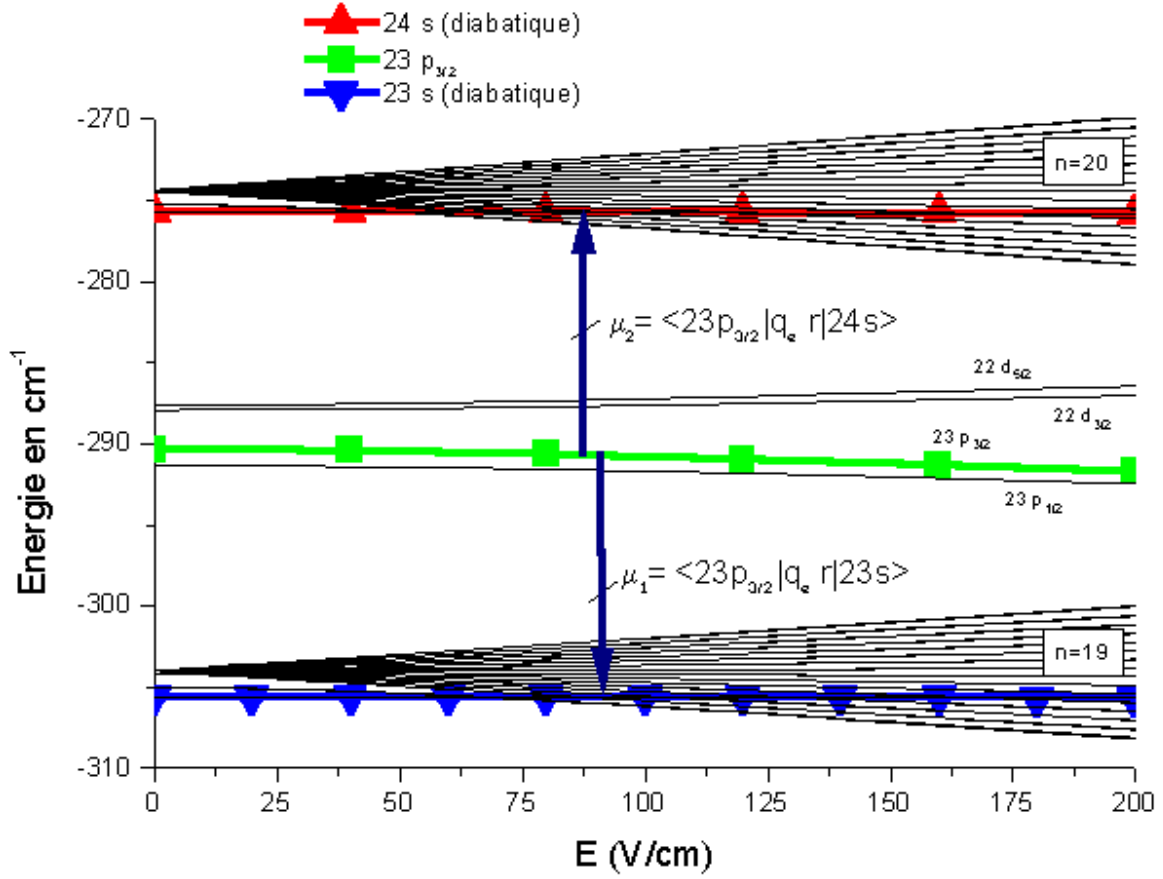


FIG. 11.2: Diagramme des niveaux d'énergie  $nl_j |M_j| = 1/2$  de l'atome de césium entre les multiplicités  $n = 19$  et  $n = 20$ . Les flèches représentent le transfert résonant (pour un champ électrique de  $80,5 \text{ V/cm}$ ) de population  $23p_{3/2} |M_j| = 1/2 + 23p_{3/2} |M_j| = 1/2 \rightarrow 23s + 24s$  dû à l'interaction dipôle-dipôle entre les dipôles individuels  $\mu_1$  et  $\mu_2$ . L'interaction a lieu avec les états ayant le caractère  $s$  le plus marqué; ce sont les états diabatiques, i.e. ceux qui traversent les croisements évités avec la multiplicité.

On peut par contre considérer que  $|ns\pm\rangle_{\mathcal{E}} = |ns_{1/2}, M_j = \pm 1/2\rangle$  a une énergie qui ne varie quasiment pas avec  $\mathcal{E}$  (par rapport à la variation rapide de  $23p$ ). Pour simplifier encore nous noterons par exemple  $|pp, +-\rangle_{\mathcal{E}}$  l'état initial  $|A : 23p+\rangle_{\mathcal{E}} \otimes |B : 23p-\rangle_{\mathcal{E}}$  et  $|ss', -+\rangle_{\mathcal{E}} = |A : 23s-\rangle_{\mathcal{E}} \otimes |B : 24s+\rangle_{\mathcal{E}}$ .<sup>9</sup> On pose aussi

$$\Delta = E(pp) - E(ss) \approx 2\gamma(\mathcal{E} - \mathcal{E}_0) \quad (11.14)$$

où il est inutile de préciser les valeurs des  $M_j$  car l'énergie est la même quelle que soit leur orientation.

### Matrice d'interaction

Afin de calculer la matrice de l'interaction dipôle-dipôle, il est plus facile d'utiliser les opérateurs tensoriels irréductibles et le théorème de Wigner-Eckart. Nous allons donner ici la formule générale pour l'élément de matrice de l'interaction dipôle-dipôle

$$\langle A : n_1 l_1 j_1 M_{j_1}, B : n_2 l_2 j_2 M_{j_2} | V_{dd} | A : n_3 l_3 j_3 M_{j_3}, B : n_4 l_4 j_4 M_{j_4} \rangle \quad (11.15)$$

Dans le cas qui nous intéresse, on trouve alors avec des notations évidentes, que  $\mathcal{E} \langle 23s_{1/2} M_{j_1} = \pm 1/2, 24s_{1/2} M_{j_2} = \pm 1/2 | V_{dd} | 23p_{3/2} M_{j_3} = \pm 1/2, 23p_{3/2} M_{j_4} = \pm 1/2 \rangle_{\mathcal{E}}$  est donné par  $\frac{e^2 (23s|r|23p)(24s|r|23p)}{R^3} M$

<sup>9</sup>Nous noterons toujours  $A$  en premier.



avec

$$M = \alpha^2 \begin{array}{c|cccc} & pp, ++ & pp, +- & pp, -+ & pp, -- \\ \hline ss', ++ & -\frac{1}{9}(1 + 3 \cos 2\theta) & -\frac{1}{6} \sin 2\theta e^{-i\varphi} & -\frac{1}{6} \sin 2\theta e^{-i\varphi} & -\frac{1}{6} \sin^2 \theta e^{-2i\varphi} \\ ss', +- & \frac{1}{6} \sin 2\theta e^{i\varphi} & -\frac{1}{9}(1 + 3 \cos 2\theta) & -\frac{1}{36}(1 + 3 \cos 2\theta) & -\frac{1}{6} \sin 2\theta e^{-i\varphi} \\ ss', -+ & \frac{1}{6} \sin 2\theta e^{i\varphi} & -\frac{1}{36}(1 + 3 \cos 2\theta) & -\frac{1}{9}(1 + 3 \cos 2\theta) & -\frac{1}{6} \sin 2\theta e^{-i\varphi} \\ ss', -- & -\frac{1}{6} \sin^2 \theta e^{2i\varphi} & \frac{1}{6} \sin 2\theta e^{i\varphi} & \frac{1}{6} \sin 2\theta e^{i\varphi} & -\frac{1}{9}(1 + 3 \cos 2\theta) \end{array} \quad (11.16)$$

### Simplification : oubli de l'orientation des spins

On peut faire une hypothèse très simplificatrice sur laquelle nous reviendrons, qui consiste à oublier les spins et l'orientation en constatant que les coefficients de  $M$  sont proches de  $\frac{1}{6}$ , cela revient à prendre pour interaction une interaction "moyenne" qui sera donc environ

$$V_{AB} = \varepsilon \langle s, s' | V_{dd} | p, p \rangle \varepsilon \approx \left( \frac{\sqrt{3}}{2} \right)^2 \frac{1}{6} \frac{\overbrace{\langle 23s_{1/2} \| q_e r^{(1)} \| 23p_{3/2} \rangle}^{\mu = \mu_{sp}} \overbrace{\langle 24s_{1/2} \| q_e r^{(1)} \| 23p_{3/2} \rangle}^{\mu' = \mu_{s'p}}}{4\pi\varepsilon_0 R^3} \quad (11.17)$$

où, avec l'aide de l'équation H.9,  $\mu_{sp} = \langle 23s_{1/2} \| r^{(1)} \| 23p_{3/2} \rangle = -\frac{2}{\sqrt{3}} \langle 23s | r | 23p \rangle$ . Un programme donné dans la thèse de [Nosbaum, 1996] et basé sur l'article [Zimmerman et al., 1979] (voir aussi les articles de [Poirier, 1993, Noordam, 1998]) permet de calculer les intégrales radiales (et aussi l'effet Stark et donc la figure 11.1). Nous obtenons par exemple :

$$\mu_{sp} \approx -200q_e a_0, \text{ et } \mu_{s'p} \approx -195q_e a_0$$

$\left( \frac{\sqrt{3}}{2} \right)^2 \frac{1}{6} = \frac{1}{8}$ , il faut donc prendre garde à ne pas utiliser l'approximation  $V_{AB} \approx \frac{\mu\mu'}{4\pi\varepsilon_0 R^3}$  qui peut induire des erreurs d'un facteur 10 dans les résultats.

Notons tout de suite que des effets d'orientation, i.e. des changements selon la valeur de  $\theta$  et  $\varphi$ , ont été observés en jet. On renvoie à [Gallagher, 1992] pour les cas où la vitesse est parallèle au champ  $\vec{v} \parallel \vec{\mathcal{E}}$  et pour le cas où la vitesse est orthogonale au champ  $\vec{v} \perp \vec{\mathcal{E}}$ .

Nous effectuons encore une simplification en supposant que l'angle de déviation est nul lors de la collision, i.e. que la trajectoire est décrite dans le référentiel du centre de masse par  $r(t) = \sqrt{b^2 + (vt)^2}$ , où  $b$  est le paramètre d'impact.

En prenant comme état initial  $|i\rangle = |pp\rangle_{\mathcal{E}}$  et comme état final  $|f\rangle = |ss'\rangle_{\mathcal{E}}$ , on montre facilement en résolvant l'équation de Schrödinger dépendant du temps, que la probabilité de transfert est donnée par :

$$P_{i \rightarrow f}(b, v, \Delta) = \frac{4|V_{AB}|^2}{\Delta^2 + 4|V_{AB}|^2} \sin^2 \left( \frac{1}{2} \sqrt{\Delta^2 + 4|V_{AB}|^2} \frac{b}{v} \right) \quad (11.18)$$

On trouve une formule comparable à I.5, qui montre des oscillations de Rabi. La section efficace de collision est quant à elle donnée par

$$\sigma(\Delta, v) = \int_0^{+\infty} 2\pi b P_{i \rightarrow f}(b, v, \Delta) db$$

Il est important de noter que comme les dipôles  $\mu$  et  $\mu'$  varient comme le carré du nombre quantique principal  $n$ , on arrive facilement à

$$\sigma(\Delta = 0, v) \approx \frac{\mu\mu'}{v} \propto \frac{n^4}{v}$$

Cette dépendance en  $n^4$  a par ailleurs déjà été vérifiée expérimentalement. Un autre paramètre important qui a été étudié expérimentalement est le temps de collision  $t_{\text{coll}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\langle b \rangle}{v} \propto \frac{n^2}{v^{3/2}}$ , où  $\langle b \rangle$  est la valeur moyenne du paramètre d'impact. Les dépendances en  $n^2$  et en  $v^{-3/2}$  ont été vérifiées en étudiant la largeur des raies en fonction de  $\Delta$ .

En effet le paramètre le plus important est la largeur des raies (inverse du temps de collision). Pour l'obtenir, il suffit de voir que l'on observe un taux de collision qui est proportionnel à  $v\sigma(\Delta, v)$ . Il faut

prendre en compte toutes les vitesses<sup>10</sup>  $v$  relatives possibles, dont la distribution est facilement obtenue à partir de celle de Maxwell-Boltzmann (si on travaille en cellule ou en jet la distribution des vitesses est différente). On obtient (voir [Anderson, 1996]) finalement une raie quasi-lorentzienne de largeur  $\Delta_0$

$$\Delta_0 \propto \frac{T^{3/4}}{\sqrt{\mu\mu'}} \propto \frac{T^{3/4}}{n^2}$$

On donne ci dessous des valeurs typiques :

TAB. 11.2: Valeurs typiques des vitesses de collision, des sections efficaces de collision, des temps de collision et des largeurs de raies de collision obtenues par une théorie de collision entre deux atomes de Rydberg.

$T$	$v(\text{cm/s})$	$\sigma(10^7 \text{ nm}^2)$	$t_{\text{coll}} (\mu\text{s})$	largeur $\Delta$ (MHz)
500 K	13000	1,8	0,2	40
1 K	8200	30	2,1	4
1 mK	26	920	367	0,02
100 $\mu\text{K}$	8,2	3000	2000	0,004

Notons encore qu'il a été possible expérimentalement de contrôler le temps de collision. Ceci fut réalisé en 1990 dans un jet de potassium, où la faible vitesse relative des partenaires de collision permettait des temps de collisions de l'ordre de la microseconde. Il suffit alors d'ioniser les atomes de Rydberg au temps  $t$  avant  $1 \mu\text{s}$  pour stopper la collision avant sa fin. Cette expérience est un bon point de départ pour la compréhension des interactions entre atomes de Rydberg froids. Les résultats donnèrent des largeurs de raies (données en fréquence)

$$\Delta\nu = \Delta\nu_{\text{naturelle}} + \frac{2}{\pi t} \quad (11.19)$$

Cette relation est simplement donnée par la relation d'incertitude temps-énergie.

La théorie développée ici est valable pour les collisions thermiques mais ne l'est plus lorsque l'on utilise des atomes froids. La vitesse des atomes de Rydberg froids est si faible ( $v \approx 10 \text{ cm/s}$ ) que leur déplacement peut être négligé durant le temps de l'expérience. On ne peut plus parler de collisions, ni même de collisions interrompues, mais d'un gaz de Rydberg gelé en interaction. Nous allons décrire ci-dessous les expériences réalisées avec des atomes de Rydberg froids.

### 11.3 Les interactions entre atomes de Rydberg froids : modèle d'un gaz de Rydberg gelé

La reprise des expériences précédentes en utilisant une assemblée d'atomes de Rydberg froids, fait intervenir des phénomènes relativement nouveaux. La table 11.2 indique des temps de collisions excédant largement la durée de vie des atomes de Rydberg utilisés. Cela signifie que les atomes n'ont pas le temps de bouger au cours de l'expérience. Le phénomène ne sera donc plus un phénomène de collision, mais plutôt un phénomène d'atomes immobiles en interaction. Nous sommes donc dans une situation où les atomes interagissent tous entre eux sous l'effet de l'interaction constante en fonction du temps  $V \approx \frac{1}{8} \frac{\mu_{sp}\mu_{s/p}}{4\pi\epsilon_0 R^3}$ . Un comportement global ou collectif peut apparaître. Avant de passer à l'interprétation théorique des expériences indiquons les principaux résultats expérimentaux.

#### 11.3.1 Principe de l'expérience

[Guo and Arimondo, 1996, Guo et al., 1996] ou [Baxter, 1995] ont proposé de refroidir directement des atomes de Rydberg qui pourraient ensuite être piégés comme l'a suggéré [Wing, 1980] (voir aussi la section 9.6.3). Mais la méthode la plus simple pour avoir un échantillon d'atomes de Rydberg froids consiste à exciter

<sup>10</sup>Si le laser exciteur est suffisamment large pour exciter tous les atomes quel que soit leur effet Doppler.

des atomes préalablement refroidis. Nous avons donc choisi cette méthode. Comme expliqué à la suite de l'équation 11.9, les atomes de césium du piège magnéto-optique sont donc excités dans l'état  $Cs(23p_{3/2})$  grâce à une impulsion de laser à colorant. On laisse ensuite interagir les atomes durant un temps de l'ordre de la microseconde, puis on ionise sélectivement l'état final  $Cs(24s)$  par un pulse de champ électrique comme cela est schématisé sur la figure 11.3. On moyenne une dizaine de fois puis on recommence l'opération en changeant le champ électrique statique d'environ  $0,05 \text{ V/cm}$ .

On renvoie au chapitre 5.5 pour l'explication des techniques utilisées. Le colorant utilisé pour exciter les atomes déjà excités par les lasers de piégeage, à partir de la transition à  $516 \text{ nm}$  :  $6p_{3/2} \rightarrow 23p_{3/2}$  (qui est permise car l'état  $23p$  est un peu mélangé à l'état  $22d$  voir la formule 11.12) était la Coumarine 500 (la Coumarine 522 s'est avérée en fait meilleure). Le nombre d'atomes excités dans l'état  $23p$  dépend de la puissance du laser ; une autre possibilité pour contrôler facilement ce nombre d'atomes est de couper le repompeur, ce qui diminue le nombre d'atomes dans l'état  $6p_{3/2}$ .

L'étude du signal d'ionisation nous permettant d'ioniser sélectivement les états  $24s$  est complexe, ce signal est schématiquement présenté sur la figure 11.3. Son examen est fait en étudiant une fenêtre d'ionisation en fonction de la longueur d'onde du laser pulsé créant ainsi différents états de Rydberg comme les états  $23s$ ,  $23p$  ou  $24s$ . La complexité de ce signal provient de l'absence de passage entièrement (a-)diabatique entre les niveaux d'énergie Stark, comme indiqué en section 11.1.8. Les seuils multiples d'ionisation par champ sont caractéristiques des atomes lourds comme le césium qui présentent une structure fine importante pour ces états de Rydberg.

**Remarque 1** Les fluctuations en fréquence (mais non en puissance) (voir section 5.4.2) du laser à colorant pulsé sont les sources principales de bruit ; un rapport de 1 à 10 quant au nombre d'états  $23p$  excités n'est pas rare. Plusieurs méthodes décrites dans le complément H.4.1 permettent de réduire ce bruit, mais la plupart du temps nous utilisons une moyenne sur toutes les données.

**Remarque 2** La résolution expérimentale est limitée à  $\approx 0,05 \text{ V/cm}$  car le champ électrique présente quelques inhomogénéités. Nous les avons estimées en changeant le piège magnéto-optique de place (il suffit de changer les champs magnétiques qui compensent le champ terrestre). Des variations de presque 1% ont été obtenues pour de grands déplacements, mais au vu de la taille du piège on peut estimer les inhomogénéités à  $\approx 0,15\%$ .

**Remarque 3** Signalons que des phénomènes d'ionisation par avalanche semblent se produire. Ce point mérite d'être étudié, comme cela fut fait par [Vitrant, 1982] pour des atomes thermiques.

### 11.3.2 Résultats expérimentaux

Les résultats obtenus sont, comme prévus, complètement différents des résultats obtenus avec des atomes thermiques. Les points principaux sont donnés par la figure 11.4. Expérimentalement des résultats similaires sont obtenus avec  $|M_j| = 1/2$ . Nous verrons par ailleurs d'un point de vue théorique, que tant que l'on ne polarise pas les atomes pour choisir le signe de  $M_j$  ; les trois interactions  $|M_j| = 1/2 + |M_j| = 1/2$ ,  $|M_j| = 1/2 + |M_j| = 3/2$  et  $|M_j| = 3/2 + |M_j| = 3/2$  sont complexes à comprendre car moyennées sur les signes des  $M_j$ .

On peut déduire de la figure 11.4 des caractères généraux.

1. L'amplitude du signal augmente avec la densité.  
L'augmentation semble assez proche d'une variation linéaire.
2. Lorsque la densité augmente la largeur de la résonance augmente.  
Cette dérive ne semble pas linéaire, mais là aussi plutôt exponentielle ou quadratique.
3. En fonction du temps d'interaction le signal s'élargit et son amplitude semble croître selon une courbe proche d'une racine carrée (sans plus de précision).
4. L'asymétrie du signal augmente avec la densité.
5. Lorsque la densité augmente, il y a une dérive du sommet de la résonance.  
Cette dérive ne semble pas linéaire, mais plutôt exponentielle ou quadratique.

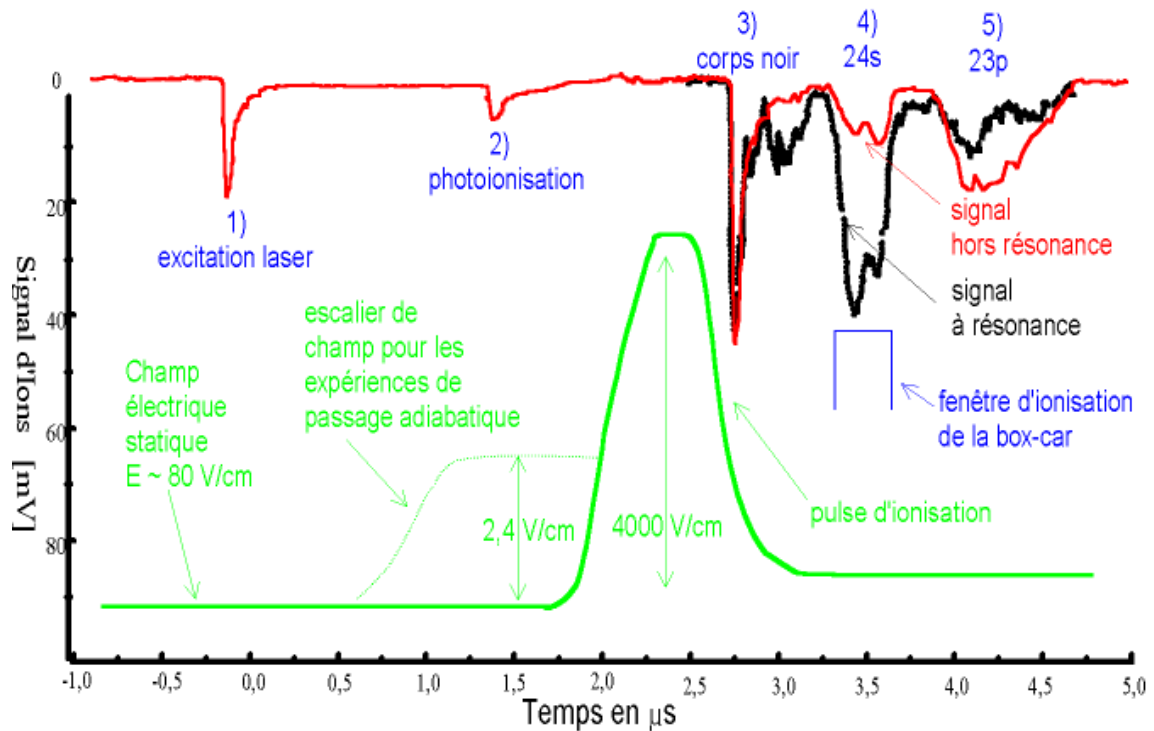


FIG. 11.3: Schéma de la séquence temporelle et signal d'ions provenant des galettes micro-canaux. L'escalier de champ est utilisé dans les expériences décrites en section 12.2. 1) Bouffée d'ions provenant d'une réflexion du laser pulsé frappant les galettes micro-canaux. 2) Ions  $\text{Cs}^+$  provenant de la photoionisation des atomes lors de l'impulsion laser. Ils sont accélérés par le champ  $\mathcal{E}$  statique. Ils peuvent être accélérés par le pulse d'ionisation s'ils n'ont pas quitté la zone située entre les plaques avant le début du pulse. 3) Ionisation (grâce au pulse d'ionisation) des états  $nl$  avec  $n > 24$  provenant d'une excitation par le laser et par la fluorescence du laser et (ou) excités ensuite par le rayonnement du corps noir. Cette conclusion est étayer par le fait que ce pic croît avec la durée d'interaction. 4) Ionisation des états  $24s$  qui sont détectés par la box-car. 5) Ionisation des états  $23p$ . Les états  $23p$  ont besoin d'un champ électrique plus fort (et qui arrive donc dans la séquence temporelle plus tard) pour être ionisés que les état  $24s$ . Les ions créés à partir d'états  $23p$  sont donc accélérés moins longtemps que les ions créés à partir d'états  $24s$ ; ce qui explique leurs temps d'arrivée différents.

Les résultats donnés par la table 11.2 montrent que les largeurs de raies obtenues lors des interactions entre deux atomes de Rydberg froids, ne correspondent pas du tout aux largeurs prédites par la théorie collisionnelle. On remarque de plus que la loi de variation 11.19 concernant des collisions interrompues fournit des largeurs indépendantes de la densité et trop faibles. Ces résultats ne sont pas surprenants et confirment que nous sommes en présence non plus de collisions binaires, mais d'interactions entre atomes d'un gaz de Rydberg gelé.

### 11.3.3 Première interprétation

Le point qui nous intéresse particulièrement est le point 2. Il est en effet très symptomatique des interactions dans un gaz gelé. Donnons-en tout de suite une interprétation simple.

L'interaction entre atomes est  $V \approx \frac{1}{8} \frac{\mu_{sp} \mu_{s'p}}{4\pi\epsilon_0 R^3}$ . Il est évident que lorsque la densité va augmenter, la distance interatomique  $R$  va diminuer en moyenne. L'interaction, et donc les largeurs de raies, doivent augmenter. Nous retrouvons ainsi le point 2 : "Lorsque la densité augmente la largeur de la résonance augmente".

Il nous faut développer un modèle plus précis pour interpréter l'asymétrie et comprendre quantitativement les largeurs de raies obtenues.  $V \propto \frac{1}{R^3}$  étant plus importante pour les atomes proches, il semble naturel de penser que les paires d'atomes proches joueront un rôle prépondérant dans le processus. Nous allons

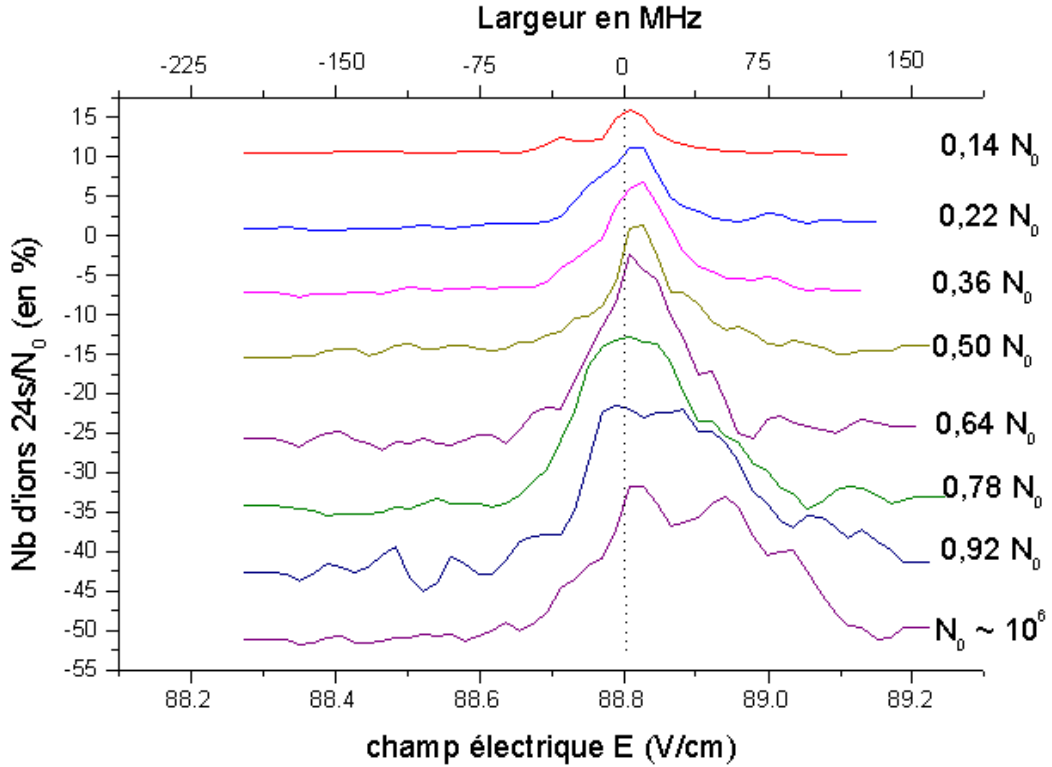


FIG. 11.4: Pics de résonance  $23p_{3/2}|M_j| = 3/2 + 23p_{3/2}|M_j| = 3/2 \rightarrow 23s + 24s$  en fonction du nombre d'états  $23p_{3/2}$  excités, obtenus par l'utilisation de la séquence temporelle de la figure 11.3. Le taux de transfert est évalué en effectuant le rapport du signal  $23p_{3/2}$  hors et à résonance comme cela est visible sur la figure 11.3.  $N_0$  correspond à une densité (évaluée par la formule 11.2) d'environ  $10^{10}$  états  $23p_{3/2}$  par  $\text{cm}^3$ . Signalons que le signal  $24s$  est encore présent entre  $80 \text{ V/cm}$  et  $88 \text{ V/cm}$  i.e. même hors résonance.

poursuivre cette idée en ne considérant que les paires d'atomes très proches et pouvant donc être considérées comme isolées du reste de l'échantillon. Nous verrons que la comparaison avec l'expérience infirme ce modèle qu'il est néanmoins important de développer car il contient des idées générales que nous pourrions reprendre dans le modèle général développé dans la section suivante.

## 11.4 Traitement théorique dans un modèle à deux corps

Le traitement théorique de notre gaz de Rydberg froids est basé sur celui effectué pour les collisions thermiques. Nous allons traiter en détail l'interaction entre deux atomes plus proches voisins. Nous allons ensuite dégager les points essentiels, et montrer l'insuffisance de ce traitement à deux atomes. Un modèle d'interaction à  $N$  corps est ensuite développé succinctement (il se trouve détaillé dans la thèse de [Mourachko, 1999]).

### 11.4.1 Définition de la distance moyenne entre atomes

Notre traitement repose sur l'interaction entre deux plus proches voisins, un paramètre important est donc la distance moyenne entre deux atomes proches, qui est liée à la densité de paires d'atomes.

La formule N.2 donne la gaussienne de la densité  $n_{\text{at}}(\vec{r})$  d'atomes dans le piège. Pour un atome situé en  $\vec{r}_1$ , le nombre d'atomes voisins  $n^{(2)}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)$  dans le volume  $d\vec{r}_2^3$  centré en  $\vec{r}_2$  est environ

(voir [Diu et al., 1989] V.(C.23))

$$n^{(2)}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) \approx n_{\text{at}}(\vec{r}_1) e^{-\frac{V(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)}{k_B T}} dr_2^3 \quad (11.20)$$

où  $V(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) = V(\|\vec{r}_2 - \vec{r}_1\|)$  est le potentiel d'interaction entre les deux atomes (en  $C_6/R^6$ ).

Nous appellerons "distance moyenne entre proches atomes" la distance  $d$  donnée par le rayon d'une sphère, centrée autour d'un atome situé au centre du piège et, ayant la probabilité 1 de contenir un autre atome. Ainsi  $1 \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^d n_{\text{at}}(\vec{0}) e^{-\frac{V(r)}{k_B T}} 4\pi r^2 dr$ . Comme nous allons le voir  $d$  est supérieur au micromètre; l'exponentielle ayant une portée très inférieure au micromètre sera presque toujours égale à un, nous trouvons ainsi :

$$\frac{4}{3}\pi d^3 n_{\text{at}}(\vec{0}) \approx 1$$

À la précision à laquelle nous travaillons, ce résultat approché sera largement suffisant.

### 11.4.2 Hypothèse pour le traitement théorique

Dans le traitement développé, nous négligeons la durée de vie  $\approx 10 \mu\text{s}$  car celle-ci est grande par rapport au temps expérimental  $\approx 1 \mu\text{s}$  et ne donne que des pertes. Nous négligeons aussi les collisions avec le gaz résiduel<sup>11</sup>, la structure hyperfine<sup>12</sup>, l'effet Zeeman (de l'ordre du kHz dans le piège magnéto-optique), les contributions multipolaires (nous avons vu au chapitre 3 que ces effets sont faibles) autres que l'interaction dipôle-dipôle et les effets de retard dans l'interaction dipôle-dipôle.

**Remarque** Les effets de retard furent étudiés au chapitre 3.8, il faut les prendre en compte pour des distances de l'ordre d'une fraction de la longueur d'onde réduite  $\bar{\lambda} \stackrel{\text{def}}{=} c\hbar/(E(23p_{3/2}) - E(24s)) \approx 100 \mu\text{m}$ . Étant donné la taille de notre échantillon, cet effet peut donc jouer un rôle, mais dans l'état actuel de la théorie que nous allons exposer, celle-ci n'est pas assez précise pour qu'un tel effet soit pris en compte.

Une dernière hypothèse très importante, que nous discuterons plus tard, est d'ignorer le déplacement des atomes. En effet durant les  $\approx 1 \mu\text{s}$  de l'expérience, les atomes de Rydberg, qui sont à la température de  $100 \mu\text{K}$ , se déplacent à la vitesse de  $\approx 10 \text{ cm/s}$  ne bougent que de  $\approx 0,1 \mu\text{m}$  ce qui correspond grossièrement à la taille des atomes. La distance  $d$  moyenne entre plus proches voisins est de l'ordre de  $d \approx 3 \mu\text{m}$  (pour une densité  $N_0/V \stackrel{\text{def}}{=} n_{\text{at}}^{\text{Ryd}}(\vec{0}) \stackrel{\text{def}}{=} n_{\text{Ryd}} \approx 10^{10} \text{ atomes/cm}^3$ ), ce qui est beaucoup plus petit que le déplacement des atomes de Rydberg; l'hypothèse d'un gaz gelé semble à première vue correcte.

### 11.4.3 Théorie de l'interaction à deux corps

Dans cette partie, en plus des hypothèses ci-dessus, nous ne prenons en compte que l'interaction entre deux atomes, on peut penser aux plus proches voisins.

La formule I.5 fournit (en prenant garde que, ici,  $\Delta = E_i - E_f$  et non  $(E_i - E_f)/2$ )

$$P_{i \rightarrow f}(R, \Delta) = \frac{4|V_{if}|^2}{\Delta^2 + 4|V_{if}|^2} \sin^2\left(\frac{1}{2}\sqrt{\Delta^2 + 4|V_{if}|^2} \frac{t}{\hbar}\right) \quad (11.21)$$

La formule précédente a été obtenue en ne prenant pas en compte les spins ni le fait que  $pp$  est couplé à  $ss'$  et aussi à  $s's$ . Regardons de plus près ces hypothèses. Le dernière est facilement résolue, il suffit d'écrire l'équation de Schrödinger pour l'état  $|\Psi(t)\rangle = a_{pp}(t)|pp\rangle_{\mathcal{E}} + a_{ss'}(t)|ss'\rangle_{\mathcal{E}} + a_{s's}(t)|s's\rangle_{\mathcal{E}}$ , pour voir que  $a_{ss'}(t) = a_{s's}(t)$ . Comme expérimentalement nous ne détectons que les états  $s'$ , il suffit de faire la théorie avec  $\Psi(t) = a_{pp}(t)|pp\rangle_{\mathcal{E}} + a_{ss'}(t)|ss'\rangle_{\mathcal{E}}$ .

La non-participation des spins est un problème plus important. Un modèle personnel est développé dans le complément H.3. Nous n'allons reprendre ici que les résultats marquants.

<sup>11</sup> Elles peuvent se traiter comme des collisions thermiques et elles sont très peu nombreuses. Nous avons essayé de les voir en augmentant la pression de gaz résiduel dans l'enceinte sans réel succès.

<sup>12</sup> La table 11.1 nous dit que pour les états  $s$  elle est de 9 MHz et de 2 MHz pour les états  $p$ . La largeur des raies observées étant supérieure à 30 MHz, on peut négliger l'interaction hyperfine.

Un point important doit notamment être pris en compte : l'état  $pp$  est couplé à lui-même par l'interaction dipôle-dipôle de par sa composante  $d_{5/2}$  :

$$\mu_{pd} \stackrel{\text{def}}{=} \langle 23p_{3/2} \parallel q_e r^{(1)} \parallel 22d_{5/2} \rangle = -2\sqrt{\frac{3}{5}}(23p|r|22d) \approx -277q_e a_0 \quad (11.22)$$

Cela a pour effet d'introduire un terme dipôle-dipôle dans  $\Delta$ . L'équation de Schrödinger est alors donnée (en prenant  $E(ss)$  comme zéro d'énergie) par l'équation H.16 :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} a_{ss'}(t) \\ a_{pp}(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{3}{4} \frac{\mu_{sp}\mu_{s'p}}{4\pi\epsilon_0 R^3} M \\ \frac{3}{4} \frac{\mu_{sp}\mu_{s'p}}{4\pi\epsilon_0 R^3} M^\dagger & \left( \Delta - \alpha^2 \beta^2 \frac{1}{5} \frac{\mu_{pd}^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} (1 + 3 \cos 2\theta) \right) \times 1_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{ss'}(t) \\ a_{pp}(t) \end{pmatrix} \quad (11.23)$$

où

$$a_{ss'}(t) = \begin{pmatrix} a_{ss'}^{++}(t) \\ a_{ss'}^{+-}(t) \\ a_{ss'}^{-+}(t) \\ a_{ss'}^{--}(t) \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad a_{pp}(t) = \begin{pmatrix} a_{pp}^{++}(t) \\ a_{pp}^{+-}(t) \\ a_{pp}^{-+}(t) \\ a_{pp}^{--}(t) \end{pmatrix}$$

Écrite sous cette forme, l'équation 11.23 est formellement équivalente à l'équation des états sans spin, il suffit de remplacer les matrices par des nombres, comme  $M \approx \frac{1}{6}$ .

La longue résolution de cette équation est effectuée dans le complément H.3.2, le résultat peut être simplement trouvé en reprenant la formule sans spin 11.21, le rôle de  $|V_{if}|^2$  est joué par  $M^\dagger M$ . La solution générale sera donc une combinaison linéaire, dont les coefficients dépendent de l'état de spin de départ, de quatre fonctions semblables à 11.21 (en rajoutant le dipôle permanent de l'état  $pp$ ) où  $|V_{if}|^2$  est remplacé par une valeur propre de  $M^\dagger M$ . Nous donnons ici pour une de ces fonctions la probabilité d'ioniser un état  $s'$  après un temps  $t$  d'interaction :

$$P_{s'}(t) = \frac{4 \left( \alpha^2 \frac{\mu_{sp}\mu_{s'p}}{4\pi\epsilon_0 R^3} \frac{7+9 \cos 2\theta}{48} \right)^2}{\left( \Delta - \alpha^2 \beta^2 \frac{\mu_{pd}^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \frac{1+3 \cos 2\theta}{5} \right)^2 + 4 \left( \alpha^2 \frac{\mu_{sp}\mu_{s'p}}{4\pi\epsilon_0 R^3} \frac{7+9 \cos 2\theta}{48} \right)^2} \times \sin^2 \left( \sqrt{\left( \Delta - \alpha^2 \beta^2 \frac{\mu_{pd}^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \frac{1+3 \cos 2\theta}{5} \right)^2 + 4 \left( \alpha^2 \frac{\mu_{sp}\mu_{s'p}}{4\pi\epsilon_0 R^3} \frac{7+9 \cos 2\theta}{48} \right)^2} \frac{t}{\hbar} \right) \quad (11.24)$$

les trois autres fonctions sont données par la formule H.23. Elles peuvent donner des résultats un peu différents, mais les conclusions générales sont les mêmes.

### Moyenne sur les plus proches voisins

Nous pouvons poursuivre notre étude en moyennant sur les paires proches, en utilisant la formule 11.20. En supposant là encore que l'exponentielle se réduit à un et en ne tenant pas compte de la distribution gaussienne du piège magnéto-optique, nous nous ramenons au calcul simple de  $\int_{R=0}^{R_1} \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} d\varphi R^2 dR \sin \theta d\theta$ . Nous allons seulement donner un exemple. Notons tout de même que si on suppose que les oscillations de Rabi se moyennent, i.e. si on remplace le  $\sin^2$  par  $1/2$  l'intégration sur  $R$  est analytique via une fonction "arctan" et le changement  $u = R^3$ . Une question importante, sur laquelle nous reviendrons, est le choix de la distance d'intégration  $R_1$ . La distance moyenne entre atomes étant  $d \approx 3 \mu\text{m}$  (pour une densité d'état  $23p$  de  $n_{\text{Ryd}} \approx 10^{10} \text{at/cm}^3$ ), nous choisissons comme borne supérieure d'intégration  $R_1 \approx d/3 \approx 1 \mu\text{m}$ , pour s'assurer que les paires que nous considérons sont bien isolées des autres. Nous avons vérifié qu'un autre choix ne change pas les résultats qualitatifs présentés ci-dessous.

Le signal attendu est environ  $\frac{1}{2} n_{\text{Ryd}} \frac{V}{4\pi d^3} \int_{R=0}^{R_1} \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} P_{s'}(t) d\varphi R^2 dR \sin \theta d\theta$ , le facteur  $1/2$  provenant du fait qu'une paire d'états  $pp$  donne  $ss'$  mais que seul  $s'$  est détecté. Le résultat est indiqué sur la figure

11.5. L'intégration ne peut être effectuée par le logiciel Mathematica car les oscillations de Rabi empêchent la convergence de l'algorithme. Nous avons donc opté pour un calcul approché par des sommes de Riemann en découpant en 33 intervalles la somme sur  $R$  et en 60 intervalles la somme sur  $\theta$ .

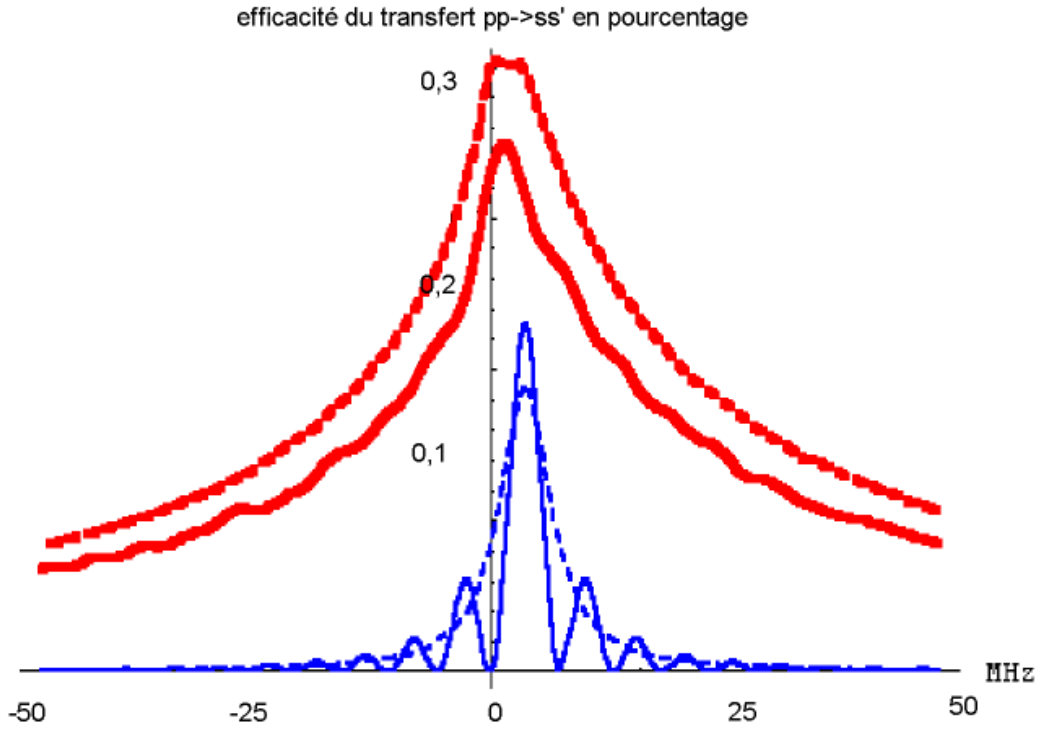


FIG. 11.5: Visualisation de l'équation 11.24. Le résultat est donné en pourcentage du nombre d'états  $23p_{3/2}$  initialement peuplés. Les lignes épaisses représentent l'intégration (numérique et donnée en pourcentage du transfert d'excitation, i.e. fraction de  $100 \times N_0 \stackrel{\text{def}}{=} n_{\text{Ryd}} V) \frac{1}{2} n_{\text{Ryd}} \frac{V}{4\pi d^3} \int_{R=0}^{R_1} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} 2\pi P_{s'}(t) R^2 dR \sin \theta d\theta$  avec  $R_1 = d/3 \approx 1 \mu\text{m}$  pour la courbe la plus basse (celle en trait plein); la courbe pointillée représente la même intégration (avec un facteur d'échelle  $4/5$  en ordonnée) avec le remplacement de la fonction  $\sin^2$  par  $1/2$  dans la formule 11.24. Les courbes en trait fin représentent un exemple de fonction donnée par la formule 11.24 avec le choix arbitraire  $\theta = \Pi/3$  et  $R = 1 \mu\text{m}$ ; l'échelle est arbitraire pour ces courbes car le sommet approche en réalité la probabilité de transfert de 1. Là aussi, la courbe en trait plein est la formule exacte et celle en pointillé la formule avec  $\sin^2$  remplacé par  $1/2$ . Le temps d'interaction a été choisi à seulement  $0,1 \mu\text{s}$  pour pouvoir voir les oscillations de Rabi.

### Comparaison entre l'expérience et la théorie

*On remarque sur la figure 11.5, que le sommet de la raie n'est pas à la position où  $E(pp) = E(ss)$ , que les raies sont asymétriques, que les oscillations de Rabi ne disparaissent pas complètement, et que le pic peut s'aplatir.* Ce qui confirme complètement les données expérimentales décrites dans la section 11.3.2.

Ces conclusions théoriques ne sont pas modifiées si l'on change d'état de départ, et persistent même sur la seule intégration en  $\theta$ . Elles sont explicables :

1. Le sommet de la raie est décalé.

En effet le couplage de l'état  $|pp\rangle_{\varepsilon}$  avec lui même via l'interaction dipôle dipôle-induit, comme cela se voit par la présence du terme en  $1 + 3 \cos 2\theta$  sur la formule 11.23, explique le décalage du sommet de la raie. Ce décalage a lieu vers  $\Delta > 0$ , car le terme en  $\sin \theta$  dans l'intégrale privilégie les valeurs de  $\theta$  proches de  $\pi/2$  où  $1 + 3 \cos 2\theta$  prend des valeurs négatives. On peut en déduire grossièrement une valeur pour la dérive  $\Delta_0(R) \approx \alpha^2 \beta^2 \frac{\mu_{pd}^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \frac{2}{5} \approx h \times \frac{3}{R(\text{en } \mu\text{m})^3} \text{ MHz}$ .



2. Les raies sont asymétriques.

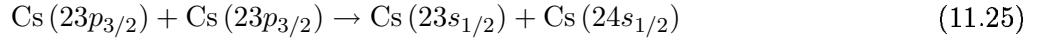
On peut le voir de plusieurs façons. Tout d'abord la position du sommet et la largeur de la lorentzienne dépendent de la valeur de  $\theta$ ; un moyennage sur  $\theta$  donnera alors cette asymétrie. L'autre façon est de penser que la dérive du pic dont nous venons de parler s'effectue toujours vers  $\Delta_0(R) > 0$  ainsi l'intégration en  $dR$  fait changer la dérive, et la somme de raies à différentes positions et ayant des amplitudes différentes fournira une raie finale asymétrique.

*Le modèle théorique semble reproduire les variations observées sur les spectres expérimentaux à deux exceptions importantes près : l'amplitude des signaux et leur évolution temporelle (qui est presque nulle après  $t \approx 0,1 \mu s$  dans ce modèle).* Le choix de  $R_1 \approx d/5$  permet, par exemple, de rendre compatible les largeurs théoriques et expérimentales. Mais bien évidemment, l'amplitude sera alors encore plus basse. Nous avons choisi  $R_1 = d/3$  dans la figure 11.5, ce qui montre bien que à la fois l'amplitude est trop basse et la largeur est trop faible.

En comparant les figures 11.4 et 11.5 on remarque que l'amplitude théorique est très nettement plus faible que l'amplitude expérimentale. Il faut en effet considérer des paires très proches, et qui interagissent donc très fortement, pour retrouver les largeurs expérimentales; mais le nombre de telles paires est évidemment très faible, ce qui ne permet pas de retrouver les grandes amplitudes observées. Le modèle ne prenant en compte que les paires d'atomes proches n'est donc pas satisfaisant. *Il est nécessaire de prendre en compte tout l'échantillon dans son ensemble. C'est le but de la section suivante.*

## 11.5 Le modèle à $N$ corps

L'étude de la réaction

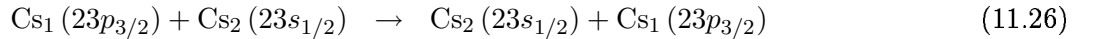


ne peut donc pas se faire en ne considérant que les plus proches voisins. Un modèle à  $N$  corps fut élaboré par [Mourachko, 1999, Akulin et al., 1999]. Nous n'allons qu'esquisser les résultats obtenus par ce modèle, nous renvoyons à la thèse de [Mourachko, 1999] pour tous les détails.

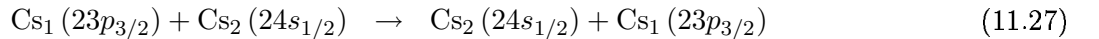
### 11.5.1 Migration de l'excitation

L'idée de base du modèle est rappelée par la figure 11.6 (*ce modèle ne prend pas en compte les spins*)

L'un des processus de base que nous avons négligé jusque là, et qui joue pourtant un rôle important, est le processus d'échange d'excitation  $ps \rightarrow sp$  entre atomes de Rydberg :



de même pour  $ps' \rightarrow s'p$  :



On voit que cette réaction est toujours résonante, quel que soit le champ électrique  $\mathcal{E}$  et qu'elle est possible grâce à l'interaction dipôle-dipôle  $\frac{1}{8} \frac{\mu_{sp}^2}{4\pi\epsilon_0 R^3}$ .

La figure 11.6 permet de comprendre le processus. L'interaction dipôle-dipôle étant proportionnelle à  $1/R^3$ , les paires d'atomes les plus proches réagissent le plus vite. Nous considérons alors une telle paire  $AB$ . Cette paire est initialement dans l'état  $pp$ , elle réagit en un temps de l'ordre de  $\frac{\hbar}{V_{AB}}$  pour se retrouver dans l'état  $ss'$ . Elle peut ensuite retourner dans l'état  $pp$  et ainsi de suite. Un moment important du processus est la manifestation des réactions de migration 11.26 et 11.27, permettant aux excitations  $s$  ou  $s'$  de quitter toutes deux la paire  $AB$ . Après ces migrations, la paire d'atomes  $AB$  se retrouve dans l'état  $pp$  et peut à nouveau réagir et fournir de nouveaux états  $s$  et  $s'$ .

En résumé, une paire d'atomes proches  $AB$  réagit très vite et l'état  $pp$  de cette paire peut réagir plusieurs fois durant le temps de l'expérience grâce à l'évacuation des états  $ss'$  créés. L'amplitude des signaux  $s'$  détectés croît donc au cours du temps

### 11.5.2 Présentation succincte du modèle

### 11.5.3 Couplage avec une bande d'états

Nous n'allons pas développer complètement le modèle traitant de la migration des états  $ss'$ . En notant  $p(t)$  la probabilité que l'excitation  $ss'$  ait quitté la paire  $AB$  à l'instant  $t$ , l'équation 11.23 pour deux atomes proches  $A$  et  $B$  devient :

$$i\hbar \frac{da_{ss'}}{dt} = \frac{1}{8} \frac{\mu_{sp}\mu_{s'p}}{4\pi\epsilon_0 R^3} a_{pp}(t) - i|\bar{V}|^2 \int_0^t \sqrt{p(t-t')} a_{ss'}(t') dt' \quad (11.28)$$

$$i\hbar \frac{da_{pp}}{dt} = \frac{1}{8} \frac{\mu_{sp}\mu_{s'p}}{4\pi\epsilon_0 R^3} a_{ss'}(t) + \Delta a_{pp}(t) \quad (11.29)$$

où  $\bar{V} = \int_{R_{AB}/2}^{R_{\max}} 4\pi R^2 n_{\text{Ryd}} \frac{1}{8} \frac{\mu_{sp}\mu_{s'p}}{4\pi\epsilon_0 R^3} dR$  est l'interaction moyenne dans l'ensemble des atomes de Rydberg,  $R_{\max}$  étant la taille du piège et  $n_{\text{Ryd}}$  est la densité des états de Rydberg.

### 11.5.4 La migration en tant que couplage avec une bande

La formule 11.28, est intuitive, il est néanmoins nécessaire de la démontrer rigoureusement afin d'évaluer la valeur de  $p(t)$ .

La paire  $A : s, B : s'$  est couplée avec un très grand nombre d'états  $A : s, B : p, C : s', D : p, \dots$  ou  $A : p, B : s', C : p, D : s, \dots$ . Ces états sont couplés entre eux par les réactions 11.26, 11.27 ou 11.25; une diagonalisation de la matrice d'interaction entre ces états fournit une bande inhomogène d'états  $|k\rangle$  d'énergie  $E_k$  qui sont couplés par des couplages  $V_k$  à la paire  $A : s, B : s'$  comme cela est schématisé par la figure 11.6. Un tel modèle permet d'exprimer  $p(t)$  en fonction des  $V_k$  et  $E_k$ , nous renvoyons là encore à l'article de [Akulin et al., 1999] pour les détails. Le problème n'est pas soluble analytiquement car la distribution de  $V_k$  et des  $E_k$  n'est pas connue.

### 11.5.5 La migration traitée phénoménologiquement comme une diffusion

Une manière élégante permettant de résoudre le problème analytiquement (du moins aux temps longs) est de traiter phénoménologiquement la migration comme un processus de diffusion (en dimension  $d$ ) avec une probabilité  $p(t)$  que l'excitation  $ss'$  ait quitté la paire  $AB$  à l'instant  $t$  donnée par (voir [Diu et al., 1989] I (D.18)) :

$$p(t) \approx \int_{r_d=0}^{r_d \approx R_{AB}/2} \frac{dv_d}{(4\pi Dt)^{d/2}} e^{-\frac{r_d^2}{4Dt}}$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion et  $v_d$  est le volume de la sphère de rayon  $r_d$ . La dimension  $d$  du processus est difficile à évaluer, mais en supposant que chacun des produits  $s$  ou  $s'$  peut diffuser dans toutes les directions sauf la direction "bouchée" par l'état  $s'$  ou  $s$ , on voit qu'ils peuvent diffuser chacun sur 2 dimensions, la dimension du processus sera donc proche de  $2 \times 2 = 4$ . Signalons que l'on peut évaluer  $D$  grâce à la fréquence de Rabi  $\frac{\bar{V}}{\hbar}$  de la transition :  $R_{AB}^2 \approx D \frac{\hbar}{\bar{V}}$ .

La résolution de cette équation (par transformation de Fourier) permet de déduire  $a_{pp}(t)$  et donc la durée de vie  $T_{\text{vie}}(\Delta) = \int_0^{+\infty} |a_{pp}(t)|^2 dt$  de l'état initial  $pp$ . Une fois l'excitation  $ss'$  produite, elle va diffuser et la paire va revenir à son état  $pp$ . Le nombre d'états  $s'$  produits par la paire  $AB$  entre  $t = 0$  et  $t$  est donc donné par la formule  $N_{s'}^{AB}(t, \Delta) \approx \frac{t}{T_{\text{vie}}(\Delta)}$ .

La comparaison avec les données expérimentales est effectuée en supposant qu'il y a  $N^0$  paires semblables à  $AB$  assez proches pour réagir vite sans être perturbées par l'extérieur autrement que par la diffusion. Le choix de  $R_{AB} \approx d/5$  est donnée par la largeur expérimentale des raies, on en déduit alors  $N^0 \approx N/5^3$  où  $N$  est le nombre d'atomes de Rydberg présents dans le gaz. Le nombre d'états  $s'$  produits est donc donné par la formule :

$$N_{s'}(t, \Delta) \approx N^0 N_{s'}^{AB}(t, \Delta) \approx \frac{N}{125} \frac{t}{T_{\text{vie}}(\Delta)}$$

Le modèle permet de retrouver la forme "aplatie" ou en "double bosse" des raies obtenue pour les densités maximales (voir la courbe  $N_0$  de la figure 11.4). Les détails de ce modèle sont donnés dans la thèse de [Mourachko, 1999].

### 11.5.6 Autres modèles

Des calculs numériques utilisant une dizaine d'atomes permettent de comprendre la distribution des  $V_k$  et des  $E_k$  et montrent que la modélisation du phénomène de migration par un processus de diffusion est faux, la migration étant plutôt exponentielle (en  $e^{-\sqrt{\gamma t}}$ ).

Un modèle légèrement différent a ensuite été développé par [Frasier et al., 1999] pour interpréter les nouvelles données de [Lowell, 1998] et notamment l'évolution temporelle des signaux et leur amplitude (que l'on ne cherchait pas à reproduire dans le modèle précédent). C'est un modèle statistique et de champ moyen qui permet d'extraire des formules analytiques simples donnant le nombre d'états  $s'$  produits. Il confirme le comportement en  $e^{-\sqrt{\gamma t}}$  en fonction du temps d'interaction de l'amplitude des raies observées. Un travail théorique est en cours pour unir les deux modèles qui restent encore très simples et ne prennent pas en compte les spins, ni l'existence du dipôle permanent de l'état  $p$ . Ils ne peuvent donc pas rendre compte de l'asymétrie observée.

## 11.6 Conclusion

Les atomes de Rydberg sont des candidats très précieux pour étudier de situations extrêmes. L'étude des interactions dans un gaz de Rydberg permet, par exemple, de modéliser une situation où les interactions sont si fortes que des effets collectifs et à  $N$  corps apparaissent. L'utilisation d'atomes froids permet en outre de geler les mouvements des atomes et donc de modéliser une situation proche d'un solide amorphe.

Le système de gaz de Rydberg gelé permet aussi d'étudier en fonction du temps, de la densité, de la force de l'interaction (en changeant la valeur de  $n$ ) etc., un processus d'échange d'excitation  $pp \rightarrow ss'$ . Ce processus peut en fait s'effectuer plusieurs fois car les produits de réactions  $s$  et  $s'$  sont évacués par un phénomène de migration  $sp \rightarrow ps$  ou  $s'p \rightarrow ps'$ . La paire peut ainsi retrouver son état originel  $pp$ . Cette réactivation de la paire permet de qualifier d'autocatalytique le processus.

Les modèles théoriques sont complexes mais encore imparfaits. Le traitement personnel développé ici et qui ne considère que les plus proches voisins permet déjà de comprendre une grande partie des données expérimentales, mais le passage au modèle à  $N$  corps doit se faire en simplifiant le traitement précédent. De nombreux problèmes tant expérimentaux que théoriques demandent à être traités, que ce soit la polarisation (en spin) de l'état de départ, la vérification directe du processus de diffusion (une proposition d'expérience est faite dans le complément H.4.2), la compréhension fine de l'asymétrie des raies, la détection directe d'un phénomène à  $N$  corps, la présence de signal  $24s$  même hors résonance, déjà mentionnée dans la légende de la figure 11.4 etc..

Nous avons vu au travers des divers modèles proposés le rôle prépondérant joué par les paires d'atomes proches sous l'effet d'une interaction en  $C_3/R^3$ . Ces paires d'atomes subissent une force  $F = -\frac{d}{dR} \frac{C_3}{R^3} = 3\frac{C_3}{R^4}$  que nous avons négligée dans tous nos modèles. Le chapitre suivant sera consacré à l'étude de ces forces, il montrera l'importance de ces forces et indique donc qu'un modèle théorique voulant traiter l'échange d'excitation  $pp \rightarrow ss'$  doit prendre en compte les mouvements induits par ces forces.

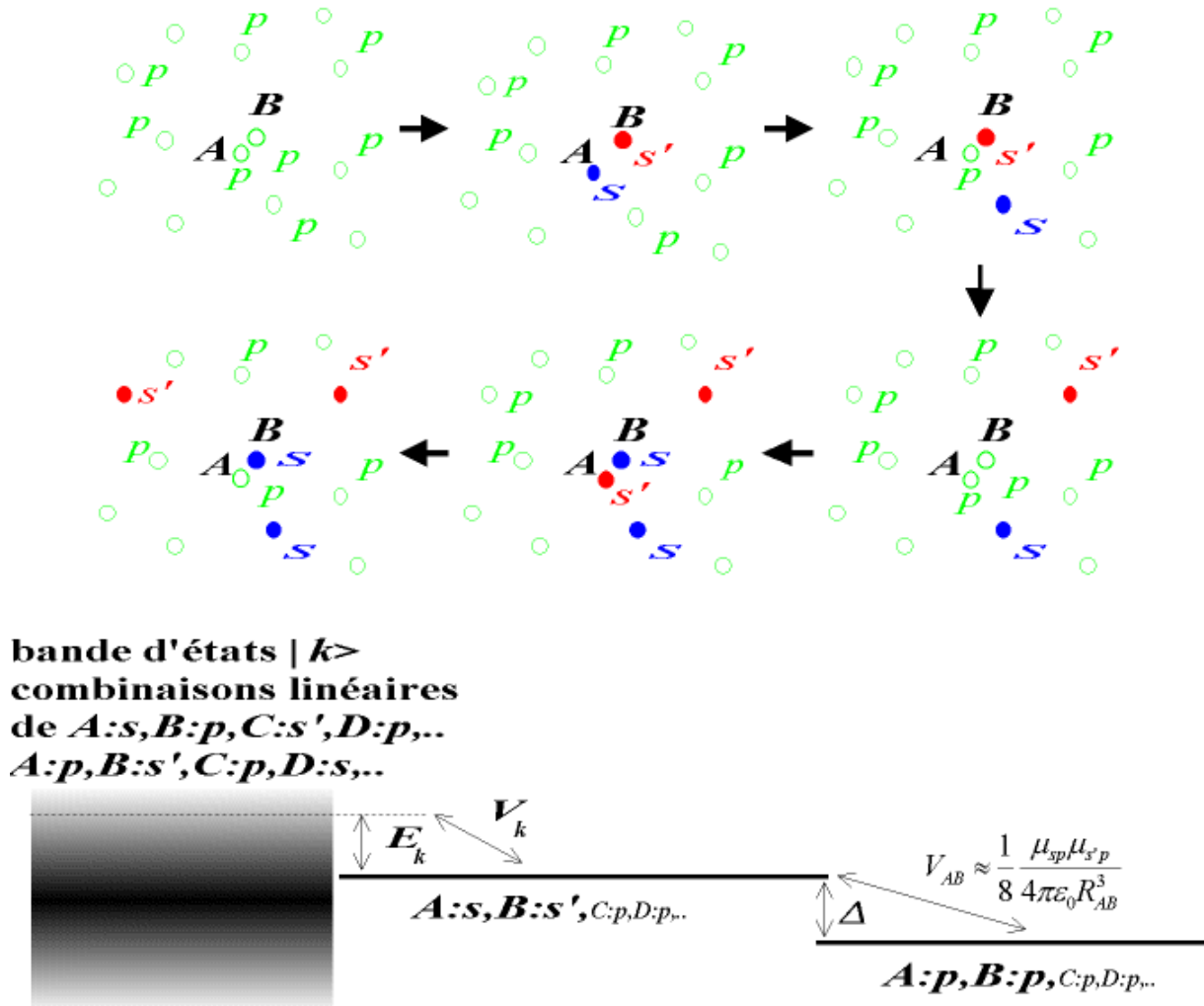


FIG. 11.6: Représentation schématique du mécanisme d'échange d'excitation dans un gaz de Rydberg gelé. Les excitations  $s, s'$  créées après réaction entre deux atomes  $pp$  sont évacuées par diffusion dans l'échantillon, une nouvelle paire  $pp$  peut alors réagir de nouveau. Le couplage avec une bande (quasi-continuum) inhomogène d'états du processus de migration des excitations  $ss'$  sur la paire d'atomes  $AB$ , est aussi schématiquement représenté.



## Chapitre 12

# La modification dynamique des interactions à longue distance entre atomes de Rydberg

En poursuivant la conclusion du chapitre précédent, il est facile de voir que bien que les atomes de Rydberg proches voisins soient très éloignés les uns des autres ( $R_0 \approx 1 \mu\text{m}$  en considérant les paires proches) des effets dynamiques doivent exister.<sup>1</sup> Il semble donc indispensable de tenir compte de ces forces.

Le but de ce chapitre est de mettre en évidence l'effet de ces forces dipolaires. La section 12.1 introduira les forces dipolaires, en utilisant la vision des courbes de potentiel attractives et répulsives entre les deux atomes. Les effets de ces forces sur les raies expérimentales seront discutés. La section 12.2 sera consacrée à l'expérience que nous avons effectuée, pour mettre en évidence l'effet dynamique des forces à longue portée dans le processus d'interaction entre atomes de Rydberg. Ces expériences sont basées sur un changement adiabatique de la condition de résonance (par modification du champ électrique  $\mathcal{E}$ ) au cours même de l'expérience. Cette modification nous permet de créer, par passage adiabatique, des états sur une courbe attractive ou sur une courbe répulsive, selon nos désirs. Les propriétés des raies de résonances obtenues sont alors très différentes. La conclusion 12.3 indique comment la modification dynamique du processus permet de contrôler les forces attractives et répulsives, et permet de faire le lien avec le chapitre suivant, qui traite de la modification dynamique du processus de photoassociation par le contrôle des forces attractives et répulsives par les lasers de refroidissement.

## 12.1 Vision moléculaire des interactions entre atomes de Rydberg, courbes attractives et répulsives

### 12.1.1 Courbes de potentiel purement longue distance

Nous avons traité les interactions entre atomes de Rydberg par un modèle à deux atomes soumis à une interaction du type dipôle-dipôle. Cela n'est pas sans rappeler les interactions agissant dans le processus de photoassociation utilisant des courbes de potentiel provenant de l'interaction dipôle-dipôle décrite dans le chapitre 3. Essayons de pousser plus loin cette analogie. La figure 11.2 donne une vision atomique qui ne se prête pas bien à la vision moléculaire que nous voulons avoir afin de se rapprocher de la vision photoassociative. Nous avons donc représenté l'énergie des niveaux des deux atomes  $\text{Cs}_A$  et  $\text{Cs}_B$ , en fonction de leur distance internucléaire et en fonction du champ électrique, sur la figure 12.1. Ces figures ont été tracées en utilisant le modèle développé en appendice I, avec  $|\Psi_1\rangle = |23p_{3/2}, 23p_{3/2}\rangle = |f\rangle$ ,  $|\Psi_2\rangle = |23s, 24s\rangle$ , l'interaction étant donnée par la formule 11.17 :

$$W_{12} = V_{AB} = \frac{C_3^{\text{Ryd}}}{R^3} \approx \frac{1}{8} \frac{\mu_{sp}\mu_{s'p}}{4\pi\epsilon_0 R^3} \approx \frac{1}{8} \frac{200^2 e^2 a_0^2}{R^3}$$

---

<sup>1</sup>Le coefficient  $C_3^{\text{Ryd}} \approx \frac{1}{8} \frac{\mu_{sp}\mu_{s'p}}{4\pi\epsilon_0} \approx 200^2 e^2 a_0^2$  est très important et permet en effet d'avoir une force  $F = 3 \frac{C_3^{\text{Ryd}}}{R_0^4}$ , les atomes sont soumis à une accélération  $a = \frac{2F}{m_{\text{Cs}}} \approx 2 \frac{3}{8} \frac{200^2 e^2 a_0^2}{m_{\text{Cs}} R_0^4} \approx 90\,000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$  qui fera bouger les atomes d'une distance  $R_0$  en environ  $\sqrt{\frac{2R_0}{a}} \approx 4 \mu\text{s}$  qui est un temps très proche des temps durant lesquels les expériences de transfert d'excitation sont effectuées.

*Dans toute cette partie nous n'utiliserons que la vision simple sans spin, et avec deux atomes seulement, nous mentionnerons plus tard les difficultés qu'introduit une telle simplification.*

### 12.1.2 Vision des forces entre atomes de Rydberg via l'asymétrie des raies ?

#### Les forces créent des raies asymétriques

Avec la vision moléculaire et dynamique schématisée sur la figure 12.1, nous pouvons réétudier les raies observées lors des expériences de transfert d'excitation  $23p_{3/2} + 23p_{3/2} \rightarrow 23s + 24s$ . L'asymétrie des raies, que nous avons attribuée à l'existence d'un dipôle permanent de l'état  $23p$ , peut être expliquée d'une autre façon en utilisant les forces  $F_+$  et  $F_-$ .

Étudions en effet une paire d'atomes  $AB$  séparés par une distance  $R_0$  pour un champ  $\mathcal{E}$  légèrement supérieur à la valeur  $\mathcal{E}_0 = 84,4 \text{ V/cm}$  de résonance. L'impulsion laser excite les atomes  $p$ , i.e. l'état  $|i\rangle$  de la paire  $AB$ ; comme  $\mathcal{E} > \mathcal{E}_0$ , l'état excité est principalement l'état  $|-\rangle$ . La paire d'atomes  $AB$  a donc une forte probabilité d'être dans l'état  $|-\rangle$ , elle est donc soumise à la force  $F_-$  attractive ce qui doit entraîner une diminution de la distance interatomique  $R_0$ . L'interaction  $W_{12} = V_{AB} = \frac{C_3^{\text{Ryd}}}{R_0^3}$  augmente donc et le transfert  $pp \rightarrow ss'$  doit alors être plus efficace.

Lorsque  $\mathcal{E}$  est légèrement inférieur à la valeur  $\mathcal{E}_0 = 84,4 \text{ V/cm}$  de résonance, le phénomène inverse se produit. La paire d'atomes  $AB$  est principalement dans l'état  $|+\rangle$ , elle est donc soumise à la force  $F_+$  répulsive, ce qui entraîne une augmentation de la distance interatomique  $R_0$ . L'interaction  $V_{AB}$  diminue donc et le transfert  $pp \rightarrow ss'$  doit alors être moins efficace.

En conclusion lorsque  $\mathcal{E} > \mathcal{E}_0$  le signal doit être plus grand que lorsque  $\mathcal{E} < \mathcal{E}_0$ , la raie doit être asymétrique à droite (du côté des  $\mathcal{E}$  croissant) comme nous l'observons.

### 12.1.3 Remarque concernant les autres processus pouvant rendre la raie asymétrique

D'autres interprétations de l'asymétrie des raies sont cependant possibles.

Au paragraphe 11.4.3, l'origine de l'asymétrie a été attribuée à l'existence d'un dipôle permanent. La question qui reste en suspend est de savoir lequel des deux effets domine l'autre : l'existence d'un dipôle permanent ou l'existence des forces  $F_+$  et  $F_-$ . Cette question peut être tranchée en étudiant d'autres résonances où l'existence d'un dipôle permanent entraîne une asymétrie à droite (i.e. vers  $\mathcal{E}$  croissant) et où l'existence des forces  $F_+$  et  $F_-$  entraîne une asymétrie à gauche (i.e. vers  $\mathcal{E}$  décroissant). Nous n'avons pas encore réalisé de telles expériences. Un autre phénomène peut aussi venir perturber les données : les ions  $\text{Cs}^+$  créés par photoionisation lors de l'excitation des atomes de Rydberg (leur nombre peut atteindre un millier pour des fortes densités d'atomes de Rydberg).

Un modèle simple basé sur le théorème de Gauss est développé dans le complément H.4.2, il indique que durant les premières centaines de nanosecondes, les ions  $\text{Cs}^+$  créent un champ électrique qui s'oppose au champ  $\mathcal{E}$ . Les atomes de Rydberg dans l'échantillon croient donc voir un champ inférieur à  $\mathcal{E}$  ce qui crée une asymétrie de la raie à droite. Pour éviter ce problème, nous prenons en général des données en présence d'un faible nombre d'ions, les courbes présentées dans la figure 11.4 furent, par exemple, obtenues en présence d'ions en nombre insuffisant pour les perturber.

Il semblerait donc préférable dans toutes nos expériences de créer les états de Rydberg hors résonance et de les amener brutalement à résonance, par un petit escalier de champ électrique  $\Delta\mathcal{E}$ , une fois que les ions  $\text{Cs}^+$  ont été éjectés par le champ  $\mathcal{E}$ . Mais ce processus n'est pas sans susciter quelques interrogations, cela peut en particulier engendrer des effets de transitions dynamiques (passage diabatique ou adiabatique) entre courbes de potentiel. Ce processus est intéressant et peut par ailleurs être utilisé pour étudier l'effet dynamique des forces à longue portée  $F_+$  et  $F_-$ . Nous allons décrire ci dessous les expériences effectuées dans ce sens et qui indiquent une dynamique importante du processus.

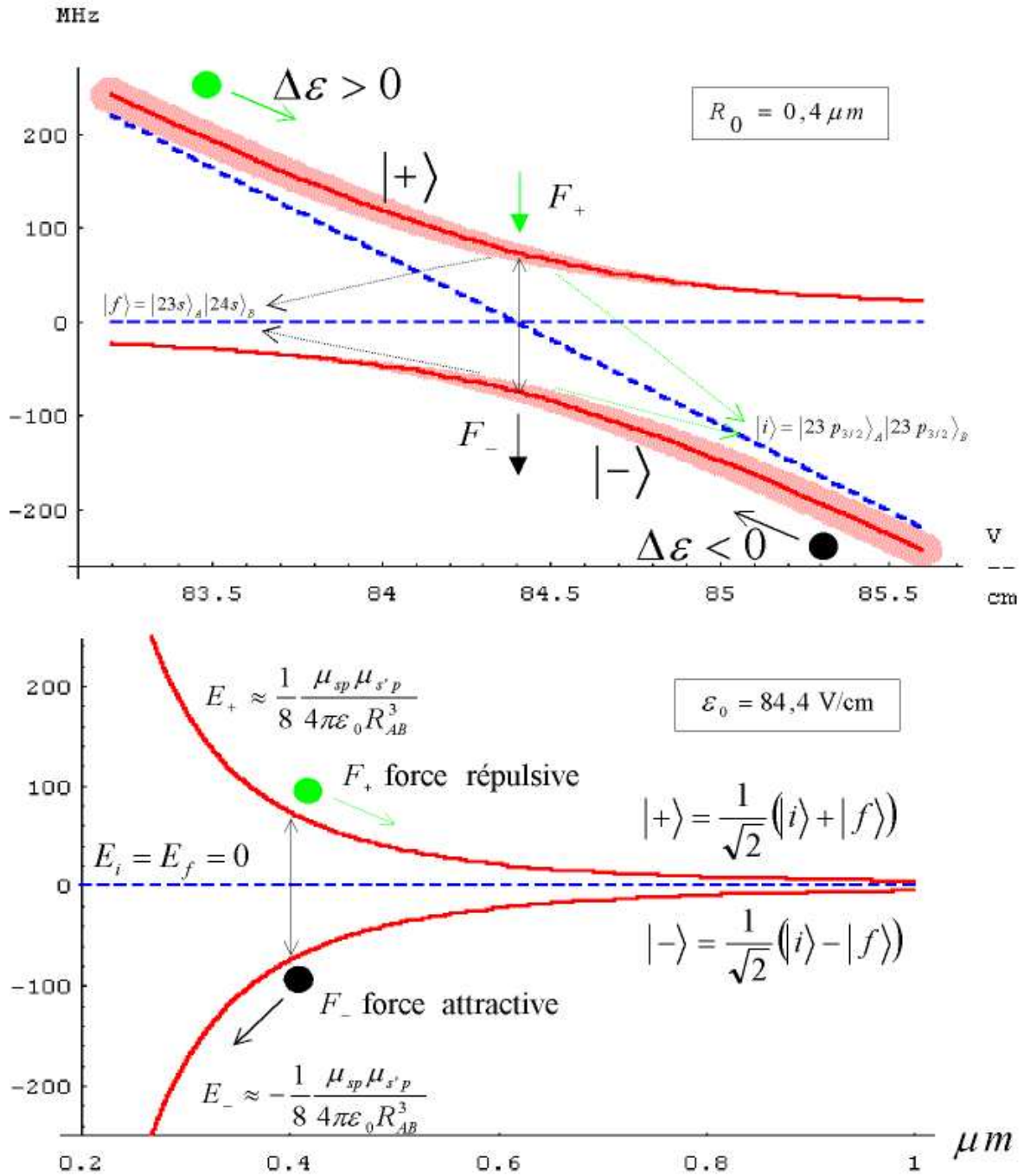


FIG. 12.1: Diagramme d'énergie pour les états de Rydberg moléculaires. En haut pour une distance internucléaire fixée  $R_0 = 0,4 \mu\text{m}$ . En bas pour un champ électrique  $\mathcal{E}_0 = 84,4 \text{ V/cm}$  correspondant à la transition  $23p_{3/2}|M_j = 1/2\rangle + 23p_{3/2}|M_j = 3/2\rangle \rightarrow 23s|M_j = 1/2\rangle + 23s|M_j = 1/2\rangle$ . L'épaisseur des traits est proportionnelle à  $|\langle 23p_{3/2}23p_{3/2}|\Psi\rangle|^2$  ce qui correspond à probabilité que l'état  $|+\rangle$  ou  $|-\rangle$  soit excité par le laser pulsé créant les états  $23p_{3/2}$ . Les forces classiques sont  $F_{\pm} = -\frac{d}{dR}E_{\pm}(R)$ . Nous avons aussi représenté schématiquement les passages (a-)diabatiques des états  $|-\rangle$  et  $|+\rangle$  lors d'un escalier de champ  $\delta\mathcal{E}$  positif ou négatif.



## 12.2 Modification dynamique des forces à longues portées

### 12.2.1 Conception et réalisation de l'expérience

#### Conception de l'expérience

Notre but est d'imaginer puis de réaliser une expérience mettant en évidence l'effet différent des forces  $F_+$  et  $F_-$ . Étudions d'abord qualitativement leur effet afin d'imaginer une expérience permettant de les distinguer.

La force  $F_-$  est attractive, elle fait diminuer la distance internucléaire  $R$ , ce qui a pour conséquence d'augmenter le potentiel d'interaction  $V = \frac{C_3^{\text{Ryd}}}{R^3}$ . Inversement la paire d'atomes de Rydberg dans l'état  $|+\rangle$  est soumise à la force répulsive  $F_+$ , qui fait augmenter la distance interatomique  $R$  et donc diminuer le potentiel d'interaction  $V = \frac{C_3^{\text{Ryd}}}{R^3}$ . Les forces  $F_{\pm}$  modifient donc le potentiel d'interaction entre les deux atomes, il nous faut donc imaginer une expérience permettant de mettre en évidence l'évolution du potentiel d'interaction.

L'idée de l'expérience est alors simple. Il s'agit d'effectuer les séquences expérimentales de passage adiabatique (par une modification temporelle de  $\mathcal{E}(t)$ ) à travers le croisement évité; elles sont schématisées sur la figure 12.1. La probabilité  $P$  de passage diabatique (i.e. la probabilité du changement  $|+\rangle \leftrightarrow |-\rangle$ ) est en effet reliée directement à l'amplitude du potentiel d'interaction  $V$ ; d'après la formule Landau-Zener 11.8 :

$$P = P_{\text{LZ}} = e^{-\frac{2\pi V^2}{h \times 366.10^8 h \frac{d\mathcal{E}}{dt}}} \quad (12.1)$$

Idéalement, en partant d'une paire d'atomes dans l'état répulsif  $|+\rangle$ ,  $V$  diminue. La traversée du croisement évité se fait manière de plus en plus diabatique. Si l'on obtient  $P_{\text{LZ}} \approx 1$ , l'état doit donc devenir  $|-\rangle$ . Inversement, en partant de l'état  $|-\rangle$ ,  $V$  augmente, la traversée se fait de manière de plus en plus adiabatique. Si l'on obtient  $P_{\text{LZ}} \approx 0$ , l'état doit rester  $|-\rangle$ . La présence des forces à longue distance doit donc se caractériser par le fait que, quel que soit l'état de départ (i.e. quelque soit le champ  $\mathcal{E}_{\text{in}}$  de départ), l'état d'arrivée après la traversée du croisement évité (pour un champ  $\mathcal{E}_{\text{fin}}$ ), doit être proche de l'état  $|-\rangle$ . Ce résultat est expérimentalement détectable, car l'état  $|-\rangle$  comporte en différentes proportions, selon la valeur du champ  $\mathcal{E}_{\text{fin}} = \mathcal{E}_{\text{in}} + \Delta\mathcal{E}$ , l'état  $s'$  détecté lors de l'ionisation des états de Rydberg.

Nous soulevons ici un point important dans la conception de l'expérience. Si le passage à travers le croisement évité s'effectuait de manière purement adiabatique ou purement diabatique sans présence des forces, il n'y aurait pas de différences. Les forces  $F_{\pm}$  tendent à modifier le caractère diabatique ou adiabatique et ce de manière opposée suivant que l'on est sur la courbe d'énergie de l'état  $|+\rangle$  ou  $|-\rangle$ .

#### Réalisation de l'expérience de passage (a-)diabatique

Pour détecter l'effet indiqué, nous avons donc choisi de partir d'un champ  $\mathcal{E}_{\text{in}}$  fixé et de terminer par un champ  $\mathcal{E}_{\text{fin}} = \mathcal{E}_{\text{in}} + \Delta\mathcal{E}$  choisi de manière à traverser le croisement évité.

Nous avons donc réalisé ces expériences en créant un escalier de champ d'une amplitude variable (typiquement  $|\Delta\mathcal{E}| \approx 2,4 \text{ V/cm}$ ) avec un temps de montée lui aussi variable  $\tau \approx 1 \mu\text{s}$ . Le temps de montée (nécessairement inférieur à la durée de vie des états de Rydberg, d'environ  $10 \mu\text{s}$ ) a été choisi en reprenant la discussion faite lors de l'ionisation des atomes de Rydberg par un champ électrique pulsé. Nous avons notamment repris la formule I.6 donnant, lors d'une modification temporelle de  $\mathcal{E}(t)$ , la probabilité  $P_{\text{LZ}}$  de passage diabatique pour le croisement qui nous concerne (donné par la figure 12.1) :

$$P_{\text{LZ}} = e^{-\frac{2\pi \left( \frac{200^2 e^2 a_0^2}{8 R_0^3} \right)^2}{h \times 366.10^8 h \frac{d\mathcal{E}}{dt}}} \quad (12.2)$$

où nous avons utilisé la formule 11.14 avec  $-2\gamma \approx 3.66 \text{ MHz/(V/m)}$ . Avec  $R_0 \approx 1 \mu\text{m}$ , on voit que  $d\mathcal{E}/dt \approx 25000 \text{ (V/m)/s} = 2,5 \text{ (V/cm)/}\mu\text{s}$  est la frontière entre le passage adiabatique et le passage diabatique. La discussion précédente indique que pour qu'il y ait un effet des forces, il faut laisser une chance au passage d'évoluer vers la diabaticité ou vers l'adiabaticité (i.e. il faut  $d\mathcal{E}/dt \approx 2,5 \text{ (V/cm)/}\mu\text{s}$ ); le caractère de

diabaticité ou d'adiabaticité est effectué par l'action de la force. Il faut donc laisser à la force le temps d'agir ce qui nécessite quelques microsecondes (d'après la note 1 page 277). Un temps de montée de l'ordre de la microseconde semble donc idéal.

Le champ  $\Delta\mathcal{E}$  est créé en utilisant un montage intégrateur  $RC$  (avec  $R$  variable) alimenté par une impulsion TTL et branché sur la plaque (voir la figure 4.1) opposée à celle recevant le pulse d'ionisation par champ. La séquence temporelle est schématisée par la figure 11.3.

Explicitons l'expérience pour l'exemple  $\mathcal{E}_{in} < \mathcal{E}_0$  et  $\Delta\mathcal{E} > 0$ . A  $t = 0$ , le champ électrique  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{in}$  est statique, nous l'avons supposé inférieur au champ de résonance  $\mathcal{E}_0$ . L'impulsion laser excite les atomes  $p$ , i.e. l'état  $|i\rangle$  de la paire  $AB$ , comme  $\mathcal{E} < \mathcal{E}_0$ , l'état excité est principalement l'état  $|+\rangle$  (voir la figure 12.1). Après  $2\mu s$  d'évolution libre, où aucun effet ne se produit car le champ est hors résonance, nous branchons l'escalier de champ  $\Delta\mathcal{E}$ , supposé positif pour fixer les idées. La traversée du croisement évité amène, comme nous venons de l'expliquer, à l'état  $|-\rangle$ .  $2\mu s$  plus tard (à  $t = 6\mu s$ ) nous ionisons les états  $s'$  par une impulsion électrique; dans la description que nous venons de faire  $\mathcal{E}_{fin} = \mathcal{E}_{in} + \Delta\mathcal{E} > \mathcal{E}_0$  et donc  $|-\rangle \approx |i\rangle = |pp\rangle$  (voir la figure 12.1) ne donnera donc lieu à aucun signal.

Les résultats de l'expérience sont présentés sur la figure 12.2. Nous allons les interpréter ci-dessous.

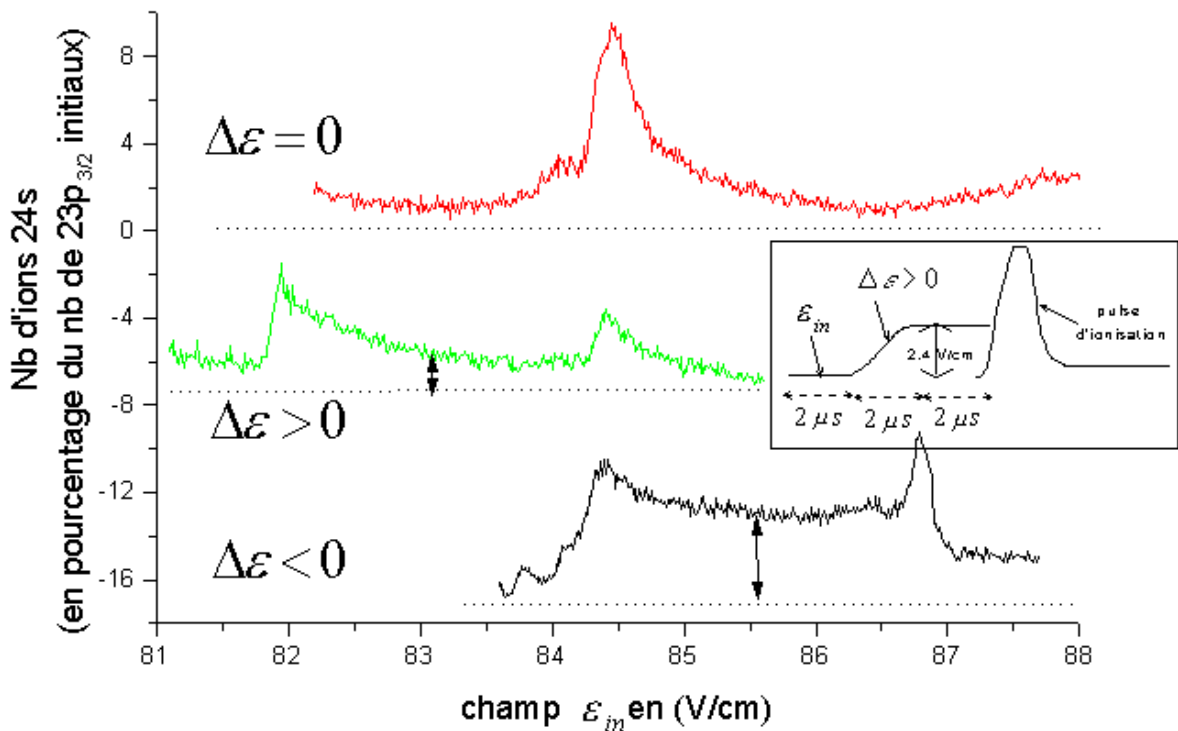


FIG. 12.2: Profil des raies observées lors des expériences de passage adiabatique. Les lignes en tirets indiquent le zéro du signal ionique. La séquence temporelle est rappelée en encadré pour le passage avec  $\Delta\mathcal{E} > 0$ . Les champs  $\mathcal{E}_{in}$ ,  $\approx 83,2\text{ V/cm}$ , pour l'expérience avec  $\Delta\mathcal{E} > 0$ , et  $\mathcal{E}_{in} \approx 85,6\text{ V/cm}$ , pour l'expérience avec  $\Delta\mathcal{E} < 0$ , sont indiqués; le niveau très différent des signaux pour ces champs est une indication claire de l'effet des forces à longue portée, comme cela est expliqué dans le texte.

### 12.2.2 Interprétation par passage (a-)diabatique

#### Détection expérimentale des passages (a-)diabatiques

La mise en évidence de l'effet des forces peut se faire en étudiant le cas où les atomes passent symétriquement à travers la résonance, ce qui correspond à un champ  $\mathcal{E}_{\text{in}} = \mathcal{E}_0 - 1,2 \approx 83,2 \text{ V/cm}$  pour l'expérience avec  $\Delta\mathcal{E} > 0$  et  $\mathcal{E}_{\text{in}} = \mathcal{E}_0 + 1,2 \approx 85,6 \text{ V/cm}$  pour l'expérience avec  $\Delta\mathcal{E} < 0$ .

Il est en effet très nettement visible sur la figure 12.2 que le signal des états  $24s$ , i.e. provenant de  $|f\rangle = |23s, 24s\rangle$ , est plus faible dans le cas  $\Delta\mathcal{E} > 0$  que dans le cas  $\Delta\mathcal{E} < 0$ . En effet : dans le cas  $\Delta\mathcal{E} > 0$ , l'état de départ est  $|i\rangle \approx |+\rangle$ , lors de l'application de l'escalier de champ, le passage est davantage diabatique et l'état final est donc principalement  $|-\rangle \approx |i\rangle$ , ce qui se traduit par une faible proportion d'états  $|f\rangle$  détectés. Inversement, pour  $\Delta\mathcal{E} < 0$ , l'état de départ est  $|i\rangle \approx |-\rangle$ , lors de l'application de l'escalier de champ, le passage est adiabatique et l'état final sera donc principalement  $|f\rangle$ .

Des raisonnements similaires peuvent être faits pour interpréter les amplitudes des résonances à  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \pm 2,4 \text{ V/cm}$ , mais une interprétation précise des résonances demande d'utiliser le modèle à  $N$  corps.

Cette première étude permet de montrer sans ambiguïté l'effet dynamique des forces répulsives  $F_+$  et attractives  $F_-$ .

#### Les raies ne sont pas symétriques par rapport au centre de la résonance

Pour confirmer encore notre interprétation, étudions le résultat que nous aurions obtenu en l'absence de force.

Les courbes d'énergie  $E_+(R_0, \mathcal{E})$  et  $E_-(R_0, \mathcal{E})$  données par la figure 12.1, sont symétriques par rapport à  $\mathcal{E}_0$ . En l'absence de force,  $R_0$  reste constant et cette symétrie est conservée. On en déduit qu'en l'absence de forces les raies obtenues avec  $\Delta\mathcal{E} < 0$  et avec  $\Delta\mathcal{E} > 0$  doivent être images symétriques l'une de l'autre par rapport au centre de la résonance  $\mathcal{E}_0$ . La figure 12.2 indique clairement que cela n'est pas le cas : les raies  $b)$  et  $c)$  ne sont pas symétriques par rapport à  $\mathcal{E}_0$ . On doit alors reprendre la discussion précédente.

### 12.2.3 Remarque concernant les difficultés et améliorations possibles du modèle

Indiquons ici les limitations tant expérimentales que théoriques concernant les données et leur interprétation.

#### Autres prises de données confirmant le modèle simple initial

Dans notre cas, signalons la présence d'un croisement évité entre l'état  $23s$  et l'état  $19g$  vers  $\mathcal{E} \approx 84,2 \text{ V/cm}$  (voir [Nosbaum et al., 1995, Li et al., 1997] et la figure 11.2) qui est peut être responsable de l'épaule visible sur la courbe  $\Delta\mathcal{E} = 0$  de la figure 12.2. Signalons aussi que le pulse d'ionisation des états  $24s$  peut perturber la détection du processus en choisissant un passage (a-)diabatique amenant à l'ionisation en fonction des croisements évités traversés et en premier lieu le croisement  $pp, ss'$ .

Pour tester ces différents artéfacts possibles, nous avons effectué des expériences sur d'autres résonances, ainsi qu'en variant l'amplitude  $\Delta\mathcal{E}$  ou le temps de montée de l'escalier de champ ou (et) du pulse ionisant ; des expériences ont aussi été accomplies en ajoutant un deuxième escalier de champ pour effectuer un deuxième passage (a-)diabatique à travers la résonance. Toutes ces expériences ont donné des résultats similaires pouvant être interprétés par le modèle simple que nous venons d'expliquer.

#### Modèle Landau-Zener dynamique 2D et à plusieurs voies ?

Le modèle simple que nous venons de présenter semble donc reproduire qualitativement toutes les situations expérimentales que nous avons rencontrées. Il peut néanmoins être tentant de réaliser un modèle plus approfondi pour avoir un accord quantitatif entre l'expérience et la théorie. Le modèle simpliste développé ici permet de comprendre grossièrement les résultats des expériences, mais pour être amélioré il doit prendre en compte les spins et l'environnement des  $N - 2$  autres atomes et la migration  $sp \rightarrow ps$ . Cette prise en compte se traduit par un très grand nombre de courbes de potentiel au lieu des deux présentées ci-dessus.

Une ébauche d'un tel modèle a été esquissée par [Lowell, 1998] à l'aide d'un modèle Landau-Zener. Signalons ci dessous quelques-unes des améliorations possibles :

1. Il est évidemment nécessaire de moyenniser la formule 12.2 sur les distances  $R$  pour tenir compte de toutes les paires proches. Nous avons par ailleurs remarqué expérimentalement qu'il faut des temps de montée proches de la nanoseconde pour effectuer à coup sûr des transitions adiabatiques, la discussion qui suit la formule 12.2 indique donc que des paires d'atomes séparées de quelques dixièmes de micromètres jouent encore un rôle important. Cela confirme, s'il en était besoin, le rôle privilégié joué par les paires d'atomes très proches.
2. La formule 12.2 est basé sur la seule variation de  $\mathcal{E}$ , alors qu'il est nécessaire de prendre en compte aussi la variation de  $R(t)$ . Il y a ici deux difficultés, il faut réaliser un modèle de type Landau-Zener à deux dimensions, pour tenir compte de la dépendance en  $R$  et en  $\mathcal{E}$  et il faut prendre en compte l'existence des deux forces  $F_+$  et  $F_-$  qui conduisent aux énergies  $E_+(R_+(t), \mathcal{E}(t))$  et  $E_-(R_-(t), \mathcal{E}(t))$ . Ces deux problèmes sont traités par [Nikitin, 1968], nous renvoyons aussi aux références données en appendice I.2.
3. Possibilité d'ionisation.

Le calcul effectué au début du chapitre 12, montre qu'une paire d'atomes séparés d'une distance  $R_0 \approx 1 \mu\text{m}$  et subissant la force  $F_-$  sont accélérés l'un vers l'autre, et ils se rencontrent en environ  $\sqrt{\frac{2R_0}{a}} \approx 4 \mu\text{s}$ . Le phénomène est en fait encore plus rapide ( $1 - 2 \mu\text{s}$ ), car plus les atomes s'approchent plus l'accélération est importante. Pour perfectionner, ne serait-ce que le modèle à deux atomes, il faut prendre en compte les courbes des états  $|-\rangle$  moléculaires jusqu'à  $R = 0$ ; des phénomènes d'ionisation doivent alors apparaître lors des très nombreux croisements avec les courbes ioniques dans la zone interne.

La nécessaire prise en compte de l'ionisation résultant de la collision entre atomes proches accélérés l'un vers l'autre (par  $F_-$ ), ainsi que du phénomène de migration des excitations rend difficile le développement de modèles quantitatifs.

Lors des expériences précédentes nous avons rapidement essayé (sans succès) d'observer ces phénomènes d'ionisation, et donc de création d'un plasma froid. La densité d'atomes de Rydberg n'est sans doute pas suffisante dans nos expériences pour pouvoir observer de tels effets.

Ces modèles sont compliqués à mettre en œuvre, nous nous sommes donc contentés d'une vision qualitative simple mais qui décrit néanmoins la majeure partie des situations rencontrées.

## 12.3 Conclusion

Le modèle à deux ou  $N$  corps reposait sur l'hypothèse de gaz de Rydberg gelé, et privilégiait les paires proches. Un simple calcul basé sur l'effet des forces dipolaires  $F_+ = 3\frac{C_3^{\text{Ryd}}}{R_0^4}$  et  $F_- = -3\frac{C_3^{\text{Ryd}}}{R_0^4}$  montre que cette hypothèse d'un gaz gelé est approchée et qu'un modèle plus complet doit être développé pour tenir compte des effets dynamiques engendrés par ces forces. Les forces ne joueront un rôle que pour les paires d'atomes proches  $R < 1,5 \mu\text{m}$ , elles ne perturberont donc pas l'environnement formé d'atomes séparés d'environ la distance moyenne  $d \gtrsim 3 \mu\text{m}$ .

Afin de confirmer l'existence de ces forces et dans le but de les contrôler, nous avons effectué des expériences de passage (a-)adiabatique sur les courbes de potentiel répulsives  $E_+$  et attractives  $E_-$ . Ces expériences ont confirmé le rôle privilégié joué par les paires d'atomes proches et qui interagissent donc fortement. Un modèle qualitatif simple nous a permis d'interpréter la plus grande partie des résultats expérimentaux.

La modification de la condition de résonance du processus d'interaction au cours de l'expérience nous permet de contrôler ces forces en les branchant et en les débranchant à volonté. Cette modification contrôlée du mouvement d'une paire d'atomes peut permettre de "choisir" les vitesses relatives entre atomes. Cette éventualité est très intéressante dans le processus d'interaction entre atomes de Rydberg mais aussi dans le processus de photoassociation où les atomes sont trop lents pour franchir les barrières centrifuges. Le chapitre suivant sera consacré à la description d'une expérience visant à "choisir" les vitesses relatives entre atomes par utilisation des forces dipolaires lors du processus de photoassociation.



## Chapitre 13

# Retour à la photoassociation : mise en évidence des forces à longue portée

Lors des expériences de photoassociation plusieurs phénomènes laissent apparaître le rôle des lasers de piégeage sur les données de photoassociation : l'observation d'ondes partielles correspondant à des atomes ayant une température plus de dix fois supérieure à la température du piège magnéto-optique, la formation de molécules froides sans laser de photoassociation ou l'observation de collisions  $\text{Cs}(f=3)+\text{Cs}(f=4)$  même en présence d'un fort laser repompeur. Ces trois effets sont des manifestations d'un même phénomène, l'accélération de paires d'atomes excités par les lasers de refroidissement, avec apparition d'une force dipolaire attractive. Le phénomène est alors le suivant : une paire d'atomes froids  $\text{Cs}(6s)+\text{Cs}(6s)$  entrant en collision est excitée, à grande distance  $R \approx 1,500 a_0$  par les lasers de refroidissement, sur une courbe de potentiel  $E = \frac{C_3}{R^3}$  asymptotiquement liée à la limite  $\text{Cs}(6s)+\text{Cs}(6p_j)$  (la valeur de  $|C_3|$  étant alors typiquement  $10e^2 a_0^2$ ). Les atomes sont alors soumis à une force dipolaire  $F = 3\frac{C_3}{R^4}$  qui modifie leur vitesse relative. Une fois le système désexcité l'énergie cinétique de collision est donc redistribuée.

Cet effet est connu, il est responsable de l'augmentation ("radiative heating") de l'énergie cinétique, d'atomes entrant en collision et permet d'expliquer certaines pertes observées dans les pièges magnéto-optique.

Nous allons décrire ici une expérience permettant d'étudier d'une façon originale ce phénomène remarqué depuis le début du refroidissement des atomes par laser. L'idée est d'exciter la paire d'atomes par les lasers de refroidissements sur une courbe de potentiel attractive et de "sonder" la redistribution de l'énergie cinétique de collision par le processus de photoassociation. Nous décrivons dans la section 13.1, l'expérience consistant à effectuer la photoassociation en présence des lasers de refroidissement. Nous montrons que les lasers de refroidissement excitent des paires d'atomes soumises alors à une force dipolaire attractive. Ces paires se désexcitent en une paire d'atomes "plus chauds". La redistribution en énergie et en moment cinétique de collision sera ensuite détectée par photoassociation. L'originalité de la détection par la photoassociation réside dans la possibilité d'isoler chacune des ondes partielles  $\ell$  en étudiant les raies de rotation. En considérant les hauteurs des barrières centrifuges de potentiel nous sommes donc capable de déterminer l'énergie cinétique relative acquise. Nous concluons par une rapide présentation, en section 13.2, des expériences réalisées dans d'autres équipes que la nôtre (notamment les expériences d'augmentation de flux dans l'état fondamental de [Sanchez-Villicana et al., 1996, Gensemer and Gould, 1998]), qui mettent en évidence l'importance de la présence ou non des lasers de refroidissement dans les expériences de collisions entre atomes froids et le rôle des forces entre atomes à grande distance.

### 13.1 Un effet coopératif entre les lasers de piégeage et le laser de photoassociation

Nous allons expliciter chacun des effets que nous venons d'indiquer : l'observation d'ondes partielles de  $\ell$  élevée, la formation de molécules froides sans laser de photoassociation et l'observation de collision  $\text{Cs}(f=3)+\text{Cs}(f=4)$ , en commençant par le plus spectaculaire et le plus riche en informations : l'observation

d'un nombre inattendu d'ondes partielles de collision.

### 13.1.1 Augmentation radiative de l'énergie de collision

L'expérience est très simple : il suffit d'effectuer la photoassociation en présence des lasers de refroidissement puis en l'absence de ceux-ci. Les spectres de photoassociations obtenus sont très différents lorsqu'ils sont effectués en présence ou non des lasers de refroidissement.<sup>1</sup> Rappelons très succinctement le déroulement de l'expérience décrite au chapitre 9. En présence des lasers de refroidissement (comprenant le laser repompeur), nous choisissons la longueur d'onde du laser de photoassociation  $\text{Ti} : \text{Sa}$  pour exciter une paire d'atomes dans l'état fondamental vers un niveau ro-vibrationnel de l'état  $0_g^-(6s+6p_{3/2})$ . Cet état se désexcite en une molécule froide que nous ionisons grâce à un laser pulsé en ions  $\text{Cs}_2^+$  détectés par les galettes de micro-canaux.

En observant le processus de photoassociation excitant une paire d'atomes, nous avons alors accès à l'information sur la première excitation subie par cette paire d'atomes par les lasers de refroidissement et sur la désexcitation radiative.

Le processus est schématisé sur la figure 13.1. L'excitation par le laser de photoassociation a lieu à des distances interatomiques inférieures à la position de la barrière centrifuge, nous pouvons donc détecter les atomes qui ont été suffisamment accélérés avant de se désexciter et qui peuvent alors passer la barrière de potentiel grâce à leur énergie cinétique plus grande.

### 13.1.2 Observation de l'augmentation du nombre d'ondes partielles dans la photoassociation

L'observation, que nous avons faite à travers la détection photoassociative<sup>2</sup>, de l'augmentation du nombre d'ondes partielles arrivant à courte distance, à cause de la redistribution d'énergie cinétique causée par l'excitation par les lasers de piégeage est démontrée sur la figure 13.2.

Pour interpréter cette expérience, il est nécessaire de rappeler la relation existant entre le nombre quantique de rotation  $J_f$  des raies de photoassociation observées et le nombre quantique  $\ell$  de rotation des noyaux :

$$J_f = \ell + 0, \pm 2$$

Cette relation permet de compter le nombre d'ondes partielles en particulier en remarquant que  $J_{\max} = \ell_{\max} + 2$ . Les hauteurs des barrières centrifuges sont données par la table 8.1 page 193. Les ondes partielles observées sont donc une indication directe de la température (ou plutôt de la vitesse) de collision des deux atomes entrant en collision.

On remarque clairement sur la figure 13.2, lorsque les lasers de piégeages sont présents l'augmentation du nombre d'ondes partielles ce qui indique un réchauffement contribuant au signal de photoassociation (i.e. celles traversant la barrière de potentiel).

En l'absence des lasers de refroidissement, la paire d'atomes entrant en collision ne voit pas sa vitesse modifiée. On observe donc essentiellement l'onde  $s$  ( $\ell = 0$  i.e.  $J_f = 0, 2$ ) lorsque la température atomique est basse  $T_{\text{at}} \approx 20 \mu\text{K}$  (comme dans le cas  $d$ ) et les ondes  $s, p$  et un peu d'onde  $d$  lorsque la température atomique est  $T_{\text{at}} \approx 200 \mu\text{K}$  (comme dans le cas  $b$ ))

Lorsque les lasers de refroidissement sont aussi présents (cas  $a$ ) et  $c$ ), ils excitent la paire d'atomes sur une (ou plusieurs) courbe attractive, l'énergie cinétique s'accroît donc et l'on observe des ondes partielles

<sup>1</sup>La longueur de diffusion ne semble pas affectée (i.e. que la position des zéros du spectre ne semble pas modifiée). La partie réelle de la formule 8.40 prédit  $\text{Re}(a) \approx \text{Re}(a_0) -$  quelques  $a_0$  ce qui est compatible avec l'expérience;  $|\text{Re}(a_0)|$  dépassant la valeur de  $100 a_0$  il est difficile expérimentalement de voir l'effet de quelques  $a_0$  par rapport à plusieurs centaines. La théorie étant faite en champ faible et pour des états moléculaires vibrationnel (et non atomiques) alors qu'aucune de ces conditions n'est vérifiées il faut cependant rester prudent quant à l'application de la formule 8.40. Il serait évidemment intéressant d'effectuer des expériences avec une puissance laser plus forte pour voir l'effet du changement de la valeur de la longueur de diffusion, et reprendre la théorie.

<sup>2</sup>Cet effet ne fut pas observé avant notre expérience, car la plupart des expériences de photoassociation alternaient l'usage des lasers de piégeage et celui des lasers de photoassociation, afin de ne pas être perturbé par des effets collectifs entre les deux lasers!

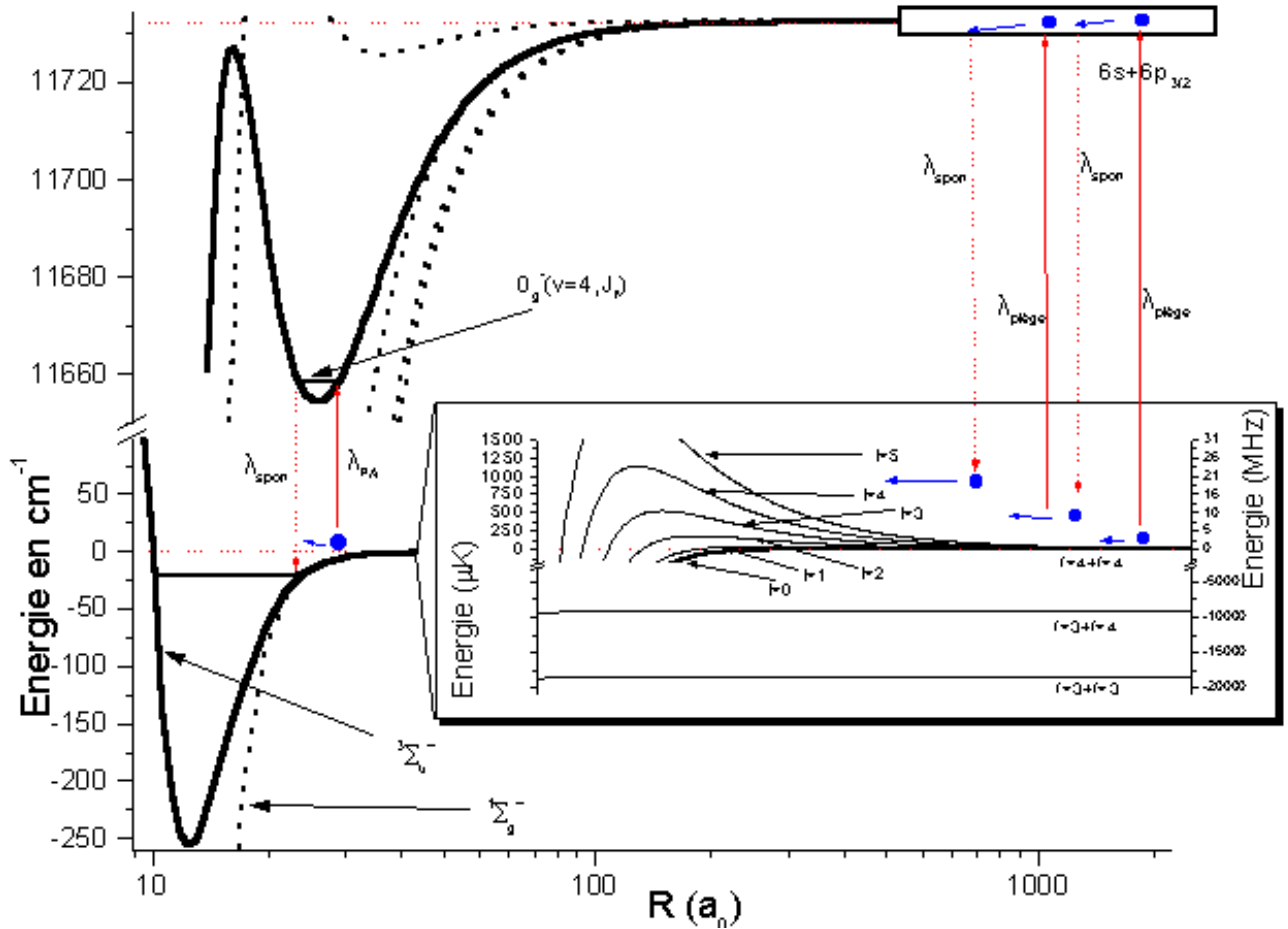


FIG. 13.1: Description schématique du processus d'augmentation radiative de l'énergie de collision (le nom provient de l'article de revue de [Suominen, 1996] 3.6.) et de sa détection par le laser de photoassociation. Toutes les courbes attractives sont représentées. D'autres processus possibles n'ont pas été représentés. La molécule peut par exemple se désexciter dans un état relié à l'asymptote  $f = 3 + f = 4$  et être réexcitée par le laser repompeur.

jusqu'à  $\ell = 6$  (correspondant à  $J_f = 8$ ). Au vu des hauteurs des barrières centrifuges, on remarque donc que l'augmentation de vitesse correspond à un gain d'énergie d'environ  $k_B \times 1 \text{ mK}$ . Cette valeur est confirmée par l'ajustement théorique effectué sur les raies provenant de collisions  $f = 4 + f = 4$  dans l'encart de la figure 13.2. Le gain d'énergie d'environ  $k_B \times 1 \text{ mK}$ , étant bien supérieur à l'énergie initiale des atomes, nous n'observons presque pas de différence entre les données obtenues avec une énergie initiale de  $k_B \times 20 \mu\text{K}$  (cas  $c$ ) ou avec une énergie initiale de  $k_B \times 200 \mu\text{K}$  (cas  $a$ ).

Il nous est aussi possible de distinguer entre la vitesse relative des deux atomes (celle dont nous parlons ici) et la vitesse du centre de masse. Nous avons en effet effectué des mesures de la température moléculaire (liée à la vitesse du centre de masse) comme expliqué en section 9.5, en présence ou non des lasers de refroidissement. Les températures obtenues sont toujours sensiblement les mêmes, proches de la température atomique, ce qui confirme que la force agissant est bien une force entre les deux atomes.

### 13.1.3 Modélisation semi-classique simple

#### Utilisation des modèles existant

Un modèle semi-classique<sup>3</sup> mais complet, est décrit par [Gensemer and Gould, 1998], dont nous décrirons l'expérience un peu plus tard. Il prend en compte la moyenne maxwellienne des vitesses initiales, les différents



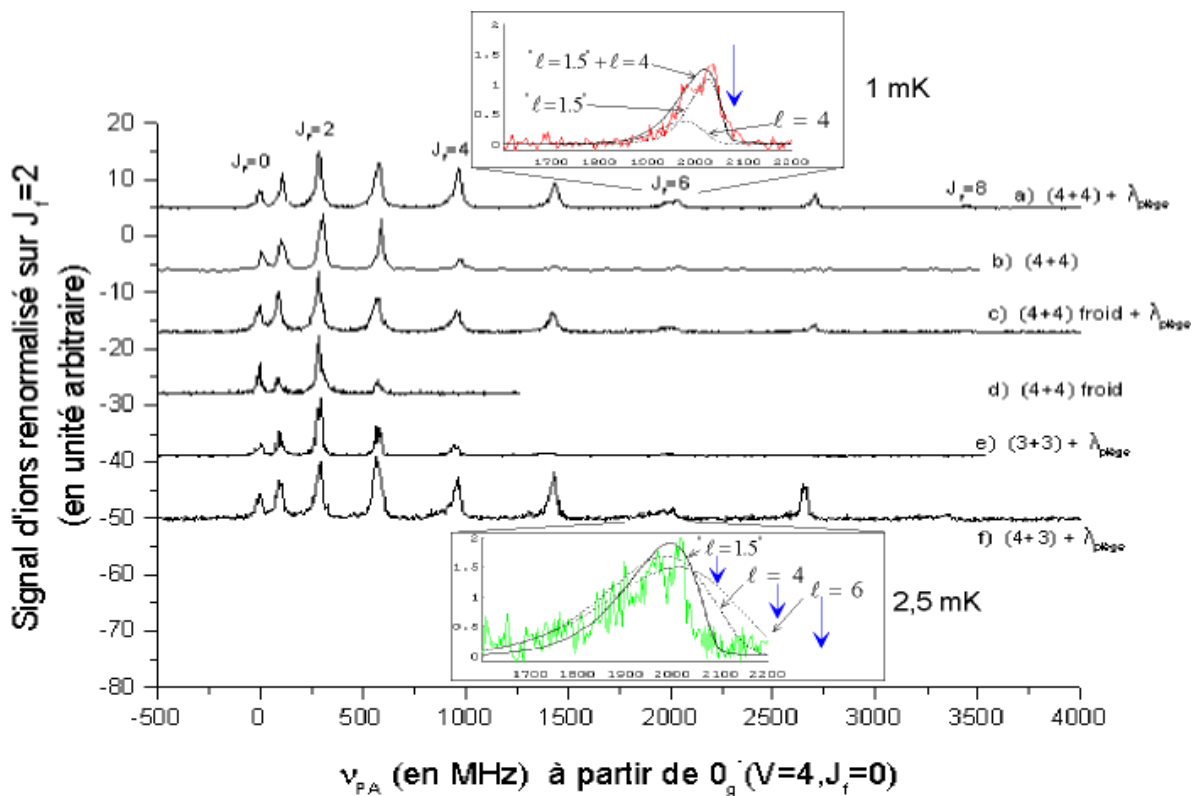


FIG. 13.2: Spectres rotationnels de l'état  $0_g^-(v=4)$  normalisés sur la raie  $J_f=2$ . a) Laser de piégeage et de photoassociation présents en continu,  $T_{\text{at}} \approx 200 \mu\text{K}$  d'après la formule 4.10. b) Mêmes conditions qu'en (a) mais les lasers de piégeage sont alternés avec les lasers de photoassociation. c) 20 ms de refroidissement sub-Doppler (voir la note 19 page 118). d) Mêmes conditions qu'en (c) mais les lasers de piégeage sont occultés 10 ms avant l'ionisation, le peu d'onde  $p$  ( $J_f=1$  et  $J_f=3$ ) traversant la barrière de potentiel indique  $T_{\text{at}} \approx 20 \mu\text{K}$ . e) Même configuration qu'en (a) mais en dark SPOT, la résonance, provenant alors de collisions  $f=3+f=3$ , a été décalée de 18,4 GHz pour faire coïncider sur cette figure avec les résonances précédentes provenant de collisions  $f=4+f=4$ . f) Même configuration qu'en (e) mais en dark SPOT, la résonance provenant alors de collisions  $f=4+f=3$  a été décalée de 9,2 GHz. Les encarts représentent l'ajustement théorique des raies  $J_f=6$  dans les cas a) et f), en utilisant la formule 8.73 comme cela fut le cas pour la figure 8.1 page 196 ; la température fournissant le meilleur ajustement est indiquée.

paramètres d'impacts possibles, les cinq différentes courbes attractives ( $0_g^-, 1_u, 1_g, 0_u^+$  et  $2_u$ ) en cas (c) de Hund avec pour chacune la durée de vie et la probabilité d'excitation.

La conclusion est que les états qui accélèrent le plus la paire d'atomes, une fois celle-ci excitée par les lasers de refroidissement, sont les états ayant la plus longue durée de vie, i.e. les états  $2_u$  (que l'on peut exciter car les effets de retard sont importants aux distances considérées) et  $1_u$ . L'interprétation de ce fait n'est pas simple : l'explication naïve "les états de longue durée de vie permettent évidemment une plus longue, et donc une plus grande, accélération des atomes l'un vers l'autre" n'est pas suffisante, il faut en effet se rappeler que l'état  $1_u$  a un coefficient  $C_3$  très faible (voir la table 3.5) ce qui conduit à une très faible accélération.

Les principales lacunes de ce modèle sont : l'absence de structure hyperfine<sup>4</sup> qui est prédominante à ces distances, la non prise en compte des effets non-adiabatiques, et l'absence de réexcitation possible par le laser

<sup>3</sup>Le programme utilisé en C++ est disponible en partie sur la Toile à l'adresse :

<http://www.phys.uconn.edu/research/ultracold/gouldlab/publications/gensem97/gensem97/code.txt>

<sup>4</sup>Il est (à mon avis) illusoire d'essayer de modéliser très précisément le processus sans traiter la structure hyperfine de l'état excité ; de la même façon les processus de perte d'atomes par collision dans les pièges magnéto-optiques ne sont pas encore parfaitement compris, car aucun modèle ne prenant complètement en compte la structure hyperfine n'a encore été proposé.

de piégeage si la paire se désexcite vite.

Un modèle plus simple, mais tenant compte du phénomène fondamental de la réexcitation possible de la paire d'atomes une fois désexcitée, fut élaboré par [Fioretti, 1999] pour comprendre les pertes, par changement de structure fine, dans les pièges magnéto-optique de césium. Sans détailler le modèle, donnons une interprétation simple qui permet de retrouver à peu près la valeur expérimentale de 1 mK.

### Ordre de grandeur du gain d'énergie cinétique

Considérons une paire d'atomes Cs( $f = 4$ )+Cs( $f = 4$ ) se rapprochant l'un de l'autre et supposons que les lasers de piégeage excitent l'un des deux atomes sur une courbe attractive avec un coefficient asymptotique moyen de  $C_3 \approx -10e^2a_0^2$ . L'atome une fois désexcité a encore une certaine probabilité (s'il se retrouve dans  $f = 4$ ) d'être réexcité par les lasers de piégeage, après une nouvelle désexcitation il peut encore être réexcité par les lasers de piégeage etc.. Ce processus s'arrêtera lorsque les atomes seront suffisamment proches pour que les lasers de refroidissement ne puissent plus les exciter. Afin d'évaluer l'énergie cinétique acquise lors de ce processus de réexcitation multiple, nous allons supposer ici que les lasers de piégeage excitent les atomes tant que ceux-ci ont une probabilité supérieure à 15 % d'être excités<sup>5</sup>. Les formules J.6 et 4.4 nous indiquent que cela se produira pour les distances internucléaires  $R$  vérifiant (en comptant bien les six faisceaux lasers)

$$\frac{3}{19} < \frac{1}{2} \frac{(\hbar\Gamma/2)^2 \frac{6I}{I_{\text{sat}}}}{(\hbar\Gamma/2)^2 + (\hbar\Gamma/2)^2 \frac{6I}{I_{\text{sat}}} + \left( (\hbar(\omega_L - \omega_0) - \frac{C_3}{R^3}) \right)^2}$$

ce qui correspond (avec  $I \approx 2I_{\text{sat}}$  et  $(\omega_L - \omega_0) \approx -2,5\Gamma$ ) à  $-5\hbar\Gamma < \frac{C_3}{R^3} < 0$ , ou encore à  $1350a_0 < R < +\infty$  et donc à un gain d'énergie cinétique de  $5\hbar\Gamma \approx k_B \times 1250 \mu\text{K}$ . Notons que ce modèle implique un gain d'énergie cinétique  $\hbar\Gamma$  indépendant de la valeur de  $C_3$ . Le modèle suppose aussi que pour  $1500a_0 < R < 2000a_0$ , les atomes sont immédiatement réexcités sur la courbe attractive, dès leur désexcitation dans l'état  $6s+6s$ , alors qu'ils passeront vraisemblablement une partie de leur temps dans l'état fondamental où leur énergie cinétique ne variera pas. La valeur trouvée (et qui est ici d'environ  $k_B \times 1250 \mu\text{K}$ ) est donc sans doute surestimée.

### Amélioration du modèle

Nous pouvons améliorer le modèle en tenant compte de la durée de vie de l'état excité (typiquement  $\tau = 30 \text{ ns}$ ) Lors de la dernière excitation vers  $1350a_0$ , les atomes subiront l'accélération  $a = \frac{2F}{m_{\text{Cs}}} \approx 2 \frac{3 \cdot 10e^2a_0^2}{m_{\text{Cs}}(1500a_0)^4} \approx 6700000 \text{ m.s}^{-2}$  de la courbe attractive durant  $\tau \approx 30 \text{ ns}$ , leur vitesse sera donc modifiée de  $\Delta v \approx a\tau \approx 0,20 \text{ m/s}$ , ce qui correspond à une température de  $\frac{1}{k_B} \frac{1}{2} \mu(\Delta v)^2 \approx 160 \mu\text{K}$  et ne change pas la conclusion précédente. Le modèle simple que nous venons de développer peut être comparé au modèle quantique tenant compte de la durée de vie de l'état excité développé par [Holland et al., 1994]. La figure 9 de cet article confirme (même si le calcul est effectué avec  $C_3 \approx -20e^2a_0^2$  et  $I \approx I_{\text{sat}}$ ) notre modèle simple et permet de l'enrichir de quelques commentaires :

1. Quelle que soit la vitesse des atomes au départ, la vitesse finale sera sensiblement la même.  
Le gain d'énergie cinétique est en effet supérieur à l'énergie initiale, les atomes auront donc toujours une vitesse correspondant à une température d'environ  $1250 \mu\text{K}$ .
2. La distribution finale d'énergie n'est pas maxwellienne, mais elle s'en rapproche. Ce qui justifie l'emploi de la formule 8.1 dans l'ajustement théorique effectué dans la figure 13.2.

Ces conclusions peuvent s'avérer complètement fausses si le décalage  $\delta_L$  change ou si  $I/I_{\text{sat}}$  change. Nous avons essayé d'observer le changement en changeant l'intensité et (ou) le décalage des lasers de piégeage. Ces expériences ont été effectuées en continu, i.e. en changeant les conditions de fonctionnement du piège magnéto-optique ; les résultats ne montrèrent pas une grande différence selon le régime de fonctionnement.

Il est sans doute préférable de reprendre ces expériences en changeant ces paramètres de façon plus importante sans perturber le piège magnéto-optique par exemple en changeant brutalement l'intensité et (ou) le décalage en fréquence des lasers de piégeage.

<sup>5</sup>La valeur de  $0,15 \approx 3/19$  est choisie arbitrairement pour rendre les calculs simples, on peut facilement la changer d'un facteur 2.

## Conclusion concernant le modèle

Notre modèle donne un bon ordre de grandeur pour l'énergie cinétique relative acquise par les deux atomes.

La figure 3.4 montre aussi que la structure hyperfine élargit les courbes et qu'avec les lasers de piégeage, il est possible d'exciter la paire d'atomes jusqu'à  $R \approx 800 a_0$ . En reprenant le modèle précédent cela conduit à un gain d'énergie cinétique d'environ  $\frac{C_3}{(800a_0)^3} \approx k_B \times 6 \text{ mK}$  ce qui est trop grand par rapport aux valeurs observées. Mais en utilisant le fait que toutes les courbes hyperfines ne seront pas excitées avec la même probabilité, ainsi que la remarque indiquant que cette valeur est sans doute surestimée, car les atomes passent une partie de leur temps dans l'état fondamental où ils ne sont pas accélérés, on peut se rapprocher de la valeur expérimentale. On voit que la valeur donnée par modèle simple :  $T \approx 1250 \mu\text{K}$  est bonne. *Mais un modèle complet doit sans doute utiliser la structure hyperfine et notamment les composantes liées aux états  $1_u$  et  $2_u$  qui semblent jouer un rôle prépondérant.*

### 13.1.4 Le rôle du repompeur et les expériences futures

#### Rôle joué par le repompeur

Le rôle du laser repompeur reste à étudier, il est possible qu'il soit non négligeable dans l'excitation des atomes retombés dans l'état  $f = 3 + f = 4$ . On peut en effet remarquer que lors de collisions  $f = 4 + f = 3$  la température provenant de l'effet coopératif semble supérieure à celle provenant de collisions  $f = 4 + f = 3$ . L'ajustement théorique effectué sur le cas  $f$ ) de la figure 13.2 fournit une température de 2,5 mK pour les collisions  $f = 4 + f = 3$ , au lieu de 1 mK pour les collisions  $f = 4 + f = 4$ .

Une interprétation possible de cet effet est que pour des atomes en  $f = 4 + f = 3$  les lasers de piégeage peuvent les exciter sur une courbe reliée asymptotiquement à  $6p_{3/2} + 6s(f = 3)$  et le laser repompeur peut les exciter sur une courbe reliée asymptotiquement à  $6s(f = 4) + 6p_{3/2}$ , alors que pour des atomes en  $f = 4 + f = 4$  seuls les lasers de piégeage peuvent les exciter sur une courbe attractive alors que le repompeur les excite sur des courbes répulsives et crée donc de "l'optical shielding". Pour les collisions  $f = 3 + f = 3$  seul le laser repompeur peut exciter les atomes, mais il est très faible ; l'effet coopératif est donc presque nul en dark SPOT, comme cela est confirmé par le (cas e)) de la figure 13.2.

#### Conservation du moment cinétique de rotation des noyaux ?

Avant de conclure, signalons qu'il est possible que l'excitation par les lasers de piégeage change<sup>6</sup> la valeur de  $\ell$ . Ce phénomène bien qu'intéressant en soit ne vient pas perturber nos données, car seule compte l'énergie cinétique acquise, qui permet de passer les barrières de potentiel. Notre méthode de détection ne permet pas d'étudier la redistribution des ondes partielles, mais seulement la redistribution des énergies cinétiques.

Signalons enfin que les barrières centrifuges de l'état électronique excité (données par l'expression  $\frac{C_3}{R^3} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu R^2}$ ), peuvent jouer un rôle pour  $\ell \gtrsim 20$ , ce qui n'est pas du tout notre cas.

#### Conclusion et autres expériences possibles

En conclusion : l'excitation d'une paires d'atomes par les lasers de piégeage et par le laser repompeur accélère les atomes l'un vers l'autre. Une ou plusieurs réexcitations sont nécessaires pour que la paire acquière une vitesse suffisante pour passer les barrières de potentiel, la paire est ensuite excitée par le laser de photoassociation.

On peut évidemment envisager d'autres expériences. Les plus intéressantes seraient sans nul doute, de "pister" le point de désexcitation des atomes excités par les lasers de piégeage, en changeant la longueur

<sup>6</sup>L'affirmation consistant à dire : "L'excitation n'affectant que les composantes électroniques des atomes ne change pas le moment cinétique  $\ell$  de rotation des noyaux" mérite d'être discutée à la lecture de la note 4 page 43 qui indique que  $\vec{\ell}$  n'est pas le vrai opérateur de rotation car  $\text{CM} \neq \text{CMN}$ . Il faut en effet prendre en compte l'effet de recul provenant de l'absorption d'un photon comme le montre le modèle mécaniste simple suivant : considérons une paire collisionnant suivant le moment cinétique  $\vec{\sigma} = \vec{R} \wedge \vec{p} = 0$ , et absorbant vers  $R_0 \approx 1800 a_0$  un photon d'impulsion  $\hbar \vec{k}_L$  orthogonalement à son mouvement. En quantifiant  $\sigma^2 \approx \hbar^2 \ell(\ell+1)$  on voit qu'après l'absorption du photon  $\hbar^2 \ell(\ell+1) \approx (R_0 \hbar k_L)^2$ , ce qui fournit  $\ell \approx 0, 1$ .

d'onde du laser de photoassociation. Malheureusement, la structure hyperfine vient vite "cacher" la structure rotationnelle indispensable à notre observation, en particulier notre spectre ne possède pas de structure rotationnelle résolue (hormis peut être pour des raies  $1_u$  polarisées) avec des points de Condon situés au-delà des barrières centrifuges. L'utilisation d'atomes polarisés peut ici aussi simplifier le problème, ainsi que l'utilisation de l'état  $1_u$  qui permet, au vu de l'éclatement de sa structure hyperfine, de choisir la voie d'étude. On peut aussi envisager d'utiliser deux lasers indépendants (alternés ou non pour une détection en temps réel) des lasers de piégeage, l'un excitant la paire d'atomes sur un niveau choisi et l'autre "pistant" la distance de désexcitation.

### 13.1.5 Autres manifestations du processus de redistribution créées par les lasers de refroidissement

#### Comment les lasers de piégeage produisent-ils des molécules stables ?

Une question intéressante reste en suspend : comment les lasers de piégeage produisent-ils des molécules stables ? L'interprétation naïve consistant à dire qu'ils excitent des états  $0_g^-$  qui se désexcitent en molécules stables ne convient pas. Il suffit en effet de regrouper les formules M.1, M.6 et K.13, pour voir que les états excités à une énergie  $E - D \approx -3\Gamma/(2\pi) \approx -15$  MHz sous la limite de dissociation ont une période de vibration de l'ordre de  $T \approx \sqrt{2\mu} \frac{(-C_3)^{1/3}}{(D-E)^{5/6}} T_0(0) \approx 300$  ns (pour  $C_3 \approx -10e^2 a_0^2$ ), i.e. bien supérieure à leur durée de vie ; les deux atomes ne forment donc pas un état vibrationnel mais sont juste accélérés l'un vers l'autre avant de se désexciter en deux atomes libres.

Le modèle élaboré précédemment peut être repris ici pour l'interprétation de la formation de molécules stables par les lasers pièges. Il suffit en effet de supposer qu'une partie de la désexcitation dont nous venons de parler crée une paire d'atomes dans l'état  $6s(f=3) + 6s(f=4)$  ou  $6s(f=3) + 6s(f=3)$  que les lasers de piégeage peuvent alors réexciter en des états d'énergie  $E - D \approx -9,2$  GHz ou  $-18,4$  GHz sous la limite de dissociation qui, cette fois ci, ont une période de vibration de l'ordre de  $T \approx 15$  ns ou 8 ns. La durée de vie de l'état  $0_g^-$  étant de  $\approx 15$  ns (voir la table 3.5 page 98), on voit que ces états sont de très bons candidats pour former des molécules stables.

Cette conclusion est renforcée par le fait qu'en dark SPOT les lasers de piégeage sont nettement plus décalés de la limite  $6s(f=4) + 6p_{3/2}(f'=5)$ , et qu'ils excitent un état qui a déjà eu le temps d'effectuer une vibration, et qui peut même se désexciter en une molécule froide, comme nous l'avons mentionné précédemment.

La validité de ce modèle est encore renforcée par l'observation du fait qu'en dark SPOT le nombre de molécules froides produites par les lasers de piégeage est beaucoup plus important qu'en fonctionnement normal. En effet les états moléculaires excités le sont directement à 18,4 GHz (différence d'énergie entre les limites  $f=3 + f=3$  et  $f=4 + f=4$ ) sous la limite de dissociation. Ils ont donc le temps de vibrer pour donner des molécules froides. Cette dernière conclusion est confirmée par l'amplitude du signal de  $Cs_2^+$  lorsque le laser de photoassociation est décalé de  $-18,4$  GHz. Ainsi qu'il a été mentionné (cas *e*) de la figure 13.2) l'effet coopératif est donc quasiment inexistant en dark SPOT. Cet effet a une autre conséquence décrite ci-dessous.

#### Raies observées en collisions $f=4 + f=3$ , même sans dark SPOT

L'observation du spectre donné par la figure 10.1 (par exemple vers  $-16,5$   $cm^{-1}$ ) fait clairement apparaître des raies décalées vers le bleu de 9,2 GHz des raies obtenues lors de collisions  $f=4 + f=4$ . Nous attribuons donc ces raies à la présence de collisions  $f=3 + f=4$  dans le piège magnéto-optique en fonctionnement normal. Ces collisions persistent même en présence d'un repompeur très fort. Le modèle utilisé pour expliquer la création de molécules stables par les seuls lasers de piégeage, permet d'expliquer ce phénomène : une paire d'atomes  $f=4 + f=4$  excités par les lasers pièges peut se désexciter (après être accélérée par le potentiel en  $C_3/R^3$ ) vers  $f=4 + f=3$ , les atomes sont ensuite excités par le laser de photoassociation.

L'explication que nous venons de donner peut être vérifiée en comparant la proportion d'atomes dans l'état  $f=3$  dans le piège magnéto-optique, qui est quasi nulle en présence d'un très fort repompeur, au

rapport (environ  $\frac{1}{20}$ ) des amplitudes des signaux provenant des collisions  $\text{Cs}(f = 3) + \text{Cs}(f = 4)$  et ceux provenant des collisions  $\text{Cs}(f = 4) + \text{Cs}(f = 4)$ .

Avant d'exposer les expériences réalisées dans d'autres groupes que le nôtre, indiquons un dernier effet visible sur les raies de rotation provenant d'ondes partielles de  $\ell$  élevés.

### 13.1.6 Dédoublément de pics et observation d'une résonance de forme ?

L'étude des raies de rotation (voir la figure 13.2) semble indiquer une prédominance de l'onde partielle  $\ell = 5$  qui intervient dans  $J_f = 3, 5$  et  $J_f = 7$ , ainsi qu'un dédoublément de la raie  $J_f = 6$ .

#### Étude du dédoublément de la raie

La structure hyperfine ne jouant presque aucun rôle dans le fond du puits  $0_g^-$ , l'explication de ces phénomènes provient sans doute d'une résonance de forme ou d'une superposition d'ondes partielles.

Un effet de dédoublément similaire a été observé (sans explication) par [Cline et al., 1994] fig 1(c) pour l'état  $0_g^-(v = 0, J_f = 3 \text{ et } 5)$ . Pour l'interprétation de cet effet, on peut penser à l'utilisation de la formule 8.74

$$\nu_L^{\text{res;max}} \approx -\frac{2\ell + 1}{96}T(\text{en } \mu\text{K}) \quad (13.1)$$

qui donne le déplacement des raies en fonction de l'onde partielle  $\ell$  y contribuant. Un écart de 60 MHz est visible sur la figure 1(c) de [Cline et al., 1994],  $J_f = 5$  provient de  $\ell = 3$  et  $\ell = 5$ , on en déduit que l'écart provient d'une température de  $T \approx \frac{96 \cdot 60}{2 \times 2} = 1\,440 \mu\text{K}$ , ce qui est le double de la température atomique estimée par les auteurs.

Dans notre cas l'écart sur les deux composantes de  $J_f = 6$  (provenant de  $\ell = 4$  et  $\ell = 6$ ) est d'environ 50 MHz ce qui correspond à  $T = 1,2 \text{ mK}$ , valeur parfaitement compatible avec les ondes partielles observées.

En étudiant plus attentivement le phénomène, on peut revenir à la formule 8.73 (dont est tirée la formule 13.1) qui donne la forme des raies de photoassociation en fonction de la température et de l'onde partielle qui contribue. Nous avons donc ajusté les raies  $J_f = 6$  par cette formule, le résultat est donné par les encarts de la figure 13.2. Le déplacement prédit par la formule 8.73 est clairement mis en évidence, au vu de la partie droite à pente plus forte des raies expérimentales. Il semble que la loi de seuil pour  $\ell > 4$  soit donnée par la formule 6.49, qui correspond à la variation en énergie donnée par une onde effective  $\ell = 1, 5$ . L'ajustement effectué sur la raie  $J_f = 6$  provenant des collisions  $f = 4 + f = 4$ , ne semble pas indiquer de double pic lorsque l'on ajoute les contributions des ondes  $\ell = 4$  et  $\ell = 6$  (correspondant à une onde effective  $\ell = 1, 5$ ).

L'explication du double pic, en utilisant la dérive thermique du sommet des raies, n'est donc pas pleinement satisfaisante mais est plausible si l'on pense que les lois de seuil ne sont sans doute plus valables vers 1 mK.

#### Résonance de forme ?

Une autre explication possible de la présence du double pic provient de l'existence d'une résonance de forme sur  $\ell = 4$  ou  $\ell = 6$ .

Une autre résonance de forme possible, sur l'onde  $\ell = 5$  cette fois-ci, pourrait expliquer l'amplitude des raies  $J_f = 3, 5$  et  $J_f = 7$ , étonnamment grande lorsqu'on la compare à l'amplitude des raies  $J_f = 4$  ou  $J_f = 6$  provenant de l'onde partielle  $\ell = 4$ . Signalons enfin que les spectres provenant de collisions  $f = 4 + f = 3$  présentent les mêmes caractéristiques, ce qui semble infirmer l'hypothèse d'une résonance de forme sur  $\ell = 5$ , car il est très improbable qu'une telle résonance soit à la fois présente sur les courbes de potentiel reliées à  $f = 3 + f = 4$  et à  $f = 4 + f = 4$ . Une étude en fonction de la puissance du laser de photoassociation indique que toutes les raies de rotation saturent pour la même puissance de 100 mW. Les expériences effectuées sur  $\text{Rb}_2$  (voir la section 7.6.5) indiquent que les raies provenant de résonances de forme saturent plus facilement. Cette dernière conclusion semble donc, là aussi, infirmer l'hypothèse de l'observation d'une résonance de forme.

## Conclusion

Une autre possibilité d'interprétation des deux effets est celle d'une distribution non maxwellienne des vitesses résultant de l'effet coopératif et qui peut donc favoriser une classe de vitesse et (ou) une onde partielle par rapport à une autre.

Il est possible de tester ces hypothèses en changeant l'effet coopératif pour faire disparaître  $\ell = 6$  et  $\ell = 5$  et ne garder que  $\ell = 4$ . Une autre possibilité est de travailler avec un piège magnéto-optique très chaud pour permettre à  $\ell = 4$  de passer la barrière centrifuge même en l'absence d'effet coopératif. Nous avons parfois essayé de telles expériences, mais sans réussir à chauffer suffisamment pour faire apparaître  $\ell = 4$ . La connaissance précise de la position de l'éventuelle résonance de forme peut donner des renseignements sur les longueurs de diffusion, mais nos efforts se sont plutôt tournés vers l'observation des nœuds de la fonction d'onde de l'état fondamental ou vers l'observation des derniers états liés du potentiel.

## 13.2 Autres expériences d'augmentation radiative de l'énergie de collision

Comme nous l'avons indiqué précédemment, le phénomène que nous avons étudié n'est pas nouveau, mais la méthode de détection est originale. Nous allons mentionner les autres expériences d'augmentation radiative de l'énergie de collision.

Les premières mises en évidence, en présence des lasers de piégeage (ou autres), d'une augmentation du flux d'atomes dans l'état fondamental qui atteint les petites distances furent faites sur les gaz rares  $\text{He}^*$ ,  $\text{Kr}^*$  ou  $\text{Xe}^*$ , en observant une augmentation des processus d'ionisation arrivant à très courte distance (ionisation associative ou Penning) en présence de laser ; pour des références historiques on pourra consulter [Orzel et al., 1999].

Le rôle de l'émission spontanée et la possible réexcitation de la paire d'atomes par le laser de piégeage, ont nécessité des théories en champ fort. Les interprétations théoriques ont donc utilisé le plus souvent des paquets d'ondes. Par exemple, [Holland et al., 1994] résolvent numériquement l'équation de Schrödinger dépendant du temps pour les équations couplées 8.8 (sans le canal  $|p\rangle$ ), et montrent clairement le chauffage de la paire d'atomes une fois désexcitée. [Suominen et al., 1996] détaillent un modèle semi-classique, montrant nettement l'augmentation du nombre d'ondes partielles qui franchissent les barrières de potentiel.

Les expériences les plus convaincantes et les plus proches des nôtres sont sans doute celles de [Sanchez-Villicana et al., 1996] (qui suggéraient déjà d'étudier ce phénomène en utilisant la photoassociation comme "sonde") et de [Gensemer and Gould, 1998]. La première consiste à montrer que les pertes d'atomes (dont on ne cherche pas ici à comprendre l'origine) sont près de trois fois plus grandes lorsque les deux lasers (de piégeage et "sonde à courte distance") sont simultanément présents que lorsque l'un des deux est présent. La seconde expérience reprend la première en observant le phénomène en "temps réel". Pour cela, durant  $5 \mu\text{s}$  [Gensemer and Gould, 1998] répètent cinq fois (pour augmenter le signal) la séquence suivante : ils allument le laser de piégeage durant 100 ns afin d'exciter sélectivement les paires d'atomes situées à environ  $R_t \approx 2500 a_0$ . Après un délai  $\delta t$  variable, le laser sonde est allumé durant 100 ns et excite les paires d'atomes situées à environ  $R_p \approx 400 a_0$ . L'observation des pertes montre clairement que lorsque le délai  $\delta t$  correspond au temps  $t_{\text{coll}}$  mis par les atomes — accélérés par le potentiel en  $C_3/R^3$  et s'étant désexcités — pour atteindre  $R_p$  le signal de perte augmente nettement. L'effet coopératif des deux lasers est ainsi clairement mis en avant, la paire d'atomes est excitée deux fois et acquiert donc une énergie cinétique plus grande que lorsqu'elle n'est excitée qu'une seule fois (par l'un ou l'autre des lasers), les barrières centrifuges sont donc plus facilement traversées, ce qui conduit à des phénomènes de pertes plus importants. Un modèle semi-classique complet de calcul du temps  $t_{\text{coll}}$  est rapidement décrit en section 13.1.3.

## 13.3 Conclusion

Nous avons montré que les forces dipôle-dipôle agissent dans deux types très différents d'expériences entre atomes froids de césium excités. Elles produisent des effets dynamiques importants dans deux systèmes apparemment très différents : la photoassociation et les transferts d'excitation entre atomes de Rydberg.

Lors des expériences de photoassociation, les forces attractives permettent d'accélérer suffisamment une paire d'atomes excitée par les lasers de piégeage, pour lui permettre de passer les barrières centrifuges avec une température de l'ordre de 2 mK. Lors des expériences de Rydberg, bien que les distances et les temps d'interaction soient beaucoup plus longs, un processus similaire d'accélération de la paire d'atomes est observé en étudiant le passage (a-)diabatique à travers les courbes de potentiel. Dans les deux cas il est possible de contrôler (et donc de modifier) en partie ces forces : en coupant et en réduisant l'intensité des lasers de piégeage lors de l'expérience de photoassociation, et en modifiant la vitesse du passage adiabatique lors des expériences concernant les atomes de Rydberg.

Les modèles théoriques de ces deux phénomènes doivent être repris à la vue de ce nouvel aspect dynamique.

1. Pour la photoassociation, il est possible d'éviter ce phénomène en coupant les lasers de piégeage. Il est néanmoins intéressant de pouvoir augmenter le nombre d'ondes partielles ainsi que la température, les modèles à développer sont alors semblables à ceux décrivant les phénomènes de pertes dans les pièges magnéto-optique. Ils sont encore incomplets à cause de l'importance de la structure hyperfine qui n'est pas encore prise en compte. Des modèles utilisant des gaz rares (sans structure hyperfine) sont plus prometteurs.
2. Pour l'échange d'excitation entre atomes de Rydberg, le modèle doit tenir compte de l'accélération énorme que subissent les paires d'atomes proches. Le modèle ne prenant pas en compte cet effet est déjà complexe, il semble donc difficile d'établir un modèle prenant en compte cette accélération et l'éventuelle ionisation en résultant. Là aussi de nouvelles expériences avec des atomes de Rydberg, en réseau optique par exemple, amèneront sans doute des éclaircissements.

# Conclusion générale

L'objet de cette thèse était l'étude expérimentale et l'interprétation théorique des processus de photoassociation et de formation de molécules froides de césium. Les résultats originaux obtenus concernent la spectroscopie photoassociative du césium, la production de molécules froides obtenues après photoassociation et le contrôle des forces à longue portée entre atomes froids. La procédure expérimentale est décrite en détail dans cette thèse, ainsi que les divers outils théoriques nécessaires à l'interprétation des résultats obtenus.

La spectroscopie de photoassociation a connu un rapide développement depuis les premières expériences réalisées en 1993 sur le sodium par l'équipe de P. Lett. Ces expériences, utilisent différentes techniques de détection (perte d'atomes, ionisation etc.). Elles sont réalisées dans divers types de piège d'atomes froids : piège magnéto-optique "standard" ou amélioré en dark SPOT, piège dipolaire. La photoassociation dans un piège magnétique en utilisant un condensat de Bose-Einstein commence aussi à se développer. La très faible température initiale des atomes rend possible une spectroscopie de très haute résolution (proche du mégahertz) qui a permis des études très précises des parties asymptotiques des courbes de potentiel des dimères d'alcalins. La spectroscopie (quasi-)complète d'états moléculaires très particuliers comme les états (purement) à longues distances tels que  $0_g^-$  ou  $1_u$  a pu être réalisée par cette méthode. Une autre approche expérimentale est très difficile à mettre en œuvre pour de tels états. La photoassociation permet de mettre en évidence des effets très faibles et a ainsi permis la première observation d'effets relativistes de retard entre deux atomes individuels et l'observation d'états du cas (e) de Hund. Il est paradoxal de noter que les déterminations les plus précises de la durée de vie des états atomiques proviennent de l'étude de ces états de grande élongation. La spectroscopie de photoassociation (à une ou plusieurs couleurs) donne aussi des renseignements sur l'état fondamental de la molécule et peut permettre l'étude des résonances de formes, des résonances de Feshbach ou la détermination des valeurs des longueurs de diffusion. Le domaine de la photoassociation est certainement promis à de nombreux développements car il est complémentaire des méthodes de spectroscopie plus traditionnelles. L'hydrogène et l'hélium métastable ont déjà été photoassocié, il est certain que la photoassociation s'applique sans doute à d'autres systèmes atomiques en particulier à l'étude de molécules hétéronucléaires d'alcalins.

Cette thèse expose en détail la première expérience de photoassociation sur l'atome de césium froid qui fut réalisé au laboratoire Aimé Cotton. Le césium est un cas particulier du fait de sa grande structure fine qui a pour conséquence que l'état  $0_g^-$  n'est pas un état purement à longue distance contrairement aux autres alcalins. Cette propriété est à la base du processus de formation de molécules froides de  $\text{Cs}_2$ . Cet état est étudié en détail dans cette thèse aussi bien du point de vue théorique, au travers de la démarche détaillée permettant de calculer précisément la partie asymptotique de la courbe de potentiel, que du point de vu expérimental, grâce à la spectroscopie (complète à 99,6 %) du puits de potentiel externe. L'aspect expérimental rejoint l'aspect théorique dans la construction d'une courbe de potentiel effective de type R.K.R. permettant de reproduire les données expérimentales. La plupart des aspects de ce travail ainsi que ceux encore en cours d'étude ont été exposés dans ce manuscrit. En particulier une théorie unifiée de la photoassociation en champ faible, vue comme une collision assistée par laser, est développée dans ce manuscrit. Il serait intéressant, pour pouvoir comparer plus fidèlement avec l'expérience, de disposer d'une théorie prenant en compte des effets de champ fort.

Le caractère particulier de l'état  $0_g^-$  du césium permis la première observation d'une assemblée de molécules dans l'état fondamental avec une température inférieure au millikelvin. Ce résultat ouvre le sujet des molécules froides.



Tout comme les expériences de refroidissement d'atomes, les expériences de formation de molécules froides permet d'ouvrir la voie à de nombreuses applications en optique moléculaire, en interférométrie moléculaire, en nanolithographie, en spectroscopie de très haute résolution, ou être utilisées pour des tests fondamentaux. La généralisation du processus de formation de molécules froides peut également ouvrir la voie à de la photochimie froide.

Notre expérience de formation de molécules froides permet d'obtenir un taux de formation d'environ un million de molécules par seconde, à une température pouvant atteindre  $20\mu\text{K}$ . Le sujet progresse : des molécules froides de  $\text{K}_2$  ont aussi été mises en évidence par [Nikolov et al., 1999]. Il est probable que tous les dimères d'alcalins pourront ainsi être obtenus. On peut aussi citer l'expérience basée sur la cryogénie et qui permet à [Weinstein et al., 1998] de refroidir et de piéger magnétiquement la molécule  $\text{CaH}$ , mais à des températures près de 1000 fois supérieures. Cette expérience très prometteuse, car s'appliquant à de très nombreux systèmes, n'a sans doute pas les mêmes applications mais est sans doute complémentaire de la méthode photoassociative.

La production de molécules froides par photoassociation d'une assemblée d'atomes froids de césium est à la fois simple et efficace. Cette thèse met en avant le rôle des puits de potentiel des états moléculaires  $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$  ou  $1_u(6s + 6p_{3/2})$  dont la forme particulière (dans le cas du césium) permet à la fois de les exciter facilement à longue distance par photoassociation et de favoriser (par l'existence d'un point de Condon à distance intermédiaire) une désexcitation radiative dans des états stables des puits ( $a$ ) $^3\Sigma_u^+$  ou  $X^1\Sigma_g^+$ . Un effet tunnel entre les deux puits de potentiel de l'état moléculaires  $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$  a aussi été mis en évidence et permet une production encore plus efficace de molécules froides qui sont de plus dans des états vibrationnellement peu excités. Le processus de détection des molécules froides utilise l'ionisation résonnante à deux photons qui crée des ions  $\text{Cs}_2^+$  qui sont ensuite sélectivement détectés. Cette méthode permet l'étude de la distribution ro-vibrationnelle des molécules formées grâce à la spectroscopie en fonction de la longueur d'onde du laser pulsé ionisant, elle permet aussi d'étudier l'expansion balistique des molécules chutant sous l'effet de la gravité et d'en déduire leur température. Cette méthode de détection est très efficace mais est destructive. D'autres méthodes non destructives pourront être développées lorsque ces molécules seront également piégées. Pour aller plus loin, il est en effet nécessaire de stocker et donc de piéger ces molécules. Un piégeage des molécules grâce à un laser à  $\text{CO}_2$ , fut réalisée sur  $\text{Cs}_2$  par [Takekoshi et al., 1998]. Des pièges magnétiques peuvent aussi être envisagés par exemple pour l'état triplet de  $\text{Cs}_2$  qui est paramagnétique. L'expérience réalisée sur  $\text{CaH}$  a montré l'efficacité de tels pièges. Le refroidissement translationnel et ro-vibrationnel pourraient alors se poursuivre à l'aide par exemple de procédés d'évaporation ou par photoassociation sur une transition Raman aboutissant dans un niveau ro-vibrationnellement peu excité. Les expériences de formations de molécules froides sont donc promises à un grand développement. Des production de molécules froides par collision à trois corps peuvent aussi être envisagée, ainsi qu'une éventuelle condensation de Bose-Einstein de molécules.

Les expériences avec les atomes froids peuvent permettre l'étude et le contrôle des collisions entre deux atomes. Deux systèmes physiques différents ont été étudiés dans cette thèse : une assemblée d'atome de Rydberg et la collision assistée par laser qu'est le processus de photoassociation.

Le comportement d'un système de gaz de Rydberg froid est régi par l'échange d'énergie pour une paire d'atomes proches plongée dans l'environnement de l'ensemble du gaz de Rydberg. Ce système dans lequel des effets à  $N$  corps se manifestent pourrait par ailleurs permettre d'étudier de nombreux effets collectifs comme des phénomènes d'ionisation par avalanche.

À la vue des températures et des temps d'interactions de nos expériences les atomes de Rydberg peuvent être en première approximation considérés comme immobiles ; mais cette vision de "gaz de Rydberg gelé" doit être tempérée par le fait que l'interaction dipôle-dipôle à longue distance entre deux atomes soumet les deux atomes d'une paire d'atomes proches à une force importante. La modification de la condition de résonance du processus d'interaction au cours de l'expérience nous a permis de contrôler ces forces par passage (a-)diabatique sur les courbes de potentiel répulsives et attractives en utilisant une variation rapide d'un champ électrostatique. Ces expériences ont confirmé le rôle privilégié joué par les paires d'atomes proches et qui interagissent donc fortement. Un modèle qualitatif simple nous a permis d'interpréter la plus grande partie des résultats expérimentaux.

Cette modification contrôlée du mouvement d'une paire d'atomes peut permettre de "choisir" les vitesses relatives entre atomes. Cette éventualité est intéressante dans le processus de photoassociation où les atomes sont a priori trop lents pour franchir certaines barrières centrifuges. Nous avons aussi réalisé une expérience complémentaire permettant de mettre en évidence ce phénomène lors d'expériences de photoassociation. L'expérience consiste à "contrôler" le mouvement d'une paire d'atomes grâce à la présence (ou non) des lasers de refroidissement. Lorsque la photoassociation a lieu en présence de ces lasers de refroidissement, ces derniers excitent la paire d'atomes en collision à très grande distance, où une force liée à l'interaction dipôle-dipôle augmente l'énergie de collision, et permet de passer des barrières de potentiel centrifuges plus élevées. Nous décrivons dans cette thèse, le processus d'excitation de la paire d'atomes par les lasers de piégeage, puis sa désexcitation en une paire d'atomes "plus chauds", le gain d'énergie et de moment cinétique de collision est ensuite détectée au-delà des barrières centrifuges par photoassociation. Les spectres de photoassociation en présence des lasers de refroidissement reflète ce phénomène en mettant en évidence le grand nombre d'ondes partielles (jusqu'à  $\ell = 6$ ), alors qu'en absence des lasers de refroidissement la température initiale du nuage atomique est suffisamment froide pour n'autoriser que les ondes partielles  $\ell \leq 2$  à traverser la barrière centrifuge. La photoassociation s'avère ici un outil puissant pour étudier des phénomènes de collisions entre atomes froids.

Le processus de photoassociation offre de nombreuses possibilités pour étudier divers phénomènes physiques. Les expériences futures devraient confirmer que ce domaine est encore très ouvert.



## Annexe A

# Systeme d'unités

### A.1 Unités internationales

TAB. A.1: Principales constantes physiques.

Quantité	Symbole	Valeur (incertitude à une déviation standard sur les derniers chiffres)	Unité en système international
Vitesse de la lumière dans le vide	$c$	2,997 924 58	$10^8 \text{ m s}^{-1}$
Constante de Planck	$h$	6,626 075 5(40)	$10^{-34} \text{ J s}$
	$\hbar \stackrel{\text{def}}{=} \frac{h}{2\pi}$	1,054 572 66(63)	$10^{-34} \text{ J s}$
Opposé de la charge de l'électron	$ q_e  = -q_e$	1,602 177 33(49)	$10^{-19} \text{ C}$
Masse de l'électron	$m_e$	9,109 389 7(54)	$10^{-31} \text{ kg}$
Constante de masse atomique	$m_u \stackrel{\text{def}}{=} \frac{m_{12\text{C}}}{12} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1\text{g}}{N_A \text{mol}^{-1}}$	1,660 540 2(10)	$10^{-27} \text{ kg}$
Masse du proton	$m_p/m_u$	1,007 276 470(12)	
Masse du neutron	$m_n/m_u$	1,008 664 904(14)	
Masse de l'atome $^{133}\text{Cs}^a$	$m_{\text{Cs}}/m_u$	132,905 442 (4)	
Permittivité du vide	$\varepsilon_0 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\mu_0 c^2}$	8,854 187 817 ...	$10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Perméabilité magnétique du vide	$\mu_0$	$4\pi$	$10^{-7} \text{ N A}^{-2}$
Constante de structure fine	$\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \frac{q_e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c} = \frac{e^2}{\hbar c}$	1/137,035 989 5(61)	
Rayon classique de l'électron	$r_e \stackrel{\text{def}}{=} \frac{q_e^2}{4\pi\varepsilon_0 m_e c^2}$	2,817 940 92(38)	$10^{-15} \text{ m}$
Rayon de Bohr ( $m_{\text{noyau}} = \infty$ )	$a_0 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar}{2\pi m_e c \alpha}$	0,529 177 249(24)	$10^{-10} \text{ m}$
Constante de Rydberg <sup>b</sup> ( $m_{\text{noyau}} = \infty$ )	$R_\infty \stackrel{\text{def}}{=} \frac{m_e c \alpha^2}{2\hbar} = \frac{\alpha}{4\pi a_0}$	1,097 373 156 851 6(84)	$10^7 \text{ m}^{-1}$
Rydberg pour noyau de masse $M$	$Ry = R_M = \frac{M}{(M+m_e)} R_\infty$		
Magnéton de Bohr	$\mu_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{q_e \hbar}{2m_e}$	-9,274 015 4(31)	$10^{-24} \text{ J T}^{-1}$
Moment magnétique de l'électron	$\mu_e/\mu_B$	1,001 159 652 193(10)	
Facteur $g$ de l'électron	$g_e = 2(1 + a_e)$	2,002 319 304 386(20)	
Constante de la gravitation	$G$	6,672 59(85)	$10^{-11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}$
Accélération gravitationnelle standard (niveau de la mer)	$g$	9,806 65	$\text{m s}^{-2}$
Constante d'Avogadro	$N_A$	6,022 136 7(36)	$10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k_B$	1,380 658(12)	$10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Constante de Stefan-Boltzmann	$\sigma \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\pi^2 k_B^4}{60\hbar^3 c^2}$	5,670 51(19)	$10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$
Constante des gaz parfaits	$R$	8,314 510(70)	$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

<sup>a</sup>Provient de [Stolzenberg et al., 1990] et [Weiss et al., 1994].<sup>b</sup>Provient de [Schwob et al., 1999].

La liste des constantes physiques A.1 peut être trouvée — ainsi que sa mise à jour prochaine (sans doute en 1999 ou 2000) — sur la Toile<sup>1</sup> à l'adresse du N.I.S.T. <http://physics.nist.gov/cuu>. On peut aussi se référer à [Taylor, 1998] et à [Baylis and Drake, 1996]. *Nous utiliserons dans cette thèse la notation  $e$  définie par  $e^2 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} = q_e^2 c^2 10^{-7}$ .*

## A.2 Unité atomiques

Les unités atomiques (u.a.) furent introduites par Hartree en 1928, elles permettent de simplifier l'écriture de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène. Ce système est défini en choisissant  $\hbar = -q_e = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1$ .

- Il est utile aussi de prévenir le lecteur que l'unité de masse atomique n'est pas la constante de masse atomique  $m_u$ .

TAB. A.2: Unités atomiques  $\hbar = -q_e = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1$ .

Quantité	Symbole de l'unité	Valeur (incertitude à une déviation standard sur les derniers chiffres)
Charge	Charge élémentaire $ q_e $	$1,602\ 177\ 33(49)\ 10^{-19}\ \text{C}$
Longueur	Rayon de Bohr $a_0$	$0,529\ 177\ 249(24)\ 10^{-10}\ \text{m}$
Masse	Masse de l'électron $m_e$	$0,910\ 938\ 97(54)\ 10^{-30}\ \text{kg}$
Energie	Energie de Hartree $E_h = 2R_\infty hc = e^2 a_0^{-1}$	$4,359\ 748\ 2(26)\ 10^{-18}\ \text{J}$
Vitesse	$E_h \stackrel{\text{def}}{=} 2E_{\text{ionisation}} \frac{1}{2}\text{H}$ masse infinie Vitesse de la première orbite de Bohr $v_0 = e^2/\hbar = \alpha c$	$2,187\ 691\ 42(10)\ 10^6\ \text{m s}^{-1}$
Temps	$\tau_0 \stackrel{\text{def}}{=} \hbar/E_h = a_0/v_0$	$2,418\ 884\ 326\ 555\ (53)\ 10^{-17}\ \text{s}$
Potentiel électrique	$E_h/q_e$	$27,211\ 396\ 1(81)\ \text{V}$
Champ électrique	$\frac{E_h}{ q_e a_0}$	$0,514\ 220\ 82(15)\ 10^{12}\ \text{V m}^{-1}$
Champ magnétique	$\frac{E_h}{ q_e a_0\alpha c}$	$2,350\ 518\ 09(71)\ 10^5\ \text{T}$
Force	$E_h/a_0$	$0,823\ 872\ 95(49)\ 10^{-7}\ \text{N}$
Puissance	$E_h^2/\hbar$	$0,180\ 237\ 98(11)\ \text{W}$
Intensité	$\frac{E_h^2}{\hbar a_0^2}$	$64,364\ 142(39)\ 10^{18}\ \text{W m}^{-2}$

## A.3 Conversion entres systèmes d'unités

Il est important de pouvoir faire la conversion entre plusieurs système d'unités. Il faut pouvoir passer du système gaussien, au système international (S.I.) ainsi qu'aux unités atomiques. Rappelons que le système gaussien cgs (centimètre, gramme, seconde) est très utilisé lors de l'étude des équations de Maxwell et donc en QED (électrodynamique quantique). Il est basé sur le choix :  $\mu_0/(4\pi) = 4\pi\epsilon_0 = c = |q_e| = 1$ . Il faut faire très attention lors de l'étude des dimensions, par exemple  $\mu_0$  et  $\epsilon_0$  sont dans le système gaussien sans dimension alors qu'en S.I. elles en ont une. De même l'unité de champ magnétique est le Gauss mais n'a pas la dimension du Tesla, il faut multiplier par la vitesse de la lumière  $c$  et écrire  $1\text{T } c = 10^4\ \text{gauss}$ !

<sup>1</sup>Le Web, le Net ou Internet selon vos préférences.

TAB. A.3: Conversion entre différents systèmes d'unités. On utilise  $E = h\nu = \hbar\omega = hc/\lambda_{\text{vide}}$ ; on appelle nombre d'onde (dans le vide) la grandeur  $\sigma$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) définie par  $E = hc\sigma = \hbar ck$ .

Longueur	$1 \text{ \AA} \stackrel{\text{def}}{=} 10^{-10} \text{ m}$
Pression	$1 \text{ atm} \stackrel{\text{def}}{=} 101\,325 \text{ Pa} \stackrel{\text{def}}{=} 760 \text{ torr} \stackrel{\text{def}}{=} 1\,013,25 \text{ mbar}$
Masse	$m_e c^2 = 0,510\,999\,06(15) \text{ MeV}$
Température	$t(^{\circ} \text{C}) \stackrel{\text{def}}{=} \text{T(K)} - 273,15$
Champ magnétique	$1 \text{ Gauss} \stackrel{\text{def}}{=} 10^{-4} \text{ Tesla} \times c$
Énergie $E$ en eV	$E(\text{J}) = 1,602\,177\,33(49) \cdot 10^{-19} E(\text{eV})$ ainsi $1 \text{ eV} = 1,602\,177\,33(49) \cdot 10^{-19} \text{ J}$ $1 \text{ eV} = 2,417\,988\,36(72) \cdot 10^{14} \text{ Hz} \times h$ $1 \text{ eV} = 8\,065,541\,0(24) \text{ cm}^{-1} \times hc$ $1 \text{ eV} = 3,674\,930\,9(11) \cdot 10^{-2} E_h$ $1 \text{ eV} = 11\,060,445(10) \text{ kelvin} \times k_B$
Énergie $E$ en $\text{cm}^{-1}$	$E(\text{J}) = 10^2 hc E(\text{cm}^{-1})$ $E(\text{GHz}) = 29,979\,245\,8 E(\text{cm}^{-1}) \approx 30 E(\text{cm}^{-1})$ $E(\text{cm}^{-1}) = 219\,474,631\,370\,32(168) E(\text{u.a.} = \text{Hartree})$ $1 \text{ cm}^{-1} \stackrel{\text{def}}{=} 1 \text{ Kayser}$ . Ne pas confondre avec le kelvin car $1 \text{ K}$ correspond à $0,695\,039(6) \text{ cm}^{-1}$
Énergie (autres unités)	$E(\text{J}) = hE(\text{Hz})$ $1 \text{ J} \stackrel{\text{def}}{=} 10^7 \text{ erg}$ $1 \text{ cal} \stackrel{\text{def}}{=} 4,186 \text{ J}$ , et $1 \text{ Cal (alimentaire)} = 1\,000 \text{ cal}$

## Annexe B

# Commentaires sur la bibliographie

Une introduction générale au domaine peut être trouvée dans les articles de l'Encyclopedia Universalis : "Atome", "Physique atomique", "Spectroscopie moléculaire", "laser" etc.. On peut aussi consulter pour les définitions le dictionnaire [Mathieu et al., 1991]

Citons aussi la revue récente sur les progrès de la physique moderne [A.P.S., 1999], contenant de nombreux articles relatifs au refroidissement d'atomes.

Les livres très utiles sont :

1. Pour la physique atomique et moléculaire.

[Cohen-Tannoudji et al., 1996, Landau and Lifchitz, 1988, Messiah, 1964, Bransden and Joachain, 1986, Herzberg, 1950, Grynberg et al., 1997, Friedrich, 1998] et à un niveau un peu plus élevé [Bethe and Salpeter, 1957, Cohen-Tannoudji et al., 1987, Cohen-Tannoudji et al., 1988, Landau and Lifchitz, 1989a]. Sans oublier le livre édité par [Drake, 1996].

2. Pour les atomes de Rydberg.

[Mourachko, 1999, Gallagher, 1994c, Nosbaum, 1996]

3. Pour l'atome de césium.

[Steck, 1999, Goy et al., 1982, Weber and Sansonetti, 1987]

4. Sur les collisions entre atomes froids et les molécules froides

[Weiner et al., 1999, Fioretti, 1999, Stwalley and Wang, 1999]

5. Sur la partie expérimentale

[Horowitz and Hill, 1996, Demtröder, 1996] ce dernier contenant un grand nombre de références bibliographiques. On peut aussi utiliser les bons résumés du catalogue Mells-Griot 1995.

*La recherche bibliographique à été en grande partie effectuée sur le serveur gratuit et très utile : "telnet pac.carl.org".* Ainsi que les banques de données des thèses et de INSPEC (Physics Abstract en autre<sup>1</sup>), et Physics Abstracts.

Des listes de bibliographies sont régulièrement publiés dans les "Resource Letters" Am. J. Phys. (voir par exemple Am. J. Phys. 63 p 303 (1995)). On pourra aussi consulter les guides [Gallagher, 1994a, McDaniel and Mansky, 1994] contenant un très grand nombre de références bibliographiques.

De nombreux journaux, PRL, PRA, EPJ D (réunion de Z Phys D et du Journal de Physique), Europhysics letters, J. Phys. B, J. Opt. Soc. Am. B, Optical letters, Chem Phys, J Chem Phys, Chem Phys Letters etc..

Sans parler des journaux de revue : Advances in Atomic Mol. and Opt. Physics, Physics Report, Review of Modern Physics.

On peut aussi consulter les sites sur la Toile, l'utilisation du moteur de recherche "Alta Vista : <http://www.altavista.com>" peut être aussi d'une grande utilité. Ainsi que les autres moteurs "Excite", "Infoseek", "Lycos" ou "Yahoo" sur : <http://home.fr.netscape.com/fr/escapes/search>

Nous donnons ci dessous une listes des sites les plus utiles que nous ayons rencontré, en commençant par

---

<sup>1</sup>Disponible par exemple à la bibliothèque universitaire du campus d'Orsay, ou sur <http://sitesearch.u-psud.fr:9000/>?



<http://www.pas.rochester.edu/ejnisman/catgroup/main.htm>

qui donne un grand nombre d'adresses aussi bien sur l'aspect expérimental que théorique.

1. Sites contenant "tout ce que vous voulez savoir"

<http://www.het.brown.edu/physics/index.html>

<http://physicsweb.org/TIPTOP/>

2. Sites donnant une liste des sites des groupes travaillant en physique atomique ou moléculaire.

<http://www-atoms.physics.wisc.edu/OtherSites.html>

<http://www.phys.umu.se/laser/links11.htm>

<http://plasma-gate.weizmann.ac.il/API.html>

3. Sites donnant une listes de bibliographies récentes.

<http://amo.phy.gasou.edu:80/bec.html/bibliography.html> (sur la condensation de Bose-Einstein et les collisions froides)

<http://www.osa.org/HOMES/GENERAL/BIBLIO> (sur les aspects expérimentaux : lasers, optique, photonique etc.)

<http://pw1.netcom.com/fjduarte/new.html> (sur les lasers accordables). On signale à cette occasion l'adresse : <http://www.thorlabs.com/thor-lguide.html> qui est un catalogue d'un très grand nombre de diode lasers.

4. Sites où l'on peut consulter gratuitement les journaux et ayant très souvent une liste d'articles à paraître<sup>2</sup>. On donne par ordre de notre préférence.

<http://rerumnatura.zool.su.se/freelinks.html> (Fait le lien avec les banques de données scientifiques gratuites, notamment avec le site de Los Alamos <http://xxx.lanl.gov/> dont un site miroir existe à l'université de jussieu <http://xxx.lpthe.jussieu.fr/> )

<http://www.aps.org> (P.R.L., P.R.A., etc.. C'est le site très riche de la Société Américaine de Physique, donnant aussi une liste de sites intéressants comme

<http://ojps.aip.org>)

<http://www.edpsciences.com/> (Euro Phys. Lett., E.P.J.D, Annales de physique, Journal de Physique etc.)

<http://www.aip.org> (Applied Physics Letters, Journal of Applied Physics, etc.. C'est le site de l'Institut Américain de Physique)

<http://www.iop.org> (J. Phys. B. etc.)

---

<sup>2</sup>Eprint, e-print, pre-print selon votre préférence.

# Annexe C

## Complément au chapitre 1

### C.1 Fonction d'onde de l'atome hydrogénoïde

Les solutions hydrogénoïdes de l'équation radiale 1.4 sont exprimables grâce à la fonction de Laguerre généralisée  $L_q^p(\rho) = \frac{d^p}{d\rho^p} \left[ e^\rho \frac{d^q}{d\rho^q} (\rho^q e^{-\rho}) \right]$  qui se calcule facilement.

$$R_{nl}^{\text{hydr}} = -\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} \left( \frac{2Z^{\text{eff}}}{na_{\mu_e}} \right)^{3/2} e^{-Z^{\text{eff}}r/(na_{\mu_e})} \left( \frac{2Z^{\text{eff}}r}{na_{\mu_e}} \right)^l L_{n+l}^{2l+1}(2Z^{\text{eff}}r/(na_{\mu_e}))$$

$$R_{nl}^{\text{hydr}} \stackrel{r \rightarrow +\infty}{\approx} (-1)^{n-l-1} [(2n)(n+l)(n-l-1)!]^{-1/2} \left( \frac{2Z^{\text{eff}}}{na_{\mu_e}} \right)^{3/2} e^{-Z^{\text{eff}}r/(na_{\mu_e})} \left( \frac{2Z^{\text{eff}}r}{na_{\mu_e}} \right)^{n-1} \quad (\text{C.1})$$

On en déduit facilement le "rayon" (carré) de l'atome

$$\langle nLM_l | r^2 | nLM_l \rangle^{\text{hydr}} = \int_0^{+\infty} r^2 R_{nl}^{\text{hydr}} r^2 dr = a_{\mu_e}^2 \frac{n^4}{Z^{\text{eff}2}} \left[ 1 + \frac{3}{2} \left( 1 - \frac{l(l+1) - 1/3}{n^2} \right) \right] \quad (\text{C.2})$$

De même [Beigman and Lebedev, 1995] (2.106) donnent la formule générale pour le calcul d'une transition dipolaire que nous étudierons en J.1.1, nous ne la reproduisons pas ici mais nous avons pour le cas qui nous intéressera :  $n' = n$

$$\langle nLM_l | r | n, l-1, M_l \rangle^{\text{hydr}} = \int_{r=0}^{r=+\infty} R_{nl}^*(r) r R_{n, l-1}(r) r^2 dr = \frac{3a_0}{2Z^{\text{eff}}} n \sqrt{n^2 - l^2} \quad (\text{C.3})$$

Les fonctions d'ondes du continuum peuvent s'exprimer de façon similaire, on renvoie à [Hill, 1996] et à [Landau and Lifchitz, 1988] chap 36.

### C.2 Exemple de l'interaction de l'atome de césium avec un champ électrique constant. Vision à cœur gelé

Je reprends ici les notations de la section 1.2.2.

Je vais traiter, par perturbation, l'interaction d'un atome alcalin comme Cs avec un champ électrique constant, afin de faire apparaître clairement les effets de cœur qui se manifestent.

Le traitement de l'interaction avec un champ électromagnétique est faite dans [Cohen-Tannoudji et al., 1996] E<sub>XII</sub>, ou [Landau and Lifchitz, 1988] chap 76.

#### C.2.1 Ordre 1. On peut se ramener à un seul électron

En supposant que le champ électrique  $\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E}_Z \vec{e}_Z$  est suffisamment faible, on peut le traiter par la théorie des perturbations. L'atome (neutre) se comportera donc comme un dipôle dans un champ électrique. Le hamiltonien d'interaction est donc  $W_{\text{Stark}} = W = -\vec{\mu} \cdot \vec{\mathcal{E}}$  où  $\vec{\mu} = \sum_{i=1}^N q_e \vec{r}_i$  est le dipôle de l'atome. Nous

avons à calculer les éléments de matrice entre des états (qui peuvent être dégénérés)  $nl$  et  $n'l'$ . En utilisant le fait que  $\mathcal{A} = \mathcal{A}^{\text{orb}+\text{spin}}$  vérifie  $\mathcal{A}^2 = \mathcal{A}$  et commute avec  $\sum_i \vec{r}_i$  on obtient :

$$\begin{aligned} \langle \gamma_c^0; nlM_lM_s | W | \gamma_c^0; n'l'M'_lM'_s \rangle &= -q_e \mathcal{E}_Z \sum_{i=1}^N \langle \gamma_c^0; nlM_lM_s | z_i | \gamma_c^0; n'l'M'_lM'_s \rangle \\ &= -N! q_e \mathcal{E}_Z \sum_{j=1}^N \langle 1, \dots, n-1 : \gamma_c^0 | \langle N : nlM_lM_s | z_j \mathcal{A}^{\text{orb}+\text{spin}} | 1, \dots, n-1 : \gamma_c^0 \rangle | N : n'l'M'_lM'_s \rangle \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

où nous avons noté  $|i : \alpha\rangle$  le ket correspondant à  $\Psi_\alpha(q_i)$ .

Par orthogonalité des états électroniques individuels on remarque que le ket et le bra pour l'électron  $i < N$  doivent être identiques, cela impose à la permutation  $\sigma$  dans  $\mathcal{A}$  d'être l'identité. En effet, si  $j < N$ ,  $z_j$  est impaire mais  $(-1)^{l_j}(-1)^{l'_j} = 1$  montre que  $\langle j : \beta | j : \beta \rangle$  est pair, le résultat est donc nul. Nous avons finalement montré que  $j = N$ , ainsi

$$\langle \gamma_c^0; nlM_lM_s | W | \gamma_c^0; n'l'M'_lM'_s \rangle = \quad (\text{C.5})$$

$$-q_e \mathcal{E}_Z \langle 1, \dots, n-1 : \gamma_c^0 | \langle N : nlM_lM_s | z_N | 1, \dots, n-1 : \gamma_c^0 \rangle | N : n'l'M'_lM'_s \rangle \quad (\text{C.6})$$

$$= -q_e \mathcal{E}_Z \langle N : nlM_lM_s | z_N | N : n'l'M'_lM'_s \rangle \quad (\text{C.7})$$

$$= -\delta_{M_s M'_s} q_e \mathcal{E}_Z \int d^3 \vec{r} \psi_{nlM_l}^*(\vec{r}) z \psi_{n'l'M'_l}(\vec{r}) \quad (\text{C.8})$$

## C.2.2 Ordre 2. Termes de polarisation du cœur

Comme exemple étudions le déplacement en énergie de l'état fondamental  $|\gamma_c^0; n_0 s M_l = 0\rangle$ , que l'on peut considérer comme non dégénéré, le spin est "oublié" car ne jouant ici aucun rôle. L'ordre un (formule C.8) ne donne aucun changement de l'énergie (l'intégrale est nulle par parité), l'ordre 2 s'écrit en isolant la partie où l'état du cœur change.

$$\begin{aligned} \Delta E^{(2)} &= q_e^2 \mathcal{E}_Z^2 \sum_{\substack{\{\gamma_c; n'l'M'_l\} \neq \\ \{\gamma_c^0; n_0 s 0\}}} \frac{\left| \sum_{j=1}^N \langle 1, \dots, n-1 : \gamma_c^0 | \langle N : n_0 s 0 | z_j \mathcal{A} | 1, \dots, n-1 : \gamma_c \rangle | N : n'l'M'_l \rangle \right|^2}{E_{\gamma_c^0; n_0 s} - E_{\gamma_c; n'l'}} \\ \frac{\Delta E^{(2)}}{q_e^2 \mathcal{E}_Z^2} &= \sum_{\substack{\{n'l'M'_l\} \neq \\ \{n_0 s 0\}}} \frac{\left| \sum_{j=1}^N \langle 1, \dots, n-1 : \gamma_c^0 | \langle N : n_0 s 0 | z_j \mathcal{A} | 1, \dots, n-1 : \gamma_c \rangle | N : n'l'M'_l \rangle \right|^2}{E_{\gamma_c^0; n_0 s} - E_{\gamma_c; n'l'}} + \text{autres} \\ \frac{\Delta E^{(2)}}{q_e^2 \mathcal{E}_Z^2} &= \underbrace{\sum_{\{n'l'M'_l\} \neq \{n_0 s 0\}} \frac{|\langle N : n_0 s 0 | z_N | N : n'l'M'_l \rangle|^2}{E_{n_0 s} - E_{n'l'}}}_{-\alpha_{\text{valence}}^{\text{pol}}/2} - \alpha_{\text{autres}}^{\text{pol}}/2 \quad (\text{C.9}) \end{aligned}$$

$$\Delta E^{(2)} = -\frac{1}{2} q_e^2 [\alpha_{\text{valence}}^{\text{pol}} + \alpha_{\text{autres}}^{\text{pol}}] \mathcal{E}_Z^2 \quad (\text{C.10})$$

Le calcul est tout de suite plus compliqué et fait intervenir ce qu'on appelle la polarisabilité<sup>1</sup> (dipolaire) de l'atome  $\alpha^{\text{pol}} = \alpha_{\text{valence}}^{\text{pol}} + \alpha_{\text{autres}}^{\text{pol}}$ .

Il est intéressant de noter que les états du continuum (i.e. non liés mais que nous avons noté quand même  $n'l'M'_l$  dans la somme précédente) interviennent pour environ 1/3 (dans un calcul hydrogénoïde) dans le calcul de la polarisabilité.

<sup>1</sup>Le nom est justifié par le fait qu'en dérivant par rapport à  $\mathcal{E}_Z$ , on voit en comparant à C.8 que tout se passe comme si l'atome avait un moment dipolaire moyen  $\mu = q_e^2 \alpha^{\text{pol}} \mathcal{E}_Z$ .

## C.3 Perturbations relativistes

Je vais ici détailler le hamiltonien relativiste esquissé en section 1.4. J'utilise ici [Fischer, 1996] (voir aussi [Bethe and Salpeter, 1957] (39.14) ou [Landau and Lifchitz, 1989a] (83,17)).

### C.3.1 Structure fine et hamiltonien de Breit-Pauli à plusieurs électrons

En supposant  $\mu_e \approx m_e$ , le hamiltonien de Breit-Pauli (appelé parfois hamiltonien fin) est la somme des termes suivants, que nous retrouverons lors de l'étude des molécules :

$$H^{\text{mass}} = -\frac{1}{8m_e^3 c^2} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i^4 \quad (\text{C.11})$$

$$H^{\text{Orbite-Orbite}} = H^{\text{OO}} = -\frac{e^2}{8m_e^2 c^2} \sum_{i<j} \left( \frac{\vec{p}_i \cdot \vec{p}_j}{r_{ij}} - \frac{\vec{r}_{ij} \cdot (\vec{r}_{ij} \cdot \vec{p}_j) \vec{p}_i}{r_{ij}^3} \right) \quad (\text{C.12})$$

$$H^{\text{Spin-Spin Contact}} = H^{\text{SSC}} = -\frac{8\pi e^2}{3m_e^2 c^2} \sum_{i<j} (\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j) \delta(\vec{r}_{ij}) \quad (\text{C.13})$$

$$H^{\text{Darwin}} = H^{\text{D}} = -\frac{\hbar^2 e^2}{8m_e^2 c^2} \sum_{i=1}^Z \nabla_{\vec{r}_i}^2 \left( \frac{Z}{r_i} - \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \right) \quad (\text{C.14})$$

$$H^{\text{Spin-Orbite}} = H^{\text{SO}} = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \sum_{i=1}^Z \frac{Z}{r_i^3} \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (\text{C.15})$$

$$H^{\text{Spin-Autres Orbites}} = H^{\text{SAO}} = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \sum_{i \neq j}^Z \left( \frac{1}{r_{ij}^3} (\vec{r}_{ji} \wedge \vec{p}_i) \cdot (\vec{s}_i + 2\vec{s}_j) \right) \quad (\text{C.16})$$

$$H^{\text{Spin-Spin}} = H^{\text{SS}} = \frac{e^2}{m_e^2 c^2} \sum_{i<j} \left( \frac{\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i)(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j)}{r_{ij}^5} \right) \quad (\text{C.17})$$

En fait seuls les trois derniers comptent pour la structure fine, i.e. ceux qui vont lever la dégénérescence  $nl$  (en mixant spin et position), sans bouger globalement un niveau. Remarquons aussi que le terme de Darwin est parfois écrit avec des fonctions delta.

### Expression pour l'électron externe

On peut évaluer rapidement ces termes par la théorie des perturbations du premier ordre (voir par exemple [Cohen-Tannoudji et al., 1996] B<sub>XII</sub>). On suppose que pour le cœur toutes les corrections concernant les électrons du cœur (et le noyau) ont déjà été prises en compte.

### Terme de masse

Il suffit d'écrire  $H^{\text{mass}} = \frac{-1}{8m_e^3 c^2} \vec{p}^4 = \frac{-1}{2m_e c^2} [h(\vec{r}) - V_{\text{pot. eff.}}(r)]^2$ . Dans l'approximation hydrogénoïde (et avec  $\mu_e = m_e$ ) il vaut

$$\langle n l M_l | H^{\text{mass}} | n l M_l \rangle^{\text{hydr}} = -E_n \frac{Z^{\text{eff}2} \alpha^2}{n^2} \left[ \frac{3}{4} - \frac{n}{l + 1/2} \right]$$

Des techniques similaires sont utilisables pour les autres termes, on ne va étudier que le terme qui lève la dégénérescence. Un ordre de grandeur de ces termes peut être trouvé en comparant aux valeurs (en unités atomiques  $e^2/a_0$ ) de [King, 1999] pour l'état fondamental  $2^2s$  du lithium,  $\langle H^{\text{mass}} \rangle \approx -4.18 \cdot 10^{-3}$ ,  $\langle H^{\text{OO}} \rangle \approx -2.32 \cdot 10^{-5}$ ,  $\langle H^{\text{D}} \rangle \approx 3.47 \cdot 10^{-3}$  et  $\langle H^{\text{SSC}} \rangle \approx 10^{-6}$ .

### Terme de spin-orbite

Pour un atome hydrogénoïde seul le terme  $H^{\text{SO}}$  reste et  $Z^{\text{eff}}e^2/r^3 = V'(r)/r$ . Sans plus de détail (on pourra consulter [Laughlin and Victor, 1988]), on peut raisonnablement supposer que pour notre électron externe  $H^{\text{SO}}$  et  $H^{\text{SAO}}$  se regroupent en un seul terme, noté encore  $H^{\text{SO}}$  qui est :

$$H^{\text{SO}} = \underbrace{\frac{1}{2m_e^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV_{\text{pot. eff.}}}{dr}}_{\xi(r)} \vec{l} \cdot \vec{s}$$

Il suffit alors d'utiliser la formule 1.16 pour voir que la seule dépendance radiale est dans l'opérateur  $\xi$ , on trouve alors

$$\langle nljM_j | H^{\text{SO}} | nljM_j \rangle = \langle nljM_j | \xi(r) | nljM_j \rangle \frac{\hbar^2 [j(j+1) - l(l+1) - 3/4]}{2} \quad (\text{C.18})$$

En approximation hydrogénoïde on trouve

$$A_{nl}^{\text{SO}} = \langle nljM_j | \xi(r) | nljM_j \rangle^{\text{hydr}} = \frac{1}{2m_e^2c^2} \frac{Z^{\text{eff}4} e^2}{a_0^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)} \quad (\text{C.19})$$

Avec cette écriture et la précédente on remarque que  $H^{\text{SO}}$  peut être remplacé par un hamiltonien effectif

$$\boxed{H^{\text{SO}} = A_{nl}^{\text{SO}} \vec{l} \cdot \vec{s} \quad (\text{C.20})}$$

### C.3.2 Structure hyperfine

La théorie en est difficile, nous utilisons ici [Bethe and Salpeter, 1957, Lloyd Armstrong, 1971, Arimondo et al., 1977, King, 1999]. Une fois la théorie proprement faite on se rend compte (voir [Emery, 1996]) que tout peut être compris au travers d'un hamiltonien effectif  $H^{\text{eff, hyperfin}} = \sum_{i \geq 1} \sum_m (-1)^m \alpha_i Q_m^{(i)}(\text{noyau}) Q_{-m}^{(i)}(\text{el})$  comprenant les multipôles du noyau et des électrons (le terme  $m = 0$  i.e. charge-charge a déjà été pris en compte). On verra un tel type d'hamiltonien en section E.2.3. Comme termes principaux, il y a une interaction du dipôle magnétique et du quadripôle électrique  $Q^{(2)}(\text{noyau})$  du noyau avec le champ électrique créé par l'électron en rotation. En oubliant les autres multipôles, et en utilisant le théorème de Wigner Eckart, on voit que pour les états  $nl_j$  (i.e. si on ne travaille que dans le sous espace engendré par ces états, ce qui justifie le nom "effectif"), le hamiltonien s'écrit d'après [Bransden and Joachain, 1986] [5.156] et [5.165] (on pourra consulter aussi [Emery, 1996]) :

$$H_{Inlj}^{\text{eff, hyperfin}} = C_{Inlj}^{\text{magn-dip}} \vec{I} \cdot \vec{j} + B_{Inlj}^{\text{elec-quad}} \frac{\frac{3}{2} \vec{I} \cdot \vec{j} (2\vec{I} \cdot \vec{j} + 1) - \vec{I}^2 \vec{j}^2}{2I(2I-1)j(2j-1)}} \quad \text{où} \quad (\text{C.21})$$

$$C_{Inlj}^{\text{magn-dip}} = \frac{1}{\sqrt{j(j+1)}} \langle nlj || Q^{(1)}(\text{el}) || nlj \rangle \frac{1}{\sqrt{I(I+1)}} \langle I || Q^{(1)}(\text{noyau}) || I \rangle \quad (\text{C.22})$$

$$B_{Inlj}^{\text{elec-quad, hydr}} (\text{u.a.}) = -\langle IM_I = I | \sum_{\text{protons } p} 3Z_p^2 - R_p^2 | IM_I = I \rangle \langle jM_j = j | \frac{3z^2 - r^2}{r^5} | jM_j = j \rangle$$

$$C_{Inlj}^{\text{magn-dip, hydr}} = \frac{\mu_0}{4\pi} 4g_I \mu_B \mu_N \frac{(Z^{\text{eff}})^3}{a_{\mu_e}^3 n^3} \frac{1}{j(j+1)(2l+1)\hbar^2} \quad (\text{C.23})$$

où  $\mu_N = \frac{m_e}{M_p} \mu_B$  est le magnéton nucléaire,  $g_I$  est le facteur de Landé nucléaire qui vaut environ 0,7369 pour le césium et 5.585 pour l'hydrogène (i.e. le proton). Là aussi le calcul dans la nouvelle base fournit

$$\Delta E(f) = \langle nljIf | H^{\text{eff, hyperfin}} | nljIf \rangle = \hbar^2 C_{Inlj}^{\text{magn-dip}} \frac{k}{2} + \hbar^2 B_{Inlj}^{\text{elec-quad}} \frac{3k(k+1)/2 - 2I(I+1)j(j+1)}{4I(2I-1)j(2j-1)}$$

On remarque souvent que les écarts entre niveaux hyperfins est bien reproduit par le premier terme qui fournit un écart  $f \hbar^2 C_{Inlj}^{\text{magn-dip}}$  entre  $f$  et  $f-1$ .

## Annexe D

# Complément au chapitre 2

### D.1 Hamiltonien moléculaire

#### D.1.1 Référentiel fixe : $(\mathcal{R}^0)$ .

On pourra se laisser guider par la figure 2.4 page 69 pour les différents changements de repères. Le but de cette section est de démontrer rigoureusement la formule 2.3.

#### Expression du hamiltonien

Le hamiltonien total du système, dans le repère (et référentiel)  $(\mathcal{R}^0) : (O^0, \vec{e}_x^0, \vec{e}_y^0, \vec{e}_z^0)$  fixe du laboratoire, s'écrit — en représentation spatiale pour la fonction d'onde totale —

$\Psi^{\text{tot}}(\vec{R}_A^0, \vec{R}_B^0, \{\vec{r}_i^0\}, \text{spins elec.}, \text{spins nucl.}) :$

$$\begin{aligned}
 H(\mathcal{R}^0) = & \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M_A} \vec{\nabla}_{\vec{R}_A^0}^2 - \frac{\hbar^2}{2M_B} \vec{\nabla}_{\vec{R}_B^0}^2}_{T^{\text{noyaux}}=\text{éner.cin.noyaux}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^Z \vec{\nabla}_{\vec{r}_i^0}^2}_{T^{\text{elec}}=\text{éner.cin.élec.}} + \underbrace{\frac{e^2 Z_A Z_B}{|\vec{R}_A^0 - \vec{R}_B^0|}}_{V^{NN}} \\
 & - \underbrace{\sum_{i=1}^Z \left( \frac{e^2 Z_A}{|\vec{R}_A^0 - \vec{r}_i^0|} + \frac{e^2 Z_B}{|\vec{R}_B^0 - \vec{r}_i^0|} \right)}_{V^{eN}} + \underbrace{\sum_{1 \leq i < j \leq Z} \frac{e^2}{|\vec{r}_i^0 - \vec{r}_j^0|}}_{V^{ee}} + H^{\text{relativiste}} + H^{\text{champ}}
 \end{aligned} \tag{D.1}$$

avec les notations de la section 2.3. Nous allons dans un premier temps oublier  $H^{\text{relativiste}} + H^{\text{champ}}$ .

#### D.1.2 Repère du centre de masse des noyaux : $(\mathcal{R}_{\text{CMN}})$ .

##### Changement de coordonnées. Utilisation du centre de masse des noyaux

On pose  $\vec{R}_{\text{CMN}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{M_A \vec{R}_A^0 + M_B \vec{R}_B^0}{M_A + M_B}$ ,  $\vec{R}' \stackrel{\text{def}}{=} \vec{R}_B^0 - \vec{R}_A^0$  (on oriente l'axe de  $A$  vers  $B$ ) et  $\vec{r}'_i \stackrel{\text{def}}{=} \vec{r}_i^0 - \vec{R}_{\text{CMN}}$ . On passe dans le nouveau repère (dit parfois du laboratoire, bien que cela soit impropre)  $\mathcal{R}_{\text{CMN}} = \mathcal{R}^{\text{lab}}$  :  $(O' \stackrel{\text{def}}{=} O^0 + \vec{R}_{\text{CMN}}, \vec{e}_{X'} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{e}_x^0, \vec{e}_{Y'} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{e}_y^0, \vec{e}_{Z'} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{e}_z^0)$ , en effectuant le changement de coordonnées :

$$\left\{ \vec{R}_A^0 \left| \begin{array}{c} X_A^0 \\ Y_A^0 \\ Z_A^0 \end{array} \right., \vec{R}_B^0 \left| \begin{array}{c} X_B^0 \\ Y_B^0 \\ Z_B^0 \end{array} \right., \vec{r}_i^0 \left| \begin{array}{c} x_i^0 \\ y_i^0 \\ z_i^0 \end{array} \right. \right\} \mapsto \left\{ \vec{R}_{\text{CMN}} \left| \begin{array}{c} X_{\text{CMN}} \\ Y_{\text{CMN}} \\ Z_{\text{CMN}} \end{array} \right., \vec{R}' \left| \begin{array}{c} X' \\ Y' \\ Z' \end{array} \right., \vec{r}'_i \left| \begin{array}{c} x'_i \\ y'_i \\ z'_i \end{array} \right. \right\} \tag{D.2}$$

où par exemple :  $X_{\text{CMN}} = (M_A X_A^0 + M_B X_B^0)/M$ ,  $X' = X_B^0 - X_A^0$  et  $x'_i = x_i^0 - (M_A X_A^0 + M_B X_B^0)/M$ .

### Calcul du nouvel hamiltonien

Les nouvelles dérivées partielles se déduisent facilement des anciennes par la matrice jacobienne  $M_{\text{Jac}} = \left( \frac{\partial(\mathcal{R}_{\text{CMN}})_j}{\partial(\mathcal{R}^0)_i} \right)$ . Afin de comprendre ce qui se passe traitons (par exemple) le cas de deux électrons, et regardons les coordonnées sur  $\vec{e}_X$ .

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial X_A^0} \\ \frac{\partial}{\partial X_B^0} \\ \frac{\partial}{\partial x_1^0} \\ \frac{\partial}{\partial x_2^0} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_A/M & -1 & -M_A/M & -M_A/M \\ M_B/M & 1 & -M_B/M & -M_B/M \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial X_{\text{CMN}}}{\partial X^i} \\ \frac{\partial}{\partial x_1^i} \\ \frac{\partial}{\partial x_2^i} \end{pmatrix} \quad (\text{D.3})$$

que nous écrivons symboliquement  $X_{\partial(\mathcal{R}^0)} = M_{\text{Jac}} X_{\partial(\mathcal{R}_{\text{CMN}})}$ . Les termes d'énergie cinétique s'écrivent  $-\frac{\hbar^2}{2} X_{\partial(\mathcal{R}^0)} \text{Diag}(1/M_A, 1/M_B, 1/m_e, 1/m_e) X_{\partial(\mathcal{R}^0)}$ . On peut les réécrire comme  $-\frac{\hbar^2}{2} X_{\partial(\mathcal{R}_{\text{CMN}})}^t M_{\text{Jac}} \text{Diag}(1/M_A, 1/M_B, 1/m_e, 1/m_e) M_{\text{Jac}} X_{\partial(\mathcal{R}_{\text{CMN}})}$ .

Le produit matriciel s'effectue simplement et le nouvel hamiltonien  $H^{\text{non rel.}}(\mathcal{R}_{\text{CMN}})$  devient dans la représentation d'espace  $\Psi^{\text{tot}}(X_{\text{CMN}}, Y_{\text{CMN}}, Z_{\text{CMN}}, X', Y', Z', \{x'_i, y'_i, z'_i\})$  correspondant à ces nouvelles coordonnées.

$$\begin{aligned} H^{\text{non rel.}}(\mathcal{R}_{\text{CMN}}) &= \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M} \vec{\nabla}_{\vec{R}_{\text{CMN}}}^2}_{T^{\text{CMN}}} \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}_{\vec{R}'}^2}_{T^{\text{N}} = \text{cin. rel. noy.}} \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^Z \vec{\nabla}_{\vec{r}'_i}^2}_{T^e} + \\ &\underbrace{\frac{e^2 Z_A Z_B}{R}}_{V^{\text{NN}}} - \underbrace{\sum_{i=1}^Z \left( \frac{e^2 Z_A}{r'_{Ai}} + \frac{e^2 Z_B}{r'_{Bi}} \right)}_{V^{eN}} + \underbrace{\sum_{1 \leq i < j \leq Z} \frac{e^2}{r'_{ij}}}_{V^{ee}} + T^{\text{couplage}} \end{aligned} \quad (\text{D.4})$$

où  $\vec{R}'_A \stackrel{\text{def}}{=} -M_B \vec{R}'/M$ ,  $\vec{R}'_B \stackrel{\text{def}}{=} M_A \vec{R}'/M$ ,  $\vec{r}'_{ij} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{r}'_i - \vec{r}'_j$ ,  $\vec{r}'_{Ai} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{r}'_i - \vec{R}'_A$  et  $\vec{r}'_{Bi} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{r}'_i - \vec{R}'_B$ . Les notations sans vecteurs désignant les normes des vecteurs.

### Étude du terme de couplage cinétique entre mouvements des noyaux et électroniques

On remarque que  $T^{\text{noyaux}} + T^{\text{elec}}$  est devenu  $T^{\text{CMN}} + T^{\text{N}} + T^e + T^{\text{couplage}}$ . Avec  $T^{\text{couplage}}$  donné<sup>1</sup> par :

$$T^{\text{couplage}} = \underbrace{\frac{\hbar^2}{M} \sum_{i=1}^Z \vec{\nabla}_{\vec{R}_{\text{CMN}}} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}'_i}}_{T^{e, \text{CMN}}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{i,j} \vec{\nabla}_{\vec{r}'_i} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}'_j}}_{T^{\text{couplage eeN}}}$$

### Opérateurs de moments cinétiques

Revenons un instant sur la définition 2.5.  $\vec{\ell}$  est parfois noté  $\vec{R}$  (voir table 1), mais ici  $\vec{R}$  orientera l'axe internucléaire, et notre notation permettra de faire le lien avec les ondes partielles lors de l'utilisation de la théorie des collisions du chapitre 6.2.3. Il est bon de noter que 2.5 n'est qu'une définition, car on montre facilement que le "vrai" opérateur vectoriel moment cinétique de rotation des noyaux est :

$$\vec{\ell}^{\text{vrai}} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{R}_A^0 \wedge \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_{\vec{R}_A^0} + \vec{R}_B^0 \wedge \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_{\vec{R}_B^0} = \vec{R}_{\text{CMN}} \wedge \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_{\vec{R}_{\text{CMN}}} + \vec{R}' \wedge \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_{\vec{R}'} \quad (\text{D.5})$$

Evidemment comme CM et CMN sont quasi confondus le mouvement du CMN sera quasi linéaire (voir la formule 2.10) et donc  $\vec{R}_{\text{CMN}} \wedge \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_{\vec{R}_{\text{CMN}}} \approx 0$ .

<sup>1</sup>Cela corrige une erreur de signe dans [Beswick, 1994].

### D.1.3 Coordonnées polaires pour les noyaux : $(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}})$

#### Changement de coordonnées

On repère  $\vec{n}$  (ou  $\vec{R}'$ ) par ses coordonnées polaires<sup>2</sup>, voir figure 2.4.  $R', \theta' = (\widehat{e_z}, \widehat{e_z})$ ,  $\varphi' = (\widehat{OX}, \widehat{OX'})$  dans  $\mathcal{R}_{\text{CMN}}$ .  $R' \stackrel{\text{def}}{=} \|\vec{R}'\|$  s'appelle la distance internucléaire. On repère toujours pour l'instant les électrons en coordonnées cartésiennes.

#### Calcul du nouvel hamiltonien

Ainsi dans la représentation d'espace  $\Psi^{\text{tot}}(X_{\text{CMN}}, Y_{\text{CMN}}, Z_{\text{CMN}}, R', \varphi', \theta', \{x'_i, y'_i, z'_i\})$  correspondant à ce nouveau repère  $(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}})$ , on trouve finalement :

$$H^{\text{non rel}}(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}}) = T^{\text{CMN}} \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}_{R'\theta'\varphi'}^2}_{T^N} + T^e + V^{NN} + V^{eN} + V^{ee} + T^{\text{couplage}} \quad (\text{D.6})$$

#### Ecriture des opérateurs angulaires

[Cohen-Tannoudji et al., 1996] VII (A-16) nous donne l'écriture en coordonnées polaires du laplacien et de  $\vec{\ell}^2$  :

$$\vec{\nabla}_{R'\theta'\varphi'}^2 = \frac{1}{R'} \frac{\partial^2}{\partial R'^2} R' - \frac{1}{\hbar^2 R'^2} \vec{\ell}^2 \quad (\text{D.7})$$

$$\vec{\ell}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta'^2} + \frac{1}{\tan \theta'} \frac{\partial}{\partial \theta'} + \frac{1}{\sin^2 \theta'} \frac{\partial^2}{\partial \varphi'^2} \right) \quad (\text{D.8})$$

Ainsi on peut écrire l'opérateur d'énergie cinétique relative des noyaux en fonction de  $\vec{\ell}^2$  :

$$T^N(R', \varphi', \theta') = -\frac{\hbar^2}{2\mu R'} \frac{\partial^2}{\partial R'^2} R' + \frac{\vec{\ell}^2}{2\mu R'^2} \quad (\text{D.9})$$

### D.1.4 Repère moléculaire

Pour exploiter de façon simple les propriétés de symétrie du hamiltonien, il est bon de repérer les électrons en coordonnées cartésiennes, mais dans le repère tournant lié à la molécule.

#### Changement de coordonnées

En suivant [Beswick, 1994], on effectuera une rotation des axes afin d'aligner l'axe  $OZ$  sur  $\vec{n} = \vec{R}' / \|\vec{R}'\|^3$ . On effectue donc une rotation des axes d'un angle  $\alpha = \varphi'$  autour de  $OZ$  suivie d'une rotation d'un angle  $\beta = \theta'$  autour de l'axe transformé  $Oy'^4$ .

Les vecteurs restant les mêmes (seules les projections sur les axes changent) on note  $O = O'$ ,  $\vec{r}_i = \vec{r}'_i$ ,  $\vec{R}_A = \vec{R}'_A$ ,  $\vec{R}_B = \vec{R}'_B$ ,  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}'_{ij}$ ,  $\vec{r}_{Ai} = \vec{r}'_{Ai}$  et  $\vec{r}_{Bi} = \vec{r}'_{Bi}$ <sup>5</sup>.

Pour passer dans le nouveau repère  $\mathcal{R}^{\text{mol}}$  appelé repère tournant ou repère moléculaire, on effectue donc le changement de coordonnées suivant :

<sup>2</sup>Nous réservons comme [Varshalovich et al., 1989] le mot sphérique pour les vecteurs  $e_q^{(1)}$  où  $q = 0, \pm 1$ .

<sup>3</sup>C'est une interprétation passive, vision opposée à celle consistant à faire tourner les vecteurs (ou le système physique) adopté par [Messiah, 1964] et [Cohen-Tannoudji et al., 1996] — on pourra consulter [Varshalovich et al., 1989] p 22–28, 73 et 117 pour un passage de l'une à l'autre en prenant garde que ce livre omet les  $\hbar$ .

<sup>4</sup>Il est possible d'effectuer une dernière rotation d'un angle  $\gamma = \psi'$  autour de  $Oz$  afin d'avoir une convention de phase — par exemple [Lefebvre-Brion and Field, 1986] choisi  $\psi' = \pi/2$  — nous choisissons ici  $\gamma = \psi' = \psi = 0$ . Ces deux conventions permettent de garder un repère permuté simplement relié au repère polaire, par exemple pour nous  $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z) = (\vec{e}_{\theta'}, \vec{e}_{\varphi'}, \vec{e}_{R'})$ .

<sup>5</sup>Il faut bien comprendre que nous avons choisi de noter  $\vec{r}_i$  lorsque nous travaillons dans  $(\mathcal{R}^{\text{mol}})$  (i.e. avec  $x_i, y_i, z_i$ ) et  $\vec{r}'_i$  dans  $(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}})$  ou  $(\mathcal{R}_{\text{CMN}})$  (i.e. avec  $(x'_i, y'_i, z'_i)$ ).



$$\left\{ \vec{R}_{\text{CMN}}, R', \theta', \varphi', \vec{r}'_i \left| \begin{array}{l} x'_i \\ y'_i \\ z'_i \end{array} \right. \right\} \mapsto \left\{ \vec{R}_{\text{CMN}}, R = R', \varphi = \varphi', \theta = \theta', \vec{r}_i = \left| \begin{array}{l} x_i \\ y_i \\ z_i \end{array} \right. = \text{Rot}_{OZ}(-\varphi') \text{Rot}_{Oy}(-\theta') \left| \begin{array}{l} x'_i \\ y'_i \\ z'_i \end{array} \right. \right\} \quad (\text{D.10})$$

Les rotations sont des rotations de vecteurs ici (vision active), dont les éléments matriciels sont mieux connus<sup>6</sup>.

### Calcul du nouvel hamiltonien

En remarquant — la transformation étant orthonormale — que  $\vec{\nabla}_{\vec{r}'_i}^2 = \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2$ , on trouve immédiatement le hamiltonien 2.3 et le terme de couplage 2.6.  $T^N$  est quant à lui donné en fonction des anciennes coordonnées par l'équation D.9. Étudions le dans les nouvelles coordonnées afin de démontrer la formule 2.4.

### Opérateur de moment cinétique électronique

A partir de la définition 2.8, on montre facilement que

$$\vec{L}(\mathcal{R}_{\text{CMN}}) = \sum_i \vec{r}'_i \wedge \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_{\vec{r}'_i} \quad (\text{D.11})$$

Nous avons pris soin de changer de notations à chaque changement de repère afin d'éviter les erreurs et les confusions. Par exemple, il faut bien prendre conscience que le changement de coordonnées fait agir les dérivées en  $\theta'$  et  $\varphi'$  sur le  $\vec{r}'_i$ . Par exemple d'après [Beswick, 1994] :

$$\frac{\partial}{\partial \theta'} = \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{i}{\hbar} L_y \quad (\text{D.12})$$

$$\frac{\partial}{\partial \varphi'} = \frac{\partial}{\partial \varphi} - \frac{i}{\hbar} (\cos \theta L_z - \sin \theta L_x) \quad (\text{D.13})$$

Il faut faire attention pour réécrire les expressions comme l'équation D.7. Un peu de calcul, par la matrice jacobienne, d'après [Beswick, 1994] amène à :

$$\ell_x = -\frac{\hbar}{i} \frac{1}{\sin \theta'} \frac{\partial}{\partial \varphi'} = -\frac{\hbar}{i} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \cot \theta L_z - L_x \quad (\text{D.14})$$

$$\ell_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \theta'} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \theta} - L_y \quad (\text{D.15})$$

$$\ell_z = 0 \quad (\text{D.16})$$

$$\ell_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi'} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \overbrace{-\cos \theta L_z + \sin \theta L_x}^{-L_z} \quad (\text{D.17})$$

$$\vec{\ell}^2 \neq -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (\text{D.18})$$

Par contre  $\vec{\ell}^2$  étant un opérateur scalaire, il n'est pas affecté par la rotation<sup>7</sup>, on a donc toujours :

$$\vec{\nabla}_{R\varphi\theta\vec{r}_i}^2 = \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R - \frac{\vec{\ell}^2}{\hbar^2 R^2} \quad (\text{D.19})$$

ce qui démontre la formule 2.4.

<sup>6</sup>Leur calcul est facile, ils sont par ailleurs détaillés dans [Beswick, 1994] et [Zare, 1988] 3.3.

<sup>7</sup>C'est pourquoi nous n'avons pas affecté son nom d'un prime lors de sa définition. Dans D.7  $\ell^2 = \ell^2(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{\text{Npol}})$ , même s'il faut avoir en tête que  $\ell^2(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{\text{Npol}})(R, \varphi', \theta')$  et  $\ell^2(\mathcal{R}_{\text{mol}})(R, \varphi, \theta, \vec{r}_i)$ .

## D.2 Éléments matriciels de la molécule diatomique

On va s'inspirer de [Landau and Lifchitz, 1988] (chapitre 87) et [Lefebvre-Brion and Field, 1986] (1.3).

### D.2.1 Relation de commutations anormales de l'opérateur $\vec{\ell}$

Une autre façon de voir que  $\vec{\ell}$  a des relations de commutation anormales est d'utiliser la définition des opérateurs tensoriels irréductibles données par [Varshalovich et al., 1989] (3.1(11)) :

$$\begin{aligned} \ell_0^{(1)}(\mathcal{R}_{\text{mol}}) \stackrel{\text{def}}{=} \ell_z = D(\varphi', \theta', \psi = 0) \ell_0^{(1)}(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}}) D^{-1}(\varphi', \theta', \psi = 0) = \\ \sum_{q=\pm 1, 0} \ell_q^{(1)}(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}}) D_{q0}^{(1)}(\varphi', \theta', \psi = 0), \end{aligned} \quad (\text{D.20})$$

On voit que l'action (par exemple) de  $\ell_x$  sur  $\ell_z$  devra prendre en compte les dérivées partielles en  $\theta'$  et  $\varphi'$  des matrices de rotations. Un calcul facile basé par exemple sur les équations D.14, D.15 et D.12 conduit à la relation de commutation  $[\ell_x, \ell_y] = -i\hbar\ell_z$ .

### D.2.2 Traitement général

#### Relations dans $(\mathcal{R}_{\text{CMN}})$ ou $(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}})$ : axes fixes

Les projections de  $\vec{A}$  (notation de la section 2.4.2) dans le repère  $\mathcal{R}_{\text{CMN}}$ , ou dans  $(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}})$ , vérifient évidemment (il suffit de regarder les équations D.11 ou 2.5) les relations de commutations classiques des moments cinétiques et [Cohen-Tannoudji et al., 1996] (VI-C) :

$$\begin{aligned} [A_I, A_J] &= i\hbar \sum_{K=X,Y,Z} \varepsilon_{IJK} A_K \\ \langle A' m'_A M'_A | \vec{A}^2 | A m_A M_A \rangle &= \hbar^2 A(A+1) \delta_{A'A} \delta_{m'_A m_A} \delta_{M'_A M_A} \\ \langle A' m'_A M'_A | A_Z | A m_A M_A \rangle &= \hbar M_A \delta_{A'A} \delta_{m'_A m_A} \delta_{M'_A M_A} \\ \langle A' m'_A M'_A | A_{\pm} | A m_A M_A \rangle &= \hbar \sqrt{A(A+1) - M_A(M_A \pm 1)} \delta_{A'A} \delta_{m'_A m_A} \delta_{M'_A M_A \pm 1} \end{aligned} \quad (\text{D.21})$$

avec la définition usuelle  $A_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} A_X \pm iA_Y$  cela au facteur de phase définissant  $|A m_A M_A\rangle$  près, que l'on suppose<sup>8</sup> choisi égal à 1 ici (voir [Lefebvre-Brion and Field, 1986] pour des conventions différentes), dans le cas d'une phase différente de un, il suffit de multiplier par le complexe conjugué de la phase pour se ramener à 1.

#### Relations dans $(\mathcal{R}^{\text{mol}})$ : axes mobiles

Les calculs (basés sur D.14, D.15 et D.12) fournissent  $[A_i, A_j] = -i\hbar \sum_{k=x,y,z} \varepsilon_{ijk} A_k$ , ainsi que les formules 2.9.

## D.3 L'approximation de Born-Oppenheimer

Démontrons ici les résultats de la section 2.6.

Avec les hypothèses énoncées dans la section 2.6.2, i.e. en supposant les noyaux séparés d'une distance (qui n'est plus un opérateur ici car  $m_e/M=0$ ,  $R$  est donc fixé, mais un paramètre)  $R_0$  fixe,  $\varphi_0$  et  $\theta_0$  sont fixes aussi.

<sup>8</sup>Nous verrons au chapitre 3.4, comment ce choix sera justifié par une construction des états moléculaires à partir des états atomiques.

On voit immédiatement que l'équation de Schrödinger (indépendante du temps) a pour solutions (indiquées par  $\alpha$ ) :

$$\Psi_{\alpha}^{0,\text{BO}}(R_0, \varphi_0, \theta_0, \{\vec{r}_i\}) \stackrel{\text{def}}{=} \Psi_{\alpha}^{\text{el},0,\text{BO}}(R_0, \{\vec{r}_i\}) \Psi_{\alpha}^{\text{nucl},0,\text{BO}}(R_0, \varphi_0, \theta_0) \quad (\text{D.22})$$

$$\text{où } H^{\text{el},\text{BO}}(R_0, \vec{r}_i) \Psi_{\alpha}^{\text{el},0,\text{BO}}(R_0, \vec{r}_i) = E_{\alpha}^{\text{el},0}(R_0) \Psi_{\alpha}^{\text{el},0,\text{BO}}(R_0, \vec{r}_i). \quad (\text{D.23})$$

où l'on a noté astucieusement (en vue de la suite) la constante  $\Psi_{\alpha}^{\text{nucl},0}(R_0, \varphi_0, \theta_0)$ .

### D.3.1 Traitement des noyaux, vibration et rotation

#### Variation de la constante

Au lieu de continuer la théorie des perturbations comme le firent Born et Oppenheimer, nous allons essayer d'exploiter l'idée suivante : du fait du mouvement rapide des électrons, les noyaux subiront l'effet d'un potentiel moyenné sur la fonction d'onde électronique.

Nous allons pour cela effectuer la méthode de variation de la constante  $\Psi_{\alpha}^{\text{nucl},0,\text{BO}}(R_0, \theta_0, \varphi_0)$ , en redonnant à  $R, \theta$ , et  $\varphi$  leurs rôles dynamiques. Pour simplifier les calculs (l'égalité D.19 se simplifiera) on écrit  $\Psi_{\alpha}^{\text{nucl},0,\text{BO}}(R, \varphi, \theta) = \Psi_{\alpha}^{\text{nucl},0,\text{BO}}(R, \varphi, \theta)/R$ .

L'équation de Schrödinger se calcule en appliquant le hamiltonien 2.12 (ainsi que 2.13) sur la fonction d'onde  $\Psi_{\alpha}^{0,\text{BO}}(\vec{R}, \{\vec{r}_i\}) = \Psi_{\alpha}^{\text{el},0,\text{BO}}(R, \{\vec{r}_i\}) \Psi_{\alpha}^{\text{nucl},0,\text{BO}}(R, \varphi, \theta)/R$ . On trouve très facilement :

$$\left[ \Psi_{\alpha}^{\text{el},0,\text{BO}}(R, \vec{r}_i) \left( E_{\alpha}^{\text{el},0,\text{BO}}(R) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right) + \frac{\vec{N}^2}{2\mu R^2} \Psi_{\alpha}^{\text{el},0,\text{BO}}(R, \vec{r}_i) \right] \Psi_{\alpha}^{\text{nucl},0,\text{BO}}(\vec{R}) + \quad (\text{D.24})$$

$$\left[ \frac{(\vec{L}^2 - 2\vec{N} \cdot \vec{L}) \Psi_{\alpha}^{\text{el},0,\text{BO}}(R, \vec{r}_i)}{2\mu R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\partial^2}{\partial R^2} \Psi_{\alpha}^{\text{el},0,\text{BO}}(R, \vec{r}_i) \right) - \frac{\hbar^2}{\mu R} \left( \frac{\partial}{\partial R} \Psi_{\alpha}^{\text{el},0,\text{BO}}(R, \vec{r}_i) \right) \right] \Psi_{\alpha}^{\text{nucl},0,\text{BO}}(\vec{R}) = E_{\alpha}^{\text{tot},0,\text{BO}} \Psi_{\alpha}^{\text{el},0,\text{BO}}(R, \vec{r}_i) \Psi_{\alpha}^{\text{nucl},0,\text{BO}}(\vec{R}) \quad (\text{D.25})$$

#### Séparation des mouvements nucléaires et électroniques

L'hypothèse de BO suppose que les mouvements des noyaux influencent peu ceux des électrons. Elle consiste donc à négliger la deuxième ligne de l'égalité D.24 qui contient des dérivées radiales de  $\Psi_{\alpha}^{\text{el},0}$ . On voit que l'on peut "éliminer" les coordonnées électroniques, en multipliant D.24 par  $\Psi_{\alpha}^{\text{el},0*}(R, \vec{r}_i)$  et en intégrant sur les coordonnées électroniques  $\vec{r}_i$  — avec des notations de Dirac évidentes — :

$$\underbrace{\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \left\langle \Psi_{\alpha}^{\text{el},\text{BO}} \left| \frac{\vec{N}^2}{2\mu R^2} \right| \Psi_{\alpha}^{\text{el},\text{BO}} \right\rangle_{\vec{r}_i} \right]}_{H_{\Psi_{\alpha}^{\text{el},\text{BO}}}^{\text{nucl,eff,BO}}}(\varphi, \theta) + E_{\alpha}^{\text{el,BO}}(R)} \Psi_{\alpha}^{\text{nucl,BO}}(\vec{R}) = E_{\alpha}^{\text{tot,BO}} \Psi_{\alpha}^{\text{nucl,BO}}(\vec{R}) \quad (\text{D.26})$$

où nous avons supprimé l'exposant <sup>0</sup> car avec cette méthode de variation de la constante et les approximations faites, nous ne sommes plus dans l'ordre 0.

#### Vibration et rotation

Comme précédemment prétendu nous pouvons supposer l'état  $\Psi_{\alpha}^{\text{nucl,BO}}(\vec{R})$  vecteur propre de  $\left\langle \Psi_{\alpha}^{\text{el,BO}} \left| \vec{N}^2 \right| \Psi_{\alpha}^{\text{el,BO}} \right\rangle(\varphi, \theta)$  pour la valeur propre  $\hbar^2 N(N+1)$ . On peut donc écrire (nous détaillerons ce point en section D.5.3)  $\Psi_{\alpha}^{\text{nucl,BO}}(R, \varphi, \theta) = \Psi_{\alpha}^{\text{rot}}(\varphi, \theta) \Psi_{\alpha}^{\text{vib,BO}}(R)$  où  $\left\langle \Psi_{\alpha}^{\text{el,BO}} \left| \vec{N}^2 \right| \Psi_{\alpha}^{\text{el,BO}} \right\rangle \Psi_{\alpha}^{\text{rot}} = \hbar^2 N(N+1) \Psi_{\alpha}^{\text{rot}}$ .

#### Conclusion

On peut alors trouver l'équation pour  $\Psi_{\alpha}^{\text{vib,BO}}(R)$ . Tous les résultats sont résumés dans la formule 2.16.

Il faut noter que l'ABO ne consiste pas seulement à négliger des termes dans le hamiltonien, mais à trouver une fonction propre d'un hamiltonien simple  $H^{\text{el,BO}}$ , puis d'en déduire un hamiltonien nucléaire effectif  $H_{\Psi_{\alpha}^{\text{el,BO}}}^{\text{nucl,eff,BO}}$  défini dans D.26.

## D.4 Les symétries moléculaires (non relativistes) et les notations spectroscopiques

Nous voulons étudier l'effet  $P \xrightarrow{S} P' = S(P)$  d'une symétrie  $S$  définie par son action (active) sur un point géométrique  $P = (\vec{R}, \vec{r}_i, \text{spins})$ . Notons  $\Psi' = \Gamma(S)\Psi$  la nouvelle fonction d'onde. La valeur  $\Psi(P)$  de la fonction d'onde initiale se retrouve après la symétrie transformée en  $\Psi'(P')$ , valeur de la fonction d'onde finale. Ainsi  $\Psi'(P') = \Psi(P)$ .  $S$  agit donc par sa représentation<sup>9</sup>  $\Gamma(S)$ , i.e. par  $|\Psi'\rangle = \Gamma(S)|\Psi\rangle$ , ce qui correspond à  $(\Gamma(S)\Psi)(P) = \Psi(S^{-1}(P))$ .

Une présentation (différente a chaque fois) des symétries est donnée par [Nikitin and Umanskii, 1984], par [Lefebvre-Brion and Field, 1986] (chap 2.2), par [Hougen, 1970] et par [Zygelman et al., 1994b].

### D.4.1 Symétrie du hamiltonien total $H^{\text{non rel}}$

En plus des symétries exposées dans la section 2.7.1, il y a quatre autres symétries. Parmi celles-ci les trois premières sont évidentes et peu intéressantes pour la notation des états ou pour la résolution de l'équation de Schrödinger :

1. Translation du CM.  $\vec{P}_{\text{CM}}$ .

Nous l'avons quasiment utilisée en remplaçant CM par CMN et en négligeant  $T^{e,\text{CMN}}$ .

2. Permutation de tous les électrons.  $P_{ij}^{\text{el}}$ .

Il faut bien distinguer cela (qui ne regarde que  $H$ ) du fait que l'espace des états (i.e.  $\Psi^{\text{tot}}$  et aussi  $\Psi$ ) doit être antisymétrique du fait que les électrons sont des fermions.

3. Renversement du temps. Opérateur  $T$ .

Cela se voit car son effet est de changer l'impulsion de la  $k^{\text{ième}}$  particule,  $\vec{p}_k$  en  $-\vec{p}_k$ . Or dans  $H$  seules  $\vec{p}_k^2$  interviennent dans les énergies cinétiques. De même cette symétrie existe seulement si les produits d'opérateurs angulaires contiennent un nombre pair de termes. Cette symétrie sera donc brisée en présence de champ magnétique, le hamiltonien Zeeman ne contenant qu'un terme angulaire.

4. Inversion orbitale de toutes les particules par rapport au centre de masse.  $I_{\text{CM}}^{\text{orb,tot}}$ .

Cela amène à la parité totale (ne pas confondre avec les autres parités). Étant donné que nous identifions CM et CMN, nous retrouvons cette symétrie comme inversion par rapport à  $O$ .

### D.4.2 Symétries dans l'ABO

#### Symétrie du hamiltonien électronique $H^{\text{el,BO}}$ non relativiste

1. Rotation orbitale électronique autour de  $Oz$ .  $R_{Oz}^{\text{orb,el}}(\eta)$  engendré par  $L_z$ .

Un long calcul (voir [Beswick, 1994]) utilisant 2.3 et 2.8 permet de montrer le résultat  $[L_z, H^{\text{el,BO}}] = 0$ . Mais l'examen de l'expression 2.11 du hamiltonien électronique

$$H^{\text{el,BO}} = \sum_{i=1}^Z \frac{\vec{p}_i^2}{2m_e} + V^{\text{el,BO}}(R, \vec{r}_i)$$

met en évidence, en étudiant  $V^{\text{el,BO}}(R, \vec{r}_i)$  (au travers de sa définition et de 2.3) la symétrie cylindrique autour de  $Oz$ . On voit immédiatement qu'une rotation (active) des électrons d'un angle  $\eta$  autour de  $Oz$  ne change rien à  $H^{\text{el,BO}}$ . L'opérateur de cette rotation active étant [Varshalovich et al., 1989](1.4(31))  $R_{Oz}^{\text{orb,el}}(\eta) = e^{i\eta L_z/\hbar}$  cela prouve le résultat important :

$$[L_z, H^{\text{el,BO}}] = 0$$

Il n'y a évidemment pas de symétrie sphérique comme dans le cas atomique et  $\vec{L}^2$  ne commute donc pas avec  $H^{\text{el,BO}}$ .

<sup>9</sup>On confond ici l'espace des kets et l'espace des fonctions d'ondes en représentation spatiale.

2. Réflexion orbitale électronique par rapport au plan  $yOz$  :  $\sigma_v^{\text{orb,el}}$ .

On note  $\sigma_v^{\text{orb,el}}$  l'opérateur de la réflexion orbitale électronique selon le plan  $yOz$ .<sup>10</sup> Sa définition est donnée en représentation d'espace par (on ajoute les spins pour bien comprendre)

$$\sigma_v^{\text{orb,el}} f(R, \varphi, \theta, \{x_i, y_i, z_i\}, \text{spins}) \stackrel{\text{def}}{=} f(R, \varphi, \theta, \{-x_i, y_i, z_i\}, \text{spins}) \quad (\text{D.27})$$

En utilisant le fait que  $L_z = -i\hbar \sum_i (x_i \partial / \partial y_i - y_i \partial / \partial x_i)$ , on en déduit facilement la formule 2.18.

Précisons les deux cas provenant du changement de signe dans la formule 2.18  $\sigma_v^{\text{orb,el}} L_z = -L_z \sigma_v^{\text{orb,el}}$  :

– Cas où  $\Lambda = 0$ .

Dans le sous espace  $\Lambda = 0$  on remarque grâce à l'équation 2.18 que nos trois opérateurs commutent.

On peut donc construire une base commune aux trois.

Nous noterons  $|\alpha, \Lambda = 0; \sigma'\rangle$  l'état propre de  $H^{\text{el,BO}}$ ,  $L_z$  et  $\sigma_v^{\text{orb,el}}$ .

– Dans le cas où  $\Lambda \neq 0$ .

L'équation 2.18 nous informe que l'action de  $\sigma_v^{\text{orb,el}}$  sur  $\Psi_{\alpha, \Lambda}^{\text{el,BO}}$  (fonction propre de  $L_z$  avec la valeur propre  $\hbar\Lambda$ ) convertit cette fonction en une fonction ayant la même énergie  $E_{\alpha, \Lambda}^{\text{el,BO}}(R)$  (mais pour la valeur propre  $-\hbar\Lambda$ ). On remarque que cela nous permet de préciser que les deux états  $|\alpha, \Lambda\rangle$  et  $|\alpha, -\Lambda\rangle$  sont dégénérés en énergie, mais qu'ils ne sont pas des états propres de  $\sigma_v^{\text{orb,el}}$ .

Pour préciser les notations utilisées dans cette thèse, nous poursuivons notre étude. Nous pouvons donc construire une base commune pour les valeurs  $E_{\alpha\Lambda}^{\text{el,BO}}(R)$  et  $-\hbar\Lambda$  en définissant (on suppose  $\Lambda > 0$ )  $|\alpha, -\Lambda\rangle \stackrel{\text{def}}{=} \sigma_v^{\text{orb,el}} |\alpha, \Lambda\rangle$ <sup>11</sup>. En notant :

$$\begin{aligned} \text{Pour } \Lambda \neq 0 \quad |\alpha, |\Lambda|; \sigma'\rangle &\stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha, \Lambda\rangle + \sigma' |\alpha, -\Lambda\rangle) \\ \text{avec } \sigma' &= \pm 1 \end{aligned} \quad (\text{D.28})$$

on remarque que cet état est état propre de  $H^{\text{el,BO}}$  et  $\sigma_v^{\text{orb,el}}$  (pour la valeur propre  $\sigma'$ ) ainsi que de  $|L_z|$  (pour la valeur propre  $|\Lambda|$ ). On notera par exemple  $\Pi^+$  les états  $|\alpha, |\Lambda| = 1; \sigma' = +1\rangle$ .<sup>12</sup>

3. Inversion orbitale (par rapport au centre de la molécule) électronique dans le cas de noyaux de charges ( $Z_A, Z_B$ ) identiques.  $I^{\text{orb,el}}$ .

On peut effectuer (on note  $\sigma_i$  les coordonnées des spins électroniques) la symétrie de centre O pour les coordonnées des électrons : voir la figure E.2 page 334, définie par

$$I^{\text{orb,el}} : f(\vec{R}, \vec{r}_i, \sigma_i, \text{spins nucl}) \longmapsto f(\vec{R}, -\vec{r}_i, \sigma_i, \text{spins nucl}) \quad (\text{D.29})$$

Il est facile de voir qu'elle laisse  $H^{\text{el,BO}}$  inchangée<sup>13</sup>

L'équation 2.8 permet par ailleurs de confirmer que  $I^{\text{orb,el}}$  commute avec  $L_z$  et  $\sigma_v^{\text{orb,el}}$ .

**Remarque** On voit très facilement (voir [Messiah, 1964] (XV-10), un dessin (voir figure E.3) suffit à s'en convaincre) que  $\sigma_v^{\text{orb,el}} = I^{\text{orb,el}} R_{Ox}^{\text{orb,el}}(\pi)$ .

<sup>10</sup> Il est évident du fait de l'invariance par rotation précédente que le choix de  $yOz$  est arbitraire, on le note donc  $\sigma_v$  ou  $\sigma_v(yz)$ . Le choix  $\sigma_v(xz)$  de [Lefebvre-Brion and Field, 1986] s'explique par le choix de  $\gamma = \psi = \pi/2$ , comme on va le voir lors de l'étude de  $I^{\text{orb}}$ .

<sup>11</sup> Il faut bien voir que cela n'est nullement automatique, avant cette construction on peut dire seulement que  $|\alpha, -\Lambda\rangle$  est combinaison linéaire des  $\sigma_v^{\text{orb,el}} |\alpha', \Lambda\rangle$ . En fait le facteur de phase dépend des changements de repères et de la façon de définir les états  $|\alpha, \Lambda\rangle$ , voir par exemple [Lefebvre-Brion and Field, 1986] (2.2.31) ou [Zare, 1988] 15 6 (38) pour d'autres conventions de phases. Nous avons pris un choix simple pour éviter des complications inutiles. Nous verrons par ailleurs, avec l'équation E.16, que c'est le bon choix pour les états qui nous intéressent.

<sup>12</sup> Certains auteurs (voir [Nikitin and Zare, 1994, Weissbluth, 1978]) désignent parfois par  $A'$  les états vérifiant  $\sigma' = +1$  et par  $A''$  (ces noms proviennent de la théorie des groupes) les états vérifiant  $\sigma' = -1$ , et réservent la notation  $+, -$  pour  $\sigma_v^{\text{orb}+\text{spin,el}}$  que nous rencontrerons plus tard. Bien que cette convention soit très utile car elle évite beaucoup de confusion, elle est très récente (1989). Nous ne l'utiliserons pas, mais nous préciserons autant que possible les notations.

<sup>13</sup> Dans le cas où  $Z_A = Z_B$  mais  $M_A \neq M_B$ , les termes  $r_{Ai}$  et  $r_{Bi}$  ne s'inversent plus et cette symétrie semble brisée. Il faut pour la recréer écrire le hamiltonien non pas en repérant les particules par rapport à  $O = O^0 + R_{\text{CMN}}$  par rapport au milieu M de A, B [Bunker, 1968], c'est pourquoi j'indique dans le nom de la symétrie "par rapport au centre de la molécule". On trouve quasiment le même hamiltonien hormis des termes négligeables (pour ABO), semblables à  $T^{e, \text{CMN}}$ , la symétrie existe donc encore dans l'ABO, mais elle sera brisée dans l'approximation adiabatique.

## Symétries concernant aussi la partie nucléaire

4. Inversion orbitale (par rapport au centre de la molécule) des deux noyaux de charges ( $Z_A, Z_B$ ) et de masse  $M_A = M_B$  identiques.  $I^{\text{orb},N}$ .

$I^{\text{orb},N} : f(R', \varphi', \theta', \vec{r}'_i, \sigma_{iZ}, \sigma_{AZ}, \sigma_{BZ}) \mapsto f(R', \varphi' + \pi, \pi - \theta', \vec{r}'_i, \sigma_{iZ}, \sigma_{AZ}, \sigma_{BZ})$ . On peut aussi l'écrire en utilisant le changement de repère D.10 (cela ce voit avec le dessin D.1) :  $I^{\text{orb},N} : f(R, \varphi, \theta, x_i, y_i, z_i, \sigma_{iz}, \sigma_{Az}, \sigma_{Bz}) \mapsto f(R, \varphi + \pi, \pi - \theta, x_i, -y_i, -z_i, -\sigma_{iz}, -\sigma_{Az}, -\sigma_{Bz})$ . Bien que n'agissant pas directement sur les spins le renversement de l'axe  $Oz$  fait changer leur signe.

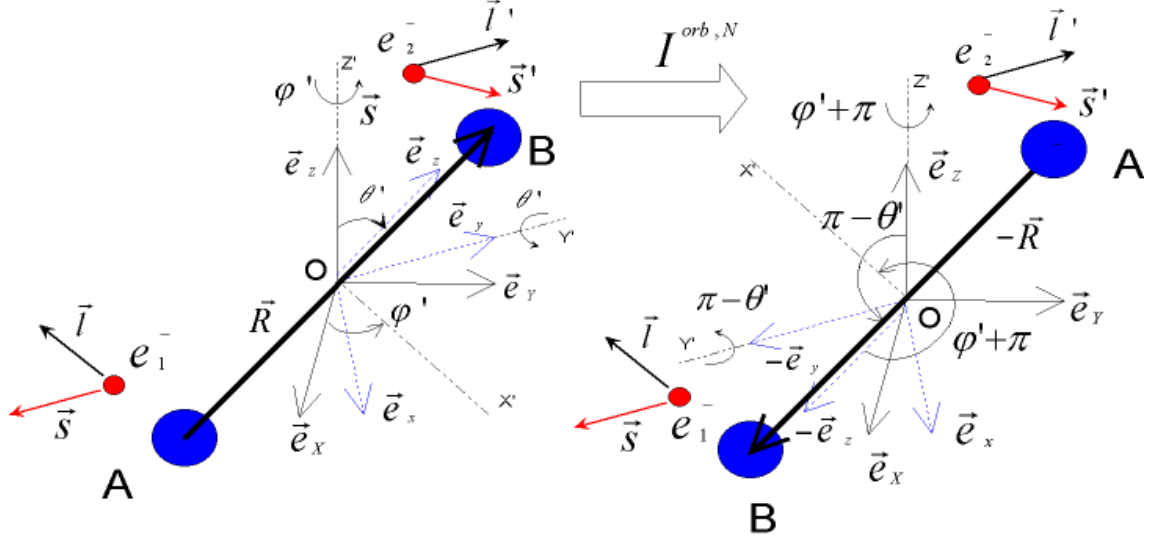


FIG. D.1: Action de l'opérateur  $I^{\text{orb},N}$  d'inversion des noyaux. On remarque bien que les composantes des moments orbitaux et de spins restent les mêmes sur les axes fixes ; mais que leurs projections s'inversent sur  $Oy$  et  $Oz$ . Nous avons représenté les moments cinétiques orbitaux du type :  $\vec{l} = \vec{r} \wedge m_e \vec{v}$  et de spin  $\vec{s}$ . Il peut être utile pour la compréhension de rajouter les vitesses, qui n'ont pas été représentées ici car elles se déduisent de  $\vec{l}$ .

Afin de clarifier certains points parfois mystérieux, on définit une opération, nommée<sup>14</sup>  $I^{\text{orb},N}(\mathcal{R}_{\text{mol}})$ , n'intéressant que la partie nucléaire (et les spins) par  $I^{\text{orb},N}(\mathcal{R}_{\text{mol}}) : f(R, \varphi, \theta, \vec{r}'_i, \sigma_{iz}, \sigma_{Az}, \sigma_{Bz}) \mapsto f(R, \varphi + \pi, \pi - \theta, \vec{r}'_i, -\sigma_{iz}, -\sigma_{Az}, -\sigma_{Bz})$ . On voit alors que  $I^{\text{orb},N} = I^{\text{orb},N}(\mathcal{R}_{\text{mol}})\sigma_v^{\text{orb},\text{el}}I^{\text{orb},\text{el}}$ <sup>15</sup>.

En regardant l'équation 2.16 on voit que  $I^{\text{orb},N} = I^{\text{orb},N}(\mathcal{R}_{\text{mol}})\sigma_v^{\text{orb},\text{el}}I^{\text{orb},\text{el}}$  ne changeant pas  $R$  laisse donc  $H^{\text{nucl},\text{eff},\text{BO}}$  invariant et  $\Psi_{\alpha,|\Lambda|;\sigma',\omega'}^{\text{el},\text{BO}}$  est fonction propre.

5. Inversion orbitale totale (par rapport au centre de la molécule) dans le cas de deux noyaux ( $Z_A = Z_B$ ) de charges identiques.  $I^{\text{orb}} \stackrel{\text{def}}{=} I^{\text{orb},N}I^{\text{orb},\text{el}}$

Notons comme complément que  $I^{\text{orb}} \stackrel{\text{def}}{=} I^{\text{orb},N}I^{\text{orb},\text{el}} = I^{\text{orb},N}(\mathcal{R}_{\text{mol}})\sigma_v^{\text{orb},\text{el}}$ <sup>16</sup>.

6. Symétrie (ou parité)  $e$  et  $f$ .

Cette symétrie tenant compte du spin a été définie par Brown en 1975. Elle est examinée dans la section D.5.4.

<sup>14</sup>Cette notation est un choix personnel. Elle est impropre, car elle ne correspond pas à une transformation géométrique simple, et n'est pas l'action de  $I^{\text{orb},N}$  sur la fonction d'onde définie dans  $(\mathcal{R}_{\text{mol}})$ .

<sup>15</sup>Il y a donc souvent une confusion (voir par exemple dans [Beswick, 1994]) avec  $I^{\text{orb},\text{el}}$  ou avec  $\sigma_v^{\text{orb},\text{el}}$ , selon que l'on applique  $I^{\text{orb},N}$  sur la partie électronique, nucléaire ou sur la fonction d'onde totale.

Effectuons aussi une dernière remarque : il est facile de voir que cette relation reste valable pour  $\psi = \pi/2$  (choix de [Lefebvre-Brion and Field, 1986]) mais avec évidemment  $\sigma_v^{\text{orb},\text{el}} = \sigma^{\text{orb},\text{el}}(xz)$ . C'est pour cette raison que nous avons choisi de ne pas préciser le plan  $v$ .

<sup>16</sup>Au vu de cette formule, on comprend pourquoi il y a souvent confusion (voir par exemple [Lefebvre-Brion and Field, 1986]) avec  $\sigma_v^{\text{orb},\text{el}}$ , si on ne regarde que les coordonnées électroniques.

### D.4.3 Groupe de rotation

Nous renvoyons aux articles "groupes" de l'Encyclopedia Universalis, ainsi qu'à [Messiah, 1964] Appendice D, ou encore à [Landau and Lifchitz, 1988] chap XII-XIII pour la théorie des groupes et son application aux molécules polyatomiques.

Nous nous inspirons pour les molécules diatomiques de [Nikitin and Umanskii, 1984] chap 3.2.1 et de [Weissbluth, 1978] chap 5.

1. Molécule hétéronucléaire. Groupe  $C_{\infty v}$ .

Ce groupe est engendré par<sup>17</sup>  $Id, \sigma_v^{\text{orb,el}}, R_{Oz}^{\text{orb,el}}(\eta)$ . Il est noté avec un  $C$  car c'est ainsi que on le note en cristallographie (groupe cyclique) ou en théorie des groupes de rotation,  $\infty$  désignant le nombre de rotations, i.e. de valeur de  $(\eta)$  possibles.

2. Molécule homonucléaire. Groupe  $D_{\infty h}$ .

Ce groupe est engendré par  $Id, \sigma_v^{\text{orb,el}}, R_{Oz}^{\text{orb,el}}(\eta), I^{\text{orb,el}}$ .

Il est noté avec un  $D$  car c'est ainsi que on le note en cristallographie (groupe dièdre) ou en théorie des groupes de rotation d'axe  $Oz$  composées avec  $R_{Ox}^{\text{orb,el}}(\pi)$  (se rappeler que  $\sigma_v^{\text{orb,el}} = I^{\text{orb,el}} R_{Ox}^{\text{orb,el}}(\pi)$ ).

## D.5 L'approximation adiabatique

Détaillons dans ce complément, une étape importante du calcul amenant au hamiltonien 2.22 et à la résolution de l'équation de Schrödinger adiabatique.

### D.5.1 L'interaction de Coriolis moyennée sur un état électronique $|\Psi_{\alpha,\Lambda}^{\text{el,ad}}\rangle = |\alpha, \Lambda\rangle$ donné

Il est préférable (comme pour l'ABO) d'exprimer  $\vec{\ell}^2$  en fonction de  $\vec{N}^2$ .

Calculons l'effet diagonal de l'opérateur de Coriolis défini par l'équation 2.13 :  $\langle \alpha\Lambda | H^{\text{Coriolis}} | \alpha\Lambda \rangle_{\vec{r}_i} = \langle \alpha\Lambda | \frac{\vec{L}^2 - 2\vec{L}\cdot\vec{N}}{2\mu R^2} | \alpha\Lambda \rangle_{\vec{r}_i}$ .  $\vec{L}$  n'agissant pas sur les vecteurs tournants, on a :  $\vec{L}\cdot\vec{N} = L_x N_x + L_y N_y + L_z N_z$ . On peut donc aussi écrire  $\vec{L}\cdot\vec{N} = \frac{L^+ N^- + L^- N^+}{2} + L_z N_z$ , et en utilisant le fait important que  $\ell_z = 0$ , on trouve finalement  $\vec{L}\cdot\vec{N} = \frac{L^+ N^- + L^- N^+}{2} + L_z^2$ . Il suffit d'utiliser la section 2.4, et d'insérer la relation de fermeture (qui comporte aussi des coordonnées nucléaires dans  $M'_N$ )  $Id = \sum_{\alpha', \Lambda', M'_N} |\alpha', \Lambda'; M'_N\rangle \langle \alpha', \Lambda'; M'_N|$ , pour voir

que les termes  $L^+ N^-$  et  $L^- N^+$  disparaissent<sup>18</sup> et donc que

$$\langle \alpha, \Lambda | H^{\text{Coriolis}} | \alpha\Lambda \rangle_{\vec{r}_i} = \langle \alpha, \Lambda | \frac{\vec{L}^2 - 2\hbar^2 \Lambda^2}{2\mu R^2} | \alpha, \Lambda \rangle_{\vec{r}_i} = \frac{\langle \alpha, \Lambda | \vec{L}^2 | \alpha, \Lambda \rangle_{\vec{r}_i} - 2\hbar^2 \Lambda^2}{2\mu R^2} \quad (\text{D.30})$$

### D.5.2 Obtention du hamiltonien

En suivant les résultats de la section D.3.1, et en ajoutant  $T^{\text{couplage eeN}}$  on arrive à l'analogie exact de l'équation D.26 :

<sup>17</sup>Nous donnons ici  $\Gamma[S]$  plutôt que  $S$ .

<sup>18</sup>On remarque que cette démonstration, prouve que  $\vec{N}\cdot\vec{L} = \vec{L}\cdot\vec{N}$ . Ce qui n'était pas évident car l'argument que ces deux opérateurs agissent sur des coordonnées différentes est faux dans  $(\mathcal{R}^{\text{mol}})$  car  $\ell(\mathcal{R}^{\text{mol}})(R, \varphi, \theta, \vec{r}_i)$ . Il faut faire un calcul complet [Beswick, 1994]. On peut aussi sans doute utiliser l'argument que ces deux opérateurs agissent sur des coordonnées différentes dans  $(\mathcal{R}_{\text{CMN}})$  en utilisant D.11 et 2.5.

$$\left[ \begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \left\langle \Psi_\alpha^{\text{el,ad}} \left| \frac{\tilde{\ell}^2}{2\mu R^2} + T^{\text{couplage eeN}} \right| \Psi_\alpha^{\text{el,ad}} \right\rangle_{\vec{r}_i} \\ & \underbrace{\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left\langle \Psi_\alpha^{\text{el,ad}} \left| \frac{\partial^2 \Psi_\alpha^{\text{el,ad}}}{\partial R^2} \right\rangle_{\vec{r}_i} \right]}_{C_{\alpha\alpha}^{\text{cin}(2)}(R)} \underbrace{\left[ -\frac{\hbar^2}{\mu R} \left\langle \Psi_\alpha^{\text{el,ad}} \left| \frac{\partial \Psi_\alpha^{\text{el,ad}}}{\partial R} \right\rangle_{\vec{r}_i} \right]}_{C_{\alpha\alpha}^{\text{cin}(1)}(R)} + E_\alpha^{\text{el,ad}}(R) \right] \Psi_\alpha^{\text{nucl,ad}}(\vec{R}) = E^{\text{tot}} \Psi_\alpha^{\text{nucl,ad}}(\vec{R}) \quad (\text{D.31})
\end{aligned}
\right.$$

Il suffit alors d'utiliser la formule D.30 pour obtenir le hamiltonien recherché 2.22.

### D.5.3 Séparation en vibration et rotation

En insérant 2.24 dans l'équation 2.22, l'équation de Schrödinger devient

$$\frac{\langle \vec{N}^2 \rangle_{\vec{r}_i}(\varphi, \theta)}{2\mu R^2} \Psi_{\alpha,\Lambda}^{\text{rot}}(\varphi, \theta) = E_{\alpha,\Lambda}^{\text{rot}}(R) \Psi_{\alpha,\Lambda}^{\text{rot}}(\varphi, \theta) \quad (\text{D.32})$$

$$\left[ (E_{\alpha,\Lambda}^{\text{ad}} + T^{\text{radiale}} + E_{\alpha,\Lambda}^{\text{rot}})(R) \right] \Psi_{\alpha,\Lambda}^{\text{vib,ad}}(R) = E^{\text{tot}} \Psi_{\alpha,\Lambda}^{\text{vib,ad}}(R) \quad (\text{D.33})$$

#### Rotation

Il nous faut maintenant partir de la factorisation , pour obtenir la formule 2.25.

Nous signalons ici l'existence d'un livre souvent cité [Mizushima, 1975], ainsi que de l'article complet et clair de [Hougen, 1970] qui vont tous deux bien au-delà de la rotation seule.

En utilisant par exemple D.12, D.14 et D.15, on trouve  $\langle N_z \rangle_{\vec{r}_i} = \langle L_z \rangle_{\vec{r}_i} = \Lambda$ ,  $N_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$  et  $\langle \vec{N}^2 \rangle_{\vec{r}_i} = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left[ \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \left( \frac{i\Lambda}{\hbar} \right)^2 - 2 \frac{i\Lambda}{\hbar} \cos \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \right)$ .

La matrice de rotation (voir [Varshalovich et al., 1989] 4.4.(2))  $(-1)^{M_N - \Lambda} D_{M_N \Lambda}^{*N}(\varphi, \theta, 0) = D_{-M_N - \Lambda}^{*N}(\varphi, \theta, 0)$  est donc vecteur propre (en représentation spatiale voir [Varshalovich et al., 1989] 4.2.(2)) pour les valeurs propres  $\hbar^2 N(N+1)$  et  $\hbar M_N$ , de  $\langle \vec{N}^2 \rangle_{\vec{r}_i}$  et  $N_z$ .<sup>19</sup>

Il suffit de la normaliser. [Varshalovich et al., 1989] (4.10.(5)) fournit :

$$\int_{\alpha=0}^{\alpha=2\pi} \int_{\beta=0}^{\beta=\pi} \int_{\gamma=0}^{\gamma=2\pi} |D_{M_N \Lambda}^N|^2(\alpha, \beta, \gamma) d\alpha \sin \beta d\beta d\gamma = \frac{8\pi^2}{2N+1}$$

Dans notre cas il ne faut pas intégrer sur la troisième variable car  $\gamma = \psi = 0$  qui est fixée à zéro<sup>20</sup>. C'est pourquoi, on voit que

$$\Psi_{m_N = \Lambda}^{\text{rot}, M_N, N}(\varphi, \theta) = \sqrt{\frac{2N+1}{4\pi}} D_{M_N \Lambda}^{*N}(\varphi, \theta, 0) \quad (\text{D.34})$$

vérifie l'équation de Schrödinger rotationnelle D.32; c'est bien la formule 2.25.

#### Vibration

La formule vibrationnelle 2.26 provient directement de l'équation D.33 !

### D.5.4 Symétrie des états

En plus de la discussion en section 2.8.5, reprenons par exemple l'étude de la symétrie  $I^{\text{orb}} = I^{\text{orb}, N} I^{\text{orb}, \text{el}}$  étudiée en 2.7.2.2.

<sup>19</sup>Il faut prendre garde au fait que l'argument simple consistant à dire que la matrice de rotation est vecteur propre (en représentation spatiale) de  $N_z$ ,  $N_z$  et  $\vec{N}^2$  est faux, il faut prendre la moyenne sur l'état électronique avant.

<sup>20</sup>sinon au lieu du  $4\pi$  on garde le  $8\pi^2$  comme le font certains auteurs.



### Effet sur $\Psi_{\Lambda}^{\text{rot}, M_N, N}$

On sait que  $I^{\text{orb,el}}$  n'agit pas sur  $\Psi_{\Lambda}^{\text{rot}, M_N, N}(\varphi, \theta)$ , car il n'agit pas sur  $\varphi$  et  $\theta$ . Sur la fonction d'onde rotationnelle  $I^{\text{orb}} = I^{\text{orb}, N}$ . [Varshalovich et al., 1989] (4.3(1)) et (4.4(1)), nous dit que  $D_{M_N \Lambda}^{*N}(\varphi, \theta, 0) = d_{M_N \Lambda}^{*N}(\theta) e^{i M_N \varphi}$  et donc  $I^{\text{orb}} D_{M_N \Lambda}^{*N}(\varphi, \theta, 0) = d_{M_N \Lambda}^{*N}(\pi - \theta) e^{i M_N (\varphi + \pi)} = (-1)^{N+M_N} d_{M_N - \Lambda}^{*N}(\theta) e^{i \pi M_N} e^{i M_N \varphi}$ . Comme pour nous  $M_N$  est entier  $e^{i \pi M_N} = (-1)^{M_N}$  on obtient donc

$$I^{\text{orb}} \Psi_{\Lambda}^{\text{rot}, M_N, N}(\varphi, \theta) = (-1)^N \Psi_{-\Lambda}^{\text{rot}, M_N, N}(\varphi, \theta) \quad (\text{D.35})$$

Il est évident que cela est en fait un choix de phase imposé par le fait que nous avons choisi  $\psi = 0$  dans nos angles d'Euler. [Lefebvre-Brion and Field, 1986] (2.2.30) qui a choisi  $\psi = \pi/2$  trouve un facteur  $(-1)^{N-\Lambda}$ .

### Étude de $\Psi_{\alpha, \Lambda}^{\text{vib,ad}}$

Il suffit de regarder l'équation 2.26 (indépendante de  $\varphi, \theta$  et  $\vec{r}_i$ ) pour se rendre compte de l'absence d'effet de  $I^{\text{orb}}$  sur  $\Psi_{\alpha, \Lambda}^{\text{vib,ad}}$ .

### Parité totale

En regroupant ces deux résultats ainsi que l'effet de  $I^{\text{orb}} = I^{\text{orb}, N}(\mathcal{R}_{\text{mol}}) \sigma_v^{\text{orb,el}}$  sur la fonction d'onde électronique, on en déduit immédiatement que :

$$I^{\text{orb}} \Psi_{\alpha, \Lambda, (\omega'), (\sigma')}^{\text{ad}, M_N, N} = \underbrace{(\sigma' (-1)^N)}_{i^{\text{orb}}} \Psi_{\alpha, -\Lambda, (\omega'), (\sigma')}^{\text{ad}, M_N, N} \quad (\text{D.36})$$

## D.6 Les équations couplées et les termes de couplage

Étudions plus précisément ici les termes de couplage  $\{\alpha', \Lambda'\} \neq \{\alpha, \Lambda\}$ .

### D.6.1 Le couplage cinétique d'ordre 1

En calculant  $\left\langle \Psi_{\alpha, \Lambda}^{\text{el,ad}} \left| \left[ \frac{\partial}{\partial R}, H^{\text{el,ad}} \right] \Psi_{\alpha', \Lambda'}^{\text{el,ad}} \right\rangle_{\vec{r}_i}$ , on trouve facilement :

$$C_{\alpha, \Lambda; \alpha', \Lambda'}^{\text{cin}(1)}(R) = \frac{-\hbar^2 \left\langle \Psi_{\alpha, \Lambda}^{\text{el,ad}} \left| \frac{\partial V^{\text{el,ad}}}{\partial R} \right| \Psi_{\alpha', \Lambda'}^{\text{el,ad}} \right\rangle_{\vec{r}_i}(R)}{\mu R \left( E_{\alpha', \Lambda'}^{\text{el,ad}}(R) - E_{\alpha, \Lambda}^{\text{el,ad}}(R) \right)}, \quad (\text{D.37})$$

où  $V^{\text{el,ad}} = V^{\text{el,BO}}$  est défini par l'égalité 2.11.

Ceci montre que comme prévu, les couplages apparaissent près des croisements de courbes de potentiel, lorsque  $E_{\alpha', \Lambda'}^{\text{el,ad}}(R) = E_{\alpha, \Lambda}^{\text{el,ad}}(R)$

On peut voir aussi que

$$C_{\alpha, \Lambda; \alpha, \Lambda}^{\text{cin}(1)} = 0 \quad (\text{D.38})$$

pour cela il suffit de dériver par rapport à  $R$  la normalisation  $\langle \alpha, \Lambda | \alpha, \Lambda \rangle = 1$ .

### D.6.2 Le couplage cinétique d'ordre 2

Un calcul similaire (voir [Beswick, 1994] (4.21)) fournit :

$$C_{\alpha, \Lambda; \alpha', \Lambda'}^{\text{cin}(2)}(R) = \frac{-\hbar^2}{\mu R} \left[ (1 - \delta_{\alpha, \Lambda; \alpha', \Lambda'}) \frac{\partial}{\partial R} \frac{-\mu R}{\hbar^2} C_{\alpha, \Lambda; \alpha', \Lambda'}^{\text{cin}(1)}(R) \right] + \frac{-\hbar^2}{2\mu} \sum_{\{\alpha'', \Lambda''\} \neq \{\alpha, \Lambda\}; \{\alpha', \Lambda'\}} \frac{\left\langle \Psi_{\alpha, \Lambda}^{\text{el,ad}} \left| \frac{\partial V^{\text{el,ad}}}{\partial R} \right| \Psi_{\alpha'', \Lambda''}^{\text{el,ad}} \right\rangle_{\vec{r}_i}(R) \left\langle \Psi_{\alpha'', \Lambda''}^{\text{el,ad}} \left| \frac{\partial V^{\text{el,ad}}}{\partial R} \right| \Psi_{\alpha', \Lambda'}^{\text{el,ad}} \right\rangle_{\vec{r}_i}(R)}{E_{\alpha', \Lambda'}^{\text{el,ad}}(R) - E_{\alpha, \Lambda}^{\text{el,ad}}(R)} \quad (\text{D.39})$$

Ce qui prouve aussi que les couplages apparaissent près des croisements de courbes de potentiel.

### D.6.3 Le couplage cinétique de Coriolis (ou couplage gyroscopique).

Pour  $\{\alpha, \Lambda\} \neq \{\alpha', \Lambda'\}$  on a

$$H_{\alpha, \Lambda; \alpha', \Lambda'}^{\text{Coriolis}}(R) = \frac{\langle \Psi_{\alpha, \Lambda}^{\text{el, ad}} | \vec{L}^2 | \Psi_{\alpha', \Lambda'}^{\text{el, ad}} \rangle_{\vec{r}_i}}{2\mu R^2}$$

On le calcul sur les bases propres de  $\vec{L}^2$  pour la valeur propre  $\hbar^2 L(L+1)$ .<sup>21</sup>

## D.7 Développement de Dunham dans le calcul de l'énergie

Étudions rapidement ici les développements 2.36 et 2.37.

### D.7.1 Termes anharmoniques

En poussant le développement de 2.36 (mais en gardant l'ordre 0 pour 2.37) on obtient les énergies vibrationnelles anharmoniques :

$$G_v = G(v) \stackrel{\text{def}}{=} \hbar\omega_e(v+1/2) + \hbar\omega_e x_e(v+1/2)^2 + \hbar\omega_e y_e(v+1/2)^3 + \dots$$

### D.7.2 Rotateur non rigide

En poussant le développement de 2.37 (mais en gardant l'ordre 2 pour 2.36) on obtient les énergies rotationnelles :

$$F(N) \stackrel{\text{def}}{=} B_e N(N+1) - D_e(N(N+1))^2 + H_e(N(N+1))^3 + \dots \quad (\text{D.40})$$

### D.7.3 Ro-vibrateur et utilisation de la théorie des perturbations

Nous avons pour l'instant découplé la vibration de la rotation. Une première idée naturelle pour traiter ce couplage est de prendre l'équation radiale 2.26, et de traiter dans le potentiel effectif  $V^{\text{eff, ad}} = E_{\alpha, \Lambda}^{\text{ad}}(R) + \frac{\hbar^2 N(N+1)}{2\mu R^2}$  le terme rotationnel  $\frac{\hbar^2 N(N+1)}{2\mu R^2}$  comme une perturbation. Cela permet de démontrer les formules 2.39, 2.40, et 2.41 et d'écrire alors :

$$E_{v, N} = E_{\alpha, \Lambda}^{\text{ad}}(R_e) + B_e N(N+1) + \hbar\omega_e(v+1/2) + \text{termes en } (N(N+1))^m (v+1/2)^l \quad (\text{D.41})$$

### D.7.4 Calcul "exact" de Dunham

[Dunham, 1932] effectua un calcul semi-classique au second ordre, en prenant le potentiel effectif complet<sup>22</sup>

On rappelle ici la notation de Dunham :

$$E_{v, N} = E_{\alpha, \Lambda}^{\text{ad}}(R_e) + \sum_{l, m \geq 0} Y_{lm} (N(N+1))^m (v+1/2)^l \quad (\text{D.42})$$

$$= E_{\alpha, \Lambda}^{\text{ad}}(R_e) + Y_{00} + \sum_{m \geq 0} (N(N+1))^m \underbrace{\sum_{l \geq 0; \{l, m\} \neq \{0, 0\}} Y_{lm} (v+1/2)^l}_{K_m(v)} \quad (\text{D.43})$$

La définition de  $K_0(v)$  comporte parfois  $Y_{00}$ , et les signes changent selon les auteurs, par exemple [Bunker, 1968, Dunham, 1932] définissent  $\alpha_e \approx -Y_{11}$  et  $\omega_e x_e \approx -Y_{20}$  (sans le  $\hbar$  ce qui redéfinit  $\omega_e$ ).

Nous avons les relations approchée (voir [Dunham, 1932] pour plus de précisions)  $G(v) \approx K_0(v)$ ,  $B_v \approx K_1(v)$ ,  $D_v \approx -K_2(v)$ ,  $H(v) \approx K_3(v)$ ,  $L(v) \approx K_4(v)$  etc..

<sup>21</sup>  $L$  n'est pas un bon nombre quantique il faudra donc projeter la base moléculaire sur une base propres de  $\vec{L}^2$ .

<sup>22</sup> Même si d'autres méthodes de développement du potentiel existent, voir [Molski, 1994], [Hutson, 1981] ou [Cohen-Tannoudji et al., 1996] ( $F_{\text{VII}}$ ).

### D.7.5 Lien entre les coefficients

Il existe plusieurs formules (voir [Dunham, 1932]) reliant les coefficients. Ces formules sont des formules approchées, souvent démontrées analytiquement pour des potentiels de type Morse et que l'on suppose généralisable aux autres potentiels. citons par exemple :

1. Relation de Kratzer (1920) :  $D_e \approx -\frac{4B_e^3}{\hbar^2\omega_e^2}$ .
2. Relation de Dunham<sup>23</sup> :  $Y_{00} \approx \frac{Y_{01}+Y_{20}}{4} - \frac{Y_{11}Y_{10}}{12Y_{01}} + \frac{(Y_{11}Y_{10})^2}{144Y_{01}^3} \approx \frac{B_e+\hbar\omega_e x_e}{4} - \frac{\alpha_e\hbar\omega_e}{12B_e} + \left(\frac{\alpha_e\hbar\omega_e}{12B_e}\right)^2 \frac{1}{B_e}$ .
3. Relation de Pekeris (1934) :  $Y_{11} \approx 6Y_{01}^2[1 - \sqrt{-Y_{20}/Y_{01}}]/Y_{10}$  que l'on écrit  $\alpha_e \approx 6B_e^2[1 - \sqrt{-\hbar\omega_e x_e/B_e}]/(\hbar\omega_e)$ .
4. Relation isotopique de Kemble-Mulliken (1925) :  $Y_{lm}^{\text{isotope}}/Y_{lm} \approx (\mu/\mu^{\text{isotope}})^{(l+2m)/2}$ .

## D.8 Introduction des spins

Étudions ce qui se passe lors de l'introduction passive des spins (traitée en section 2.11).

### D.8.1 Traitement opératoire des changements de repères

Les changements de repère du hamiltonien peuvent (toujours en représentation spatiale) se calculer par les matrices jacobiennes (ce que nous avons fait), mais aussi par des opérateurs de changement de repère. Le passage de  $(\mathcal{R}^0)$  à  $(\mathcal{R}_{\text{CMN}})$  se fait par  $\vec{P}_{\text{CMN}}$  et n'affecte donc pas les spins. Le passage de  $(\mathcal{R}_{\text{CMN}})$  à  $(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}})$  n'est qu'un changement de coordonnées spatiales des noyaux. Il est plus intéressant de s'attarder sur le passage de  $(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}})$  à  $(\mathcal{R}^{\text{mol}})$ . Celui-ci était effectué grâce à la matrice de rotation<sup>24</sup> donnée par [Varshalovich et al., 1989] 1.4 (28) et 1.4 (31)

$$H(\mathcal{R}^{\text{mol}}) = D(\varphi', \theta', \psi = 0)H(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}})D^{-1}(\varphi', \theta', \psi = 0) \quad (\text{D.44})$$

$$\text{où } D(\varphi', \theta', \psi = 0) = e^{-i\varphi' L_z/\hbar} e^{-i\theta' L_y/\hbar} e^{-i\psi' L_z/\hbar}. \quad (\text{D.45})$$

Lorsqu'on ajoute les spins le hamiltonien change avec

$$D(\varphi', \theta', \psi = 0) = e^{-i\varphi'(L_z+S_z)/\hbar} e^{-i\theta'(L_y+S_y)/\hbar} e^{-i\psi'(L_z+S_z)/\hbar}$$

Tout ce passe comme si on devait changer  $\vec{L}$  en  $\vec{L} + \vec{S}$ . Et donc  $\vec{N} = \vec{\ell} + \vec{L}$  en  $\vec{J} = \vec{N} + \vec{S}$ , ce qui est bien le résultat utilisé en section 2.11.

### D.8.2 Autres symétries en ABO

En plus des symétries étudiées en section 2.11.1 mentionnons les formules suivantes.

#### Symétrie $\sigma_v^{\text{orb+spin,el}}$

Il est très simple de l'écrire en réactualisant (voir par exemple [Messiah, 1964] (XV-10)) la remarque faite en 3  $\sigma_v^{\text{orb+spin,el}} = I^{\text{orb,el}} R_{O_x}^{\text{orb+spin,el}}(\pi) = I^{\text{orb,el}} e^{i\pi(L_x+S_x)/\hbar}$ . On se rappelle en effet que les inversions n'agissent pas sur les spins. Ainsi on trouve

$$\sigma_v^{\text{orb+spin,el}} = \sigma_v^{\text{orb,el}} e^{\frac{i\pi S_x}{\hbar}} \quad (\text{D.46})$$

<sup>23</sup>D'après [Bunker, 1968], cette formule est reprise avec une faute par [Herzberg, 1950] III 2 c page 109

<sup>24</sup>Pour comparer avec [Beswick, 1994] on va suivre [Varshalovich et al., 1989] (référence sur les égalités). Il faut faire attention au fait que les primes désignent ici le repère de départ  $(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}})$  (contrairement à [Varshalovich et al., 1989]). L'inverse du passage de  $(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}})$  à  $(\mathcal{R}_{\text{mol}})$  qui est  $D(\alpha, \beta, \gamma) \stackrel{1.4(30)}{=} e^{-i\alpha L_z/\hbar} e^{-i\beta L_y/\hbar} e^{-i\gamma L_z/\hbar}$  est formé par les angles d'Euler  $-\gamma, -\beta, -\alpha$  (p22) c'est donc  $D^{-1}(\alpha, \beta, \gamma) \stackrel{1.4(30)}{=} e^{i\gamma L_z/\hbar} e^{i\beta L_y/\hbar} e^{i\alpha L_z/\hbar}$ , il suffit alors d'en prendre le complexe conjugué  $D(\alpha, \beta, \gamma) \stackrel{4.1(3)}{=} e^{-i\alpha L_z/\hbar} e^{-i\beta L_y/\hbar} e^{-i\gamma L_z/\hbar}$  et d'utiliser  $H(\mathcal{R}_{\text{mol}}) \stackrel{1.4(28)}{=} D(\alpha, \beta, \gamma)H(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}})D^{-1}(\alpha, \beta, \gamma)$ .

### Symétrie $e$ et $f$ (1975)

En réactualisant la section D.5.4 on voit que

$$I^{\text{orb}} \Psi_{\Omega}^{\text{rot}, M_J, J}(\varphi, \theta) = (-1)^J \Psi_{-\Omega}^{\text{rot}, M_J, J}(\varphi, \theta)$$

On en déduit facilement (en copiant sur la façon d'établir l'équation D.36) que la parité totale  $i^{\text{orb}}$  de  $\Psi^{\text{tot}}$  dépend donc de la rotation  $J$  par un facteur  $(-1)^J$  (on le verra en détail dans la formule E.30). On peut donc factoriser cette dépendance grâce à la symétrie (ou parité) définie par Brown en 1975 par

- Pour un nombre pair d'électrons ( $J$  entier), état  $e/f$  si parité totale  $i^{\text{orb}} = \pm(-1)^J$ .<sup>25</sup>
- Pour un nombre impair d'électrons ( $J$  demi-entier) état  $e/f$  si parité totale est  $i^{\text{orb}} = \pm(-1)^{J-1/2}$ .

Cette symétrie est intéressante car elle est le reflet de la parité totale sur la seule fonction d'onde électronique. On peut donc "labelliser" les états électroniques selon cette symétrie. Pour plus de détails on renvoie à [Lefebvre-Brion and Field, 1986] (2.2).

### D.8.3 Symétrie $s$ ou $a$

Après l'introduction passive des spins nucléaires, reprenons l'étude de l'inversion orbitale des deux noyaux de charges ( $Z_A, Z_B$ ) identiques, associée à l'opérateur  $I^{\text{orb}, N}$  (section 2.7.2). On constate que  $I^{\text{orb}, N} = P^N P^{\text{spins}, N}$  où  $P^{\text{spins}, N} f(\text{spin}_A, \text{spin}_B) = f(\text{spin}_B, \text{spin}_A)$ . On verra au chapitre 3, équation 3.23 que la valeur propre  $p^{\text{spins}, N}$  de  $P^{\text{spins}, N}$  vérifie  $p^{\text{spins}, N} = (-1)^{I_A + I_B - I}$ . Ce résultat sera établi sur les spins électroniques mais il est général. On sait de plus que le caractère fermionique ou bosonique est donné par  $p^N = (-1)^{I_A + I_B}$ . On en déduit que  $(-1)^I$  donne le caractère  $s$  ou  $a$ .

Le vocabulaire, utilisé notamment pour  $H_2$ , voir la thèse de [Broyer, 1977] p26, "para" et "ortho" provient du signe de  $p^{\text{spins}, N}$ . On utilise aussi le vocabulaire para pour  $I_A + I_B - I$  impair et ortho pour  $I_A + I_B - I$  pair. En fait des formules du type de E.34 montrerons que cela aura une grande influence sur les nombres quantiques de rotation accessibles.

### D.8.4 Introduction active des spins : termes de $H^{\text{relativiste}}$

. Reprenons, dans le cadre moléculaire, la théorie de Breit-Pauli que nous avons déjà utilisée en atomistique. On renvoie par exemple à [Messiah, 1964] (XX-34), les hamiltoniens ci-dessous sont tirés de [Yarkony, 1996] et sont donnés en unités atomiques avec la constante de structure fine  $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$ , la comparaison avec les hamiltoniens atomiques (formule C.11 et les suivantes) permet de retrouver les unités internationales.

- Termes dépendant des spins électroniques  $\vec{s}_i$ .

Comme dans le cas atomique on regroupe le terme de spin-orbite et de spin-(autres-orbitales) sous un seul terme noté encore spin-orbite  $H^{\text{SO}}$  que l'on peut écrire d'après [Lefebvre-Brion and Field, 1986] (2.4.3)

$$H^{\text{Spin-Orbite}} = H^{\text{SO}} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_i \left( \frac{Z_A^{\text{eff}}}{r_{Ai}^3} (\vec{r}_{Ai} \wedge \vec{p}_i) \cdot \vec{s}_i + \frac{Z_B^{\text{eff}}}{r_{Bi}^3} (\vec{r}_{Bi} \wedge \vec{p}_i) \cdot \vec{s}_i \right) \quad (\text{D.47})$$

$$H^{\text{Spin-Spin}} = H^{\text{SS}} = \alpha^2 \sum_{i < j} \left( \frac{\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i)(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j)}{r_{ij}^5} \right) \quad (\text{D.48})$$

$$H^{\text{Spin-Spin Contact}} = H^{\text{SSC}} = \frac{-8\pi\alpha^2}{3} \sum_{i < j} (\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j) \delta(\vec{r}_{ij}) \quad (\text{D.49})$$

où  $Z_A^{\text{eff}}$  est environ 30 % inférieur à  $Z_A$  de même pour  $Z_B^{\text{eff}}$ .

- Termes indépendant des spins électroniques.

$$H^{\text{mass}} = \frac{-\alpha^2}{8} \sum_i \vec{p}_i^4 \quad (\text{D.50})$$

<sup>25</sup> C'est-à-dire état  $e$ , si  $i^{\text{orb}} = +(-1)^J$  et  $f$  sinon.

$$H^{\text{Darwin}} = H^D = \frac{-\alpha^2}{8} \sum_{i=1}^Z \nabla_{\vec{r}_i}^2 \left( \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \frac{Z_B}{r_{Bi}} - \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \right) \quad (\text{D.51})$$

$$H^{\text{Orbite-Orbite}} = H^{OO} = -\frac{\alpha^2}{4} \sum_{i \neq j} \left( \frac{\vec{p}_i \cdot \vec{p}_j}{r_{ij}} - \frac{\vec{r}_{ij} \cdot (\vec{r}_{ij} \cdot \vec{p}_j) \vec{p}_i}{r_{ij}^3} \right) \quad (\text{D.52})$$

– Termes contenant les champs extérieurs.

$$H^{\text{Stark,rel}} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_i \left( (\vec{E}(\vec{r}_i) \wedge \vec{p}_i) \cdot \vec{s}_i + i \frac{\vec{E}(\vec{r}_i) \cdot \vec{p}_i}{2} \right) \quad (\text{D.53})$$

$$H^{\text{Zeeman}} = 2\mu_B \sum_i \vec{B}(\vec{r}_i) \cdot \vec{s}_i \quad (\text{D.54})$$

où le facteur 2 de l'hamiltonien Zeeman vient de la théorie de Dirac, c'est en fait  $g_e$ .

L'équation D.53 contient des termes correctifs à ceux étudiés dans la section D.9.6.

Ces différents termes sont de bonnes approximations pour  $Z$  faible. On préfère utiliser pour les grandes valeurs de  $Z$ , soit des calculs tous électrons, soit des calculs remplaçant les vrais potentiels par des potentiels effectifs pour les électrons externes (tenant compte des effets de cœur) comme indiqué dans [Laughlin and Victor, 1988] III D.

## Termes hyperfins

La théorie est encore plus complexe que pour le cas atomique, il faut en effet rajouter un terme noyau-noyau. On renverra à la thèse très complète de [Broyer, 1977] et à l'article de [Broyer et al., 1978]. Nous n'allons utiliser que le premier ordre de la théorie des perturbations? On peut se contenter d'un hamiltonien effectif que l'on peut écrire en s'inspirant de [Broyer, 1977] II(21) en un terme d'interaction d'un noyau avec les électrons et un terme d'interaction entre les deux noyaux

$$H^{\text{eff,hyperfine}} = \sum_{i,m} (-1)^m Q_{-m}^{(i)}(\text{el}) \left[ \alpha_i Q_m^{(i)}(\vec{I}_A) + \alpha'_i Q_m^{(i)}(\vec{I}_B) + \sum_{kk',mm_k m'_k} \beta_i^{kk'} \langle kk', m_k m'_k | im \rangle Q_{m_k}^{(k)}(\vec{I}_A) Q_{m'_k}^{(k')}(\vec{I}_B) \right] \quad (\text{D.55})$$

## D.9 Perturbations indépendantes du temps

Précisons certaines perturbations et mentionnons en d'autres que celles qui sont traitées en section 2.12.

### D.9.1 Bases diabatiques

Le choix effectué en 2.9.2 de la base  $\Psi_\alpha^{\text{el,BO}}(R, \vec{r}_i) = \Psi_\alpha^{\text{el,ad}}(R, \vec{r}_i)$  pour développer  $\Psi^{M_N, N}$  peut ne pas être le meilleur. Un autre choix de base souvent utilisée — déduit de la base  $\Psi_\alpha^{\text{el,BO}}(R, \vec{r}_i)$  par une matrice de changement de base — est la base dite diabatique  $\Psi_\gamma^{\text{el,diab}}(R, \vec{r}_i)$  définie de façon à ce que les couplages cinétiques disparaissent. Cette base simplifie parfois les calculs des équations couplées. On pourra se reporter à [Beswick, 1994], [Cabrol, 1996], [Huynh, 1998], [Kokoouline, 1999] ou encore [Lefebvre-Brion and Field, 1986] Table 2.1.

### D.9.2 Traitement de deux courbes se coupant en $R = R_C$

Il peut être intéressant de regarder l'effet des équations couplées sur les nouveaux états décrits en section 2.12.2 :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + E_-^{\text{el}}(R) - E_-^{\text{tot}} \right] \Psi_{v_-}^{\text{coupl,vib}, M_{J_-}, J_-}(R) =$$

$$- \left[ H_{J_-,v_-;J_+,v_+}^{\text{Coriolis}}(R) + C_{J_-,v_-;J_+,v_+}^{\text{cin}(1)}(R) + C_{J_-,v_-;J_+,v_+}^{\text{cin}(2)}(R) + T_{J_-,v_-;J_+,v_+}^{\text{eeN}}(R) \right] \Psi_{v_+}^{\text{coupl,vib,M}_{J_+,J_+}}(R) \quad (\text{D.56})$$

La perturbation étant localisée près de  $R_C$  on peut approcher  $E_2^{\text{el}}(R) - E_1^{\text{el}}(R)$  par une droite  $a(R - R_C)$  et  $W_{12}(R)$  (supposé réel) par  $W_{12}(R_C)$ . Connaissant  $\Psi_+^{\text{el}}(R, \vec{r}_i)$  et  $\Psi_-^{\text{el}}(R, \vec{r}_i)$  par l'équation I.2, on montre très facilement (dans le cas où  $\Psi_1$  et  $\Psi_2$  étaient des états sans couplage radial) que

$$C_{J_-,v_-;J_+,v_+}^{\text{cin}(1)}(R) = \frac{\partial(\theta/2)}{2\partial R} = \frac{aW_{12}^2(R_C)}{4W_{12}^2(R_C) + a^2(R - R_C)^2} \quad (\text{D.57})$$

Cela sera à rapprocher du modèle Landau-Zener I.2. On peut faire de même pour les autres termes (voir [Lefebvre-Brion and Field, 1986] 2.3).

### D.9.3 Dédoublément $\Lambda$

La levée de dégénérescence  $\Omega \rightarrow -\Omega$  liée à la brisure de la symétrie de réflexion  $\sigma_v^{\text{orb+spin,el}}$  qui est créée par une perturbation (rotationnelle le plus souvent) conduit à deux états (en général de parité bien définie  $e$  et  $f$ ) séparés par ce que l'on appelle le dédoublément  $\Lambda$  "Λ-doubling". Ce nom est historique et s'applique même si l'état est un état  $\Pi$  par exemple.

### D.9.4 Spin-rotation

C'est le terme d'interaction du spin électronique avec le champ magnétique créé par la rotation nucléaire. La rotation est décrite par le terme  $B_v$  et fournit — on pourra consulter [Lefebvre-Brion and Field, 1986] 2.4.21 (en ajoutant le facteur  $\mu_0/(4\pi)$ ) ou [Broyer, 1977] Appendice I-A (5); en prenant garde que nos opérateurs ont la dimension  $\hbar$  contrairement à ceux des articles pré-cités) :

$$H^{\text{SR}} = -4g_e\mu_B^2 \frac{\mu_0}{4\pi} m_e \frac{B_v}{\hbar^4} \left[ \sum_i Z_A \frac{R_A \cos(\widehat{\vec{R}, \vec{r}_{Ai}})}{r_{Ai}^2} \vec{s}_i + \text{même avec } B \right] \cdot \vec{\ell} \quad (\text{D.58})$$

On utilise souvent (voir E.7.3) l'hamiltonien effectif  $H^{\text{SR}} = \gamma^{\text{SR}}(R) \vec{\ell} \cdot \vec{S}$ ,  $\gamma^{\text{SR}}(R)$  étant de l'ordre d'une dizaine de MHz. Nous avons en effet la formule (très) approchée de Van Vleck (1929)

$$\frac{\langle H^{\text{SR}} \rangle}{\langle H^{\text{SO}} \rangle} \approx -\frac{m_e}{M} \frac{\gamma^{\text{SR}}}{A^{\text{SO}}} \quad (\text{D.59})$$

On calcule ses éléments de matrice en écrivant  $\vec{\ell} = \vec{J} - \vec{S} - \vec{L}$ <sup>26</sup>. Ainsi  $H^{\text{SR}} = \gamma^{\text{SR}}(R)(J_z S_z - L_z S_z - S^2 + 1/2(J^+ S^- - J^- S^+) - 1/2(L^+ S^- - L^- S^+))$ . Son effet diagonal est donc  $\langle \Lambda, S, \Sigma; \Omega | H^{\text{SR}} | \Lambda, S, \Sigma; \Omega \rangle = \hbar^2 \gamma^{\text{SR}} (\Sigma^2 - S(S+1))$ .

Il existe de même un terme orbite-rotation (voir [Broyer, 1977] Appendice I-A) qui à une forme très semblable mais est (en général) plus de 10 fois plus petit, nous n'en parlerons pas.

### D.9.5 Spin-Spin

Il couple les états vérifiants :  $\Delta\Omega = 0, \Delta S = 0, \pm 1, \pm 2, \Delta\Lambda = 0, \pm 1, \pm 2$ .

On verra (sur un exemple) au chapitre E.7.2, que le terme diagonal est  $\langle S, \Sigma | H^{\text{SS}} | S, \Sigma \rangle = \frac{2\hbar^2}{3} \lambda^{\text{SS}} (3S_z^2 - S^2)$

En généralisant on peut écrire d'après [Hafid, 1994]  $H^{\text{SS}} = \epsilon^{\text{SS}}(R)(3S_z^2 - S^2) + \alpha^{\text{SS}}(R)(S_x^2 - S_y^2)\delta_{|\Lambda|1}$  avec  $\epsilon^{\text{SS}}(R) = 2\lambda^{\text{SS}}/3$  de l'ordre de  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>26</sup>Si on ajoute le spin nucléaire.  $\vec{\ell} = \vec{f} - \vec{S} - \vec{L} - \vec{I}$ .

### D.9.6 Effet d'un champ statique extérieur

Étudions l'effet d'un champ statique extérieur. Nous ne traitons ici que le cas de champs faibles pour pouvoir négliger le terme quadratique en champ magnétique. L'interaction avec une onde électromagnétique sera présentée dans l'appendice J.3. Nous esquissons ici les résultats. Pour plus de détails, on pourra consulter l'article de revue [Bishop, 1990], notamment sur les polarisabilités et les perturbations des mouvements ro-vibrationnels ainsi que la thèse de [Vigué, 1978].

On suppose pour simplifier que le champ  $\vec{\mathcal{F}}$  est aligné sur l'axe des  $Z$  :  $\vec{\mathcal{F}} = \mathcal{F}_Z \vec{e}_Z$ . Le champ  $\vec{\mathcal{F}}$  désigne soit un champ électrique  $\vec{\mathcal{E}}$  agissant sur un dipôle électrique  $\vec{\mu} = \sum_i q_e \vec{r}_i$ , soit un champ magnétique  $\vec{B}$  agissant sur un dipôle magnétique  $\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S + \vec{\mu}_I + \vec{\mu}^{\text{rot}}$ . Les dipôles sont définis par :

1.  $\hbar \vec{\mu}_L \stackrel{\text{def}}{=} \mu_B g_L \vec{L}$  où  $g_L = 1 - m_e/M$  et où le magnéton de Bohr est  $\mu_B \approx 1,4$  MHz/gauss.
2.  $\hbar \vec{\mu}_S \stackrel{\text{def}}{=} \mu_B g_e \vec{S}$  où  $g_e \approx 2,002$  est donné dans la table des constantes A.1.
3.  $\hbar \vec{\mu}_I \stackrel{\text{def}}{=} \mu_N g_I \vec{I}$  où  $g_I(\text{Cs}) \approx 0,7369$  et  $\mu_N = \frac{m_e}{m_p} \mu_B \approx 760$  Hz/gauss.
4.  $\hbar \vec{\mu}^{\text{rot}} \stackrel{\text{def}}{=} \mu_N g^{\text{rot}} \vec{\ell}$  où  $g^{\text{rot}} = \frac{m_e}{M_A + M_B} \frac{Z_A M_B^2 + Z_B M_A^2}{M_A M_B}$ .

Le hamiltonien d'interaction s'écrit alors :  $H^{\text{champ}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{\mathcal{F}} = -\mu_Z \mathcal{F}_Z$  et agit sur les états  $|\alpha; M_F, F\rangle$ . À l'ordre 1 d'un traitement perturbatif, on obtient une levée de dégénérescence des sous-états  $M_F$  :

$$\langle \alpha; M_F, F | H^{\text{champ}} | \alpha; M_F, F \rangle = M_F \mathcal{F}_Z \langle \alpha; M_F = 1, F | -\mu_Z | \alpha; M_F = 1, F \rangle$$

Dans le cas d'un champ magnétique, comme  $\mu_I$  et  $\mu^{\text{rot}}$  sont  $m_e/m_p \approx 2000$  fois plus petit que  $\mu_S$  et  $\mu_L$ , on les néglige souvent<sup>27</sup> et l'on définit parfois un facteur de Landé  $g_J$  pour l'état moléculaire  $|\Lambda, \Omega, S, \Sigma\rangle$  par

$$g_J \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\langle \Lambda, \Omega, S; M_J, J | H^{\text{champ}} \vec{B} | \Lambda, \Omega, S; M_J, J \rangle}{-M_J \mu_B B_Z} \approx \frac{(g_L \Lambda + g_e \Sigma) \Omega}{J(J+1)} \quad \text{si } J \neq 0$$

$$g_J \stackrel{\text{def}}{=} 0 \quad \text{sinon} \tag{D.60}$$

Signalons que ce résultat se démontre en utilisant les formules J.19 et 2.58 de l'appendice J, où l'on remplace  $\mu_p$  par  $(\mu_S)_Z + (\mu_L)_Z$  (i.e.  $q = p = 0$ ), puis en calculant les coefficients de Clebsch-Gordan par la formule [Varshalovich et al., 1989] 8.5 (8).

*Les états  $\Omega = 0$  tels les états  $^1\Sigma$  (qui sont souvent les états fondamentaux des molécules diatomiques), sont donc très peu sensibles au champ magnétique.*

## D.10 Cas de Hund

Détaillons les cas (b) et (d) de Hund laissés de côté dans de la section 2.13. La table 2.1 résume tous les résultats.

### D.10.1 Cas (b) de Hund : $\Delta E^{\text{el}} \gg \Delta E^{\text{rot}} \gg \Delta E^{\text{SO}}$

Ce cas est atteint pour les molécules légères (voir la figure 2.6) ou si  $\Lambda = 0$  et  $S \neq 0$  (voir [Herzberg, 1950] V.2).

#### Hamiltonien et notations spectroscopiques

Le deux termes les plus importants parmi  $\Delta E^{\text{el}}, \Delta E^{\text{SO}}, \Delta E^{\text{rot}}$  sont des termes sans spins. Tout se passe comme si le spin n'existait presque pas. Le hamiltonien s'écrit alors :

$$H^{0,(b)} = H^{\text{el}} + [H^{\text{rot}} = \frac{(\vec{N} - \vec{L})^2}{2\mu R^2}]$$

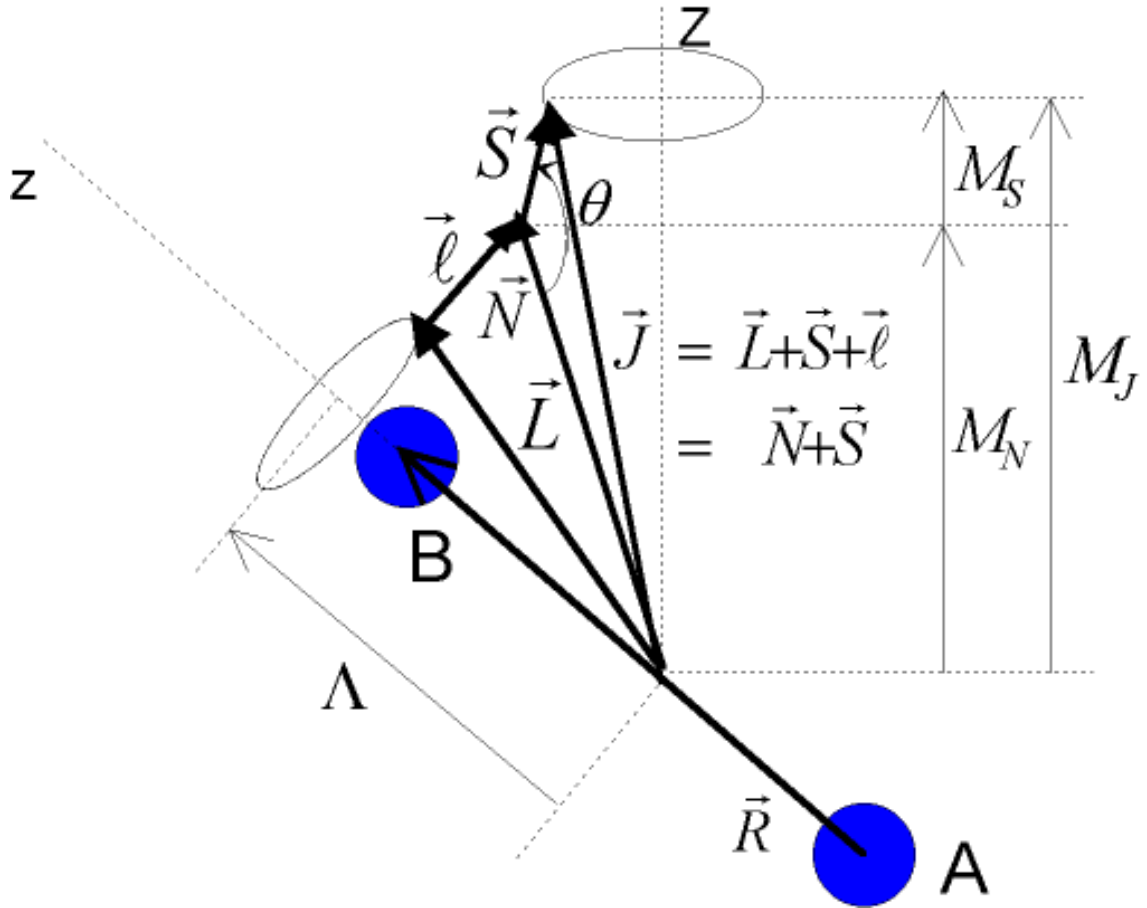


FIG. D.2: Diagramme vectoriel des couplages dans le cas (b) de Hund. Afin de retrouver le plus fidèlement les résultats issus de la mécanique quantique, le couplage entre  $\vec{N}$  et  $\vec{S}$  pour donner  $\vec{J}$  est représenté de façon à avoir  $\cos \theta = \frac{J(J+1) - N(N+1) - S(S+1)}{2\sqrt{N(N+1)}\sqrt{S(S+1)}}$ . Cette représentation s'appelle le modèle vectoriel.

Cette écriture est celle que nous avons toujours utilisée avant d'introduire le spin. On voit facilement que  $\vec{S}^2, S_Z, \vec{N}^2, N_Z, N_z = L_z$  commutent entre eux et fourniront les bons nombres quantiques  $S, M_S, N, M_N, \Lambda$ . Il est inutile d'utiliser les autres nombres quantiques qui ne sont intéressants qu'en présence de spin<sup>28</sup>.

Les interactions du moment cinétique de spin  $S$  avec l'axe internucléaire sont très faibles, le nombre quantique  $\Omega$  n'est donc plus défini. La projection  $\Lambda \stackrel{\text{def}}{=} L_z$  est couplée avec le moment cinétique nucléaire  $\vec{l}$  et forme le moment cinétique total sans spin  $\vec{N}$ .  $\vec{N}$  se couple finalement avec  $\vec{S}$  pour former le moment cinétique total (sans spin nucléaire)  $\vec{J}$ . En figure D.2 est présenté le diagramme vectoriel des couplages correspondant au cas (b).

### Symétries et fonctions d'onde

Les fonctions d'onde se déduisent, en omettant pour simplifier ( $\sigma'$ ) et ( $\omega'$ ), de celles du cas (a) par la relation suivante (voir [Huestis, 1996] (32.78)) :

$$\left| \Psi_{N,\pm}^{M_J,J} \right\rangle = \sum_{\Sigma} \langle J, -\Omega, S, \Sigma | N, -\Lambda \rangle |\alpha, |\Lambda|, (\sigma'), (\omega'); S, \Sigma; J, M_J, |\Omega|; v; \pm \rangle \quad (\text{D.61})$$

$$\stackrel{\text{def}}{=} |\alpha, |\Lambda|, S; N, J, M_J; v \rangle \quad (\text{D.62})$$

<sup>27</sup> Si on ne les néglige pas, il est préférable de tenir aussi compte du terme quadratique en  $B$ , qui peut leur devenir comparable.

<sup>28</sup> Notons que le choix des nombres quantiques dépend énormément des auteurs, on pourra comparer [Lefebvre-Brion and Field, 1986, Nikitin and Umanskii, 1984, Aquilanti and Grossi, 1980, Hougen, 1970]. Nous avons suivi le choix de [Xie and Zare, 1990].



## Énergie rotationnelle

Une fois introduit  $H^{\text{rot}}$ , les différentes composantes ont des énergies de l'ordre de  $E = B_v(N(N+1) - 2\Lambda^2)$ . Comme expliqué précédemment, cette écriture dépend du choix des opérateurs qu'on laisse de côté. On peut par exemple laisser  $\vec{L}^2$  (notre choix) ou bien ne garder que la partie non diagonale de  $\vec{L}^2$  en lui ôtant  $\Lambda^2$ . Un autre choix est par exemple effectué par [Landau and Lifchitz, 1988] chap 84.

### D.10.2 Cas (d) de Hund : $\Delta E^{\text{rot}} \gg \Delta E^{\text{el}} \gg \Delta E^{\text{SO}}$

Ce cas se rencontre pour des états de Rydberg de  $n$  grand et  $l \neq 0$  (i.e. l'électron est loin du cœur)<sup>29</sup> ou pour des niveaux rotationnels très élevés  $J \gg 1$ .<sup>30</sup>

## Hamiltonien et notations spectroscopiques

Le hamiltonien s'écrit :

$$H^{0,(d)} = \left( H^{\text{rot}} = \frac{\vec{\ell}^2}{2\mu R^2} \right) + [H^{\text{el}}]$$

Les couplages précédents ne sont plus applicables puisque le couplage entre le moment cinétique orbital électronique  $\vec{L}$  et le moment cinétique nucléaire  $\vec{\ell}$  est très fort (voir la figure D.3). De cette façon, les états électroniques "purs", avec une valeur de  $\Lambda$  bien définie, n'ont plus de sens.

Soulignons que les mouvements électronique et nucléaire ne se séparent que dans les seuls cas (a) et (c), on ne peut donc vraiment définir des courbes de potentiel que dans ces cas.

## Énergie et dégénérescence

Les fonctions d'onde à choisir sont :  $|\alpha, L, N, S, J, M_J, \ell; v\rangle$ . Dans cette approximation, les niveaux rotationnels  $2S + 1$  fois dégénérés ont une énergie  $E \approx B_v \ell(\ell + 1)$ .

## Symétries et fonctions d'onde

En première approximation, le spin peut être traité séparément. Les fonction d'onde sont (voir [Huestis, 1996]) :

$$\left| \Psi_{\ell, L}^{J, M_J} \right\rangle = \sum_{\Lambda} (-1)^{L+\Lambda} \langle J - \Lambda, L\Lambda | \ell 0 \rangle |\alpha, \Lambda; J, M_J, \Lambda, v\rangle \quad (\text{D.63})$$

## D.11 Prédissociation

Précisons un peu la vision physique développée en section 2.15.

### D.11.1 Déplacement énergétique

Avec des notations "évidentes", la théorie donne :

$$\Delta E_{J,v} = E_1 - E_1^0 = \mathcal{P} \int dE' \frac{|W_{1,2}(E')|^2}{E - E'}$$

où  $\mathcal{P} \int = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{E-\varepsilon} + \int_{E+\varepsilon}^{+\infty}$  est la partie principale.

Ce déplacement est souvent très faible car  $W_{1,2}(E')$  varie lentement près de  $E$ . Sauf dans le cas important où  $E \approx E_C$ .

<sup>29</sup>Ce cas permet d'isoler l'électron du cœur et de traiter le problème plus simplement. Nous n'aborderons pas cet aspect. Un traitement est effectué dans [Lefebvre-Brion and Field, 1986] 2.2. en considérant les opérateurs  $(L_z)_{\text{cœur}}, (N_z)_{\text{cœur}}$  etc. qui sont plus adaptés.

<sup>30</sup>Cela autorise un traitement semi-classique, présenté dans [Nikitin and Zare, 1994].



Les formules précédentes peuvent être évaluées grâce aux formules semi-classiques WKB de l'appendice K. Un calcul effectué (avec  $\hbar = 1$ ) dans [Lefebvre-Brion and Field, 1986] 6.5 et dans [Landau and Lifchitz, 1988] chap 90) donne :

$$\Gamma_v^{WKB,J} = \Gamma_v^{WKB,J^0} \sin^2\left(\Delta\phi(E; J, v) + \frac{\pi}{4}\right) \quad (\text{D.65})$$

$$\text{où } \Gamma_v^{WKB,J^0} = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{E_{J,v+1} - E_{J,v-1}}{\sqrt{E_{J,v} - E_C}}} \left| \langle \Psi_1^{\text{el}} | W_{1,2}(R_C) | \Psi_2^{\text{el}} \rangle \right|^2 \quad (\text{D.66})$$

$$\text{et } \Delta\phi(E; J, v) = \int_{a_2}^{R_C} k_2(E_{J,v}(R)) dR + \int_{R_C}^{b_1} k_1(E_{J,v}(R)) dR \quad (\text{D.67})$$

ainsi que :

$$\Delta E_{J,v}^{WKB} = \frac{\hbar \Gamma_v^{WKB,J^0}}{4} \sin\left(2\Delta\phi(E; J, v) + \frac{\pi}{2}\right)$$

Signalons qu'un traitement Landau-Zener tenant compte de la probabilité de prédissociation lors d'une vibration est effectué par [Almazor, 1998] p82.

# Annexe E

## Complément au chapitre 3

### E.1 Méthode générale d'étude des potentiels moléculaires

On s'inspire ici des thèses de [Henriet-Scavennec, 1983, Magnier, 1993, Allouche, 1993, Cabrol, 1996].

Les méthodes générale d'étude des potentiels moléculaires sont très nombreuses (Hartree-Fock, variationnelle etc.). Certaines prennent en compte tous les électrons, avec leurs corrélations ou non, dans un traitement relativistes ou non, à l'aide d'un champ moyen ou non etc.<sup>1</sup>.

Revenons un instant sur la méthode du potentiel effectif, développée en section 1.2.2, et ne faisant intervenir que les deux électrons externes.

Les électrons de cœur sont fortement liés et ne jouent qu'un rôle mineur dans la formation des liaisons, par contre les électrons de valence auront un rôle prépondérant. H. Hellmann eut donc l'idée en 1935 de séparer le hamiltonien atomique en une partie cœur et une partie valence. Le principe de la méthode est de ne considérer dans le calcul que les électrons externes et de représenter l'effet de l'ensemble noyau+électrons de cœur par un potentiel effectif.

Une façon de prendre en compte les effets de cœurs, tout en utilisant un seul électron de valence pour chaque atome, est de modéliser le dimère alcalin par deux cœurs (ioniques à couches fermées) polarisables  $A^+$  et  $B^+$  autour desquels gravitent deux électrons 1 et 2 externes de valence. Le hamiltonien atomique s'écrit  $H_A^{\text{at,non rel}}(\vec{r}_{A1}) = T^e(\vec{r}_{A1}) + V_{\text{pot,eff.}}(r_{A1})$ . Dans l'ABO i.e. à noyaux bloqués, comme  $A$  ne bouge pas, on a  $T^e(\vec{r}_1) = T^e(\vec{r}_{A1})$ , le hamiltonien électronique 2.11 non relativiste devient

$$H^{\text{el,BO}} = H_A^{\text{at,non rel}}(\vec{r}_{A1}) + H_B^{\text{at,non rel}}(\vec{r}_{B2}) + \underbrace{-\frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R}}_{H^{\text{int,non rel}}} + V_{\text{pol}} \quad (\text{E.1})$$

que l'on pourra comparer à la vision à cœur gelé donnée par la formule 3.1.  $V_{\text{pol}}$  contient les termes de polarisations des deux cœurs  $A^+$  et  $B^+$  sous l'effet des champs  $\vec{E}$  créés par l'autre cœur et les 2 électrons (voir la figure E.1).

On peut rapidement évaluer ce terme de polarisation en fonction de la polarisabilité dipolaire  $\alpha_d$  des cœurs.<sup>2</sup> Par définition de la polarisabilité dipolaire, il se crée en  $B^+$  un dipôle  $\vec{p} = \alpha_d^{B^+} \vec{E}^B(\vec{R}_B)$  où  $\vec{E}^B(\vec{R}_B) = \vec{E}_1^B(\vec{R}_B) + \vec{E}_2^B(\vec{R}_B) + \vec{E}_{A^+}^B(\vec{R}_B)$  est le champ électrique créé par 1, 2 et  $A^+$  au point où se situe le cœur  $B^+$ . L'abaissement d'énergie résultant de l'énergie potentielle de ce dipôle est (voir [Cohen-Tannoudji et al., 1996] p1174 et la formule 1.12)  $-\frac{1}{2} \vec{p} \cdot \vec{E}^B(\vec{R}_B)$ . Nous connaissons l'expression des champs électriques, par exemple  $\vec{E}_{A^+}^B = \frac{-qe\vec{n}}{4\pi\epsilon_0 R^2}$ . Il est donc facile de calculer  $V_{\text{pol}}$ , en prenant garde

---

<sup>1</sup>On peut aussi copier ce qui a été fait pour l'atome, i.e. prendre un seul électron et déterminer sa fonction d'onde pour former une orbitale (dite moléculaire)  $nl$ , que l'on note  $1\sigma$  par exemple si  $n = 1$  et  $l = 0$ . On peut ensuite remplir les couches successives. Nous n'aborderons pas cette méthode, mais nous la mentionnons pour que la lecture de certains articles ne soit pas mystérieuse. L'état fondamental de  $N_2$  est par exemple  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4$ . Dans cette méthode un  $e^-$  est caractérisé par  $\lambda$  (notation de la table 1). De plus  $n, l$  gardent aussi leurs sens dans l'hypothèse de l'atome uni (noyaux supposés confondus). Cette notation est utilisée pour  $R$  petit

<sup>2</sup>On ne s'intéresse dans cet exposé succinct ici qu'à l'ordre le plus bas en  $1/R$  du terme, on omet donc l'influence de la polarisabilité quadripolaire.

de ne pas compter les termes comme  $-\alpha_d^{B+} \vec{E}_2^B \cdot \vec{E}_2^B$  qui sont déjà inclus dans  $H_B^{\text{at,non rel}}(\vec{r}_{B2})$  au travers de  $V_{\text{pot,eff.}}(r_{B2})$  (voir la formule 1.7).

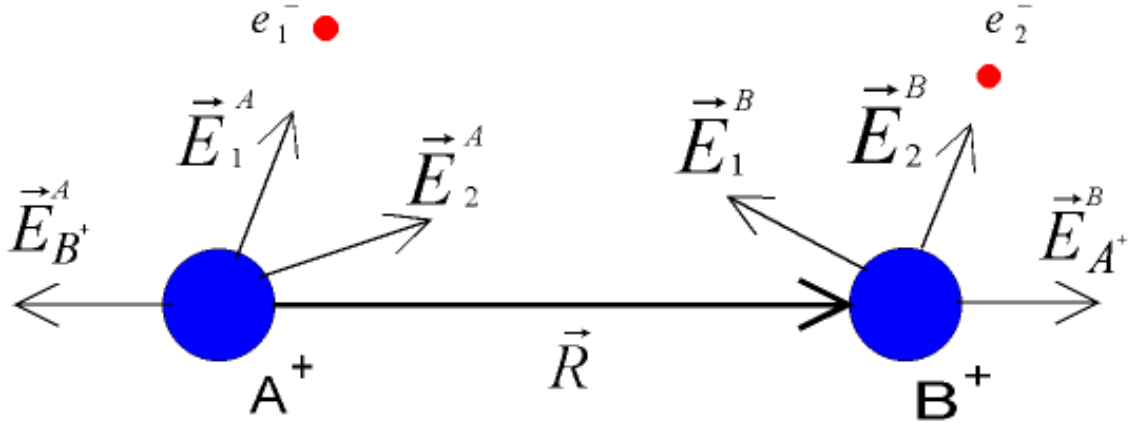


FIG. E.1: Polarisation des cœurs dans une molécule diatomique due aux champs électriques créés par les électrons de valence et par l'autre cœur.

Le hamiltonien est donc connu, il nous suffit de dire qu'il ne reste plus qu'à résoudre l'équation de Schrödinger. Ce n'est pas le travail numérique le plus facile, il faut en particulier utiliser des fonctions de coupure pour éviter les divergences lorsque  $R = 0$  par exemple. Par exemple par un calcul variationnel, en choisissant des fonctions d'essais qui sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (L.C.A.O. en anglais). Pour une introduction à cette méthode on peut consulter [Cohen-Tannoudji et al., 1996] G<sub>XI</sub> et [Lefebvre-Brion and Field, 1986] 2.2.3.

En améliorant la description simpliste effectuée ci-dessus, on peut obtenir les courbes de potentiel pour toute distance interatomique  $R$ . Les courbes en cas (a) de Hund du césium peuvent être trouvées dans les articles de [Foucrault et al., 1992, Krauss and Stevens, 1990, N.Spiess, 1989] et sont représentées sur la figure 3.1 page 93.

Dans toute la suite nous n'allons étudier que les cas où  $R$  est grand.

## E.2 Les interactions électrostatiques et le développement multipolaire pour les grandes distances

Détaillons ici, avec les notations de la section 3.3.1, les calculs nécessaires pour obtenir la formule 3.6.

### E.2.1 Hamiltonien d'interaction

Éeffectuons un développement de Taylor au voisinage de  $R_B$  du potentiel  $V^B(\vec{r}_l)$  donné par la formule 3.4.

$$V^B(\vec{r}_l) = V^B(\vec{R}_B) + \left( \vec{\nabla}_\alpha V^B \right)_{\vec{R}_B} r_{Bl\alpha} + \frac{1}{2} \left( \vec{\nabla}_\alpha \vec{\nabla}_\beta V^B \right)_{\vec{R}_B} r_{Bl\alpha} r_{Bl\beta} + \dots$$

avec la convention de sommation des indices répétés ;  $\alpha = x, y, z$  de même pour  $\beta$ .

En notant  $E_\alpha^B(\vec{R}_B) = - \left( \vec{\nabla}_\alpha V^B \right)_{\vec{R}_B}$  la composante du champ électrique. Nous pouvons récrire la formule 3.4 :

$$H^{\text{int,non rel}} = \underbrace{\sum_{l \in B} q_l}_{Q^B \text{ charge de } B} V^B(\vec{R}_B) - \underbrace{\sum_{l \in B} q_l r_{Bl\alpha}}_{\mu_\alpha^B \text{ dipôle de } B} E_\alpha^B(\vec{R}_B) - \quad (\text{E.2})$$

$$\frac{1}{3} \left[ \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{l \in B} q_l (3r_{Bl_\alpha} r_{Bl_\beta} - r_{Bl}^2 \delta_{\alpha\beta})}_{\Theta_{\alpha\beta}^B} \right] \underbrace{\left( \vec{\nabla}_\alpha E_\beta^B \right)_{\vec{R}_B}}_{E_{\alpha\beta}^B \text{ tenseur gradient de champ}} \dots \quad (\text{E.3})$$

où  $\vec{\Theta}$  est le tenseur moment quadripolaire électrique (voir [Cohen-Tannoudji et al., 1996] E<sub>X</sub>(30)) défini avec une trace nulle. Pour cela on a utilisé l'équation de Poisson  $\Delta V^B(\vec{R}_B) = 0$  qui s'écrit aussi  $\left( \vec{\nabla}_\alpha \vec{\nabla}_\beta V^B \right)_{\vec{R}_B} \delta_{\alpha\beta} = 0$ .

### E.2.2 Développement multipolaire du potentiel d'un atome

Afin d'améliorer l'écriture de l'équation E.3, reprenons l'étude de  $V^B(\vec{R}_B) = \sum_{k \in A} \frac{q_k}{4\pi\epsilon_0 r_{kB}}$ . On effectue un développement limité en  $\vec{0}$  de  $f(\vec{r}_{Ak}) = \|\vec{R} - r_{Ak}\|^{-1}$  dans la première expression ci-dessous pour obtenir les suivantes :

$$\begin{aligned} 4\pi\epsilon_0 V^B(\vec{R}_B) &= \sum_{k \in A} \frac{q_k}{\|\vec{R} - \vec{r}_{Ak}\|} \\ &= \sum_{k \in A} q_k \left[ \frac{1}{R} + \left( \frac{\partial}{\partial r_{Ak_\alpha}} \frac{1}{\|\vec{R} - r_{Ak}\|} \right)_0 r_{Ak_\alpha} + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial r_{Ak_\alpha} r_{Ak_\beta}} \frac{1}{\|\vec{R} - \vec{r}_{Ak}\|} \right)_0 r_{Ak_\alpha} r_{Ak_\beta} + \dots \right] \\ &= \sum_{k \in A} q_k \left[ R^{-1} - r_{Ak_\alpha} \vec{\nabla}_\alpha R^{-1} + \frac{1}{2} r_{Ak_\alpha} r_{Ak_\beta} \vec{\nabla}_\alpha \vec{\nabla}_\beta R^{-1} - \dots \right] \end{aligned} \quad (\text{E.4})$$

$$= Q^A \underbrace{R^{-1}}_{4\pi\epsilon_0 T^{(-1)}} - \mu_\alpha^A \underbrace{\left( -\frac{R_\alpha}{R^3} \right)}_{4\pi\epsilon_0 T_\alpha^{(-2)} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{\nabla}_\alpha R^{-1}} + \frac{1}{3} \Theta_{\alpha\beta}^A \underbrace{\left( \frac{3R_\alpha R_\beta - R^2 \delta_{\alpha\beta}}{R^5} \right)}_{4\pi\epsilon_0 T_{\alpha\beta}^{(-3)} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{\nabla}_\alpha \vec{\nabla}_\beta R^{-1}} - \dots \quad (\text{E.5})$$

Ce développement limité est celui des moments  $2^j$ -polaires de  $A$  en puissance de  $R^{-(1+j)}$  (contenue dans les termes  $T^{-(1+j)}$ ). Il est plus astucieux d'écrire les tenseurs  $2^j$ -polaires d'une façon standard, i.e. faire apparaître leurs  $m^{\text{ème}}$  composantes irréductibles afin de pouvoir plus tard appliquer le théorème de Wigner-Eckart. E.5 s'écrit alors :

$$V^B(\vec{R}_B) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^{m=j} \sqrt{\frac{4\pi}{2j+1}} (-1)^m Q_j^{-m}(A) \frac{1}{R^{j+1}} Y_j^m(\theta_{\vec{R}_B}, \varphi_{\vec{R}_B}) \quad (\text{E.6})$$

où  $Q_j^m(A)$  est défini par l'équation 3.5. On pourra consulter [Cohen-Tannoudji et al., 1996] E<sub>X</sub>(34), [Messiah, 1964] XVII (35), B(98), [Landau and Lifchitz, 1989b] chap 41 ou [Bussery, 1984], pour toute précision.

### E.2.3 Écriture du hamiltonien en fonction des multipôles

En prenant l'opposé du gradient (n'agissant ici que sur  $\vec{R}$ ) de l'équation E.4, on trouve  $E_\gamma^B = -Q^A T_\gamma^{(-2)} + \mu_\gamma^A T_{\gamma\alpha}^{(-3)} + \dots$ . De même  $E_{\delta\gamma}^B = -\vec{\nabla}_\delta \vec{\nabla}_\gamma V^B = -Q^A T_{\delta\gamma}^{(-3)} + \mu_\alpha^A T_{\delta\gamma\alpha}^{(-4)} - \frac{1}{3} \Theta_{\alpha\beta}^A T_{\delta\gamma\alpha\beta}^{(-5)} + \dots$ . En conclusion nous pouvons alors réécrire l'équation E.2 sous la forme

$$H^{\text{int, non rel}} = T^{(-1)} Q^A Q^B + T_\alpha^{(-2)} (Q^A \mu_\alpha^B - Q^B \mu_\alpha^A) + T_{\alpha\beta}^{(-3)} \left( \frac{1}{3} (Q^A \Theta_{\alpha\beta}^B + Q^B \Theta_{\alpha\beta}^A) - \mu_{\alpha\beta}^A \mu_\beta^B \right) + \dots \quad (\text{E.7})$$

Nous avons atteint notre but du développement limité en puissance de  $1/R$ . Cette écriture permet de montrer par exemple que

$$\begin{aligned} \Delta E^{\text{elec}} &= T^{(-1)} Q^A Q^B + T_\alpha^{(-2)} (Q^A \mu_{\alpha,0}^B - Q^B \mu_{\alpha,0}^A) + \\ &T_{\alpha\beta}^{(-3)} \left( \frac{1}{3} (Q^A \Theta_{\alpha\beta,0}^B + Q^B \Theta_{\alpha\beta,0}^A) - \mu_{\alpha,0}^A \mu_{\beta,0}^B \right) + \dots \end{aligned} \quad (\text{E.8})$$

qui est l'équation 3.7. Mais l'écriture 3.6 de l'équation E.7 est plus utile pour un traitement formel par le théorème de Wigner-Eckart, c'est pourquoi nous l'avons privilégiée dans le chapitre général. La formule E.7 n'est pas inutile, elle permet en regardant le terme en  $T^{(-3)}$ , et sa définition donnée par la formule E.5, de retrouver la formule usuelle de l'interaction dipôle-dipôle décrite par l'expression 3.2.

### E.3 États propres du cas (a) de Hund ayant la bonne symétrie

Le but de cette section est d'effectuer avec rigueur les calculs des symétries moléculaires utilisées dans la section 3.4.3.

#### E.3.1 Effet de l'inversion électronique $I^{\text{orb,el}}$ . État $g$ ou $u$

Calculons l'effet de  $I^{\text{orb,el}}$  sur un élément de base. D'après l'étude menée au chapitre 1.2.2, on connaît la parité des états atomiques  $\Psi_{nlm_l}^A(-\vec{r}_{A1})\chi_{s=1/2m_s} = (-1)^l \Psi_{nlm_l}^A(\vec{r}_{A1})\chi_{s=1/2m_s}$ . En utilisant la définition D.29, on voit donc (voir aussi la figure E.2) que

$$I^{\text{orb,el}} f(\vec{r}_{A1}, \vec{r}_{B2}) = I^{\text{orb,el}} f(\vec{r}_1 + \vec{R}/2, \vec{r}_2 - \vec{R}/2) = f(-\vec{r}_1 + \vec{R}/2, -\vec{r}_2 - \vec{R}/2) = f(-\vec{r}_{B1}, -\vec{r}_{A2})$$

On en déduit immédiatement

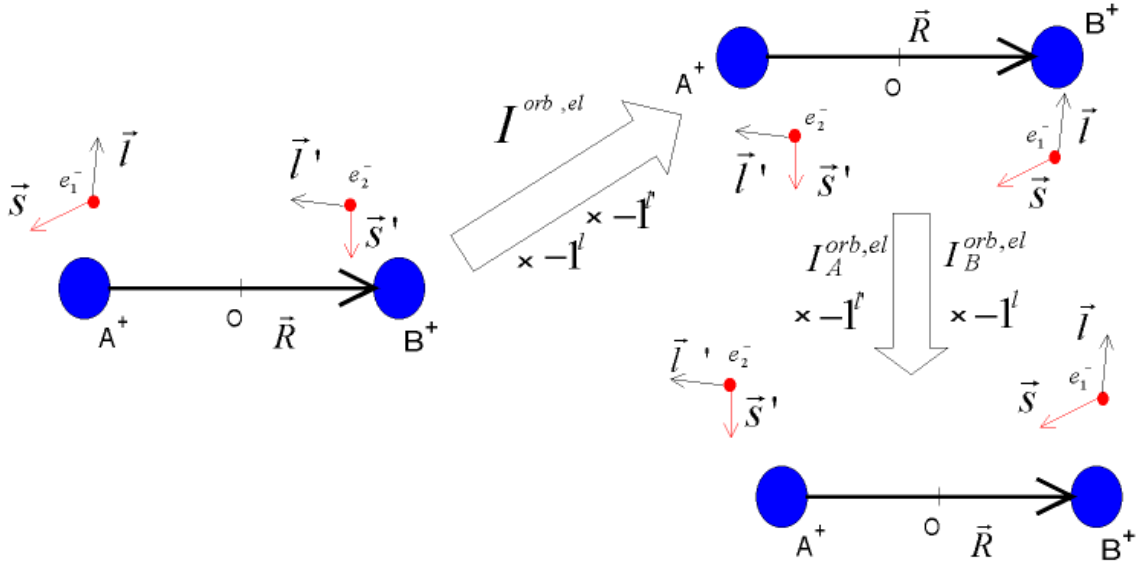


FIG. E.2: Effet des inversions électroniques  $I^{\text{orb,el}}$  et  $I_A^{\text{orb,el}}$ ,  $I_B^{\text{orb,el}}$ . Nous avons représenté les moments cinétiques orbitaux du type :  $\vec{l} = \vec{r} \wedge m_e \vec{v}$  et de spin  $\vec{s}$ . Il peut être utile pour la compréhension de rajouter les vitesses, qui n'ont pas été représentées ici car elles se déduisent de  $\vec{l}$ . Les inversions sont accompagnées d'une multiplication des parités  $(-1)^l$  et  $(-1)^{l'}$  atomiques. On en déduit que  $I^{\text{orb,el}} \neq I_A^{\text{orb,el}} I_B^{\text{orb,el}}$ . Cela donne aussi une vision simple de la formule E.9.

$$I^{\text{orb,el}} \Psi_{nlm_l}^A(\vec{r}_{A1})\chi_{s=1/2m_s}^1 \Psi_{n'l'm'_l}^B(\vec{r}_{B2})\chi_{s'=1/2m'_s}^2 = (-1)^l (-1)^{l'} \Psi_{nlm_l}^A(\vec{r}_{B1})\chi_{s=1/2m_s}^1 \Psi_{n'l'm'_l}^B(\vec{r}_{A2})\chi_{s'=1/2m'_s}^2$$

Mais dans le cas d'atomes identiques ( $Z_A = Z_B$  et  $M_A = M_B$ )  $\Psi^A = \Psi^B$ , on a donc

$$I^{\text{orb,el}} |1 : nlm_l m_s\rangle_A \otimes |2 : n'l'm'_l m'_s\rangle_B = (-1)^l (-1)^{l'} |2 : n'l'm'_l m'_s\rangle_A \otimes |1 : nlm_l m_s\rangle_B \quad (\text{E.9})$$

On voit que l'action de  $I^{\text{orb,el}}$  ressemble à celle de  $P_{12}$ , en utilisant les mêmes méthodes que précédemment on prouve alors que l'action de  $I^{\text{orb,el}}$  sur la formule 3.20 est

$$I^{\text{orb,el}} |(1 : nl)_A (2 : n'l')_B; L, m_L\rangle = \sum_{m_l m'_l} \langle l, l'; m_l, m'_l | L, m_L \rangle I^{\text{orb,el}} |1 : nlm_l\rangle_A \otimes |2 : n'l'm'_l\rangle_B$$

$$= (-1)^l (-1)^{l'} \sum_{m_l m'_l} \langle l, l'; m_l, m'_l | L, m_L \rangle |2 : n'l'm'_l \rangle_A \otimes |1 : nlm_l \rangle_B \quad (\text{E.10})$$

$$= (-1)^l (-1)^{l'} (-1)^{l+l'-L} \sum_{m_l m'_l} \langle l', l; m'_l, m_l | L, m_L \rangle |2 : n'l'm'_l \rangle_A \otimes |1 : nlm_l \rangle_B \quad (\text{E.11})$$

$$= (-1)^l (-1)^{l'} (-1)^{l+l'-L} |(2 : n'l')_A (1 : nl)_B; L, m_L \rangle \quad (\text{E.12})$$

De même son action sur 3.19 est  $I^{\text{orb,el}}|S, m_S \rangle = (-1)^{s+s'-S}|S, m_S \rangle$

De plus,  $I^{\text{orb,el}}$  commutant avec  $P_{12}^{\text{orb}}$ , nous trouvons finalement (en multipliant par  $P_{12}^{\text{orb}}$  pour passer à la seconde ligne et en oubliant pas de conserver l'ordre de l'électron 1 en premier dans l'écriture des spins) son effet sur l'expression 3.18 :

$$I^{\text{orb,el}}|(nl)_A(n'l')_B; L, m_L, S, m_S, \Omega; R \rangle^0 = \quad (\text{E.13})$$

$$(-1)^l (-1)^{l'} (-1)^{l+l'-L+s+s'-S} \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} (1 + (-1)^S P_{12}^{\text{orb}}) \left( |(2 : n'l')_A (1 : nl)_B; L, m_L \rangle \right) \right] \otimes |S, \Sigma \rangle$$

$$I^{\text{orb,el}}|(nl)_A(n'l')_B; L, m_L, S, m_S, \Omega; R \rangle^0 = \quad (\text{E.14})$$

$$(-1)^1 (-1)^l (-1)^{l'} (-1)^{l+l'-L+s+s'-S} \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} (1 + (-1)^S P_{12}^{\text{orb}}) \left( |(1 : n'l')_A (2 : nl)_B; L, m_L \rangle \right) \right] \otimes |S, \Sigma \rangle$$

$$I^{\text{orb,el}}|(nl)_A(n'l')_B; L, m_L, S, m_S, \Omega; R \rangle^0 = \quad (\text{E.15})$$

$$(-1)^1 (-1)^l (-1)^{l'} (-1)^{l+l'-L+s+s'-S} |(n'l')_A (nl)_B; L, m_L, S, m_S, \Omega; R \rangle^0$$

Nous retrouvons bien les formules de [Gao, 1996] et de [Nikitin and Umanskii, 1984]<sup>3</sup>. Cela permet d'écrire dans le cas  $l = 0$ , la formule 3.27.

### E.3.2 Effet de la réflexion électronique. États $\Sigma^+$ et $\Sigma^-$

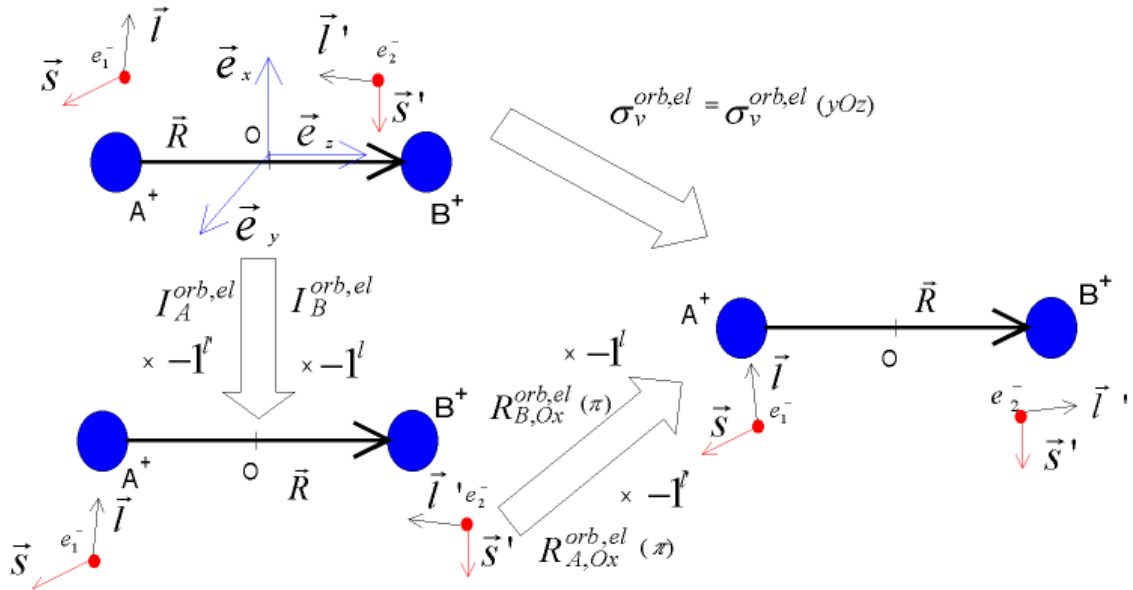


FIG. E.3: Effet successif des opérateurs d'inversions orbitaux électroniques  $I_A^{\text{orb,el}}$ ,  $I_B^{\text{orb,el}}$  et des opérateurs  $R_{A,Ox}^{\text{orb,el}}(\pi)$ ,  $R_{B,Ox}^{\text{orb,el}}(\pi)$  de rotations électroniques orbitales d'un angle  $\pi$  autour de  $Ox$ . On voit que l'opération finale est la même que celle de l'opérateur  $\sigma_v^{\text{orb,el}}$  de réflexion orbitale électronique par rapport au plan  $yOz$ .

Nous savons<sup>4</sup> d'après la remarque faite en section 2.7.2 3 que  $\sigma_v^{\text{orb,el}} = I_A^{\text{orb,el}} R_{A,Ox}^{\text{orb,el}}(\pi) I_B^{\text{orb,el}} R_{B,Ox}^{\text{orb,el}}(\pi)$ ,

<sup>3</sup>Nous avons pris soin de ne pas simplifier des termes afin de pouvoir comparer plus facilement.

<sup>4</sup>Il faut en fait montrer (ce qui est immédiat à partir de la définition D.27) que  $\sigma_v^{\text{orb,el}} = \sigma_{v,A}^{\text{orb,el}} \sigma_{v,B}^{\text{orb,el}}$  et appliquer la remarque à chacune des composantes.



on peut aussi le voir sur le dessin E.3. L'action des  $Y_{lm}$  sous l'effet de la rotation est donné par [Varshalovich et al., 1989] 5.5(6), c'est  $R_{Ox}^{\text{orb,el}}(\pi)Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^l Y_{l-m}(\theta, \varphi)$  permet de trouver

$$\sigma_v^{\text{orb,el}}|1 : nlm_l m_s\rangle_A \otimes |2 : n'l'm'_l m'_s\rangle_B = (-1)^l (-1)^{l'} (-1)^l (-1)^{l'} |1 : nl - m_l m_s\rangle_A \otimes |2 : n'l' - m'_l m'_s\rangle_B$$

Le changement de signe de  $m_l$  dans les coefficients de Clebsch-Gordan s'évalue facilement (il fournit un facteur  $(-1)^{l+l'-L}$  voir [Cohen-Tannoudji et al., 1996] B<sub>X</sub>) et permet de trouver

$$\sigma_v^{\text{orb,el}}|(nl)_A(n'l')_B; L, m_L, S, m_S, \Omega; R\rangle^0 = (-1)^l (-1)^{l'} (-1)^L |(n'l')_A(nl)_B; L, -m_L, S, m_S, \Omega; R\rangle^0 \quad (\text{E.16})$$

Nous retrouvons bien la formule de [Nikitin and Umanskii, 1984]. Par contre [Gao, 1996] bien qu'ayant comme dans notre travail  $\gamma = \psi = 0$  (qui sont les angles de rotations permettant de passer du repère fixe au repère mobile) a choisi  $\sigma_v^{\text{orb,el}} = \sigma_{xz}^{\text{orb,el}}$  et a donc une rotation selon  $Oy$  qui fournit un  $(-1)^{m_L}$  en plus.

Cette formule permet alors d'écrire la base 3.29 lorsque  $l = 0$ .

### E.3.3 Effet de la permutation des noyaux

L'action d'une permutation des noyaux est évidemment :

$$P^N |1 : nLM_l M_s\rangle_A \otimes |2 : n'l'M'_l M'_s\rangle_B = |1 : nLM_l M_s\rangle_B \otimes |2 : n'l'M'_l M'_s\rangle_A \quad (\text{E.17})$$

Il suffit alors d'utiliser les mêmes méthodes qu'auparavant en tenant compte de l'action sur les matrices de rotation (voir la section D.5.4 et la formule 3.30) pour voir que

$$P^N |(nl)_A(n'l')_B; L, m_L, S, m_S, \Omega; R\rangle^0 = e^{-im_L \pi} (-1)^{L+m_L} e^{-im_S \pi} (-1)^{S+m_S} (-1)^1 (-1)^{l+l'-L} (-1)^{s+s'-S} |(n'l')_A(nl)_B; L, -m_L, S, -m_S, -\Omega; R\rangle^0 \quad (\text{E.18})$$

qui est la formule (31) de [Gao, 1996]. Il est plus utile de connaître son action sur la base  $g, u$  définie par l'égalité 3.28, dans notre cas, où  $\ell = 0$ , on obtient

$$P^N |(ns)(n'l'); L = l', m_L, S, m_S, \Omega, \omega'; R\rangle^0 = \omega' (-1)^S |(ns)(n'l'); L, -m_L, S, -m_S, -\Omega, \omega'; R\rangle^0$$

qui ce réécrit à l'aide de 3.29 comme

$$P^N \left| {}^{2S+1}\Lambda_{\Omega, \omega'}^{(+)}(ns + n'l'); R \right\rangle^0 = \omega' (-1)^S \left| {}^{2S+1}\Lambda_{-\Omega, \omega'}^{(+)}(ns + n'l'); R \right\rangle^0 \quad (\text{E.19})$$

### E.3.4 Effet du spin nucléaire

Commençons par étudier ce qui se passe si l'on ajoute (passivement) les spins nucléaires. Il suffit de tout reprendre en tensorisant par

$$|(i)_A(i')_B; IM_I\rangle \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{M_i M'_i} C_{iM_i, i'M'_i}^{IM_I} |i, M_i\rangle_A \otimes |i', M'_i\rangle_B \quad (\text{E.20})$$

pour le césium  $i = i' = 7/2$ ,  $|(i)_A(i')_B; IM_I\rangle$  sera alors noté  $|IM_I\rangle$ . Ce produit tensoriel n'est pas affecté par l'opérateur d'antisymétrie  $\mathcal{A}$  qui n'agit que sur les électrons. *Nous avons de plus choisi de garder ici les axes de quantifications fixes, cela simplifiera le traitement suivant.*

On peut reprendre toute la théorie précédente, et notamment les formules 3.28 et 3.29, sans aucun changement, en tensorisant à droite par  $|(i)_A(i')_B; IM_I\rangle$ . Par contre l'étude de  $P^N$  doit être faite pour antisymétriser proprement les fonctions d'ondes. La formule E.17 devient

$$P^N |1 : nLM_l M_s\rangle_A |2 : n'l'M'_l M'_s\rangle_B |i, M_i\rangle_A |i', M'_i\rangle_B = |1 : nLM_l M_s\rangle_B |2 : n'l'M'_l M'_s\rangle_A |i', M'_i\rangle_A |i, M_i\rangle_B$$

Il suffit de modifier les calculs précédents. Il n'y a pas à tenir compte des matrices  $D_{M_i m_i}^i$  qui permettent de changer d'axes de quantification (comme dans la formule 3.30) car nous avons gardé un axe fixe. On obtient donc :

$$\begin{aligned} P^N |(i)_A(i')_B; IM_I\rangle &= P^N \sum_{M_i M'_i} C_{i M_i, i' M'_i}^{IM_I} |i, M_i\rangle_A |i', M'_i\rangle_B \\ &= \sum_{M_i M'_i} (-1)^{i+i'-I} C_{i' M'_i, i M_i}^{IM_I} |i, M_i\rangle_B |i', M'_i\rangle_A \\ P^N |(i)_A(i')_B; IM_I\rangle &= P^{\text{spins}, N} |(i)_A(i')_B; IM_I\rangle = (-1)^{i+i'-I} |(i')_A(i)_B; IM_I\rangle \end{aligned} \quad (\text{E.21})$$

En regroupant avec la formule E.19, on trouve :

$$\begin{aligned} P^N \left| {}^{2S+1}\Lambda_{\Omega, \omega'}^{(+)}(ns + n'l'); R \right\rangle^0 |(i)_A(i')_B; IM_I\rangle &= \omega' (-1)^S (-1)^{i+i'-I} \times \\ \left| {}^{2S+1} - \Lambda_{-\Omega, \omega'}^{(+)}(ns + n'l'); R \right\rangle^0 |(i')_A(i)_B; IM_I\rangle & \end{aligned} \quad (\text{E.22})$$

### E.3.5 Symétrisation complète des fonctions d'ondes

Il nous faut maintenant écrire la base proprement symétrisée. La partie vibrationnelle n'est pas affectée par  $P^N$ , par contre, la formule D.35 permet d'écrire :

$$\begin{aligned} P^N \left| {}^{2S+1}\Lambda_{\Omega, \omega'}^{(+)}(ns + n'l'); R \right\rangle^0 |(i)_A(i')_B; IM_I\rangle \Psi_{\Omega}^{\text{rot}, M_J, J} &= \omega' (-1)^S (-1)^{i+i'-I} \times \\ \left| {}^{2S+1} - \Lambda_{-\Omega, \omega'}^{(+)}(ns + n'l'); R \right\rangle^0 |(i')_A(i)_B; IM_I\rangle (-1)^J \Psi_{-\Omega}^{\text{rot}, M_J, J} & \end{aligned} \quad (\text{E.23})$$

Qui est bien la formule de [Gao, 1996] (43), car évidemment  $i' = i = 7/2$  ici.

En utilisant des notations simplifiées, proches de celles utilisées lors de l'étude de la base de Wang (formule 2.49), on peut écrire cette formule sous la forme :

$$\begin{aligned} P^N \left| (ns + n'l'), \Lambda, \Omega, \omega', \sigma'; S; J, M_J; R \right\rangle^0 |IM_I\rangle &= \\ -\omega' (-1)^{S+J-I} \left| (ns + n'l'), -\Lambda, -\Omega, \omega', \sigma'; S; J, M_J; R \right\rangle^0 |IM_I\rangle & \end{aligned} \quad (\text{E.24})$$

On voit que pour avoir l'antisymétrie par permutation des noyaux (qui sont des fermions car  $i = i' = 7/2$ ), il faut définir une nouvelle fonction

$$||\Psi^{\text{el, rot}}\rangle \stackrel{\text{def}}{=} \left| (ns + n'l'), |\Lambda|, |\Omega|, \omega', \sigma'; S; J, M_J; R \right\rangle^0 |IM_I\rangle \quad (\text{E.25})$$

qui vérifie  $P^N ||\Psi^{\text{el, rot}}\rangle = -||\Psi^{\text{el, rot}}\rangle$ .

Les formules générales E.24 et E.25 permettent de distinguer les cas suivants :

1. Pour  $\{\Lambda, \Omega\} \neq \{0, 0\}$ .

La définition des nouveaux états utilisant le caractère fermionique des noyaux est :

$$\left| (ns + n'l'), |\Lambda|, |\Omega|, \omega', \sigma'; S; JM_J; R \right\rangle^0 |IM_I\rangle \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \left| (ns + n'l'), \Lambda, \Omega, \omega', \sigma'; S; JM_J; R \right\rangle^0 |IM_I\rangle + \omega' (-1)^{S+J-I} \left| (ns + n'l'), -\Lambda, -\Omega, \omega', \sigma'; S; JM_J; R \right\rangle^0 |IM_I\rangle \right] \quad (\text{E.26})$$

Avec la convention  $\Lambda > 0$  et  $\Omega > 0$  en premier.<sup>5</sup> Les valeurs absolues sont très importantes ici et ne doivent pas être enlevées, elles représentent à la fois une valeur numérique et une notation particulière.

<sup>5</sup>Cela est un choix personnel qui n'est là que pour définir sans ambiguïté les facteurs de phases, mais ne joue absolument aucun rôle dans les calculs.

2. Pour  $\{\Lambda, \Omega\} = \{0, 0\}$ , il est nécessaire d'avoir

$$\omega'(-1)^{S+J-I} = 1 \quad (\text{E.27})$$

ce qui donne une condition sur les valeurs de  $J$  accessibles. On définit alors

$$\begin{aligned} & | (ns + n'l'), |0\rangle, |0\rangle, \omega', \sigma'; S; JM_J; R \rangle^0 |IM_I\rangle \stackrel{\text{def}}{=} \\ & | (ns + n'l'), 0, 0, \omega', \sigma'; S; JM_J; R \rangle^0 |IM_I\rangle \end{aligned} \quad (\text{E.28})$$

Dans ce dernier cas, les deux états de la formule E.24 sont les mêmes, il est donc nécessaire d'avoir la formule E.27 !

### E.3.6 Parité totale

Comme lors de l'équation 2.19, il suffit de regrouper les deux inversions  $I^{\text{orb,el}}$  (donnant par définition un facteur  $\omega'$ ) et  $I^{\text{orb,N}} = P^N P^{\text{spins};N}$  (donnée par les formules E.19 et E.21) pour trouver

$$I^{\text{orb}} \left| {}^{2S+1}\Lambda_{\Omega, \omega'}^{(+)}(ns + n'l'); R \right\rangle^0 = \omega' \omega' (-1)^S (-1)^{i+i'-I} \left| {}^{2S+1} - \Lambda_{-\Omega, \omega'}^{(+)}(ns + n'l'); R \right\rangle^0 \quad (\text{E.29})$$

et donc

$$\begin{aligned} I^{\text{orb}} | (ns + n'l'), |\Lambda\rangle, |\Omega\rangle, \omega', \sigma'; S; JM_J; R \rangle^0 |IM_I\rangle = \\ -\omega'(-1)^{i+i'-I} | (ns + n'l'), |\Lambda\rangle, |\Omega\rangle, \omega', \sigma'; S; JM_J; R \rangle^0 |IM_I\rangle \end{aligned} \quad (\text{E.30})$$

La parité totale est donc (pour  $i = i' = 7/2$ ) :

$$i^{\text{orb}} = \omega'(-1)^I \quad (\text{E.31})$$

### E.3.7 Effet de $\sigma_v^{\text{orb+spin,el}}$ et nouvelle base adaptée à cette symétrie

#### Effet de $\sigma_v^{\text{orb+spin,el}}$ et nouvelle base

Cette symétrie est utile lors de l'étude du cas (c) de Hund effectuée en section 3.6.1.

Il suffit d'utiliser  $\sigma_v^{\text{orb+spin,el}} = \sigma_v^{\text{orb,el}} R_{Ox}^{\text{spin,el}}(\pi)$  et  $R_{Ox}^{\text{spin,el}}(\pi)|S, m_S\rangle = (-1)^S |S, -m_S\rangle$  (voir la formule D.46). Pour trouver que  $\sigma = \sigma'(-1)^S$  et donc que dans notre cas où  $\sigma' = +1$  :

$$\sigma_v^{\text{orb+spin,el}} \left| {}^{2S+1}\Lambda_{\Omega, \omega'}(n0 + n'l'); R \right\rangle = (-1)^S \left| {}^{2S+1} - \Lambda_{-\Omega, \omega'}(n0 + n'l'); R \right\rangle$$

Il nous faut donc définir une base mieux adaptée à cette symétrie, nous arrivons à :

$$\begin{aligned} & \left| {}^{2S+1}|\Lambda|_{|\Omega|, \omega=\omega'}^{\sigma=\pm 1}(n0 + n'l'); R \right\rangle^0 |I, M_I\rangle \stackrel{\text{def}}{=} \\ & \left\{ \begin{array}{l} \left| {}^{2S+1}\Lambda_{\Omega, \omega'}(n0 + n'l'); R \right\rangle^0 |I, M_I\rangle \text{ si } \Lambda = 0 \text{ et } \Omega = 0, \text{ (et alors) } \sigma = (-1)^S \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \left| {}^{2S+1}\Lambda_{\Omega, \omega'}(n0 + n'l'); R \right\rangle^0 |I, M_I\rangle + \sigma(-1)^S \left| {}^{2S+1} - \Lambda_{-\Omega, \omega'}(n0 + n'l'); R \right\rangle^0 |I, M_I\rangle \right] \text{ sinon} \end{array} \right. \end{aligned} \quad (\text{E.32})$$

Avec la convention (personnelle)  $\Lambda > 0$  et  $\Omega > 0$  en premier. Cette définition doit être compatible avec les formules E.26 et E.28, pour éviter les incohérences.

#### Compatibilité avec la base comportant le spin nucléaire

En reprenant la formule E.19, on voit que les deux cas décrit par la formule E.32 :

$$P^N \left| {}^{2S+1}|\Lambda|_{|\Omega|, \omega}^{\sigma}(n0 + n'l'); R \right\rangle^0 = \omega'(-1)^S \sigma(-1)^S \left| {}^{2S+1}|\Lambda|_{|\Omega|, \omega}^{\sigma}(n0 + n'l'); R \right\rangle^0$$

Les formules D.35 et E.21 fournissent

$$P^N \left| {}^{2S+1}\Lambda_{|\Omega, \omega}^\sigma (n0 + n'l'); R \right\rangle^0 |J, M_J\rangle |IM_I\rangle = \omega'(-1)^S \sigma(-1)^S (-1)^{J+i+i'-I} \left| {}^{2S+1}\Lambda_{|\Omega, \omega}^\sigma (n0 + n'l'); R \right\rangle^0 |J, M_J\rangle |IM_I\rangle \quad (\text{E.33})$$

où nous avons factorisé improprement la rotation. Elle doit en fait être écrite  $|J, M_J, \Omega\rangle$  (ou  $-\Omega$ ) et doit être mise dans chacun des termes de E.32. L'effet de  $P^N$  est par ailleurs connu grâce aux équations E.26 et E.28 ; en comparant à la formule E.33, on montre que dans tous les cas on doit avoir :

$$-1 = \omega'(-1)^S \sigma(-1)^S (-1)^{J+i+i'-I} = -\omega' \sigma(-1)^{J-I} \quad (\text{E.34})$$

Ce qui doit être rapproché des termes "ortho" et "para" définis dans la section D.8.3.

### E.3.8 Formule à un centre

Indiquons rapidement ici comment il est possible de calculer l'énergie de dispersion donnée par la formule 3.10.

Une première méthode consiste à noter qu'apparaissent, aux numérateurs de la formule 3.10, les forces d'oscillateurs des transitions atomiques ; celles-ci sont parfois connues expérimentalement, cela peut permettre alors de calculer ce terme.

Il existe plusieurs autres méthodes pour pallier cette difficulté, on se rapportera à la thèse de [Bussey, 1984] p18 ou à [Dalgarno and Davison, 1966] chap IV pour tous les détails. Mentionnons juste l'idée qui à partir de l'égalité (voir [Marinescu and Dalgarno, 1995] (81)) (valable si  $a > 0$  et  $b > 0$ ) dite formule à un centre :

$$\frac{1}{a+b} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \text{Re} \left( \frac{1}{a+i\omega} \right) \text{Re} \left( \frac{1}{b-i\omega} \right) d\omega, \quad (\text{E.35})$$

permet de découpler les deux atomes et de faire apparaître la polarisabilité dynamique (voir la formule E.53 le définissant) de chaque atome. Cette formule se démontre par un calcul de résidu en bouclant l'intégrale ramenée de  $-\infty$  à  $+\infty$  par un demi-cercle.

### E.3.9 Domaine de validité de l'expansion multipolaire

Revenons à la validité du traitement précédent déjà évoqué en section 3.3.3.

Une borne simple a été donnée par [Ji et al., 1995] en 1995, qui proposent  $R_{\text{LR}-m}$  comme borne inférieure de validité de ce développement (pour des dimères alcalins neutres) avec :

$$R_{\text{LR}-m} \stackrel{\text{def}}{=} 2\sqrt{3} \left[ \langle nlm_l | z^2 | nlm_l \rangle_A^{1/2} + \langle n'l'm'_l | z^2 | n'l'm'_l \rangle_B^{1/2} \right] \text{ où} \quad (\text{E.36})$$

$$\langle nlm_l | z^2 | nlm_l \rangle_A^{1/2} \approx \left( \frac{1}{3} - \frac{2}{3} \frac{3m_l^2 - l(l+1)}{(2l+3)(2l-1)} \right) \langle nlm_l | r^2 | nlm_l \rangle_A \text{ et} \quad (\text{E.37})$$

$$\langle nlm_l | r^2 | nlm_l \rangle \approx \left[ a_0 \frac{m_e + M_A}{M_A} \right]^2 \frac{n^4}{(Z^{\text{eff}})^2} \left[ 1 + \frac{3}{2} \left( 1 - \frac{l(l+1) - 1/3}{n^*2} \right) \right] \quad (\text{E.38})$$

où l'on a repris la formule hydrogénoïde C.2.

Cette borne est notée  $R_{\text{LR}-m}$  car elle améliore une borne précédente (1973) de Le Roy donnée par la formule 3.11.

## E.4 Intégrale d'échange

Reprenons le calcul à partir de la formule 3.35.

### E.4.1 Calcul des intégrales d'échange

En utilisant des égalités du genre  ${}_A\langle 1a|_B\langle 2b|H^{\text{int,non rel}}|1\tilde{b}\rangle_B|2\tilde{a}\rangle_A = {}_A\langle 1b|_B\langle 2a|H^{\text{int,non rel}}|1\tilde{a}\rangle_B|2\tilde{b}\rangle_A$ <sup>6</sup> on réécrit avec la définition 3.34

$$\begin{aligned} \langle 1A; 2B; ab|H^{\text{ech}}|1A, 2B; \tilde{a}\tilde{b}\rangle &= (-1)^S \langle 1A; 2B; ab|H^{\text{int,non rel}}|1B, 2A; \tilde{b}\tilde{a}\rangle \\ &= (-1)^S 2(c^{\text{norm}})^2 \left[ \underbrace{{}_A\langle 1a|_B\langle 2b|H^{\text{int,non rel}}|1\tilde{b}\rangle_B|2\tilde{a}\rangle_A}_{J_{ab;\tilde{a}\tilde{b}}^{\text{s.t.e.}}} + \rho \underbrace{{}_A\langle 1a|_B\langle 2b|H^{\text{int,non rel}}|1\tilde{a}\rangle_B|2\tilde{b}\rangle_A}_{J_{ab;\tilde{a}\tilde{b}}^{\text{t.e.}}} \right] \end{aligned} \quad (\text{E.39})$$

On a regroupé en deux termes, le premier sans transfert d'excitation (i.e.  $A$  reste dans l'état  $ns$  et  $B$  dans l'état  $np$ ) des atomes  $A$  et  $B$ , le second avec transfert d'excitation.

Nous n'allons étudier que la première, i.e.  $J_{ab;\tilde{a}\tilde{b}}^{\text{s.t.e.}}$ , la seconde étant très semblable.

$$\begin{aligned} J_{ab;\tilde{a}\tilde{b}}^{\text{s.t.e.}} &= {}_A\langle 1a|_B\langle 2b|H^{\text{int,non rel}}|1\tilde{b}\rangle_B|2\tilde{a}\rangle_A \\ &= \int dr_1^3 dr_2^3 \Psi_a^{A*}(\vec{r}_{A1}) \Psi_b^{B*}(\vec{r}_{B2}) H^{\text{int,non rel}} \Psi_{\tilde{a}}^A(\vec{r}_{A2}) \Psi_{\tilde{b}}^B(\vec{r}_{B1}) \\ &= \int dr_1^3 dr_2^3 \Psi_a^{A*}(\vec{r}_1 + \vec{R}/2) \Psi_b^{B*}(\vec{r}_2 - \vec{R}/2) H^{\text{int,non rel}} \Psi_{\tilde{a}}^A(\vec{r}_2 + \vec{R}/2) \Psi_{\tilde{b}}^B(\vec{r}_1 - \vec{R}/2) \end{aligned} \quad (\text{E.40})$$

S'il n'y a pas de recouvrement<sup>7</sup> i.e. si dans la formule 3.26  $c_{a,\tilde{b}}^{\text{norm}}(R) = c_{\tilde{a},b}^{\text{norm}}(R) = 0$  le seul terme du hamiltonien intervenant est celui prenant en compte les deux électrons. On peut alors réécrire

$$J_{ab;\tilde{a}\tilde{b}}^{\text{s.t.e.}} \approx \int dr_1^3 dr_2^3 \Psi_a^*(\vec{r}_1 + \vec{R}) \Psi_b^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_{\tilde{a}}(\vec{r}_2 + \vec{R}) \Psi_{\tilde{b}}(\vec{r}_1)$$

(comme les noyaux sont indiscernables  $\Psi^A = \Psi^B$ ). C'est l'expression usuelle de l'intégrale d'échange que l'on obtient en étudiant par exemple  $H_2$ , voir notamment [Cohen-Tannoudji et al., 1996] G<sub>XI</sub>.

Ce genre de calcul d'intégrale est parmi les plus difficiles à effectuer. On pourra consulter [Bouty, 1994] pour tout renseignement concernant le calcul.

On peut donner un ordre de grandeur de cette intégrale en utilisant la formule C.1 donnant la variation asymptotique des fonctions d'ondes (on pourra aussi consulter [Patil, 1989]). On voit que de part la présence des exponentielles décroissantes, qui restent les mêmes après intégration,  $J_{ab;\tilde{a}\tilde{b}}^{\text{s.t.e.}}$  contiendra un terme en  $e^{-Z_a^{\text{eff}} R/(na_\mu)} e^{-Z_b^{\text{eff}} R/(nb_\mu)}$ , qui tendra vers zéro beaucoup plus vite que les fractions rationnelles en  $C_n/R^n$ . Pour  $R$  suffisamment grand (compris comme par la formule E.36) on pourra donc négliger l'échange. On renvoie à [Marinescu and Dalgarno, 1996, Hädinger et al., 1996], pour une formule analytique approchée de l'échange.

### Hamiltonien effectif spin-spin

En utilisant la définition 3.22 de  $|S, m_S\rangle$ , on voit immédiatement que  $(-1)^S = 1 - \frac{\vec{S}_2^2}{\hbar^2} |S, m_S\rangle$ . L'utilisation des matrices de Pauli montre que  $(-1)^S = -\frac{4}{\hbar^2} \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2$  où  $\vec{s}_i$  désigne l'opérateur de spin du  $i^{\text{ème}}$  électron. Ainsi

$$\langle S, \Sigma | \langle 1A; 2B; ab | H^{\text{ech}} | 1A, 2B; \tilde{a}\tilde{b} \rangle | \tilde{S}, \tilde{\Sigma} \rangle = \langle S, \Sigma | (J_{ab;\tilde{a}\tilde{b}}^{\text{s.t.e.}} + \rho J_{ab;\tilde{a}\tilde{b}}^{\text{t.e.}}) \frac{-8(c^{\text{norm}})^2}{\hbar^2} \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 | \tilde{S}, \tilde{\Sigma} \rangle$$

où l'écriture du hamiltonien effectif  $H^{\text{ech}}$  rappelle alors le hamiltonien de Heisenberg  $H^{\text{Heis}} = -2 \sum_{ij} J_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$  utilisé dans l'étude du ferromagnétisme.

<sup>6</sup>Il suffit d'appliquer à droite et à gauche  $I^{\text{orb,el}} P_{12}^{\text{orb}}$  dans le premier membre, pour le démontrer.

<sup>7</sup>Cette remarque montre que s'il n'y a pas de recouvrement il peut quand même y avoir de l'échange. Cela peut aussi se voir par une comparaison avec la molécule d'hydrogène. On renvoie à [Bouty, 1994] 2.2.2.

### E.4.2 Simplification des éléments de matrices

En regroupant tous ce qui précède avec l'aide de la formule E.39 on arrive à

$$\langle \Psi | H^{\text{int,non rel}} | \tilde{\Psi} \rangle = \delta_{\Sigma, \tilde{\Sigma}} \delta_{S, \tilde{S}} \left[ \langle 1A; 2B; ab | H^{\text{int,non rel}} | 1A, 2B; \tilde{a}\tilde{b} \rangle + 2c^{\text{norm}2} \left( (-1)^S J_{ab; \tilde{a}\tilde{b}}^{\text{s.t.e}} + \omega' (-1)^{l'} J_{ab; \tilde{a}\tilde{b}}^{\text{t.e}} \right) \right] \quad (\text{E.41})$$

Nous avons ainsi simplifié les éléments de matrices !

## E.5 Transition par changement de structure fine

Détaillons un peu les changements de structure fine mentionnés à la fin de la section 3.6.1 et résumés par la figure 3.1 page 93.

Les principaux couplages<sup>8</sup> responsables de ce changement de structure fine sont (avec des notations personnelles) :

1. L'état attractif  $1_g(n_0s + n_0p_{3/2})$  peut se prédissocier par couplage de Coriolis à longue distance, i.e. par :
  - (a) Couplage  $H^S$  uncoupling entre l'état attractif  $1_g(n_0s + n_0p_{3/2})(^1\Pi_{1,g})$  et l'état répulsif  $0_g^+(n_0s + n_0p_{1/2})(^3\Sigma_{0,g}^+)$ .
  - (b) Couplage  $H^L$  uncoupling entre  $1_g(n_0s + n_0p_{3/2})(^3\Pi_{1,g})$  et l'état répulsif  $0_g^+(n_0s + n_0p_{1/2})(^3\Pi_{0,g})$ .
2. L'état attractif  $0_u^+(n_0s + n_0p_{3/2})$  peut se prédissocier par :
  - (a) Couplage  $H^{\text{SO}}$  à courte distance entre  $0_u^+(n_0s + n_0p_{3/2})(b^3\Pi_{0,u}^{\sigma=+})$  et l'état  $1_u(n_0s + n_0p_{1/2})(b^3\Pi_{1,u})$ .  
Ce couplage entre les différentes composantes  $^3\Pi_{0,\pm 1,\pm 2;u}$  de l'état  $b^3\Pi_u$  peut aussi amener à des changements de structure fine à partir des états  $1_u(n_0s + n_0p_{3/2})$  et  $2_u(n_0s + n_0p_{3/2})$ .
  - (b) Couplage  $H^L$  uncoupling à longue distance entre  $0_u^+(n_0s + n_0p_{3/2})(^3\Pi_{0,u}^{\sigma=+})$  et l'état  $1_u^+(n_0s + n_0p_{1/2})(^3\Pi_{1,u})$ .
  - (c) Couplage  $H^{\text{SO}}$  à courte distance entre  $0_u^+(n_0s + n_0p_{3/2})(b^3\Pi_{0,u}^{\sigma=+})$  et l'état  $0_u^+(n_0s + n_0p_{1/2})(A^1\Sigma_{0,u}^+)$ .

## E.6 Effets relativistes de retard

Nous allons démontrer ici d'une manière inhabituelle (car n'utilisant pas l'électrodynamique quantique) les résultats de la section 3.8. Une approche un peu similaire a été faite par [Spruch, 1993]. Signalons l'existence de l'article de revue de [Power, 1967].

Signalons que d'autres études portant sur l'interaction avec un mur conducteur ou entre trois atomes ont été effectuées, citons par exemple [Kharchenko et al., 1997, Derevianko et al., 1998].

### E.6.1 Correction au terme en $C_3/R^3$

#### Interaction dipôle-dipôle retardée

Le calcul du rayonnement créé à grande distance par un dipôle classique  $\vec{\mu}(t) = \vec{\mu}_B e^{-i\omega_0 t}$  (où dans une vision hydrogénoïde  $\mu_B = q_e r_B$ ,  $\vec{\mu}_B = \mu_B \vec{e}_Z$  et  $r_B$  est une distance de l'ordre du rayon de l'atome  $B$ ) oscillant à la fréquence  $\omega_0$  est un exercice standard (voir par exemple le cours de [Pérez et al., 1991] chap 20), et est basé sur le calcul des potentiels retardés (i.e. prenant en compte la vitesse de propagation du photon) de

<sup>8</sup>Les couplages radiaux sont très faibles dans la région asymptotique, car la variation en  $1/R^3$  est très douce.

Liénard-Wieckert (formule 3.73). Un simple développement limité pour le dipôle placé en  $O$  fournit dans l'approximation dipolaire ( $r \ll R$ ) et quasi-stationnaire ( $r \ll \lambda = \frac{2\pi c}{\omega_0}$ ) en coordonnées sphériques

$$\begin{aligned}\vec{E}_r(\vec{R}, t) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} 2 \cos \theta \left( \frac{1}{R^3} - i \frac{\omega_0}{R^2 c} \right) \mu_B e^{-i\omega_0(t-R/c)} \\ \vec{E}_\theta(\vec{R}, t) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sin \theta \left( \frac{1}{R^3} - i \frac{\omega_0}{R^2 c} - \frac{\omega_0^2}{R c^2} \right) \mu_B e^{-i\omega_0(t-R/c)}\end{aligned}\quad (\text{E.42})$$

On en déduit l'énergie d'interaction de ce champ avec un autre dipôle  $\vec{\mu}_A$  placé au point  $O - \vec{R}$ .

$$\begin{aligned}-\vec{\mu}_A \cdot \vec{E}(\vec{R}, t) &= e^{-i\omega_0 t} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} e^{i\omega_0 R/c} \left[ \frac{\omega_0^2}{R c^2} ((\vec{\mu}_A \cdot \vec{n})(\vec{\mu}_B \cdot \vec{n}) - \vec{\mu}_A \cdot \vec{\mu}_B) + \right. \\ &\quad \left. \left( \frac{1}{R^3} - i \frac{\omega_0}{R^2 c} \right) (\vec{\mu}_A \cdot \vec{\mu}_B - 3(\vec{\mu}_A \cdot \vec{n})(\vec{\mu}_B \cdot \vec{n})) \right]\end{aligned}\quad (\text{E.43})$$

### Règle de correspondance

Revenons au problème qui est le nôtre. Nous savons que l'interaction entre nos deux atomes, l'un dans l'état  $ns$ , l'autre dans l'état  $np$ , est à l'ordre le plus bas gouverné par l'interaction dipôle-dipôle  $H = H^{\text{at}}(A) + H^{\text{at}}(B) + H^{\text{int,dip-dip}}$  qui fournissait le terme en  $C_3/R^3$ . En utilisant le modèle de l'électron élastiquement lié (voir par exemple [Grynberg et al., 1997] IV.1 ou [Cohen-Tannoudji et al., 1996] A<sub>XIII</sub> 2), on voit que l'on passe de la mécanique classique à la mécanique quantique en remplaçant l'énergie par le hamiltonien et la valeur du dipôle classique  $\vec{\mu}_B e^{-i\omega_0 t}$  par l'opérateur quantique  $\vec{\mu}_B$  dipolaire. Le nouvel hamiltonien dipôle-dipôle retardé peut donc s'écrire de trois façons différentes :

$$\begin{aligned}H^{\text{dip-dip,ret}} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} e^{i\omega_0 R/c} \left[ \frac{\omega_0^2}{R c^2} ((\vec{\mu}_A \cdot \vec{n})(\vec{\mu}_B \cdot \vec{n}) - \vec{\mu}_A \cdot \vec{\mu}_B) + \right. \\ &\quad \left. \left( \frac{1}{R^3} - i \frac{\omega_0}{R^2 c} \right) (\vec{\mu}_A \cdot \vec{\mu}_B - 3(\vec{\mu}_A \cdot \vec{n})(\vec{\mu}_B \cdot \vec{n})) \right]\end{aligned}\quad (\text{E.44})$$

$$\begin{aligned}H^{\text{dip-dip,ret}} &= - \sum_{\alpha,\beta} \mu_{\beta}^A \mu_{\alpha}^B \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\omega_0^2}{c^2} \frac{e^{i\omega_0 R/c}}{R} \underbrace{\left[ \delta_{\alpha,\beta} \left( 1 + i \frac{c}{R\omega_0} - \frac{c^2}{R^2\omega_0^2} \right) + n_{\alpha} n_{\beta} \left( -1 - 3i \frac{c}{R\omega_0} + 3 \frac{c^2}{R^2\omega_0^2} \right) \right]}_{D_{\alpha,\beta}(\omega_0,R)} \\ &= - \sum_{\alpha',\beta'} \mu_{\beta'}^A \mu_{\alpha'}^B \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\omega_0^2}{c^2} \frac{e^{i\omega_0 R/c}}{R} \underbrace{\left[ (-1)^{\alpha'} \delta_{\alpha',-\beta'} \left( 1 + i \frac{c}{R\omega_0} - \frac{c^2}{R^2\omega_0^2} \right) + n^{\alpha'} n^{\beta'} \left( -1 - 3i \frac{c}{R\omega_0} + 3 \frac{c^2}{R^2\omega_0^2} \right) \right]}_{D'_{\alpha',\beta'}(\omega_0,R)}\end{aligned}$$

où l'on utilise dans la troisième ligne les coordonnées contravariantes (voir [Varshalovich et al., 1989] 1.2 (18))  $\alpha' = -1, 0, +1$  au lieu des coordonnées cartésiennes  $\alpha = X, Y, Z$  de la deuxième ligne, afin de pouvoir utiliser la formule 3.14.

On retrouve bien le hamiltonien dipôle-dipôle usuel si les atomes ne sont pas trop éloignés  $R \ll \bar{\lambda}$ , i.e.  $\omega_0 R/c \ll 1$ .

Nous obtenons les mêmes résultats que ceux décrits dans l'article<sup>9</sup> de [Stephen, 1964] qui les obtient en résolvant de façon exacte l'équation de Schrödinger dépendante du temps de l'état du système combinaison linéaire des 4 états :  $A(np), B(ns) + 0$  photon (état initial);  $A(ns), B(np) + 0$  photon;  $A(ns), B(ns) + 1$  photon et  $A(np), B(np) + 1$  photon en interaction via le hamiltonien  $-q_e \vec{r}_1 \cdot \vec{E}(\vec{r}_1) - q_e \vec{r}_2 \cdot \vec{E}(\vec{r}_2)$  où le champ  $\vec{E}$  est quantifié.

Il faut aussi noter que l'effet Doppler moyennera cette interaction (car  $\omega_0$  changera) et que la durée de vie de l'état excité en limite la validité à  $R < c\tau_{\text{vie}}$ . Au vu de notre température la théorie que nous venons de développer est donc correcte jusqu'à des valeurs de  $R$  de plusieurs centimètres.

<sup>9</sup>En prenant garde aux unités utilisées et au changement de signe de  $\omega$ .

### Terme diagonal de l'hamiltonien

Reprenons les notations de l'équation 3.37. L'énergie d'interaction de l'état  $|\Lambda_{\hat{s},\hat{a}}\rangle$  est donnée par le terme diagonal  $E^{\text{int,dip-dip}}(\Lambda_{\hat{s},\hat{a}}) = \langle \Lambda_{\hat{s},\hat{a}} | H^{\text{int,dip-dip}} | \Lambda_{\hat{s},\hat{a}} \rangle$ . Son calcul s'effectue comme à la suite de la section 3.3, pour le terme en  $C_3$  mais en remplaçant  $H^{\text{int,dip-dip}}$  par  $H^{\text{dip-dip,ret}}$  donné par la formule E.44, on obtient alors :

$$\begin{aligned} \langle \Lambda_{\hat{s},\hat{a}} | E^{\text{int,dip-dip}} | \Lambda_{\hat{s},\hat{a}} \rangle &= -\rho \sum_{\alpha',\beta'} \langle 0_s | \mu_{\beta'}^A | \Lambda_p \rangle_A \langle \Lambda_p | \mu_{\alpha'}^B | 0_s \rangle_B \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\omega_0^2}{c^2} D'_{\alpha',\beta'}(\omega_0, R) \\ &= -\frac{(-1)^\Lambda}{3} \rho D_{ns,np} D_{np,ns} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\omega_0^2}{c^2} D'_{-\Lambda,\Lambda}(\omega_0, R) \end{aligned} \quad (\text{E.45})$$

En utilisant  $n^{\pm 1} = 0$  et  $n^0 = n_z = 1$ , on obtient facilement

$$E^{\text{int,dip-dip}}(\Sigma_{\hat{s}}) = \langle \Sigma_{\hat{s}} | H^{\text{int,dip-dip}} | \Sigma_{\hat{s}} \rangle = \frac{D_{ns,np}^2 e^{i\omega_0 R/c}}{3R} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\omega_0^2}{c^2} \left[ -2i \frac{c}{R\omega_0} + 2 \frac{c^2}{R^2 \omega_0^2} \right] \quad (\text{E.46})$$

$$E^{\text{int,dip-dip}}(\Pi_{\hat{a}}) = \langle \Pi_{\hat{a}} | H^{\text{int,dip-dip}} | \Pi_{\hat{a}} \rangle = \frac{D_{ns,np}^2 e^{i\omega_0 R/c}}{3R} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\omega_0^2}{c^2} \left[ -1 - i \frac{c}{R\omega_0} + \frac{c^2}{R^2 \omega_0^2} \right] \quad (\text{E.47})$$

Il suffit de changer de signe pour  $\Sigma_{\hat{a}}$  et pour  $\Pi_{\hat{s}}$ , car  $\rho$  change de signe.

### Correction au terme en $C_3/R^3$ et à la durée de vie radiative

En plus de l'énergie, nous pouvons représenter phénoménologiquement (voir [Cohen-Tannoudji et al., 1996] K<sub>III</sub>) la durée de vie  $\tau_{\text{vie}}$  de l'état  $np$  grâce à l'introduction du taux  $\Gamma_{\text{spon}} = \tau_{\text{vie}}^{-1}$  dans l'énergie par  $E_{A,B}^0 = \hbar\omega_0 - i\hbar\Gamma_{\text{spon}}/2$ . Il nous suffit d'ajouter la perturbation pour obtenir la nouvelle énergie phénoménologique  $E_{A,B} = \hbar\omega_0 - i\hbar\gamma_{\text{spon}}/2 + E^{\text{int,dip-dip}}$ . En séparant partie réelle et imaginaire et en indiquant par <sub>1</sub> les nouveaux résultats, on trouve

$$\hbar\omega_1 = \hbar\omega_0 + \mathcal{R}e(E^{\text{int,dip-dip}}) \quad (\text{E.48})$$

$$\hbar\gamma_1 = \hbar\gamma_{\text{spon}} - 2\mathcal{I}m(E^{\text{int,dip-dip}}) \quad (\text{E.49})$$

ce qui se réécrit avec les formules E.46 et E.47 sous la forme des équations 3.74-3.77. On remarque qu'avec ce choix le hamiltonien E.44 n'est pas hermitique.

### Comparaison avec le hamiltonien relativiste de Breit-Pauli

Une autre méthode pour trouver l'énergie d'interaction consiste à utiliser la méthode employée dans l'introduction mais avec les potentiels retardés. Comparons là à la méthode que nous venons de développer.

Les deux électrons se déplacent respectivement avec la vitesse  $v_1$  et  $v_2$ , un développement limité des potentiels retardés  $V_{12}$  donnés par l'équation 3.73, montre (on pourra trouver une démonstration détaillée dans [Landau and Lifchitz, 1989b] (65,8)) qu'il apparaît une correction à la loi de Coulomb qui est

$$V_{12}^{\text{int}} = \frac{e^2}{r_{12}} \left[ 1 - \frac{1}{2m_e^2 c^2} ((\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2) + (\vec{p}_1 \cdot \vec{n}_{12})(\vec{p}_2 \cdot \vec{n}_{12})) \right]$$

C'est exactement le terme qui apparaît dans le hamiltonien orbite-orbite. Cette méthode simple (voir aussi [Cohen-Tannoudji et al., 1987] II.F) permet donc de retrouver cet hamiltonien et donc de comparer la méthode précédente à ce qui se passerait si on utilisait l'hamiltonien de Breit-Pauli pour calculer l'interaction entre nos deux atomes.

Le développement limité en  $1/R$  du nouveau potentiel est

$$H^{\text{int}} = -\frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \left[ \frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2 - \vec{n} \cdot (\vec{n} \cdot \vec{p}_1) \vec{p}_2}{R} \right] + O(1/R^2)$$



En utilisant<sup>10</sup>

$${}_A\langle 1 : nl\Lambda|\vec{p}_1|1 : n00\rangle_A = -i\frac{m_e}{q_e}\omega_{0A}\langle 1 : n1\Lambda|\vec{\mu}_A|1 : n00\rangle_A \quad (\text{E.50})$$

On voit immédiatement que

$$E^{\text{int}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{\omega_0^2}{c^2}\left[\frac{(\vec{\mu}_A\cdot\vec{n})(\vec{\mu}_B\cdot\vec{n}) - \vec{\mu}_A\cdot\vec{\mu}_B}{R}\right] + O(1/R^2)$$

c'est la même formule que E.44 (à l'ordre  $1/R$  du développement). On en déduit que l'hamiltonien de Breit-Pauli donne la bonne correction au premier ordre. En comparant les deux formules on peut même voir que la différence devient significative (5% d'écart) pour  $R \approx 0.4\lambda$ . Cette étude a été effectuée la première fois par [Meath, 1968].

### Que se passe t'il en présence de spin ?

Les théories précédentes ne traitent pas le spin.

Il faut utiliser l'article [Gomberoff and Power, 1966]<sup>11</sup> qui comme [Landau and Lifchitz, 1989a] chap 85 (que nous allons étudier ensuite) utilise la matrice de diffusion de l'électrodynamique quantique pour calculer les corrections exactes. Les équations (48) et (49) de l'article précité fournissent les corrections exactes pour le terme électron-électron  $1/r_{12}$ . On voit facilement que les termes dus aux spins d'ordre les plus bas seront en  $1/R$ , ce seront les termes dipôle-(spin-dipôle) de l'équation (67). Dans le cas du césium on en déduit

$$\frac{\Delta^{\text{dip}-(\text{spin-dip})}}{C_3/R^3} \approx 7.10^{-7}\frac{R^2}{\lambda^2}$$

qui est complètement négligeable par rapport au terme provenant du dipôle-dipôle. Nous verrons par contre que des termes en  $1/R^3$  comme le terme de spin-spin doivent être pris en compte.

### E.6.2 Correction du terme en $C_6/R^6$

Reprenons la suite de la section 3.8.2. Nos deux atomes sont dans l'état fondamental  $|\Psi_0(A)\Psi_0(B)\rangle$ . Nous savons que cet effet a lieu au deuxième ordre de la théorie des perturbations. Il est possible d'utiliser la fonction d'onde au premier ordre pour calculer cet effet. *Nous allons donner une idée originale intuitive de l'effet physique en présence sans chercher à détailler ou à rendre rigoureuse la démonstration.* L'une des démonstrations rigoureuses la plus simple peut être trouvée dans [Landau and Lifchitz, 1989a] chap 85 auquel nous avons emprunté certaines notations afin de rendre la comparaison plus facile.

#### Perturbation de l'atome A par l'atome B

L'atome A est perturbé par le champ électrique que lui envoie l'atome B. L'atome B n'est pas dans un état excité, il ne sera excité que via les fluctuations du vide. Il "diffusera" donc vers A un champ  $\vec{E}^B$  de fréquence  $\omega$  arbitraire et d'amplitude (choisie sans dimension)  $E_\alpha^0$  dans la direction  $\alpha$ .<sup>12</sup> D'après E.44, nous voyons que l'action ce champ sur le dipôle de A sera décrite la perturbation (les opérateurs seront surmontés d'un chapeau)  $\hat{V} = -\sum_{\alpha,\beta}\hat{\mu}_\beta^A E_{\alpha,\beta}^B(R,\omega)e^{-i\omega t} = e^{-i\omega t}\hat{W}$  auquel il faut ajouter un terme conjugué en  $e^{i\omega t}$

<sup>10</sup>Il suffit d'utiliser les relations de commutation canoniques pour obtenir  $[z_1, p_{1z}^2] = 2i\hbar p_{1z}$  et en se souvenant que  $H^{\text{at},\text{non rel}}(A) = \frac{p_1^2}{2m_e} + V_{\text{pot. eff.}}(r_{A1})$ , on obtient  $\frac{m_e}{i\hbar}[\vec{r}_{A1}, H^{\text{at}}(A)] = \vec{p}_1$  donc

$${}_A\langle 1 : n', l', m'_l|\vec{p}_1|1 : n, l, m_l\rangle_A = \frac{m_e}{i\hbar}(E(n'l') - E(nl)){}_A\langle 1 : n', l', m'_l|\vec{r}_{A1}|1 : n, l, m_l\rangle_A$$

<sup>11</sup>Qui est très clair, mais contient des fautes de frappe. On change  $\vec{R}$  en  $-\vec{R}$  dans les formules (42). Signalons encore que les unités de l'article i.e.  $\hbar = c = 1$  l'unité d'énergie est donc  $\hbar c$ .

<sup>12</sup>Cette amplitude dépend de la taille de la boîte dans laquelle nous enfermons notre système. Nous la choisissons sans dimension, ainsi il sera plus simple d'utiliser les résultats précédents.

(car nous avons utilisé la notation complexe du champ électromagnétique); où  $E_{\alpha\beta}^B(R, \omega)$  est donné par (on rappelle que  $\mu_B \approx q_e R_B$ ):

$$E_{\alpha\beta}^B(R, \omega) = \frac{E_{\alpha}^0 q_e R_B \omega^2}{4\pi\epsilon_0 c^2} D_{\alpha,\beta}(\omega, R) \quad (\text{E.51})$$

En utilisant la théorie des perturbations dépendant du temps au premier ordre (nous utilisons [Landau and Lifchitz, 1988] (40.11) voir aussi [Cohen-Tannoudji et al., 1996] X<sub>XIII</sub> (C-4)), nous savons que l'état de  $A$  est à l'instant  $t$ :

$$|\Psi_0(A)(t)\rangle^1 = - \sum_{r \neq 0} \left[ W_{r0} \frac{e^{i(\omega_{r0}-\omega)t}}{\hbar(\omega_{r0}-\omega)} + W_{0r}^* \frac{e^{i(\omega_{r0}+\omega)t}}{\hbar(\omega_{r0}+\omega)} \right] |\Psi_r(A)(t)\rangle^0 \quad (\text{E.52})$$

$$W_{r0} = {}^0\langle \Psi_r(A) | \hat{W} | \Psi_0(A) \rangle^0 = - \sum_{\alpha,\beta} \mu_{\beta r,0}^A E_{\alpha\beta}^B(R, \omega)$$

$$\text{et } \mu_{\beta r,0}^A \stackrel{\text{def}}{=} {}^0\langle \Psi_r(A) | \hat{\mu}_{\beta}^A | \Psi_0(A) \rangle^0$$

avec  $|\Psi_0(A)(t)\rangle^0 = e^{-iE_0 t/\hbar} |\Psi_0(A)\rangle^0$ .

La correction au premier ordre de la valeur de la composante  $\gamma$  du dipôle de  $A$  (noté ici  $\langle \mu_{\gamma}^A(t) \rangle$ ) s'écrit

$$\langle \mu_{\gamma}^A(t) \rangle = {}^0\langle \Psi_0(A)(t) | \mu_{\gamma}^A | \Psi_0(A)(t) \rangle^1 + {}^1\langle \Psi_0(A)(t) | \mu_{\gamma}^A | \Psi_0(A)(t) \rangle^0$$

Donnons (à l'aide de E.52) en la partie en  $e^{-i\omega t}$  qui est notée  $\langle \mu_{\gamma}^A \rangle$ , elle vaut :

$$\langle \mu_{\gamma}^A \rangle = \sum_{\alpha,\beta} E_{\alpha,\beta}^B(\omega, R) \underbrace{\sum_{r \neq 0} \left[ \mu_{\beta r,0}^A \mu_{\gamma 0,r}^A \frac{1}{\hbar(\omega_{r0}-\omega)} + \mu_{\beta 0,r}^A \mu_{\gamma r,0}^A \frac{1}{\hbar(\omega_{r0}+\omega)} \right]}_{\alpha_{\gamma,\beta}^{A,\text{pol}}(\omega)} \quad (\text{E.53})$$

On voit apparaître le tenseur  $\alpha^{A,\text{pol}}(\omega)$  de polarisabilité dynamique<sup>13</sup> de l'atome  $A$  dans un champ  $\vec{E}$  de fréquence  $\omega$ . Nous l'avons déjà mentionné lors de l'étude de  $C_6/R^6$ . Comme nos atomes sont dans l'état fondamental, l'utilisation de l'équation 3.13, montre que ce tenseur est un scalaire et qu'il vaut :

$$\alpha^{A,\text{pol}}(\omega) = \alpha_{\gamma,\beta}^{A,\text{pol}}(\omega) = 1/3 \sum_{n''} |\langle n0 \parallel Q_1(A) \parallel n''1 \rangle|^2 \left[ \frac{1}{E_{n''1} - E_{n0} - \hbar\omega} + \frac{1}{E_{n''1} - E_{n0} + \hbar\omega} \right] \quad (\text{E.54})$$

### Perturbation de l'atome $B$ par l'atome $A$

De même l'atome  $B$  sera perturbé par l'interaction avec l'atome  $A$ .

$$\langle \mu^B \rangle = \langle \mu_{\delta}^B \rangle = \sum_{\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}} E_{\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}}^A(\omega, R) \alpha^{B,\text{pol}}(\omega) \quad (\text{E.55})$$

### Perturbation de l'énergie

L'énergie du système est due à l'interaction dipôle-dipôle. Par homogénéité, on peut voir que l'énergie d'interaction sera de la forme (on incorpore si besoin est les constantes dans l'amplitude  $E_{\alpha}^0$ )

$$\Delta E^{\text{ret}}(\omega) = \frac{a_0^{-3}}{4\pi\epsilon_0} \langle \mu^A \rangle \langle \mu^B \rangle \quad (\text{E.56})$$

En étudiant  $\hat{V}$ , on voit que l'énergie d'interaction comportera  $\langle \mu^A \rangle \langle \mu^B \rangle$  et que l'ancien terme en  $1/R^6$  est contenu dans le terme  $D_{\alpha,\beta}^2$  que l'on calcul avec E.51 et E.55. En utilisant  $\sum_{\alpha,\beta} n_{\alpha} n_{\beta} = 1$  car  $\vec{n}$  est normé on obtient le résultat intermédiaire suivant :

$$\sum_{\alpha,\beta} \sum_{\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}} D_{\alpha,\beta}(\omega, R) D_{\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}}(\omega, R) = 2 \frac{e^{2i\omega R/c}}{R^2} \left( 1 + 2i \frac{c}{\omega R} - 5 \frac{c^2}{\omega^2 R^2} - 6i \frac{c^3}{\omega^3 R^3} + 3 \frac{c^4}{\omega^4 R^4} \right) \quad (\text{E.57})$$

<sup>13</sup>Nous avons choisi la définition de [Landau and Lifchitz, 1989a] (59.22), d'autres auteurs comme [Marinescu et al., 1994b] (3) le définissent avec un facteur  $4\pi$ .

Toutes les fréquences  $\omega$  sont possibles, pour calculer l'énergie d'interaction  $\Delta E^{\text{ret}}$ , il faut donc sommer sur  $\omega$ , en utilisant l'homogénéité de  $d\omega$  avec  $c/a_0$  et en intégrant les constantes du passage de somme sur  $\omega$  en intégrale dans  $E^0$ , on obtient :

$$\Delta E^{\text{ret}} = a_0 \int_0^{+\infty} \frac{d\omega}{c} \Delta E^{\text{ret}}(\omega)$$

En regroupant E.51 et E.55 et en supposant l'isotropie de l'espace (ce qui revient à poser  $E_\alpha^0 = E^0$ ), on obtient<sup>14</sup>

$$\Delta E^{\text{ret}} = \frac{q_e^2}{(4\pi\epsilon_0)^3} (E^0)^2 \frac{2r_B r_A}{a_0^2} \frac{1}{R^2} \int_0^{+\infty} \frac{d\omega}{c} \frac{\omega^4}{c^4} \alpha^{A,\text{pol}}(\omega) \alpha^{B,\text{pol}}(\omega) e^{2i\omega R/c} \times \quad (\text{E.58})$$

$$\left( 1 + 2i \frac{c}{\omega R} - 5 \frac{c^2}{\omega^2 R^2} - 6i \frac{c^3}{\omega^3 R^3} + 3 \frac{c^4}{\omega^4 R^4} \right)$$

### Étude des cas limites

1.  $R \ll \bar{\lambda}$  ou (de manière équivalente)  $\frac{\omega_0 R}{c} \ll 1$ .

On peut dire que seules les valeurs de  $\omega$  proches des fréquences de transitions atomiques interviennent (à cause des dénominateurs dans la définition des polarisabilités E.54). En suivant [Landau and Lifchitz, 1989a], on voit donc que  $\omega R/c \ll 1$ . Seul le dernier terme du polynôme intervient et l'exponentielle peut être remplacée par 1, on obtient donc

$$\Delta E^{\text{ret}} = \frac{q_e^2}{(4\pi\epsilon_0)^3} (E^0)^2 \frac{2r_B r_A}{a_0^2} \frac{3}{c} \frac{1}{R^6} \int_0^{+\infty} d\omega \alpha^{A,\text{pol}}(\omega) \alpha^{B,\text{pol}}(\omega) \quad (\text{E.59})$$

Un calcul de résidu (en bouclant l'intégrale que l'on ramène de  $-\infty$  à  $+\infty$  par un demi-cercle) doit fournir la formule 3.46 (i.e. ne prenant pas en compte les effets de retard car  $R \ll \bar{\lambda}$ ) du  $C_6$  que nous avons écrite en section 3.5.3. Cette comparaison permet, de déterminer<sup>15</sup> la valeur de la constante  $E^0$  et donc de donner la formule exacte 3.78. On peut alors réécrire la formule E.59, sous sa forme usuelle :

$$\Delta E^{\text{ret}} = \frac{3i\hbar}{\pi(4\pi\epsilon_0)^2 R^6} \int_0^{+\infty} d\omega \alpha^{A,\text{pol}}(\omega) \alpha^{B,\text{pol}}(\omega)$$

2.  $R \gg \bar{\lambda}$ .

Dans ce cas seules les valeurs où  $\omega \lesssim c/R \ll \omega_0$  interviennent (l'oscillation de l'exponentielle tue les autres). On peut donc remplacer les polarisabilités dynamiques, par les polarisabilités statiques  $\alpha^{\text{pol}}(0)$ . L'intégration<sup>16</sup> fournit la formule en  $C_7/R^7$  de Casimir Polder.

$$\Delta E^{\text{ret}} = -\frac{23\hbar c}{4\pi(4\pi\epsilon_0)^2 R^7} \alpha^{A,\text{pol}}(0) \alpha^{B,\text{pol}}(0) \quad (\text{E.60})$$

## E.7 La courbe $0_g^-$ en approximation adiabatique

Afin de démontrer les résultats de la section 3.9, nous utiliserons principalement les parties 2.8 et 2.12.

<sup>14</sup>On vérifie facilement que la dépendance en  $\omega^4$  dans notre intégrale est la bonne.

En revenant à une démonstration plus exacte (voir par exemple [Landau and Lifchitz, 1989a] chap 85), on voit que le processus fait en effet intervenir quatre fois une interaction  $-\vec{d}\cdot\vec{E}$ , par exemple à  $t_1$ ,  $A$  émet un photon que  $B$  reçoit à  $t_2$ , à  $t_3$   $B$  en émet un qui est reçu par  $A$  à  $t_4$ . En utilisant le fait que "l'amplitude" du champ quantifié est en  $\sqrt{\omega}$  (voir par exemple [Grynberg et al., 1997] V (A.25.a)) et que la densité des modes de ce champ est en  $\omega^2$ , on retrouve la dépendance en  $\omega^4$ .

<sup>15</sup>Il faut tout de même garder à l'esprit que cette démonstration est pleine de lacune, comme le traitement des dipôles à la fois comme des opérateurs et comme des constantes  $q_e R_B$ .

<sup>16</sup>Facile car c'est une exponentielle fois un polynôme, la valeur de la primitive en  $+\infty$  donne zéro car l'exponentiel oscille vite.

### E.7.1 Le terme de spin-orbite

Nous avons utilisé dans tout ce chapitre la forme  $H^{SO} \approx A^{SO}(R)\vec{l}_1 \cdot \vec{s}_1 + A^{SO}(R)\vec{l}_2 \cdot \vec{s}_2$ . Démontrons cette formule.

#### Terme dominant

Partons de la formule D.47 (qui est déjà une approximation voir [Lefebvre-Brion and Field, 1986] p88), nous la réécrivons (dans une vision hydrogénoïde)

$$H^{SO} = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \left( \frac{Z_A^{\text{eff}}}{r_{A1}^3} (\vec{r}_{A1} \wedge \vec{p}_1) \cdot \vec{s}_1 + \frac{Z_B^{\text{eff}}}{r_{B2}^3} (\vec{r}_{B2} \wedge \vec{p}_2) \cdot \vec{s}_2 + \frac{Z_A^{\text{eff}}}{r_{A2}^3} (\vec{r}_{A2} \wedge \vec{p}_2) \cdot \vec{s}_2 + \frac{Z_B^{\text{eff}}}{r_{B1}^3} (\vec{r}_{B1} \wedge \vec{p}_1) \cdot \vec{s}_1 \right)$$

Lorsque  $R$  est grand,  $r_{B1} \approx r_{A2} \approx R$ , alors que  $r_{B2} \ll R$  et  $r_{A1} \ll R$ , on voit facilement que les deux premiers termes dominant, cela se réduit à  $H^{SO} = H^{SO}(A) + H^{SO}(B)$ . Nous avons montré par la formule 1.14, que  $H^{SO}(A) = A^{SO}(R)\vec{l}_1 \cdot \vec{s}_1$  de même pour  $B$ , ce qui est le résultat recherché avec  $A^{SO}(R) = \text{cte}$ , indépendante de  $R$  car c'est la constante de spin-orbite atomique  $A_{nl}^{SO}$ .

On peut améliorer ceci par la procédure maintenant bien connue du développement limité en puissance de  $1/R$ .

#### Correction par développement limité en puissance de $1/R$

Notre but est juste de donner un ordre de grandeur de la perturbation, et de donner une méthode de démonstration permettant d'effectuer un calcul plus complet. Commençons par le calcul suivant :

$$\frac{Z_B^{\text{eff}}}{r_{B1}^3} (\vec{r}_{B1} \wedge \vec{p}_1) \cdot \vec{s}_1 \approx \frac{Z_B^{\text{eff}}}{R^3} (\vec{r}_1 \wedge \vec{p}_1 - [(\vec{R}/2) \wedge \vec{p}_1] \cdot \vec{s}_1) \quad (\text{E.61})$$

$$\approx \frac{Z_B^{\text{eff}}}{R^3} [\vec{l}_1 \cdot \vec{s}_1 - (\vec{R}/2) \wedge \vec{p}_1 \cdot \vec{s}_1] \quad (\text{E.62})$$

On peut évaluer les éléments de matrice du type  ${}_A \langle 1 : n', l', m'_l, m'_s | \frac{Z_B^{\text{eff}}}{r_{B1}^3} (\vec{r}_{B1} \wedge \vec{p}_1) \cdot \vec{s}_1 | n, l, m_l, m_s \rangle_A$  en utilisant la formule E.50.

En ne gardant que le terme dominant en  $1/R^2$ , on trouve ( $A$  ne bougeant pas dans l'ABO on a  $\vec{p}_1 = \vec{p}_{A1}$ ) :

$$\begin{aligned} & \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \left( {}_A \langle 1 : n', l', m'_l, m'_s | \frac{Z_B^{\text{eff}}}{r_{B1}^3} (\vec{r}_{B1} \wedge \vec{p}_{A1}) \cdot \vec{s}_1 | n, l, m_l, m_s \rangle_A \right) \approx \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \times \\ & \frac{m_e}{i\hbar} (E(n'l') - E(nl)) \left( {}_A \langle 1 : n', l', m'_l, m'_s | \frac{Z_B^{\text{eff}}}{2R^2} (\vec{n} \wedge \vec{r}_{A1}) \cdot \vec{s}_1 | n, l, m_l, m_s \rangle_A \right) \\ & \approx \delta_{m_s m'_s} \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \frac{Z_B^{\text{eff}}}{2R^2} \frac{m_e}{i\hbar} (E(n'l') - E(nl)) \frac{\hbar m_s}{2} {}_A \langle 1 : n', l', m'_l | r_{A1} | n, l, m_l \rangle_A \end{aligned} \quad (\text{E.63})$$

$$\approx \delta_{m_s m'_s} \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \frac{Z_B^{\text{eff}}}{r_{A1}^3} \frac{r_{A1}}{2R^2} \frac{m_e}{i\hbar} (E(n'l') - E(nl)) \frac{\hbar m_s}{2} r_{A1} \quad (\text{E.64})$$

$$\approx \delta_{m_s m'_s} \left[ \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \frac{Z_B^{\text{eff}}}{r_{A1}^3} \frac{\hbar^2}{2} \right] \left[ \frac{2}{\hbar^2} \frac{r_{A1}^3}{2R^2} \frac{m_e}{i\hbar} (E(n'l') - E(nl)) \frac{\hbar}{2} r_{A1} \right] \quad (\text{E.65})$$

$$\approx \delta_{m_s m'_s} \left[ \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \frac{Z_B^{\text{eff}}}{r_{A1}^3} \frac{\hbar^2}{2} \right] \left[ \frac{m_e r_{A1}^4}{2a_0^2 \hbar^2} (E(n'l') - E(nl)) \right] \frac{a_0^2}{R^2} \quad (\text{E.66})$$

où nous avons finalement regrouper en deux termes, le premier est de l'ordre (voir la formule C.15) de  $H^{SO}(A) \approx A_{nl}^{SO} \frac{\hbar^2 [j(j+1) - l(l+1) - 3/4]}{2}$ , le second donne donc l'ordre de grandeur de la perturbation. Comme  $\frac{m_e r_{A1}^4}{2a_0^2 \hbar^2} (E(n'l') - E(nl)) \approx 1$ , on trouve la formule 3.80.

**Hamiltonien**  $H^{\text{SO}} = A^{\text{SO}} \vec{L} \cdot \vec{S}$

Remarquons que l'on écrit souvent comme un hamiltonien effectif  $H^{\text{SO}} = A^{\text{SO}} \vec{L} \cdot \vec{S}$ , on pourra le démontrer en suivant la démarche utilisée pour trouver la formule 1.14, ou suivre [Zare, 1988] (5.75)-(5.80). Cela montre le lien entre  $A^{\text{SO}}$  et  $A^{\text{SO}}$  à travers des 6j.

### E.7.2 Le terme de spin-spin

On rappelle la formule D.48

$$H^{SS} = \frac{e^2}{m_e^2 c^2} \left( \frac{\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2}{r_{12}^3} - 3 \frac{(\vec{r}_{12} \cdot \vec{s}_1)(\vec{r}_{12} \cdot \vec{s}_2)}{r_{12}^5} \right) \quad (\text{E.67})$$

$$\approx \frac{e^2}{m_e^2 c^2} \left( \frac{\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2}{R^3} - 3 \frac{(s_1)_z (s_2)_z}{R^3} \right) \quad (\text{E.68})$$

La matrice de spin-spin 3.81 est calculée à partir de la formule E.68 avec  $\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 = (\vec{S}^2 - \vec{s}_1^2 - \vec{s}_2^2)/2$  qui vaut  $\hbar^2/4$  pour l'état  $0_g^-$  composé d'état triplets.

On peut préciser par ailleurs ici le raisonnement fait en section E.6.1 : le terme dipôle-(spin-dipôle) est bien le terme dominant à très longue distance car il varie en  $1/R$ , mais le terme de spin-spin est lui plus important aux distances qui nous intéressent. Les effets relativistes des spins ne sont donc pas négligeables, et il vaut mieux travailler avec [Gomberoff and Power, 1966] pour les prendre tous en compte.

### E.7.3 Le terme de spin rotation

En prenant la formule D.58 et en utilisant la formule  $B_v \approx \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}$ , on trouve :

$$H^{\text{SR}} = -4g_e \mu_B^2 m_e \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{2\mu R^2 \hbar^2} \left[ \sum_i Z_A \frac{R/2 \cos(\widehat{\vec{R}, \vec{r}_{Ai}})}{r_{Ai}^2} \vec{s}_i - Z_B \frac{R/2 \cos(\widehat{\vec{R}, \vec{r}_{Bi}})}{r_{Bi}^2} \vec{s}_i \right] \cdot (\vec{J} - \vec{L} - \vec{S}) \quad (\text{E.69})$$

On peut avoir un ordre de grandeur de ce terme en remplaçant le cosinus par 1,  $\vec{s}_i \cdot (\vec{J} - \vec{L} - \vec{S})$  par  $\hbar^2$  et  $r_{Ai}$  par  $R$ . Le terme est donc de l'ordre de  $-2g_e \mu_B^2 m_e \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{\mu R} \frac{Z_A^2}{R^2}$  qui est de l'ordre du mégahertz. Tout comme dans l'appendice I-A de [Broyer, 1977], nous constatons que la formule D.59 n'est pas très bonne car elle donne une valeur 100 fois supérieure.

### E.7.4 Perturbations rotationnelles

Il faut prendre en compte le terme de Coriolis donné par l'équation 2.48

$$H^{\text{Coriolis}} = \frac{-J_z^2 + \vec{L}^2 - L_z^2 + \vec{S}^2 - S_z^2}{2\mu R^2} + \frac{L^+ S^- + L^- S^+}{2\mu R^2} + \frac{-J^+ L^- + J^- L^+}{2\mu R^2} + \frac{-J^+ S^- + J^- S^+}{2\mu R^2}$$

Pour avoir le terme de rotation, il suffit d'ajouter  $\frac{J^2}{2\mu R^2}$ .

Il faut alors utiliser les formules 2.9 et la définition de  $\left| {}^3\Pi_{0,g}^{\sigma=-} (ns + np); R \right\rangle^0$  donnée par la formule 3.51. Le calcul est facile car il y a toujours un atome dans l'état  $s$  avec  $\vec{l} = 0$ , ainsi quel que soit l'état considéré, il est état propre de  $\vec{L}^2 = (\vec{l}_1 + \vec{l}_2)^2$  et donc  $\langle \vec{L}^2 \rangle = 2\hbar^2$ . De plus seul  $H^{\text{J uncoupling}}$  intervient car les deux états formant l'état  $0_g^-$  ont évidemment même  $\Omega$  qui est 0. On arrive alors aisément, en reprenant les notations de la formule 3.52, à la matrice 3.82.

### E.7.5 Terme de couplage cinétique

On s'intéresse aux meilleurs courbes possibles, i.e. les courbes adiabatiques. Pour cela revenons à l'équation 2.22.

### Rappel des définitions

La définition des couplages cinétiques est donné par la formule D.31. Notons  $C^{\text{cin}(2)} = C_{0_g^-(ns+np_{3/2});0_g^-(ns+np_{3/2})}^{\text{cin}(2)}$ , le couplage cinétique d'ordre 1 étant nul d'après la formule D.38.

Pour les calculer nous allons utiliser l'analogue de la formule 3.69 :

$$|0_g^-(ns+np_{3/2});R\rangle = a_{\Pi}(R) \left| {}^3\Pi_{0_g^{\sigma=-}}(ns+np);R \right\rangle + a_{\Sigma}(R) \left| {}^3\Sigma_{0_g^+}(ns+np);R \right\rangle$$

où les coefficients  $a_{\Sigma}(R)$  et  $a_{\Pi}(R)$  sont les "vrais" coefficients — et non pas les développements à l'ordre  $1/R^3$  donnés par la formule 3.69 — dont la variation est donné par la figure 1 de [Jones et al., 1996].

### Dérivée des fonctions d'ondes

La dérivée des fonctions d'onde entrant dans le calcul de  $C^{\text{cin}(2)}$  sera facile. En effet, en reprenant les définitions de ces fonctions d'ondes (équations 3.32 et 3.51), on voit que l'on devra calculer des dérivées en  $R$  de termes du type  $\Psi_{nlm_l}^A(\vec{r}_{A1})\Psi_{n'l'm_l'}^B(\vec{r}_{B2})$ . Or  $\Psi_{nlm_l}^A(\vec{r}_{A1}) = \Psi_{nlm_l}^A(x_1, y_1, z_1 + R/2)$  Ainsi

$$\frac{\partial \Psi_{nlm_l}^A(\vec{r}_{A1})}{\partial R} = \frac{1}{2} \frac{\partial \Psi_{nlm_l}^A(x_1, y_1, z_1 + R/2)}{\partial z_1} \quad (\text{E.70})$$

$$= \frac{1}{2} \frac{ip_{1z}}{\hbar} \Psi_{nlm_l}^A(x_1, y_1, z_1 + R/2) \quad (\text{E.71})$$

On pourra donc calculer les couplages cinétiques en utilisant la formule E.50.

### Formule approchée

En reprenant la définition et en utilisant des notations approchées :

$$C^{\text{cin}(2)} = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \left\langle 0_g^- \left| \frac{\partial^2 0_g^-(R)}{\partial R^2} \right. \right\rangle \quad (\text{E.72})$$

$$= \frac{-\hbar^2}{2\mu} \left[ a_{\Pi} a_{\Pi}'' + a_{\Pi}^2 \langle \Pi | \Pi'' \rangle + 2a_{\Pi} a_{\Sigma}' \langle \Pi | \Sigma' \rangle + a_{\Pi} a_{\Sigma} \langle \Pi | \Sigma'' \rangle \right] + \quad (\text{E.73})$$

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu} \left[ a_{\Sigma} a_{\Sigma}'' + a_{\Sigma}^2 \langle \Sigma | \Sigma'' \rangle + 2a_{\Sigma} a_{\Pi}' \langle \Sigma | \Pi' \rangle + a_{\Sigma} a_{\Pi} \langle \Sigma | \Pi'' \rangle \right] \quad (\text{E.74})$$

Nous venons de voir comment calculer les termes  $\langle \Pi | \Sigma' \rangle$  et  $\langle \Sigma | \Pi' \rangle$ . Ces termes seront nuls car la formule E.50 fera apparaître que  $\mu_A$  ou  $\mu_B$  mais non un produit.

Les termes contenant des dérivés seconde des états se calculerons en utilisant une formule du genre de E.71, mais avec  $p_1^2$  où  $p_2^2$ , ils se calculerons donc comme le terme de polarisation de masse que nous allons étudier ensuite et seront donc assez faibles.

En ne gardant donc que les termes en  $a_{\Sigma} a_{\Sigma}'' + a_{\Pi} a_{\Pi}''$ , et en dérivant la formule  $1 = a_{\Pi}^2 + a_{\Sigma}^2$  obtenue d'après la normalisation de l'état  $0_g^-$ , on obtient la formule 3.83.

### E.7.6 Terme de polarisation de masse

En reprenant l'équation 2.34 on trouve avec  $\alpha, \Lambda = 0_g^-(ns+np_{3/2})$

$$T_{\alpha,\Lambda;\alpha,\Lambda}^{\text{eeN}}(R) = \left\langle \Psi_{\alpha,\Lambda}^{\text{el,ad}} \left| \frac{1}{2M} \sum_{i,j} \vec{p}_i \cdot \vec{p}_j \right| \Psi_{\alpha,\Lambda}^{\text{el,ad}} \right\rangle_{\vec{r}_i}$$

Nous pouvons le calculer en utilisant le théorème du Viriel

$$\langle T^e \rangle = \left\langle \frac{p_1^2 + p_2^2}{2m_e} \right\rangle = -E^{\text{el,BO}}(R) - R \frac{dE^{\text{el,BO}}}{dR} \quad (\text{E.75})$$

On démontre facilement ce théorème, en utilisant les méthodes précédentes. On peut aussi le démontrer en utilisant des méthodes proches de celles utilisées pour établir la formule D.37. On trouvera une démonstration détaillée dans [Cohen-Tannoudji et al., 1996] G<sub>XI</sub> 5.c.

En supposant<sup>17</sup> que  $\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2$  à le même effet que  $\vec{p}_1^2$ , on peut remplacer  $\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2$  par  $\vec{p}_1^2$  et de même  $\vec{p}_2 \cdot \vec{p}_1$  par  $\vec{p}_2^2$ . On trouve alors  $T_{0_{\vec{g}}^-; 0_{\vec{g}}^-}^{\text{eeN}}(R) \approx \langle 0_{\vec{g}}^- | \frac{1}{M} (\vec{p}_1^2 + \vec{p}_2^2) | 0_{\vec{g}}^- \rangle_{\vec{r}_i}$  où l'on fait apparaître l'énergie cinétique des électrons. On arrive alors finalement à la formule 3.84.

Une méthode similaire à été utilisée par [McAlexander et al., 1996], en oubliant le second terme  $\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2$ . Signalons aussi que [Marinescu and Dalgarno, 1994] montrent que, pour l'état fondamental, la prise en compte des couplages cinétiques et de  $T^{\text{couplage}}$  change la valeur du  $C_6$  en  $C_6 + 1,3$  (en unité atomiques).

---

<sup>17</sup>Il est aussi possible de calculer directement le terme en  $\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2$ , en utilisant la formule E.50 qui fera apparaître  $\vec{\mu}_A \cdot \vec{\mu}_B$ . Le calcul se rapprochera alors de celui effectué pour le coefficient  $C_3$

## Annexe F

# Complément aux chapitres 4 et 5

### F.1 Avant-propos bibliographique

Afin de ne pas trop alourdir le texte, nous n'avons pas donné une liste de bibliographie dans le corps de la thèse. Citons tout de même ici les articles de revue de [Aspect, 1992, Cohen-Tannoudji, 1992, Sengstock and Ertmer, 1995], citons l'article de vulgarisation de [Chu, 1992]. Il faut aussi citer (notamment pour la vision historique) les articles des prix Nobel [Chu, 1998, Cohen-Tannoudji, 1998b, Phillips, 1998]. Citons enfin la "Resource Letter" de [Newbury, 1996] ainsi que les sites

<http://decryptor.uoregon.edu/~mosswww/Home.html>

<http://online.anu.edu.au/Physics/Savage/Aorefs.html>

qui pullulent de références bibliographiques.

Concernant le piège magnéto-optique de césium, le texte le plus complet est la thèse de [Townsend, 1995] (repris en partie de l'article [Townsend et al., 1995]). Pour la théorie d'un atome dans un champ laser on se rapportera à la bibliographie donnée en section J, à laquelle on peut ajouter l'article de revue récent [Wallis, 1995]. On pourra évidemment aussi consulter les cours de Claude Cohen-Tannoudji au collège de France au cours des années 1982-1999, ainsi que le cours de l'école des Houches [Cohen-Tannoudji, 1991].

On pourra aussi consulter les simulations de la thèse de JoCowan sur

<http://Webphysics.davidson.edu/Alumni/JoCowan/honors/>

Pour la partie expérimentale, le livre de [Demtröder, 1996] est une mine d'informations et de références concernant l'aspect expérimental et les nombreuses techniques utilisées dans notre travail. On peut conseiller la lecture des articles de Weiman [Wieman and Hollberg, 1991, MacAdam et al., 1992] qui reprennent l'article de [Camparo, 1985] et l'article [Weimann et al., 1995] sur la fabrication d'un P.M.O. pour moins de 3 000 \$. Citons encore l'article [de Labachellerie et al., 1992] et la thèse de [Lucas-Leclin, 199] traitant de nombreux points que nous allons aborder concernant les diodes laser. Nous ne donnons que des références postérieures à 1990. On trouvera des références aux nombreux articles antérieurs (notamment dans IEEE Journal of Quantum Electronics) dans les articles que nous citons.

Les guides d'achats et les listes de fabricants sont aussi des outils importants pour effectuer des choix. On peut citer par exemple le guide paraissant avec le mois d'août de la revue "Physics Today" ou le catalogue du salon de la physique (Octobre à Paris); "Photonics Spectra", "Laser Focus World" etc..

### F.2 Caractéristiques d'un P.M.O.

#### F.2.1 Cas d'un atome à plusieurs niveaux, force sub-Doppler

Pour détailler la discussion menée en section 4.2.4, nous suivrons à peu près l'explication de [Dalibard and Cohen-Tannoudji, 1989], on pourra aussi consulter l'article récent de [Bambini, 1997]. Signalons que la théorie sub-Doppler était originellement faite pour le cas  $f = 1 \rightarrow f' = 2$ .

La polarisation de l'onde stationnaire résultant des deux lasers  $\sigma^+ - \sigma^-$  est toujours rectiligne, mais la polarisation change avec la position. Pour l'atome au repos, l'axe de polarisation de la lumière étant  $OX$ , il se crée à cause des déplacements lumineux un équilibre complexe de population entre les sous-niveaux



propres de  $f_X$ . Ces sous niveaux étant composés en égale partie d'états  $M_f$  et  $-M_f$  (états propres de  $f_Z$ ), il n'y a pas de force selon  $Z$ . Par contre lorsque l'atome bouge, l'axe de polarisation de la lumière vue par l'atome tourne à la fréquence angulaire  $k_L v$ , des pompages apparaissent et la valeur moyenne de  $f_Z$  n'est plus nulle.

Une façon plus simple de poser le problème est de se placer dans le repère tournant avec l'axe de polarisation de la lumière vue par l'atome, dans ce repère tout ce passe pour l'atome comme s'il était perturbé par un champ magnétique selon  $OZ$ , d'intensité telle que la fréquence de Larmor soit  $k_L v$ ; on pourra consulter sur ce point la thèse de [Valentin, 1994]. Tout ce passe comme si dans l'interaction avec le rayonnement il fallait ajouter le terme  $H' = \hbar k_L v f_Z / \hbar$ . Un traitement perturbatif fournit une force sub-Doppler

$$F_{\text{sub-Doppler}} \approx -\hbar k_L^2 s \Gamma \frac{2\delta_L}{\Omega^2} v$$

qui peut être beaucoup plus grande que la force Doppler donnée par la formule 4.6 (surtout à basse saturation, i.e. pour  $s \ll 1$ ). Il faut noter que cette force n'est efficace que si le pompage optique a le temps de se produire pendant que l'atome parcourt une distance de l'ordre de  $\lambda_L$ ; il faudra préalablement refroidir jusqu'à quelques températures Doppler avant que l'effet sub-Doppler ne se fasse sentir.

Cette méthode a aussi l'intérêt de montrer que la présence d'un champ magnétique constant gêne le processus. En effet  $H'$  devient  $H' = \hbar k_L v \frac{f_Z}{\hbar} - \vec{\mu} \cdot \vec{B} = \hbar k_L \frac{f_Z}{\hbar} (v + g'_f \mu_B B / (\hbar k_L))$ ; l'atome sera donc refroidi jusqu'à la vitesse non nulle :

$$v = -\frac{g'_f \mu_B B}{\hbar k_L}$$

Pour le champ magnétique terrestre qui est d'environ  $5 \cdot 10^{-5}$  T, la vitesse limite correspond à plusieurs centaines de micro-Kelvins. Il est nécessaire de compenser le champ magnétique terrestre.

## F.2.2 Vitesse de capture et chargement du piège

En regardant la force Doppler (formule 4.6) en fonction de  $v$ , on s'aperçoit qu'il existe une vitesse de capture  $v_{\text{cap}} \approx \sqrt{2F_{\text{Doppler}}^{\text{max}} d/m} \approx 30$  m/s au-delà de laquelle l'atome traverse les faisceaux de diamètres  $d$  sans arriver à une vitesse quasi nulle. On en déduit le taux de remplissage  $R$  du P.M.O. en présence d'un gaz à température ambiante  $T_{\text{amb}}$  et à la pression  $P$  : (cette formule est inspirée de [Townsend, 1995] (1.12))  $R \approx \frac{1}{5} \frac{v_{\text{cap}}^4}{\bar{v}^4} \pi (d/2)^2 n_{\text{resid}} \bar{v} \approx 10^8$  at/s (où  $\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$  est la vitesse moyenne d'un atome thermique et  $n_{\text{resid}} = \frac{P}{k_B T}$  la densité de ce gaz résiduel).

Nous pouvons à présent déduire la formule 4.8, et évaluer  $\gamma \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\tau_{\text{ech}}} \stackrel{\text{def}}{=} n_{\text{resid}} \bar{v} \sigma_{\text{ech}} \approx 1 \text{ s}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{ech}} \approx 14 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$  est la section efficace d'échappement.

On en déduit qu'il faut  $P < 10^{-7}$  mbar pour que le taux de collisions avec le gaz résiduel soit plus faible que le temps d'amortissement de la position,  $\tau_{\text{pos}}$ . On en déduit aussi que le nombre d'atomes est (en régime stationnaire) proportionnel à  $d^4$ . L'équipe de K. Gibble, S. Kasapi et S. Chu a ainsi réussi à piéger près de  $4 \cdot 10^{10}$  atomes avec  $d = 6$  cm.

## F.2.3 Différents régimes de fonctionnement

Les pionniers des études sur le fonctionnement des P.M.O. ont été D. Sesko, T. Walker et C. Weiman. Ces études furent reprises par le groupe de C. Foot et G. Townsend en collaboration avec des groupes parisiens.

Avant de commencer indiquons que la température d'un P.M.O. est définie par le meilleur ajustement à une maxwellienne<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Cette définition d'une température dans ce système qui n'est pas en contact avec un réservoir thermique, pose longtemps problème, mais la définition ci-dessus fut adoptée pour éviter les querelles.

### Régime de température limitée

Ce régime<sup>2</sup> est caractérisé par le fait qu'un photon émis s'échappe librement.

On atteint ce régime pour de faibles nombres d'atomes  $N < 10^4$  ou bien pour un paramètre de saturation très faible  $s \ll 1$ .

On montre alors que la densité est une gaussienne de densité maximale au centre :

$$n_{\text{T lim}} \approx \frac{N}{2(\sqrt{2\pi}r_{\text{T lim}})^3}$$

où

$$r_{\text{T lim}} \approx \sqrt{\frac{\hbar C_\sigma \Gamma}{\kappa_0} \frac{\Omega}{\Gamma} \sqrt{\frac{b_0}{b}}} \quad (\text{F.1})$$

est le rayon du piège. Les symboles  $\kappa_0 \approx 10^{-19} \text{ Nm}^{-1}$  et  $C_\sigma \approx 0.3$  sont des constantes déterminées par ajustement aux données expérimentales et  $b_0 = 0,01 \text{ T/m}$ .

La température est alors donnée par la loi :

$$k_B T \approx 1 \pm 0.5 \mu\text{K} + C_\sigma \hbar \frac{\Omega^2}{\delta_L} \text{ si } \delta_L > 4\Gamma, \text{ et } 0.05\Gamma < \frac{\Omega^2}{\delta_L} < 0.4\Gamma \quad (\text{F.2})$$

Notons que le théorème d'équipartition nous donne, au vu de la formule 4.6 :  $\frac{1}{2}\kappa r_{\text{piège}}^2 \approx \frac{1}{2}k_B T$ , ce qui permet, dans ce régime où  $\kappa = \kappa_0 \frac{\Gamma}{\delta} \frac{b}{b_0}$ , de trouver le rayon.

### Régime de diffusion multiple.

Lorsqu'on augmente le nombre d'atomes, la densité augmente et le gaz peut réabsorber certains photons. L'étude du phénomène est complexe. Notons tout de même que, comme le prévoit la théorie de l'atome habillé, les déplacements lumineux engendrent un triplet de fluorescence (le triplet dit de Mollow) centré sur la fréquence laser et dont les bandes sont séparées de la raie centrale par la pulsation de Rabi généralisée. Pour notre P.M.O. la difficulté réside dans l'absorption aisée des photons du triplet proches de la transition atomique. Là aussi on comprend bien l'intérêt de ne pas travailler à forte saturation.

L'étude théorique de l'absorption des photons lasers et des photons réémis ainsi que de son rôle dans le processus de refroidissement n'est pas encore complète.<sup>3</sup> Elle ne rend pas bien compte du résultat expérimental valable pour  $\delta_L > \Gamma$ . Dans ce régime :

$$n_{\text{dif mult}} \approx 50 \frac{\kappa_0}{\lambda_L \hbar \Gamma} \frac{b}{b_0} \left( \frac{\delta_L \Gamma}{\Omega^2} \right)^{1/2} \propto b \delta_L^{0.5} \Omega^{-1}$$

Un fait intéressant est que la densité  $n_{\text{dif mult}}$  est quasi-uniforme, elle est de plus indépendante du nombre d'atomes. On en déduit le rayon :

$$r_{\text{dif mult}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left( \frac{N}{n_{\text{dif mult}}} \right)^{1/3} \quad (\text{F.3})$$

La température est alors donnée par la formule 4.10.

<sup>2</sup>"Temperature-limited regime", en anglais

<sup>3</sup>Des études utilisant ces photons réémis sont en cours, certaines ont même montré des phénomènes transitoires intéressants comme une augmentation de la densité! En effet il y a compétition avec une force (découverte en 1988 par J. Dalibard) d'atténuation due à l'absorption des faisceaux lasers par les bords du nuage (voir par exemple [Ellinger et al., 1994, Pruvost et al., ]).

### Régime à deux composantes

Si on augmente encore la taille du nuage, la force n'y est plus approximée convenablement par les termes linéaires de l'équation 4.6 ; des termes non linéaires et donc une physique plus riche apparaissent. Ce régime est observé pour un rayon

$$r_{\text{deux comp}} \approx \frac{0.9 \hbar \Omega^2}{\mu_B b \delta_L} \quad (\text{F.4})$$

On voit alors apparaître, un petit échantillon sub-Doppler dense, gaussien et froid (rayon  $\approx 80 \mu\text{m}$ , densité  $10^{11} \text{at/cm}^3$  ce qui est presque 100 fois plus que dans le régime précédent), entouré d'un gaz Doppler<sup>4</sup> diffus contenant 3 à 5 fois moins d'atomes, occupant un volume près de 100 fois supérieur. La partie centrale est peu sensible à l'alignement des faisceaux, la partie externe y est, elle, très sensible. Ce régime a été étudié notamment par l'équipe brésilienne de V. S. Bagnato.

### F.2.4 Conclusion

En laissant de côté les autres régimes (comme le régime "optiquement épais" : pour  $s > 5$ ) nous résumons comme [Townsend, 1995], les différents régimes dans la table F.1.

TAB. F.1: Différents régimes de fonctionnement d'un P.M.O. en fonction du nombre d'atomes  $N$ , on indique les liens entre le nombre d'atomes  $N$ , la densité au centre  $n$ , la température  $T$  et le rayon  $r_{\text{piège}}$ . Ces derniers sont donnés par les équation F.1, F.3 et F.4.

Petit $N$	$r_{\text{dif mult}} < r_{\text{T lim}} < r_{\text{deux comp}}$	$n \propto N$ , $r$ ind. de $N$ , $T \propto \sqrt{I/b}$
Moyen $N$	$r_{\text{T lim}} < r_{\text{dif mult}} < r_{\text{deux comp}}$	$n$ ind. de $N$ , $r \propto N^{1/3}$ , $T \propto N^{1/3} I^{1/2} \delta_L^{-1}$
Grand $N$	$r_{\text{deux comp}} < \max(r_{\text{dif mult}}, r_{\text{T lim}})$	deux composantes de densités

Lors d'un fonctionnement normal on est toujours dans le régime de moyen  $N$ , i.e celui de diffusion multiple.

Nous avons déjà mentionné qu'en régime transitoire le régime de diffusion multiple pouvait amener à une augmentation de la densité.

D'autres auteurs ont cherché à améliorer le P.M.O. Par exemple [Sinclair et al., 1994] ont superposé aux faisceaux du piège des faisceaux (bloqués en leur centres) peu décalés ( $\delta \approx -\Gamma$ ) afin de collecter plus d'atomes (gain d'un facteur 5). Il existe d'autres systèmes plus simples, le P.M.O. pyramidal (qui permet de créer un flux d'atomes, on renvoie à [Arlt et al., 1998]), les P.M.O. à 4 ou 5 faisceaux, en lumière isotrope (créée par réflexion sur des parois sphériques) etc..

Signalons un nouveau système, le "dispenser" qui permet de libérer une petite bouffée de gaz de charger un P.M.O. tout en gardant un excellent vide ; on renvoie à l'article de [Fortagh et al., 1998].

La situation standard notée  $\sigma^+ - \sigma^-$  est très stable, et la dépendance avec la polarisation des faisceaux (ainsi qu'avec l'intensité relative des faisceaux) est faible. Notons l'existence d'une autre situation qui semble favorable à un piégeage en champ magnétique très faible avec des caractéristiques semblables à celles du P.M.O. ; c'est la situation où les polarisations sont linéaires et orthogonales  $\text{lin} \perp \text{lin}$  [Höpe et al., 1994].

L'alignement des faisceaux peut, lui aussi, jouer un rôle. Si l'on décale un peu deux faisceaux contre-propageant, il est facile de voir (sur un dessin) qu'avec l'aide des autres faisceaux il se crée un vortex (cela est très net dans le régime à deux composantes). Cela a donné l'idée à [Walker et al., 1992] de décaler deux des faisceaux en leur donnant la polarisation  $\sigma^+$  à tous deux. Il a pu ainsi construire une sorte de P.M.O. où les atomes ont leur spin polarisé  $F = 4$ ,  $M_F = +4$  à 75 %.<sup>5</sup>

<sup>4</sup>L'effet Zeeman trop important dans cette région brouille l'effet de  $H'$ . On remarque donc qu'on peut atteindre ce régime en augmentant le gradient  $b$ .

<sup>5</sup>En fait pour polariser, il est plus simple de couper le P.M.O. et d'envoyer un pulse polariseur. L'avantage de la "vortex-trap" précédente est de polariser en continu ; elle n'a néanmoins reçu aucun débouché intéressant à ce jour.

### F.3 Collisions froides. Perte dans les pièges magnéto-optiques

Nous n'aborderons ici que d'une façon succincte les causes des pertes dans le piège. On pourra se référer à l'article de [Julienne and Vigué, 1991], ainsi qu'à la thèse de [Fioretti, 1999] ou, pour une vision rapide, à la revue de [Weiner et al., 1999].

#### F.3.1 Collision avec le gaz résiduel

Le temps de collision entre un atome du piège et un atome du gaz résiduel est de l'ordre de  $\sqrt{\sigma_{\text{ech}}}/\bar{v} \approx 10$  ps, qui est beaucoup plus court que la durée de vie de l'état excité. On peut négliger durant cette collision les effets d'absorption et d'émission. Une paire d'atomes du piège se trouvant dans l'état fondamental subit une collision avec son partenaire du gaz résiduel avec un potentiel  $V(r) = C_6/R^6$ , et  $C_3/R^3$  si un atome de la paire était excité. Un calcul purement classique (inspiré de [Townsend, 1995]) ne considérant que la disparition des atomes ayant acquis une vitesse  $v > v_{\text{cap}}$  fournit  $\sigma_{\text{ech}} = \pi \left( \frac{f(n)(-C_n)}{mv_{\text{cap}}\bar{v}} \right)^{2/n}$  où  $f(3) = 4$  et  $f(6) \approx 5.9$ . On en déduit, avec l'hypothèse de 30% d'atomes excités (i.e. un indice de saturation  $s$  proche de 1), la valeur de  $\sigma_{\text{ech}} \approx 14 \cdot 10^{14} \text{ cm}^2$ .

Un calcul quantique fournit comme section efficace totale (i.e. menant ou non à la perte d'atome)  $\sigma_{\text{tot}} = g(n) \left( \frac{-C_n}{\hbar v} \right)^{2/(n-1)}$  où  $g(3) \approx 20.2$  et  $g(6) \approx 8.1$ , i.e.  $\sigma_{\text{tot}} \approx 200\sigma_{\text{ech}}$  pour  $n = 6$  et  $\sigma_{\text{tot}} \approx 5\sigma_{\text{ech}}$  pour  $n = 3$ . *Seule une petite fraction des collisions avec le gaz résiduel donne des pertes dans le piège. Le résultat est plutôt un réchauffement du piège.*

La vitesse quadratique moyenne transférée à un atome du piège qui ne s'en échappe pas est :

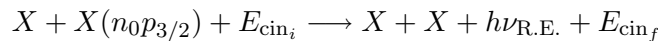
$$\langle v^2 \rangle \approx v_{\text{cap}}^2 \frac{\sigma_{\text{ech}}}{\sigma_{\text{tot}}} \frac{1}{n-1}$$

sachant que  $v_{\text{cap}}^2$  correspond à  $\approx 1$  K, le réchauffement pour une collision est donc de  $\approx 2.5$  mK pour l'état excité. Sachant que le taux de collisions atteint  $\frac{1}{\tau_{\text{tot}}} = n_{\text{résid}}\sigma_{\text{tot}}\bar{v} \approx 1 \text{ s}^{-1}$ , et qu'en  $100 \mu\text{s}$  la vitesse est amortie, on voit facilement que le réchauffement est près de 5 fois plus faible que la température du P.M.O. et qu'il est donc difficilement observable. Ce phénomène de réchauffement est par contre important dans des pièges purement magnétiques (ou optiques) car ceux-ci sont non dissipatifs !

#### F.3.2 Collision avec un atome excité

Lorsque la pression du gaz résiduel est faible, ce sont les collisions entre un atome du piège dans l'état fondamental et un atome du piège dans l'état excité qui dominent dans les processus de pertes. La première mise en évidence claire fut faite en 1989 par l'équipe de D. Sesko, T. Walker, C. Monroe, A. Gallagher et C. Wieman. Passons rapidement en revue les principaux processus qui amènent des pertes.

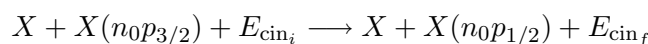
##### “Radiative escape”



La paire a été accélérée sous “l'effet” de la courbe de potentiel. Le gain d'énergie cinétique est  $\Delta E_{\text{R.E.}} = h\nu_L - h\nu_{\text{R.E.}}$ ; les deux atomes s'échapperont si  $\Delta E_{\text{R.E.}} > \Delta E_{\text{piège}} = \frac{1}{2}mv_{\text{cap}}^2$ .

Ce processus peut être induit par un laser autre que les lasers de piégeage, comme un laser de photoassociation.

##### Changement de structure fine



Avant même de se désexciter l'atome excité de la paire peut gagner une énergie cinétique relative égale à l'intervalle de structure fine. Dans le cas du césium celui-ci est beaucoup plus grand que  $\Delta E_{\text{piège}}$  et les deux atomes s'échappent à coup sûr.

Les couplages amenant aux changements de structure fine sont résumés dans la figure 3.1 page 3.1 et discutés dans le complément E.5.

### F.3.3 Collision entre deux atomes dans l'état fondamental

#### Collisions élastiques

Elles sont essentielles à la thermalisation dans les pièges magnétiques (voir la thèse de [Guery-Odelin, 1998]). Elles jouent aussi un grand rôle dans les horloges atomiques.

#### Changement de structure hyperfine

Dans le cas du césium qui a une grande structure hyperfine

$$Cs(f_1 = 4) + Cs(f_2 = 4 \text{ ou } 3) \longrightarrow Cs(f_1 = 3) + Cs(f_2) + \Delta E_{\text{H.F.S.}} \quad (\text{F.5})$$

$$Cs(f_1 = 4) + Cs(f_2 = 4) \longrightarrow Cs(f_1 = 3) + Cs(f_2 = 3) + 2\Delta E_{\text{H.F.S.}} \quad (\text{F.6})$$

Pour le premier événement (F.5) le gain d'énergie cinétique par atome est  $\Delta E_{\text{H.F.S.}}/2 \approx 0.2\text{K}$ . Si la profondeur du piège est de 1 – 2K cela amènera à un chauffage; cela conduira à des pertes pour un piège moins profond.

### F.3.4 Que vaut $\beta$ ?

La formule 4.8 contient un terme  $\beta \int d^3\vec{r} n^2(\vec{r}, t)$  où  $\beta = \beta_{\text{R.E.}} + \beta_{\text{F.S.}} + \beta_{\text{H.F.S.}}$ . L'équation 4.8, montre que le taux de chargement est  $\gamma + \beta\bar{n}$ ; on a ainsi accès expérimentalement à  $\beta$ .

Dans le cas du césium, en dessous de  $I_{\text{tot}} \approx 10\text{mW/cm}^2$  (voir page 117), les pertes par changement de structure hyperfine dominant et  $\beta \approx \beta_{\text{H.F.S.}}$  (en  $\text{cm}^3/\text{s}$ )  $\approx 1.2 \cdot 10^{-7} e^{-I_{\text{tot}}/I_{\text{sat}}}$ . Au-dessus de cette intensité la variation est linéaire avec l'intensité ce qui prouve que  $\beta_{\text{F.S.}} \gg \beta_{\text{R.E.}}$ . On a  $\beta_{\text{F.S.}}$  (en  $\text{cm}^3/\text{s}$ )  $\approx 1.2 \cdot 10^{-12} I_{\text{tot}}$  (en  $\text{mW/cm}^2$ ). On pourra consulter la figure 5.6 de la thèse de [Fioretti, 1999], qui regroupe toutes les données publiées sur le césium.

Le modèle théorique de Gallagher-Pritchard fournit pour  $\delta \gg \Gamma$  :

$$\beta_{\text{F.S.}} \propto \frac{\Delta}{\delta_L} e^{-(\Delta/\delta_L)^{5/6}}$$

où  $\Delta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{C_3}{h} \left( \frac{\mu\gamma^2}{3.59C_3} \right)^{3/5} \approx 115\text{MHz}$ . Ce modèle fut amélioré avec l'introduction de la structure fine par [Julienne and Vigué, 1991], puis pour des effets de saturation par [Band and Julienne, 1992]. En fait la structure hyperfine de l'état excité intervient aussi !

## F.4 Les diodes laser de refroidissement. Complément à la section 5.4

Tous les livres sur les lasers consacrent un chapitre aux lasers semi-conducteurs. On pourra consulter l'ouvrage [Siegman, 1986]. Certains livres développent plus spécifiquement le sujet : [Davis, 1996, Rosencher and Vinter, 1998] qui traitent d'électro-optique (ou d'optoélectronique) et [Amann and Buus, 1998].

On rappelle aussi les deux livres sur la physique des solides [Ashcroft and Mermin, 1976, Kittel, 1983], ainsi que [Klingshirn, 1997] sur l'optique des semi-conducteurs. On pourra aussi consulter le site "<http://www.phys.uconn.edu/research/ultracold/gouldlab/diodes/>" sur la Toile, qui donne un très grand nombre de renseignements sur tous les aspects expérimentaux des diodes laser.

Avant d'aller plus avant, notons tout de suite les précautions d'emploi des diodes laser. Comme presque tous les semi-conducteurs, ils sont très facilement endommageables par l'électricité statique. Étant donné

que nous pouvons être porteurs de  $V \approx 100$  volts (surtout en hiver) et que les diodes se "cassent" pour un voltage inverse de 3 volts, il est nécessaire de se décharger électrostatiquement en tenant une masse (reliée à la terre) lors de la manipulation des diodes.

Pour la même raison les diodes laser sont sensibles aux brusques coupures de courant (bien qu'elles semblent y résister); il est nécessaire de bien les mettre à la masse après avoir éteint le courant.

### F.4.1 Le principe de fonctionnement

#### Recombinaison en jonction $p - n$ . L.E.D

En envoyant un courant  $I$  (dit courant d'injection, voir la figure F.1) du côté dopé  $p$  vers le côté dopé  $n$ , on injecte un surplus d'électrons du côté  $p$ . Ceux-ci se recombinent avec les trous naturellement présents dans cette zone  $p$ . On réalise ainsi aisément l'inversion de population nécessaire à l'émission laser.

Le retour à l'équilibre se fait par ces recombinaisons radiatives, mais aussi par des recombinaisons non radiatives dues par exemples à un autre électron (effet Auger) ou à des impuretés. En tous cas le temps caractéristique de ces recombinaisons est de l'ordre du temps d'émission spontanée  $\tau \approx 1 - 50$  ns; ce sera le temps de réponse caractéristique de ces diodes.

#### Effet laser

Pour avoir un effet laser il est nécessaire qu'une émission stimulée domine l'émission spontanée. Cela arrive pour les photons d'énergie  $E = h\nu$  vérifiant la condition évidente (voir la figure F.1)

$$E_{\text{Fermi}_{\text{conducteur}}} - E_{\text{Fermi}_{\text{valence}}} > E = h\nu > E_{\text{gap}}$$

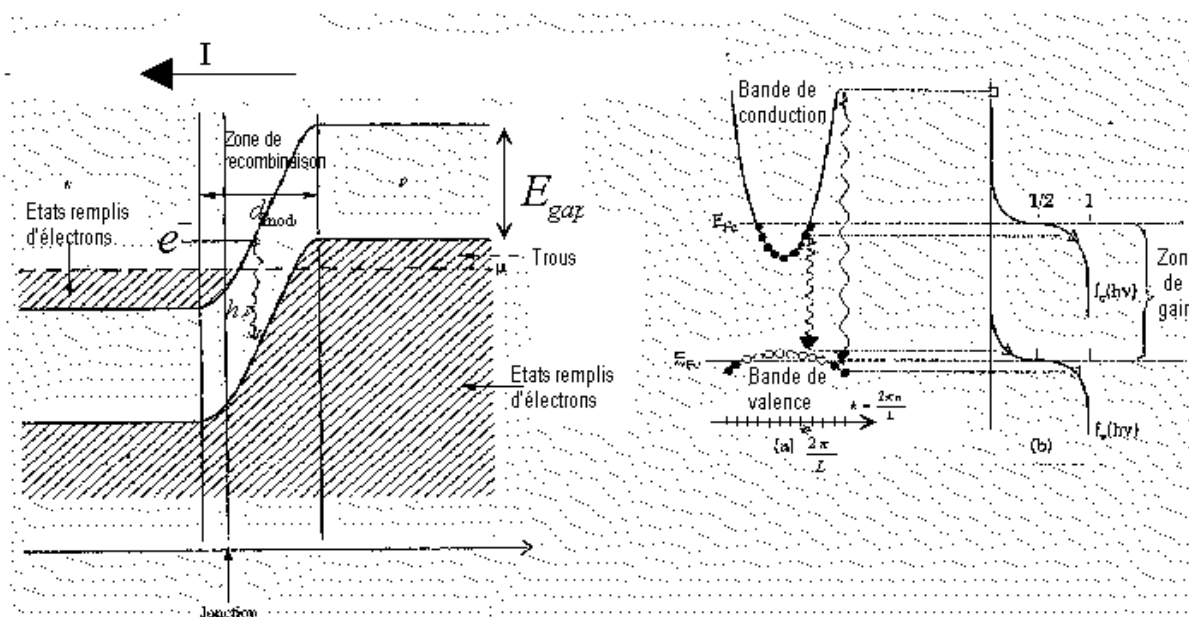


FIG. F.1: Diagramme (inspiré de [Rosencher and Vinter, 1998] fig 13.10 et [Davis, 1996] fig 13.12) de bande d'une jonction  $p - n$  à l'équilibre, montrant les positions des électrons et des trous, la zone de gain, et les énergies de Fermi  $E_{F_c}$  (pour la bande de conduction) et  $E_{F_v}$  (pour la bande de valence). La partie de gauche montre la répartition spatiale des niveaux d'énergie,  $\mu$  désigne le potentiel chimique. La partie de droite représente l'inversion de population et l'amplification optique dans la zone de recombinaison (les électrons sont en noir et les trous en blancs) : la partie (a) représente les deux bandes d'énergie en jeu, la partie (b) représente les statistiques de Fermi-Dirac associées aux niveaux d'énergie de chaque bande.

Dans le cas contraire seule l'émission stimulée donne lieu à une lumière de longueur d'onde  $\lambda \approx ch/E_{\text{gap}} \approx 0,87 \mu\text{m}$  pour l'exemple typique de matériaux semi-conducteur GaAs de gap  $E_{\text{gap}} \approx 1,42 \text{eV}$ . *Nous avons alors affaire à une diode électroluminescente ou L.E.D.* On remarque tout de suite qu'il est facile d'avoir des diodes laser émettant dans le rouge (typiquement  $0,55 - 0,8 \mu\text{m}$ ) ou même l'infrarouge, mais il est difficile d'en trouver émettant dans le bleu, cela nécessite en effet des gaps très importants. Cette recherche de diodes laser "bleues" est par ailleurs une zone de recherche intensive.

Dans le cas où l'émission stimulée domine l'émission spontanée, il faut de plus, pour avoir une émission laser, que les pertes de la cavité laser n'excèdent pas le gain du milieu.<sup>6</sup>

Les pertes (transitions inter-bandes non radiatives par exemple) peuvent être réduites en réduisant les impuretés. Mais ce qui rend l'effet laser facile est le gain énorme que peuvent produire les semi-conducteurs. En effet contrairement à un laser à gaz par exemple, la section efficace d'absorption optique d'un électron est bien plus grande dans un cristal que pour un électron libre; de plus la concentration peut atteindre  $10^{20}$  électrons/cm<sup>3</sup>.

### Efficacité

Il est assez simple d'utiliser comme cavité laser les miroirs diélectriques naturels fournis par l'interface semi-conductrice air. Cela est d'autant plus facile que le semi-conducteur peut être clivé le long du même plan cristallographique pour l'arrière et l'avant. Un calcul simple (utilisant la formule de Fresnel) montre que le coefficient de réflexion est de  $R \approx 0,32$  dans l'exemple de GaAs où l'indice de réfraction est  $n \approx 3,6$ <sup>7</sup>. Le coefficient de réflexion est faible mais cela est compensé par un gain énorme.

Tout cela explique le rendement exceptionnel des diodes  $\eta \approx (1 - R)\eta_{\text{interne}}$  où  $\eta_{\text{interne}} = \frac{\text{transitions radiatives}}{\text{toutes les transitions}} \approx 30\%$ . On le mesure grâce à la relation :

$$\text{Rendement} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\text{Puissance lumineuse disponible}}{\text{Puissance électrique initiale}} = \eta \frac{h\nu_L}{|q_e|} \approx 1 \text{ watt/A} \quad (\text{F.7})$$

### Caractéristique de l'émission

La formule F.7 implique que la puissance de sortie est linéaire avec l'intensité électrique initiale. En effet cette puissance est proportionnelle au nombre de recombinaisons radiatives et donc au nombre d'électrons incidents. Ainsi (pour les détails on consultera [Rosencher and Vinter, 1998] chap. 14) :

$$P_{\text{sortie}} = \eta_{\text{interne}} \frac{\ln(1/R)}{\alpha_{\text{parasite}}L + \ln(1/R)} \frac{h\nu_L}{|q_e|} (I - I_{\text{seuil}}) \quad (\text{F.8})$$

où  $\alpha_{\text{parasite}} \approx 10 \text{ cm}^{-1}$  dénote les pertes parasites dues par exemple à la diffusion des photons sur les rugosités etc..

La formule F.8, où typiquement  $L \approx 500 \mu\text{m}$ , montre que le rendement (défini par F.7) est voisin de 30%, alors que pour un laser à gaz il est de l'ordre de 1%

En fait lorsque la densité de photons dans la cavité atteint un seuil suffisant, des transitions intra-bande (des électrons changent d'énergie en restant dans la bande de conduction) se produisent. Ce phénomène est un phénomène de seuil identique à celui nécessaire au déclenchement de l'émission stimulée. Une fois ce seuil atteint, il y a un phénomène de saturation de la puissance de sortie. Si on veut plus de puissance on groupe les diodes en barrettes. De plus lorsque la densité lumineuse atteint  $10^6 \text{ W/cm}^2$  sur la face externe celle-ci fond et la diode est perdue. En général les constructeurs donnent une marge d'un facteur 2 sur le courant maximal possible.

Le calcul de la distribution spatiale de l'énergie lumineuse émise par le laser est un calcul complexe basé sur l'approximation du champ lointain. On peut néanmoins s'approcher du résultat en approximant le mode

<sup>6</sup>Dans le cas contraire, on a un milieu amplificateur comme un M.O.P.A. (Monolithic Master Oscillator Power Amplifier), permettant d'atteindre des puissances de l'ordre du watt contre 100 mW pour une diode laser seul. On parle aussi de diode superlumineuse.

<sup>7</sup>Il y a donc réflexion totale pour un angle d'incidence assez faible. Pour faciliter la sortie des photons on effectue un léger traitement antireflet sur la face de sortie. La face arrière est souvent traitée pour agir comme un miroir parfait.

confiné par un faisceau gaussien de taille  $w_0 \approx d_{\text{mode}}/2$  (voir figure 5.2 page 123). La divergence du faisceau est alors (voir section F.5.1) de  $\lambda_L/(\pi w_0) \approx \lambda_L/(2\pi d_{\text{mode}})$ ; ce qui se rapproche des valeurs données par la figure 5.2.

Du fait de la petite taille des diodes laser, l'espacement (appelé intervalle spectral libre) entre modes de la cavités<sup>8</sup>,  $d\nu = c/(2nL) \approx 80 \text{ GHz}$ <sup>9</sup> est petit. Par exemple pour GaAs  $d\lambda = \lambda^2/(2nL) \approx 0,36 \text{ nm}$ . Les diodes seront donc facilement monomodes.

Signalons enfin que la longueur de cohérence est de l'ordre du mètre.

### Variation de la longueur d'onde avec la température

La température (et le courant) modifie la longueur de la cavité, l'indice  $n$  du milieu et le gap d'énergie  $E_{\text{gap}}$ . Il en résulte un déplacement des modes de la cavité et donc de la fréquence émise. Les diodes sont munies d'un thermocouple et d'un montage à effet Peltier<sup>10</sup> pour connaître et changer (asservir) la température. Il est parfois dangereux de refroidir en dessous de  $0^\circ$  car de la glace peut se former sur les faces de la diode. De plus la durée de vie est en  $e^{\text{cte}/(k_B T)}$ ; il faut donc éviter de trop chauffer,  $35^\circ$  est une limite sûre permettant d'atteindre des durées de vie de plus de 50 000 heures. Un montage électronique performant est proposé dans [Wieman and Hollberg, 1991, MacAdam et al., 1992] qui propose aussi une stabilisation en courant, qui est également nécessaire au vu de la formule 5.1.

### Améliorations techniques

Il est nécessaire d'avoir une zone active  $d_{\text{mode}}$  petite pour confiner convenablement les mouvements électroniques. Plus  $d_{\text{mode}}$  est petit plus le courant de seuil  $I_{\text{seuil}}$  est bas. On réalise souvent des puits quantiques : en faisant croître un semi-conducteur sur un autre (on parle d'hétérojonction) le potentiel cristallin change brutalement (sur la distance de quelques atomes), cela crée une barrière de potentiel abrupte; en créant une deuxième barrière on obtient un pouvoir confinant énorme, la variation d'indice  $n$  résultant crée ce que l'on nomme les "index guided" diodes. Les nouvelles diodes laser sont ainsi des assemblages complexes de différents semi-conducteurs. Cela amène aussi le développement de lasers basés sur les transitions inter-sous-bandes entre puits différents, ou de lasers dit à cascades quantiques basés sur les transitions électroniques et non plus sur des recombinaisons électron-trou.

### F.4.2 La cavité externe

La largeur  $\Delta\nu_L$  de raie observée est près de 30 fois supérieure à la largeur théorique prédite par la formule de Schawlow-Townes basée sur l'équation de Langevin découlant du caractère aléatoire de l'émission spontanée qui est :

$$\Delta\nu_L = \frac{h\nu_L}{2\pi\tau_{\text{vie photons}}^2 P_{\text{sortie}}} \quad (\text{F.9})$$

où le temps de vie des photons dans la cavité est  $\tau_{\text{vie photons}} = \frac{n}{(\alpha_{\text{parasite}} + \frac{1}{L} \ln 1/R)c} \approx 1 \text{ ps}$ .

Cette augmentation de la largeur de raie provient du fait que dans une diode l'indice  $n$  est couplé au gain. Les fluctuations de l'indice  $n$  font ainsi fluctuer la longueur d'onde de sortie. Il n'est pas rare d'avoir des largeurs d'une centaine de MHz. Pour réduire la largeur spectrale du laser on peut créer une cavité externe comme il est mentionné en section 5.3.2, développons un peu plus ce point.

<sup>8</sup>On les appelle modes longitudinaux par opposition avec les modes transverses (i.e. la forme spatiale de la coupe du faisceau laser) qui sont en général quasi-gaussiens.

<sup>9</sup>Pour avoir un effet laser il faut qu'une onde stationnaire puisse s'établir dans la cavité laser de longueur  $L$ , cela impose la condition  $\nu_L = \text{un entier} \times \frac{c}{2L}$ .

<sup>10</sup>Le passage d'un courant  $I$  dans un conducteur formé de deux métaux en contact produit en un temps  $dt$  une quantité de chaleur  $dQ = V_{\text{Peltier}} I dt$ , avec  $V_{\text{Peltier}} \approx 1 \text{ mV}$ . Si le courant  $I$  est suffisamment faible pour que cet effet domine l'effet Joule on peut refroidir (ou chauffer). Une stabilisation à  $0,01^\circ \text{ C}$  n'est pas trop difficile à atteindre.



### La cavité externe de type Littrow

Il existe plusieurs types de cavités étendues (voir l'étude poussée sur les cavités externes de [Kane, 1995]). Dans la cavité Littrow (que nous utilisons) le faisceau divergeant de la diode est collimaté par une lentille (f/8.0 mm de marque Melles Griot : <http://www.mellesgriot.com>)<sup>11</sup> et ensuite envoyé vers un réseau ayant 1200 traits par mm. On oriente le réseau pour que celui ci renvoie l'ordre 1 vers la diode<sup>12</sup> (voir figure 5.3).

L'ensemble du laser est composé de deux cavités. Comme la face de sortie de la diode n'est (en général) pas traitée antireflet, la diode seule est la première de ces cavités, le réseau donne naissance à une deuxième cavité dite cavité externe. Pour qu'il y ait un effet laser il faut que les modes de ces deux cavités soient compatibles. Étudions brièvement les différentes influences.

On sait que le  $k^{\text{ème}}$  ordre diffracté par un réseau de pas  $d$  l'est avec l'angle  $i_k$  défini par

$$d(\sin i_k - \sin i_0) = \pm k\lambda$$

Dans notre configuration, pour un angle  $\theta$  entre le faisceau issu de la diode et la normale au réseau, seule  $\lambda_{\text{réseau}} = 2d \sin \theta$  sera diffractée. Un choix de  $\theta \approx 30^\circ$  est donc nécessaire pour atteindre la longueur d'onde désirée  $\lambda_{\text{réseau}} \approx 852 \text{ nm}$ .<sup>13</sup> Une variation d'un dixième de degré correspond donc à une variation d'un nm de la longueur d'onde

Pour une longueur d'onde un peu différente, le faisceau diffracté présente un défaut d'alignement par rapport à la cavité et pénètre mal dans la diode.  $\lambda_L$  sera la longueur d'onde permise par la diode et la plus proche de  $\lambda_{\text{réseau}}$ , i.e. celle présentant le moins de pertes.

Le réseau joue aussi le rôle de sélecteur en longueur d'onde, son pouvoir de résolution est :

$$\Delta\lambda/\lambda = N^{-1} \text{ où } N \text{ est le nombre de traits du réseau éclairés} \quad (\text{F.10})$$

Pour  $N \approx 10000$ , on trouve  $\Delta\nu \approx 35 \text{ GHz}$ . L'intervalle spectral libre (de la cavité externe) est  $d\nu = c/(2L_{\text{cav ext}}) \approx 3 \text{ GHz}$  avec  $L_{\text{cav ext}} \approx 5 \text{ cm}$ . Ainsi entre deux modes de la cavité interne, il y a une trentaine de modes de la cavité externe. Le système "lasera" sur le mode de la cavité étendue le plus proche du mode de la cavité interne et le plus proche de  $\lambda_{\text{réseau}}$ . On peut ainsi, avec une cavité étendue, changer de plusieurs nm la longueur d'onde de la diode libre.

### Réalisation pratique

Avec ces données il est simple de construire une cavité externe. Dans un premier temps, il est nécessaire d'asservir en température cette cavité externe. C'est pourquoi celle-ci est dans une enceinte en inox que l'on recouvre de mousse antivibration. Dans le socle on insère des résistances qui permettent de chauffer par effet Joule, lorsque la température descend en dessous de la température  $T_0$  voulue. C'est la méthode la plus simple pour asservir en température ; il suffit de choisir  $T_0 > T_{\text{ambient}}$  mais suffisamment faible pour ne pas être obligé de toujours chauffer. Dans notre montage cela est effectué automatiquement par le "Heaterstat CT 198" de la société MINCO.

Le réseau est placé sur une monture Micro-Contrôle. L'angle  $\theta$  (voir la figure 5.3) est placé à la valeur voulue (de façon à renvoyer faisceau laser sur lui-même le) ; on règle ensuite l'autre degré de liberté (vertical) pour minimiser  $I_{\text{seuil}}$ . On est ainsi sûr que l'alignement du réseau est bon. Il suffit ensuite de jouer sur  $\theta$  et éventuellement sur  $I$  et la température de la diode pour atteindre la longueur d'onde choisie. Cette dernière

<sup>11</sup>La position de celle-ci est très critique. Il est recommandé de prévoir un montage assez précis pour assurer son positionnement et éventuellement de la coller définitivement une fois installée. Un tel montage est décrit dans l'article [MacAdam et al., 1992].

<sup>12</sup>C'est ce caractère qui donne le nom de Littrow à l'ensemble. L'autre montage répandu, que nous rencontrons dans l'installation du laser pulsé, est le montage Littman, où l'ordre 1 est envoyé vers un miroir ; c'est l'angle de ce miroir qui détermine la longueur d'onde. L'avantage du montage Littman est que la direction du faisceau sortant (ordre 0) n'est pas affectée par le changement de longueur d'onde (voir [Harvey and Myatt, 1991]). L'économie d'un miroir et le fait que la longueur d'onde est fixe nous a fait opter pour la configuration Littrow.

<sup>13</sup>On choisit souvent un réseau "blazé" pour une longueur d'onde proche de celle où l'on veut travailler, i.e. pour lequel la forme du trait (par exemple l'angle des échelettes) a été choisi pour que le maximum de lumière soit renvoyé dans l'ordre 1 (dans le cas des échelettes il suffit par exemple que l'angle des échelettes soit  $\theta$ , ainsi un effet "miroir" s'ajoute à la diffraction). On pourra consulter les articles "lumière" dans l'Encyclopedia Universalis pour plus de détails.

étape est la plus longue, car la plus incertaine. Le réseau est de plus monté sur une cale piézoélectrique que l'on peut moduler à des fréquences allant jusqu'à quelques KHz. Un déplacement de l'ordre du micromètre est obtenu avec 15 volts. Lors du réglage de la cavité, on balaye avec un courant alternatif la cale piézoélectrique pour permettre un changement continu de la longueur d'onde via le changement de longueur de la cavité externe.

L'intervalle spectral libre étant d'environ 3GHz, il est difficile de balayer en continu (avec la cale piézo) plus de quelques GHz. On peut parfois balayer sans saut de modes beaucoup plus que cette plage en jouant à la fois sur le courant, la température et l'angle  $\theta$ . On peut aussi mettre une lame de verre dans le trajet entre la diode et le réseau, une rotation de celle-ci change un peu la longueur optique<sup>14</sup> de la cavité et donc la longueur d'onde. On pourra pour cela consulter [Demtröder, 1996] 5.5 et 5.7. et [Favre and Guen, 1991, Ruprecht and Brandenberger, 1992, de Labachellerie and Passedat, 1993].

Le réseau renvoyant plus de 10% de la lumière dans la diode, on atteint plus vite la saturation et aussi le courant de claquage. Il faut donc faire attention à réduire d'autant le courant maximal de travail.

Il est à noter que ces montages nécessitent un réglage quasi mensuel, cela peut être gênant pour certaines applications. On pourra consulter la thèse de [Aucouturier, 1997] qui propose d'utiliser un système d'auto-alignement type œil de chat (voir section 4.3.2) pour éviter ces dérives à long terme.

### Les diodes D.B.R., D.F.B. ou autres

La technologie des diodes laser évolue rapidement, on a déjà mentionné les lasers à cascades quantiques. Mentionnons aussi les diodes DBR (voir la section 5.3.2), les diodes Vertical Cavity Surface Emitting Laser (V.C.S.E.L), qui ont un réseau à la surface leur permettant de diffuser la lumière par toute la surface, cela donne des faisceaux plus puissants et moins divergents. Nous passons sous silence les autres technologies comme les "Distributeur FeedBack" (D.F.B.) très proche des D.B.R. (ces premières ayant un réseau sur toute leur longueur alors que les D.B.R. n'ont un réseau qu'aux extrémités), les diodes pulsées, les diodes de puissance etc..

### F.4.3 L'isolateur optique

L'isolateur optique élimine une bonne partie des problèmes de bruit<sup>15</sup>, d'instabilité, de fréquence et de modes parasites. C'est un composant optique passif dont les caractéristiques de transmission changent selon le sens de propagation de la lumière. Il est basé sur l'effet Faraday, son fonctionnement est schématisé par la figure 5.4 page 125 et décrit dans la section 5.3.3. rappelons seulement l'origine de l'effet Faraday.

#### Effet Faraday. Polarisation rotatoire magnétique

Un corps isotrope de longueur  $l$  placé dans un champ magnétique  $\vec{B}$  fait tourner la vibration d'un faisceau lumineux polarisé rectilignement et qui se propage suivant la direction de  $\vec{B}$ . Pour les corps dia(ou para)magnétiques, l'angle de rotation  $\alpha$  est donné par la formule de Verdet

$$\alpha = VBl \text{ où } V \text{ est la constante de Verdet}$$

L'explication en est simple. Une onde électromagnétique circulaire de fréquence  $\omega$  a dans le système de coordonnées des atomes tournant à la fréquence de Larmor  $\omega_{\text{Larmor}}$ , une fréquence  $\omega \pm \omega_{\text{Larmor}}$ , suivant que l'onde tourne dans le sens de  $\omega_{\text{Larmor}}$  ou de  $-\omega_{\text{Larmor}}$ . Il en résulte des indices différents  $n^- - n^+ = \frac{dn}{d\omega} 2\omega_{\text{Larmor}} = \frac{dn}{d\omega} \frac{q_e B}{m_e}$ . On en déduit facilement la formule de Becquerel  $V = -\frac{q_e}{m_e} \frac{\pi}{\lambda} \frac{dn}{d\omega}$ .

<sup>14</sup>Cela fait dévier le faisceau, c'est pourquoi on utilise plutôt deux lames en vis-à-vis. De plus pour éviter les pertes ces lames sont placées à un angle proche de l'angle de Brewster.

<sup>15</sup>Contrairement aux lasers usuels où le bruit est d'origine thermique ou dû aux vibrations acoustiques et où il cesse au-delà du MHz, pour les diodes le bruit est dû à l'efficacité quantique de la recombinaison électron-trou et au bruit de la source de courant ; ce bruit croît jusqu'à des fréquences de l'ordre du GHz. De nombreuses études sont en cours pour réduire ce bruit en dessous du bruit de photon, en vue d'applications en optique. On pourra consulter la thèse de [Grelu, 1996] ou les articles de [Joindot, 1992, Zhang et al., 1995]. Notons tout de même qu'un couplage avec une cavité externe réduit ce bruit.

## L'isolateur optique

Pour obtenir une valeur de l'angle de rotation  $\alpha$  proche de  $45^\circ$  (pour l'isolateur optique), un matériau avec une grande constante de Verdet (souvent des cristaux genre Terbium Gallium Garnet T.G.G.) est nécessaire afin qu'il ne soit pas trop long ce qui aurait pour conséquence d'affaiblir ou de distordre le faisceau.

Bien entendu pour avoir une efficacité maximale, les faces seront traitées antireflet. On obtient facilement des taux d'isolation de 40 dB<sup>16</sup>.

## Les inconvénients

C'est un système très cher ( $\approx 15\,000$  Frs). De plus les faces d'entrées sont souvent de faible surface ce qui nécessite de focaliser le faisceau à l'entrée et de le recollimater ensuite. La lentille effectuant cette collimation renvoie un peu de lumière dans la diode ce qui est contraire à l'effet recherché. Il faut donc si possible prendre une lentille traitée antireflet et la tourner un peu pour qu'elle ne soit pas orthogonale au faisceau (mais pas trop pour ne pas déformer trop le faisceau). Pour toutes ces raisons, nous avons fait autant que possible l'économie d'un isolateur optique lorsque la diode n'était pas affectée par les retours lumineux, i.e. pour toutes les diodes qui ne sont pas D.B.R.

## F.5 Manipulation des faisceaux lasers. L'optique

On trouvera beaucoup plus de détails dans les livres d'optique, par exemple les livres de [Pérez, 1996, Chartier, 1997], ou les articles de l'Encyclopedia Universalis "Lumière", "Optique" etc..

La poussière (et les traces de doigts qui doivent être immédiatement nettoyées!) adhère par électricité statique sur les éléments optiques. En soufflant (avec une bombe à air) on fait partir une partie de la poussière. Pour les éléments autres que les réseaux et les lames, on peut aussi les nettoyer avec un papier optique humidifié avec de l'acétone (et) ou de l'alcool<sup>17</sup>.

### F.5.1 Rappel d'optique gaussienne

Les cavités lasers (deux miroirs entourant un milieu amplificateur, dans la vision la plus simple) peuvent être considérées du point de vue de la lumière s'y propageant comme une succession de miroirs diffractant la lumière de la même façon. En suivant l'article de [Kogelnik and Li, 1966], on peut voir que ces diffractions successives imposent une forme de faisceau dit gaussien que nous allons décrire. Ainsi tous les lasers ou presque<sup>18</sup> donnent lieu à ce genre de faisceau.

### Concepts de base.

La distribution gaussienne d'intensité (en coordonnées cylindriques) est donnée en fonction de la puissance totale  $P_0$  (en watt) du faisceau par :

$$I(r, z) = \frac{2P_0}{\pi w^2} e^{-\frac{2r^2}{w^2}} \text{ où le "waist" est} \quad (\text{F.11})$$

$$w^2(z) = w_0^2 \left[ 1 + \left( \frac{\lambda z}{\pi w_0^2} \right)^2 \right] \xrightarrow{z \rightarrow +\infty} \left( \frac{\lambda z}{\pi w_0} \right)^2 \quad (\text{F.12})$$

<sup>16</sup>On rappelle que  $\text{dB} \stackrel{\text{def}}{=} 10 \log_{10}(P_{\text{initiale}}/P_{\text{finale}})$ . En électricité comme  $P = UI$ , on écrit  $\text{dB} = 20 \log_{10}(I_1/I_2)$ , et lorsque  $I_2 = 1 \text{ mW}$ , on parle de dBm (décibel-milliwatt). Ces définitions sont générales pour les phénomènes avec puissance et amplitude.

<sup>17</sup>Le glossaire du catalogue Micro-Contrôle recommande même d'effectuer un "huit" lors du nettoyage!

<sup>18</sup>Nous n'allons décrire que le mode spatial donnant le moins de diffraction et le plus concentré spatialement qui est nommé Transverse ElectroMagnétique<sub>00</sub> ou TEM<sub>00</sub>. Si la cavité laser comporte des pertes (voulues ou non) le long de l'axe, ce mode n'est plus le seul et de nouveaux modes (noirs au centre) apparaissent comme les modes TEM<sub>mn</sub> ayant  $m$  taches horizontales et  $n$  verticales.

Le "waist"<sup>19</sup> peut être mesuré en "coupant" le faisceau par une lame de rasoir montée sur une platine de translation Micro-Contrôle.

Quand  $z$  est grand le faisceau est donc bordé par un cône d'angle  $\theta = \frac{\lambda}{\pi w_0}$ . On voit donc que les faisceaux rendent aussi bien compte de la diffraction d'une onde plane par un trou de taille environ  $w_0$  qui diffracte selon  $\theta = 1,22 \frac{\lambda}{w_0}$ <sup>20</sup>.

On définit souvent la longueur de Rayleigh  $z_R$  comme étant la distance sur laquelle le "waist" est multiplié par  $\sqrt{2}$  :

$$z_R \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\pi w_0^2}{\lambda}$$

On se rend compte là aussi que plus  $w_0$  est petit plus  $Z_R$  est petit et plus le faisceau diverge vite.

### Équiphasés

L'expression du champ électromagnétique

$$E(r, z) = \sqrt{2I(r, z)/(c\epsilon_0)} e^{i \left[ k \left( z - \frac{r^2}{2R(z)} \right) - \arctan \left( \frac{\lambda z}{\pi w_0^2} \right) - \omega t \right]}$$

permet de montrer que les équiphasés sont des sphères de rayons  $R(z) = z \left[ 1 + \left( \frac{\pi w_0^2}{\lambda z} \right)^2 \right]$ . Il est alors naturel qu'une cavité laser ayant des miroirs sphériques convergeant (pour éviter la diffraction) donne lieu à ce genre de faisceaux, la phase devant être la même sur la surface du miroir. Il faut d'ailleurs tenir compte de cet effet si l'on veut injecter proprement un laser.

Signalons que l'on retrouve l'équation d'une onde sphérique divergente (avec des petits angles autour de la direction de propagation) en prenant un rayon de courbure complexe  $q$  défini par  $\frac{1}{q} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{R} - i \frac{\lambda}{\pi w^2}$ . Pour  $z \gg z_R$  on a presque une onde sphérique centrée en  $O$ .

### Focalisation.

L'effet d'une lentille de focale  $f$  est donc immédiat, la formule bien connue de conjugaison devient  $\frac{1}{q_2} = \frac{1}{q_1} - \frac{1}{f}$ .

Si  $z_R \ll f$  (ce qui est presque toujours le cas), on retrouve les formules connues.

$\frac{1}{s_2} = \frac{1}{s_1} - \frac{1}{f} \text{ avec le grossissement} \quad (\text{F.13})$
$m \stackrel{\text{def}}{=} \frac{w_{02}}{w_{01}} = \frac{1}{1 - s_1/f} \quad (\text{F.14})$

De plus le nouveau "waist" sera

$w_0 = \frac{2\lambda f}{\pi D} \quad (\text{F.15})$
--

où  $D$  est le diamètre de la tache sur la lentille.

Les principaux points sont résumés sur la figure F.2. Signalons enfin que faire passer le faisceau à travers un trou de diamètre  $\pi w_0$  laisse passer 99,3% de l'énergie totale sans créer de diffraction et permet parfois de "nettoyer" les bords du faisceau.

<sup>19</sup>"Col" en français, mais comme il est d'usage de la noter  $w_0$  nous avons conservé "waist".

<sup>20</sup>Cette formule montre que l'on ne peut pas focaliser une onde sur une tache plus petite qu'environ la longueur d'onde  $\lambda$ , sinon  $\theta > \pi$ !

### F.5.2 Les prismes anamorphoseurs et les lois de la réflexion de Fresnel

Du fait de la divergence  $\theta_{\parallel} \neq \theta_{\text{perp}}$  (voir la figure 5.2 page 123), le faisceau des diodes laser une fois collimaté<sup>21</sup> est elliptique. On utilise souvent une paire de prismes pour multiplier par deux le petit axe de l'ellipse. La forme des faisceaux du piège semble être un paramètre assez sensible dans le P.M.O. cela pourrait d'après [Townsend, 1995] expliquer les caractéristiques des différents P.M.O. de par le monde.

Comme presque tous les éléments optiques ces prismes sont traités "antireflet" et sont placés à l'angle de Brewster pour éviter les pertes. La lumière polarisée parallèlement au plan d'incidence ne subit aucune réflexion. Ces notions étant importantes nous les rappelons, ainsi que les formules de Fresnel, sur la figure F.3.

Rappelons que ceci peut s'expliquer par le fait que la lumière transmise fait osciller les électrons du matériau selon  $(E_t)_{\parallel}$ . Nous savons bien qu'un dipôle ne rayonne pas dans la direction de son axe. L'angle de Brewster est donc atteint pour  $\theta_t + \theta_r = \pi/2$ .

### F.5.3 Les miroirs

Les miroirs sont peut être plus sensibles que les autres éléments optiques à une trop forte puissance, créée par exemple par une trop forte focalisation, qui risque de les endommager par chauffage. On évite beaucoup de problèmes en nettoyant régulièrement les optiques (les parties contaminées absorbent le rayonnement). Nous avons vu que la lumière polarisée  $s$  (i.e. orthogonalement au plan d'incidence) est mieux réfléchi, elle crée donc en général moins de problème de surchauffe.

De multiples types de miroirs existent. Pour notre part, nous utilisons parfois des miroirs recouverts d'aluminium, qui renvoient environ 90 % de la lumière dans tout le visible et même pour toutes les longueurs d'ondes entre 0,2 – 10 nm. Cette faible réflectance nous fait préférer les miroirs recouverts d'argent qui renvoient 98 % de la lumière entre 0,4 – 20 nm ou encore les miroirs recouverts d'or qui envoient 99 % entre 0,7 – 14 nm. Ces miroirs sont très sensibles à l'abrasion, c'est pourquoi ils sont souvent recouverts d'une fine couche protectrice. De plus ils n'ont pas une très bonne tenue au flux laser intense.

On désire parfois avoir de meilleures réflectances. Par exemple pour toute l'optique du P.M.O. les faisceaux traversent près d'une vingtaine d'éléments, il est nécessaire de rendre les pertes négligeables. Pour ces cas spécifiques, il convient d'utiliser des miroirs recouverts d'une (ou plusieurs) couches diélectriques bien choisies. Les couches ont des épaisseurs calculées afin que chaque réflexion interfère de façon constructive, i.e. que chaque épaisseur se comporte comme une lame  $\lambda/4$  avec la réflexion issue de la couche précédente<sup>22</sup>. La bande (en longueur d'onde) de bonne réflexion est donc faible, mais on obtient ainsi des miroirs plus résistants à l'abrasion et donc de durée de vie supérieure et qui ont une réflectance pouvant atteindre facilement 99,5 % pour une longueur d'onde fixée. Les miroirs diélectriques sont évidemment plus chers que les miroirs métalliques.

Il est important de noter que les caractéristiques des miroirs (qu'ils soient diélectriques ou métalliques) dépendent de l'angle d'incidence et de la polarisation (la polarisation  $s$  et toujours mieux réfléchi que la  $p$ ). Les seuls cas où il n'y a pas de changement de polarisation sont l'incidence normale et les cas où la lumière est polarisée  $s$  ou  $p$ .

Nous utilisons aussi des prismes à réflexion totale, dans le laser à colorant que nous avons détaillé en section 5.4.2. L'avantage est la très bonne tenue au flux.

### F.5.4 Les lentilles

Nous utilisons les lentilles surtout pour agrandir<sup>23</sup> ou diminuer la taille des faisceaux. On combine deux lentilles de focales  $f_1$  et  $f_2$  (le plus souvent convergentes) séparée d'une distance  $d$ . L'utilisation de la for-

<sup>21</sup> Un faisceau (gaussien ou non) ne peut jamais être collimaté, i.e. transformé en onde plane, il y a toujours de la diffraction, mais si le "waist" est suffisamment grand cette diffraction peut être négligée sur une longueur de l'ordre de  $z_R$  et qui peut atteindre plusieurs mètres.

<sup>22</sup> Les traitements "antireflet" sont basés sur le même principe avec des interférences destructives pour les réflexions. On arrive facilement à des réflexions inférieures à 0,25 %.

<sup>23</sup> "Beam expander" ou télescope ou "grandisseur". Cet assemblage (voir figure 5.1 page 122) est quasiment le même que celui d'une lunette de Galilée.

mule F.14 nous dit que la nouvelle focale  $f$  vérifie  $1/f = 1/f_1 + 1/f_2 - d/(f_1 f_2)$ . Ainsi pour  $d = f_1 + f_2$ , on a  $f = \infty$ ; un faisceau collimaté ressortira collimaté. L'étude de la formule F.15 nous dit que la taille est multipliée par  $f_2/f_1$ .

Comme  $\sin \theta \neq \theta$ , il existe des corrections à l'approximation de gauss (basée sur l'hypothèse de petits angles) appelées aberrations. Par exemple : plus les rayons passent loin du centre de la lentille plus ils se focalisent près. Cela crée au lieu d'un point au foyer une tache de taille

$$\approx 0,067D^3/f^2 \quad (\text{F.16})$$

Cet effet, appelé aberration sphérique, est difficile à supprimer autrement qu'en achetant des lentilles asphériques, i.e. dont le rayon de courbure change avec la distance à l'axe. Cet effet est en général très faible, nous ne nous en préoccupons pas. De même, le système peut sembler avoir deux points focaux différents, un sur l'horizontale et l'autre pour la verticale, cet effet appelé astigmatisme est lui aussi faible. Les autres effets comme la coma, la courbure du champ, la distorsion ou l'aberration chromatique (l'indice  $n$  dépendant de la longueur d'onde les propriétés de la lentille sont différentes pour différentes longueurs d'ondes) sont aussi faibles. Mentionnons aussi la diffraction qui crée une tache (disque d'Airy) de taille  $\approx 2,44\lambda f/D$ , cet effet a déjà été pris en compte pour l'optique gaussienne.

On peut parfois corriger ces défauts en utilisant des lentilles de formes adaptées. *Les lentilles plan-convexe avec la face bombée à l'infini*, i.e. là où le foyer est le plus loin, sont de très bons compromis. On peut aussi combiner deux lentilles, l'une convergente, l'autre divergente (car leurs aberrations sont souvent opposées), d'indices différents. Des calculs basés sur des équations du type de F.16, permettent par exemple de montrer que le meilleur "beam expander" grossissant 4 fois est le couplage d'une lentille divergente plan-concave (focale  $-f$ ) avec une lentille convergent plan-convexe (focale  $4f$ ). On consultera la catalogue Melles Griot pour tous les détails.

Pour notre part nous utilisons toujours le plus simple (deux lentilles plan convexes) sauf en cas d'aberrations trop flagrantes. Notons aussi qu'au lieu des prismes anamorphoseurs on utilise parfois deux lentilles cylindriques.

La plupart des supports pour les optiques sont fabriqués au laboratoire, montés sur des tiges en laiton, elles-mêmes fixées par des vis sur des pieds collés à la cyanolite sur la table en marbre. Le marbre est simplement posé sur une table recouverte de mousse (genre matelas de camping) pour éviter les vibrations. Cette isolation suffit largement pour notre expérience.

### F.5.5 Les cubes polariseurs et les lames retardatrices

Ces deux éléments sont basés sur l'utilisation de la biréfringence. Les cristaux ont des propriétés d'anisotropie, par exemple l'indice dépend évidemment de l'axe du réseau cristallin (si celui-ci est non cubique). La lumière, selon qu'elle est polarisée selon un axe ou un autre se déplacera à une certaine vitesse. Dans les cristaux où deux directions sont semblables (cristaux uniaxes comme la glace, le quartz ou la calcite) on parle d'un axe lent et d'un axe rapide et d'un indice ordinaire  $n_o$  et d'un indice extraordinaire  $n_e$  (le plus grand étant selon l'axe lent et l'autre selon l'axe rapide).

#### Les lames retardatrices

Le déphasage entre une lumière se propageant selon l'axe lent et selon l'axe rapide est pour une lame d'épaisseur  $d$  :

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda_0} d [n_o(\lambda) - n_e(\lambda)] \quad (\text{F.17})$$

On utilise souvent des lames demi-onde appelées aussi lame  $\lambda/2$ , introduisant un déphasage  $\Delta\varphi = \pi[2\pi]$ . Celle-ci permet de tourner la polarisation. La formule J.1 montre en effet *qu'une lumière incidente polarisée linéairement selon un angle  $\theta$  avec l'axe rapide sort de la lame  $\lambda/2$  polarisé linéairement selon un angle  $-\theta$* . On utilise aussi souvent des lames quart d'onde appelées aussi lame  $\lambda/4$  de déphasage  $\Delta\varphi = \pi/2[\pi]$ . Celle-ci permet de passer d'une polarisation linéaire à une polarisation circulaire. La formule J.1 montre en effet *qu'une lumière incidente polarisée linéairement selon un angle  $45^\circ$  avec un axe sort de la lame  $\lambda/2$  polarisé circulairement*.

On trouve les axes des lames en utilisant ces propriétés et en utilisant un polariseur.

La formule F.17, montre qu'une lame demi-onde pour une longueur d'onde  $\lambda_0$  ne l'est pas pour une longueur d'onde différente. Pour éviter des variations trop brutales avec la longueur d'onde il faut que  $d$  soit faible<sup>24</sup>. On parle alors d'*ordre faible*. Plus précisément si dans l'exemple d'une lame demi-onde  $\Delta\varphi = \pi + 2k\pi$  on parle d'ordre  $k$ .

On utilise souvent du mica car le plan de clivage est le plan de l'axe optique (direction où les atomes sont arrangés symétriquement), cela évite d'avoir à couper le cristal selon un axe différent de son plan de clivage (comme pour la calcite). Mentionnons que du scotch ou du plastique d'emballage replié un nombre convenable de fois sur eux-mêmes sont des structures qui ont été étirées selon une longueur, elles sont donc anisotropes et fournissent ainsi des lames retardatrices peu chères de qualité optique faible.

### Cube mélangeur et polariseur

Les vitesses de propagation du faisceau ordinaire et du faisceau extraordinaire étant différentes, les angles de réflexion totale sont différents. On peut utiliser ce fait pour construire des cubes polariseurs. En sens inverse, ils peuvent permettre de mélanger deux faisceaux de polarisations orthogonales. Leur utilisation est résumée sur la figure 5.4 où l'on voit qu'ils transmettent la polarisation horizontale et réfléchissent la polarisation verticale.

Il existe aussi des cubes mélangeurs (ou en inverse séparateur) qui ne dépendent pas de la polarisation, nous ne les avons pas utilisés.

Le réglage des intensités des différents faisceaux du piège s'effectue grâce à ces cubes précédés d'une lame  $\lambda/2$  permettant de choisir le rapport entre polarisations horizontale et verticale.

### Les polariseurs

Les polariseurs en polaroïd ne sont utilisés que pour tester à l'œil rapidement une polarisation. Nous ne les utilisons pas sur nos montages car ils polarisent mal. Ils sont formés de molécules d'hydrocarbures, collées dans un plastique, et alignées dans une direction. La lumière polarisée dans cette direction fait vibrer ces molécules, elle est donc absorbée (mais mal), l'autre polarisation ne peut exciter les molécules, elle est transmise.

## F.5.6 Les modulateurs acousto-optique.

### Principe

Une cale piézoélectrique collée sur un cristal génère une onde ultrasonore à partir d'un générateur Radio Fréquence de fréquence  $\nu_{R.F.}$  comprise entre 10 et 1000 MHz<sup>25</sup>. Il se produit dans le cristal une vibration acoustique que l'on peut voir comme un réseau de phase en mouvement. Un faisceau lumineux peut être diffracté<sup>26</sup> par ce réseau<sup>27</sup>. On sait que la condition pour que les interférences provenant des différentes ondes réfléchies par le réseau de période  $D$  soient non destructrices (qui peut aussi se trouver par conservation d'énergie et de quantité de mouvement du système photon+phonon) est la condition dite de Bragg :

$$2D \sin \theta = k\lambda \quad (\text{F.18})$$

où  $\pi/2 - \theta$  est l'angle d'incidence; cet effet est aussi appelé diffusion Brillouin du nom de celui qui l'a découvert en 1922. Le décalage en fréquence est donc  $\nu'_L = \nu_L + k\nu_{R.F.}$ . Les résultats sont résumés sur la figure 5.4.

<sup>24</sup>Cela limite aussi les problèmes liés à la dilatation thermique ou au déphasage, qui est différent pour un angle d'incidence non rigoureusement normal (dans le cas d'un faisceau focalisé par exemple).

<sup>25</sup>Il convient de faire attention aux accords d'impédance (on pourra consulter [Horowitz and Hill, 1996] XIII). Un exemple simple d'impédances non harmonisées est donné par un câble de longueur  $L$ , de résistance  $R$  et court-circuité à la fin (résistance  $R' = 0$ ). La nécessité de conserver  $V = 0$  à la fin du câble montre qu'une impulsion électrique se trouvera réfléchiée avec une amplitude multipliée par  $\frac{R-R'}{R+R'}$  et retournera après un temps  $t = 2L/c$  dans le générateur de départ.

<sup>26</sup>Le réseau étant en mouvement la diffraction s'accompagne d'un effet Doppler qui change la longueur d'onde.

<sup>27</sup>Une autre façon de voir est la collision photon+phonon  $\rightarrow$  photon.

## Utilisation

1. Le petit angle de déviation  $\theta$  étant quasiment proportionnel à la fréquence de l'onde acoustique, le modulateur acousto-optique (A.O.) peut servir de déflecteurs pour analyser une onde R.F.
2. Réglage de l'intensité du faisceau diffracté qui varie comme une fonction (de Bessel) en fonction de la puissance acoustique. Aux puissances que l'on utilise, l'intensité diffractée est proportionnelle à la puissance R.F. ( $\approx 1$  W). On peut utiliser les A.O. pour moduler le faisceau en intensité. Nous l'utiliserons surtout pour couper les faisceaux. Ainsi nous disposons un A.O. sur le trajet du faisceau repompeur.  
Il faut noter que la coupure est souvent assez mauvaise, surtout avec les V.C.O. (Voltage Control Oscillator) la coupure de la R.F. n'est pas parfaite,<sup>28</sup> et il y a toujours un peu du faisceau diffracté qui passe.
3. "Décaleur"<sup>29</sup> de fréquence. Nous l'utilisons pour décaler la fréquence du laser maître avant de l'injecter dans le laser esclave.
4. On peut aussi les utiliser comme filtre de longueur d'onde lumineuse.

Le temps de montée des A.O. est de l'ordre de 10 ns, l'efficacité est de l'ordre de 80 % selon les constructeurs, nous sommes le plus souvent proche de 50 %.

On trouvera comme toujours des renseignements complémentaires dans les catalogues des fournisseurs comme "Automates et Automatismes" (<http://www.a-a.fr>) ou "Crystal Technologie".

### F.5.7 Contrôle de l'injection

Comme indiqué sur la figure 5.4, les petites réflexions sur les prismes permettent d'avoir une partie du faisceau maître. Nous utilisons ces réflexions pour contrôler que l'injection fonctionne correctement, i.e. que la fréquence du laser maître est la même que celle du laser esclave. La façon la plus simple pour le voir<sup>30</sup> est de balayer le courant  $I = I_0 + \delta I(t)$  de la diode esclave et de voir à quel moment la fréquence de la diode "décroche". Pour cela il suffit de regarder le profil Doppler d'absorption. Pour une amplitude de balayage faible il y a absorption car le laser est injecté et fonctionne à la longueur d'onde du laser maître. Pour une amplitude plus importante, le laser décroche. On voit bien sur le profil d'absorption en fonction de  $\delta I(t)$  (visualisé par un oscilloscope) un plateau suivi d'un décrochement. On peut aussi changer la fréquence du laser maître et voir sur l'absorption si la fréquence du laser esclave suit ; dans notre cas (voir la section F.5.6) le changement de longueur d'onde du laser maître créé par le modulateur acousto-optique s'accompagne d'une déviation spatiale du faisceau maître. Nous ne pouvons donc changer la fréquence de plus de 50 MHz sans "désinjecter", cela suffit pour balayer une plage de  $\delta_L$  allant de  $-\Gamma$  à  $-10\Gamma$ . Notons que sans ce problème technique il est en général possible de conserver une plage d'injection de plusieurs GHz!

Une analyse plus fine de l'injection montre que les propriétés du faisceau maître sont plus ou moins conservées par le faisceau esclave. En particulier la largeur de raie finale est de l'ordre du MHz (de l'ordre de celle de l'esclave, ou jusqu'à 4 fois plus) alors qu'en fonctionnement libre elle excède cette valeur.

Dans notre cas nous avons trois valeurs de  $I_0$  pour lesquelles il y a injection, cela nous permet d'avoir facilement trois valeurs pour la puissance des faisceaux lasers du piège.

### F.5.8 Cellule de Pockels

Afin de pouvoir réduire l'intensité des faisceaux, nous avons opté pour une cellule de Pockels<sup>31</sup>.

<sup>28</sup>Nos "drivers" de radiofréquence sont constitués d'un atténuateur 20 dB en général non utilisé que l'on utilise pour couper la R.F. Cette coupure n'en est donc pas une mais simplement une réduction drastique de la puissance. On peut évidemment améliorer ce problème en mettant en série plusieurs atténuateurs.

<sup>29</sup>"Shifter", en anglais

<sup>30</sup>On peut aussi envisager des battements entre le faisceau maître et le faisceau esclave.

<sup>31</sup>Il existe d'autres systèmes moins chers que la cellule de Pockels, par exemple des cristaux liquides que l'on oriente avec un champ et qui joue le rôle de Polaroids. Nous disposions d'une cellule de Pockels nous l'avons donc utilisée.



Sous l'influence d'un champ électrique  $E$ , les ions d'un cristal – souvent du K.D.P. (déjà utile pour doubler ou tripler les fréquences lasers, comme mentionné en section 5.4.1) – se déplacent, ce qui peut provoquer une biréfringence  $n_e - n_o \propto E$ . Cela s'appelle l'effet Pockels. La constante de proportionnalité est (pour du K.D.P.) de  $3,6 \cdot 10^{-11}$  mètre/volts.

Comme nous l'avons déjà signalé on peut provoquer des biréfringences par des actions mécaniques (comme pour le cellophane), par un champ électrique alignant les molécules dipolaires d'une solution (effet Kerr où  $n_e - n_o \propto E^2$ ), par un champ magnétique  $n_e - n_o \propto B^2$  (effet Cotton<sup>32</sup> et Mouton).

Nous utilisons la cellule entre deux polariseurs d'axes dirigés selon la même direction. On applique un champ  $E_0$  suffisant pour que la cellule joue le rôle d'une lame  $\lambda/2$  qui fasse tourner la polarisation de  $90^\circ$  ce qui permet de stopper la lumière. On peut alors choisir la valeur de  $E$  entre 0 et  $E_0$  pour réduire à volonté la puissance transmise !

L'avantage de ces cellules est leur très grande rapidité (il suffit que l'électronique commandant le champ  $E$  "suive") de l'ordre de  $10^{-10}$  s, qui permet par exemple de moduler rapidement un faisceau ou de déclencher une impulsion laser. Nous ne les utilisons pas ici à leur pleine capacité.

## F.6 L'optique et le réglage du piège

### F.6.1 Réglage du piège

Le réglage des faisceaux laser de piégeage est assez simple. La construction de l'enceinte étant assez précise, les six paires de faisceaux (celui selon OZ est rétro-réfléchi<sup>33</sup>) se coupent bien à angle droit. En général, nous alignons un bras horizontal en le faisant passer au centre des faces optiques, puis pour assurer une bonne superposition, nous lui superposons le faisceau contre-propageant.

La technique de superposition de deux faisceaux laser est simple : il suffit que le faisceau à aligner passe par deux éléments optiques (miroirs) réglables. On superpose les faisceaux près du premier élément optique en ne changeant le trajet que du faisceau à aligner grâce au deuxième élément optique. On effectue ensuite la superposition près du deuxième élément en touchant au premier. On peut ensuite affiner le réglage en regardant à grande distance si la superposition est bonne.

### F.6.2 Zéro du champ magnétique

D'après la théorie, le P.M.O. se forme au zéro du champ magnétique ; la gravité vient un peu perturber cela et le P.M.O. se formera un peu plus bas. La hauteur peut changer un peu selon l'intensité laser et donc poser des problèmes lors de changement temporaire des conditions du P.M.O., par exemple lorsqu'on le refroidit.

Le zéro du gradient magnétique est localisé approximativement au point de croisement des faisceaux lasers, car le montage mécanique est précis et les deux bobines sont identiques. Il suffit de bien compenser les champs magnétiques parasites. Pour cela on change les courants dans les bobines servant à compenser ces champs pour que, lorsque l'on coupe brutalement le gradient, le nuage se dilate lentement et de façon symétrique. Cette phase est, comme nous l'avons dit, une "mélasse" qui doit conserver les atomes près d'une seconde. Il est préférable d'effectuer ce réglage avec  $\delta_L \approx -5\Gamma$  ou en réduisant l'intensité laser pour éviter que la force radiative ne soit trop importante et qu'une légère différence de puissance entre deux faisceaux contre-propageant masque l'effet que l'on cherche à observer.

### F.6.3 Réglage final

Le réglage final se fait en retouchant l'alignement des faisceaux du piège et les bobines de compensation du champ magnétique, afin d'avoir un nombre maximum d'atomes et une forme à peu près sphérique. On peut aussi vérifier les polarisations et la puissance de chaque faisceau.

---

<sup>32</sup> Aimé Cotton !

<sup>33</sup> La rétro-réflexion permet d'avoir plus de puissance laser, mais entraîne des instabilités, voire du chaos. En effet le faisceau aller est un peu absorbé, le faisceau retour est donc plus faible. Il est parfois nécessaire de désaxer un peu ce faisceau pour optimiser le réglage du P.M.O.

La forme est contrôlée par une caméra C.C.D. (Charge-Coupled Device) sensible à la fluorescence du piège, i.e. à la longueur d'onde 852 nm. Cette caméra (de surveillance de magasin, munie d'un téléobjectif) fait l'image du piège, image ensuite retransmise sur un écran de contrôle.

## F.7 Un mot à propos de la polarisation

Le concept de polarisation de la lumière peut se compliquer lorsque l'on change d'axe de quantification. Le premier axe naturel est en effet celui donné par le sens de propagation du faisceau lumineux, mais, lorsque l'on est en présence d'un autre axe naturel, comme celui donné par un champ magnétique, il faut choisir !

Nous allons répondre notamment au problème posé par la réflexion sur un miroir. L'axe de propagation change mais pas celui donné par le champ magnétique. Étudions cela de plus près.

### F.7.1 Polarisation droite ou gauche, $\sigma^\pm$ .

Le lien entre  $\sigma^\pm$  (i.e. une lumière entraînant, lorsqu'elle est absorbée, une transition du moment cinétique de la particule  $M \rightarrow M \pm 1$ ) et le côté droit ou gauche de la vibration (définie par la note 2 page 403) est parfois changeant. Afin d'éclaircir les idées nous proposons les deux démonstrations suivantes du fait *qu'en choisissant comme axe de quantification l'axe OZ de propagation. Une onde circulaire gauche a une hélicité (projection de son spin sur l'axe de propagation)  $+\hbar$ . Elle induit donc des transitions  $M \rightarrow M + 1$  : c'est une onde appelée  $\sigma^+$ . De même pour droite et  $\sigma^-$ .* On pourra trouver une troisième démonstration dans [Serre, 1997].

On considère donc une lumière polarisée à gauche. Avec les notations de J.2

$$\vec{E}(Z, t) = \mathcal{R}e \left\{ E_{\text{rad}} e^{i(kZ - \omega_L t)} \vec{e}_G \right\} = (-E_{\text{rad}}) \cos(kZ - \omega_L t) \vec{e}_X + (-E_{\text{rad}}) \cos(kZ - \omega_L t + \pi/2) \vec{e}_Y$$

1. Opérateur de rotation. On effectue une rotation des axes d'un angle  $\theta$  le long de l'axe de propagation OZ. Dans les nouveaux axes  $X'OY'$ , en utilisant J.3 on vérifie que  $\vec{e}_G = e^{i\theta} \left( -\frac{\vec{e}_X + i\vec{e}_Y}{\sqrt{2}} \right) = e^{i\theta} \vec{e}'_G$ . On reconnaît la formule de changement  $\vec{e}'_G = e^{-i\theta M_Z} \vec{e}_G$  avec  $M_Z = 1$  et on en déduit facilement que l'hélicité est  $+\hbar$ .
2. Moment d'inertie (inspirée de [Hecht, 1989]).

Étudions classiquement le mouvement d'une particule de charge  $q$  située dans le plan  $Z = 0$  et soumise à la lumière précédente. Cette particule est soumise à la force  $\vec{F}(t) = q\vec{E}(t)$ . Dans ce plan  $\vec{E}(t)$  tourne dans le sens inverse des aiguilles d'une montre (d'après la section 2). Un petit dessin de  $\vec{F}(t)$  et  $\vec{F}(t + dt)$  montre que la particule tournera elle aussi dans le sens inverse des aiguilles d'une montre (que  $q$  soit positif ou négatif). Le moment cinétique  $\vec{\Omega}$  de la particule est donc dirigé selon OZ. On en déduit que la lumière augmente  $M_Z$ ; l'hélicité est donc positive.

### F.7.2 Réflexion sur un miroir.

Étudions par exemple la réflexion normale sur un miroir. Prenons l'exemple d'un miroir métallique supposé conducteur parfait dans lequel le champ est nul à l'intérieur  $\vec{E}_r + \vec{E}_i = \vec{0}$ . On voit ainsi que sur la surface du miroir (supposée à  $Z = 0$ ) les deux champs tournent dans le même sens; *après réflexion l'axe de propagation ayant changé, la lumière réfléchie sera polarisée droite. Mais si l'axe de polarisation est gardé constant selon OZ la lumière reste  $\sigma^+$ , i.e. qu'elle induira toujours des transitions  $M \rightarrow M + 1$ .*

Ainsi si l'axe de quantification est fixe, par exemple s'il est fixé par le sens du champ magnétique (comme pour le P.M.O.), la lumière passera d'une polarisation gauche à une polarisation droite mais restera  $\sigma^+$ .

## F.8 Nombre d'atomes dans le piège

Le nombre d'atomes dans le piège est déterminé par le nombre de photons diffusés, on pourra se rapporter à la thèse de [Fioretti, 1999] (1.64), et à l'article de [Steck, 1999] (41). Donnons ici les grandes lignes permettant une mesure expérimentale du nombre d'atomes.

Le nombre de photons diffusés par unité de temps par atome est

$$R_{\text{phot. diff./s}} = \frac{1}{N} \frac{\Gamma}{2} \int d^3\vec{r} \sum_{M_f M'_f} n_{M_f}(\vec{r}) \frac{C_{M_f M'_f}^2 \Omega_{\text{tot}}^2(\vec{r})/2}{\delta_L^2 + \Gamma^2/4 + C_{M_f M'_f}^2 \Omega_{\text{tot}}^2(\vec{r})/2} \quad (\text{F.19})$$

où  $C_{M_f M'_f} = \langle f, 1; M_f, q = M'_f - M_f | F', M'_f \rangle$  est le coefficient de Clebsch Gordan de la transition (voir par exemple la formule 2.58) et  $n_{M_f}(\vec{r})$  est la densité d'atomes dans le sous-niveau  $f = 4, M_f$ . Cette dernière quantité n'étant pas connue, il est plus simple d'approcher la formule précédente par

$$R_{\text{phot. diff./s}} \approx \frac{\Gamma}{2} \langle \vec{r} \rangle \frac{C_1^2 \Omega_{\text{tot}}^2(\vec{r})/2}{\delta_L^2 + \Gamma^2/4 + C_2^2 \Omega_{\text{tot}}^2(\vec{r})/2} \quad (\text{F.20})$$

où  $C_1$  et  $C_2$  sont des coefficients effectifs, sorte de moyenne des coefficients précédents. Diverses mesures, détaillées dans [Townsend, 1995], donnent  $C_2^2 \approx 0,73 \pm 0,14$  et  $C_1^2 \approx C_2^2(1 \pm 0,2)$  pour  $\delta_L \in \{-3\Gamma, -2\Gamma\}$  et  $I \in \{2I_{\text{sat}}, 4I_{\text{sat}}\}$  (on rappelle que  $\Omega_{\text{tot}}^2 \approx 5,2\Omega^2$ ).

Il suffit ensuite de recueillir ces photons sur une photodiode calibrée<sup>34</sup>, i.e. dont le rapport  $\alpha_{\text{photod}} = \text{courant}/\text{puissance lumineuse reçue}$  (en A/watts) est connu. Pour connaître le nombre d'atomes, on forme l'image du piège par une lentille, ce qui permet de collecter la fluorescence émise par le piège dans un angle solide de  $\Omega_{\text{Solide}}$ . On en déduit le nombre d'atomes par la formule

$$N = \frac{\text{courant reçu par la photodiode}}{\frac{\Omega_{\text{Solide}}}{4\pi} R_{\text{phot. diff./s}} \hbar \omega_L \alpha_{\text{photod}} (1 - f_{\text{perte}})} \quad (\text{F.21})$$

où  $f_{\text{perte}}$  est la fraction de lumière perdue lors de la traversée des hublots, de la vapeur de césium, de la lentille etc., qui est de l'ordre de 0,1. Cette mesure peut être précise à mieux qu'un facteur deux près.

Notons que pour un nombre d'atomes plus restreint la collection de la lumière par une caméra C.C.D. est meilleure, celle-ci collectant la lumière durant 20 ms avant de restituer l'image.

## F.9 Dark SPOT

Reprenons l'étude du Dark-SPOT esquissée en section 4.3.2. Le paramètre important du problème est la probabilité  $p$  qu'un atome dans l'état  $6s$  soit dans le niveau  $f = 4$ . Afin de contrôler cette valeur on rajoute souvent un faisceau repompeur (non bouché en son centre) passant à travers un A.O. dont on peut ainsi régler la puissance. On montre que lorsque  $p$  diminue, la densité et la température augmentent ainsi que, dans une moindre mesure, le nombre d'atomes. Mais si  $p$  est trop faible, comme nous l'avons dit, les atomes bougent librement jusqu'à leur passage près de la zone brillante; la densité diminue alors car la taille du piège grossit.

### F.9.1 Réalisation et cas particulier du césium

L'étude la plus poussée sur le dark SPOT avec le césium est celle de [Townsend, 1995, Townsend et al., 1996], une étude semblable à été effectuée sur notre montage par [Mourachko, 1999].

#### Problème du césium

Le césium, à cause de sa grande structure hyperfine, pose quelques problèmes. Les atomes mettent trop de temps à tomber dans le  $f = 3$ , la valeur optimale,  $p \approx 0,1$ , (pour Na c'est  $p \approx 0,01$ ) est donc difficile à atteindre. De plus la lumière du repompeur est diffusée par les atomes du bord vers le centre et le centre n'est donc pas vraiment noir.

<sup>34</sup>En la comparant à un mesureur de puissance déjà calibré!

## Dépompeur

La solution consiste à ajouter un faisceau laser appelé dépompeur pour faciliter la désexcitation sur  $f = 3$  ; c'est un faisceau asservi sur la transition  $f = 4 \rightarrow f' = 3$ . Ainsi les atomes ont une chance de se désexciter vers  $f = 3$ . Son intensité (de l'ordre de  $100 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) ainsi que celle du repompeur (environ dix fois supérieure) sont réglées pour avoir  $p \approx 0,1$ .

Il n'est donc pas nécessaire d'ajouter le faisceau repompeur passant à travers un A.O. pour pouvoir changer  $p$ .

### F.9.2 Réalisation expérimentale

#### Montage

Le montage est résumé sur la figure 5.1. Il est préférable de former l'image du point noir au centre du piège, plutôt que de seulement bloquer le faisceau afin d'éviter des problèmes de diffraction. Il est donc nécessaire que les deux "bras" aient la même longueur. Nous avons en effet choisi de faire l'image en taille réelle avec un système de lentille monté en  $2f - 2f$ , i.e. tel que le point et son image sont séparés de la lentille par une distance  $2f$ .

#### Réglage

Notre méthode diffère un peu de celle de [Townsend, 1995]. Le réglage du "spot" — point noir de 3,5 mm (valeur optimale selon [Townsend, 1995]) de diamètre collé sur une lame de microscope, elle-même montée sur une platine de translation afin de pouvoir facilement être mise ou enlevée — s'effectue en trois étapes :

1. On met le "spot" au centre du faisceau repompeur grâce à la platine de translation. Il n'y a donc pas à toucher à l'alignement des faisceaux repompeurs.
2. On obture un des axes du repompeur, et on effectue une petite correction du trajet du faisceau repompeur non coupé grâce au cube mélangeur en l'envoyant dans le P.M.O. Ce réglage se fait *en minimisant la fluorescence du piège*. En effet le faisceau est bien centré lorsque le "tube" central bouché est au centre du P.M.O., alors  $p$  est faible et beaucoup d'atomes sont dans  $f = 3$  où ils n'absorbent plus de lumière, la fluorescence diminue. Pour cela il est préférable de travailler avec une puissance des faisceaux de piègeage très importante.
3. On remet le deuxième axe du repompeur que l'on règle en minimisant la fluorescence.

#### Caractéristiques

Nous n'avons pas mesuré la densité ni la température. Mais [Townsend, 1995] a effectué une étude systématique montrant que pour  $p \approx 0,1$ , la densité augmente d'un facteur 2 pour atteindre quasiment  $10^{12}$  atomes/cm<sup>3</sup> ; la température augmente aussi d'un facteur 2.<sup>35</sup>

#### Amélioration des températures atteignables

Comme nous l'avons déjà précisé, on peut améliorer considérablement les caractéristiques en changeant brusquement les conditions du P.M.O. La densité n'a pas le temps d'évoluer alors que la température baisse. *On passe typiquement des valeurs  $I = I_{\text{sat}}, \delta_L = -2,5 \Gamma, b = 0,15 T/m$  aux valeurs  $I = I_{\text{sat}}/3, \delta_L = -9 \Gamma, b = 0,3 T/m$ .*

### F.9.3 Comment n'avoir que du $f = 3$ ?

Pour notre expérience de photoassociation, nous étions à la fois intéressés à augmenter la densité pour accroître les collisions froides et à n'avoir que des atomes dans  $f = 3$  pour pouvoir choisir notre état de départ. Dans un dark SPOT sans dépompeur, nous avons environ 60% d'atomes seulement dans le  $f = 3$ .

<sup>35</sup>Rappelons que ces recherches visaient l'augmentation de la densité dans l'espace des phases  $n\lambda_{\text{dB}}^3$  pour atteindre la condensation de Bose Einstein ( $n\lambda_{\text{dB}}^3 \approx 2,612$ ). Le gain pour cette densité dans l'espace des phases est nul.

### Couper le repompeur ?

Une méthode classique pour avoir des atomes dans le niveau  $f = 3$  consiste à interrompre le faisceau du laser le repompeur, le temps de dépompage est un peu inférieur à 0,5 ms.<sup>36</sup> En fait comme nous l'avons déjà précisé, nous ne coupons pas bien la R.F. alimentant l'A.O. du faisceau repompeur. Le temps de dépompage (visible sur la fluorescence) est plutôt de 2,5 ms. Cette méthode est très efficace, après quelques ms tous les atomes sont dans le niveau  $f = 3$ . Cette méthode présente cependant deux limitations :

1. La densité diminue.

Le temps de dépompage étant long, la densité a le temps de diminuer un peu. De plus les atomes n'étant plus piégés, ils chutent sous l'effet de la gravité. On peut remédier à ce problème en dépompant plus vite à l'aide d'un faisceau dépomppeur. Mais le problème suivant reste.

2. Cette méthode ne peut être est temporaire.

Il peut être important de photoassocier constamment avec des atomes dans  $f = 3$ , afin d'accumuler les molécules froides ainsi formées durant un temps long.

Cette méthode n'est donc utilisée que pour des expériences nécessitant vraiment 100 % d'atomes dans le  $f = 3$ . Étant très simple, cette méthode est aussi utilisée pour faire des tests rapides avec des atomes dans le  $f = 3$ .

### Puissance du dépomppeur ?

Nous avons jusqu'à maintenant passé sous silence le réglage des intensités du repompeur et du dépomppeur. Là aussi les réglages sont effectués sur les signaux de photoassociation. On sélectionne une raie de photoassociation ayant comme état de départ  $f = 3$  et on optimise le signal en réglant les deux intensités. On compare ensuite avec une raie ayant comme état de départ  $f = 4$ . Le but est de maximiser la première et de minimiser la seconde.

Le meilleur réglage consiste à asservir le repompeur pour qu'il ne repompe pas bien. Les transitions  $f = 3 \rightarrow f' = 4$  et  $f = 3 \rightarrow f' = 3$  sont les plus favorables pour que la fluorescence soit minimum, dans ce cas les fluctuations de l'asservissement ne jouent qu'au deuxième ordre<sup>37</sup>. Le nombre d'atomes dans  $f = 3$  est donc assez constant. A ce stade on peut ou non ajouter le dépomppeur d'intensité  $I_{\text{dep}} \approx I_{\text{rep}}$ . Son ajout demande un laser de plus mais améliore d'un facteur deux la densité. On arrive ainsi à avoir près de 95 % d'atomes dans  $f = 3$  avec une bonne densité.

### P.M.O. de type II ?

Une dernière idée pour avoir constamment des atomes dans  $f = 3$  est de reprendre l'étude du P.M.O. et de chercher s'il est possible de piéger à partir de l'état  $f = 3$ . Par exemple en choisissant comme transition cyclante  $f = 3 \rightarrow f' = 2$  et en repompant sur  $f = 4 \rightarrow f' = 3$ . L'étude des déplacements Zeeman montre qu'il faut alors inverser le champ magnétique.

Nous avons (trop ?) rapidement essayé cette configuration, ainsi que d'autres sans succès. Sans avoir d'explication pour ce phénomène, nous n'avons pas réellement cherché à le comprendre (bien que cela soit intéressant car *à ma connaissance rien n'a été publié sur le sujet*), sachant que les caractéristiques de ce genre de P.M.O. sont moins bonnes que celle du P.M.O. normal.

En effet de telles P.M.O. appelée P.M.O. de type-II ont été réalisées, voir par exemple l'article récent de [Oien et al., 1997].

<sup>36</sup>Nous avons déjà signalé comment faire ce calcul, on renvoie à [Townsend et al., 1996] (11) (il manque un facteur  $\Gamma$  dans la formule (12)), pour une formule approchée  $\tau_{\text{dep}} \approx \frac{(\Delta/\Gamma + \delta_L/\Gamma)^2}{(0,8I/I_{\text{sat}})\Gamma}$  où  $\Delta = 2\pi \times 251.10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

<sup>37</sup>C'est pourquoi il est préférable de jouer sur l'asservissement plutôt que de réduire la puissance du repompeur.

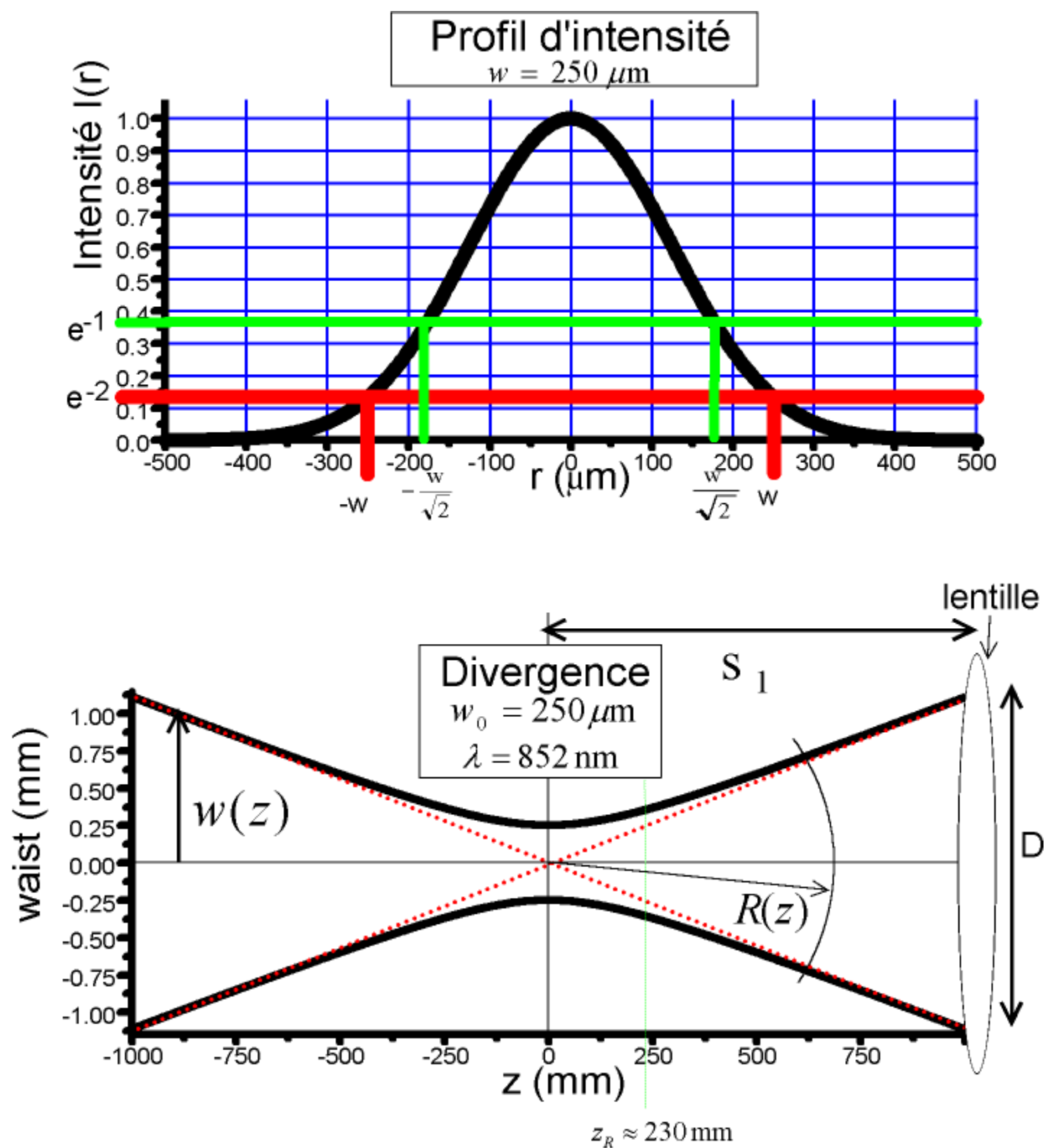


FIG. F.2: Optique gaussienne.

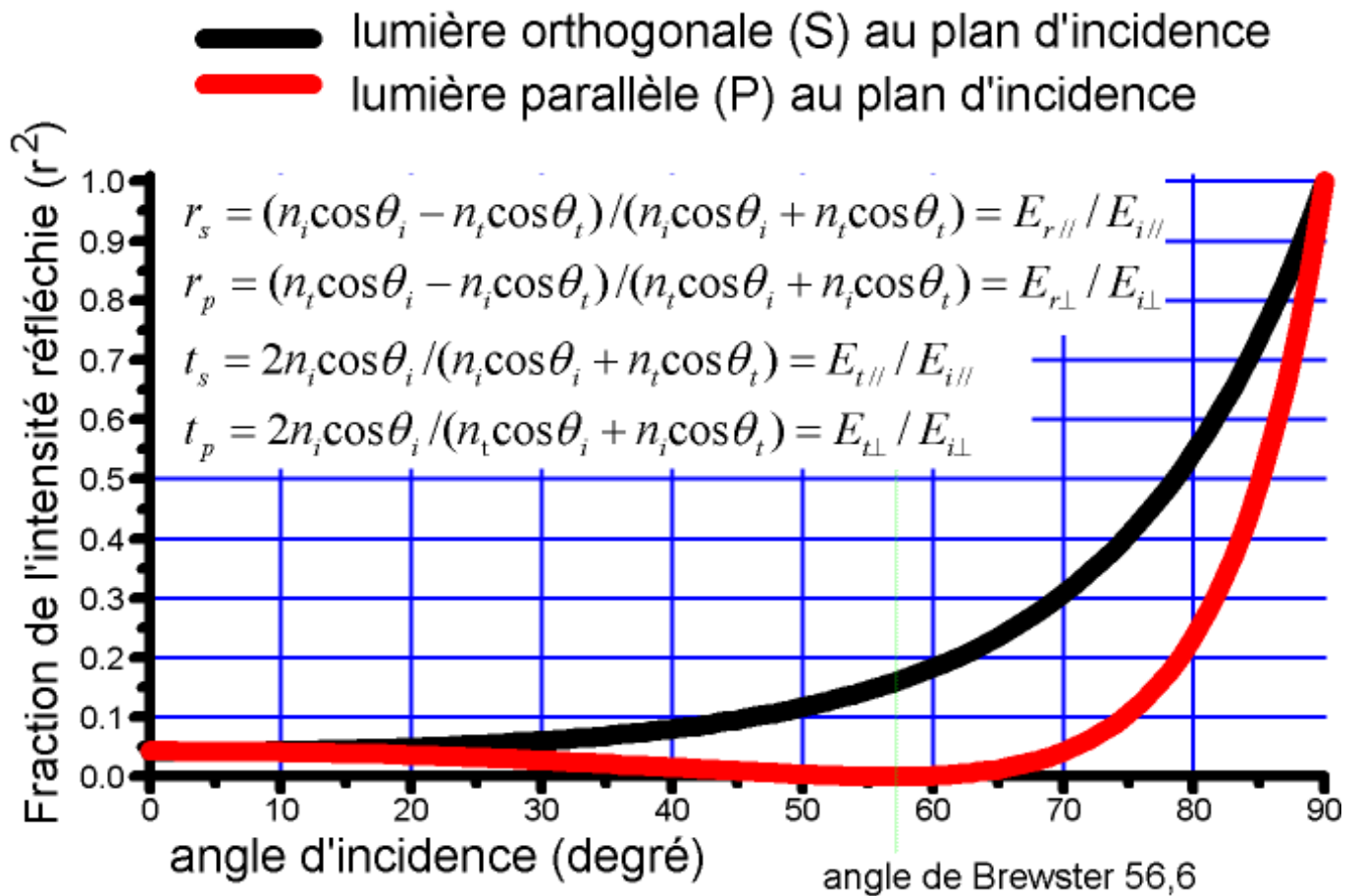


FIG. F.3: Formules de Fresnel relatives à la réflexion vitreuse. Le cas présenté est celui de l'onde incidente se propageant dans l'air  $n_i \approx 1$  et de l'onde réfléchie se propageant dans du verre  $n_t \approx 1,52$ . Nous avons de plus la relation de Descartes  $n_i \sin \theta_i = n_t \sin \theta_t$ .

# Annexe G

## Complément aux chapitres 6 et 8

### G.1 Traitement des collisions dans l'état électronique fondamental sans structure hyperfine. Complément à la section 6.2

#### G.1.1 Introduction

La théorie des collisions (froides ou non) avec structure interne et développement en ondes partielles est développée en détail dans les articles de [Gao, 1996, Zygelman et al., 1994b, Stoof et al., 1988]. Il est intéressant d'étudier les livres de [Joachain, 1987] chap 18, de [Mott and Massey, 1965] XIV, et de [Nikitin and Umanskii, 1984] chap 2.2.2. ainsi que les thèses de [Spielfiedel, 1988, Bahrim, 1997], et l'article de [Zygelman et al., 1994a].

On note (pour l'utilisation de la formule 6.2)  $|\alpha_i\rangle = |1 : n_i l_i M_{l_i} M_{s_i}; i\rangle_A \otimes |2 : n'_i l'_i M'_{l_i} M'_{s_i}; i'\rangle_B$ , de même pour  $|\alpha_f\rangle$ .

On ne va traiter ici complètement que le cas le plus simple où les deux atomes sont dans l'état fondamental  $6s$ , les formules étant plus simples car alors  $j_i = s_i = 1/2$  et  $j'_i = s'_i = 1/2$ , nous indiquerons ensuite comment effectuer la généralisation. On ignorera le spin nucléaire au début.

Nous allons en fait traiter le problème en plusieurs étapes, il sera toujours très utile de se référer à la section 6.2 :

1. Trouver une base atomique reliée simplement aux  $|\alpha_i\rangle$ , sur laquelle développer toute fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger.
2. Ecrire les équations radiales couplées.
3. Ces équations contiendront des termes d'interactions entre les états de la base atomique choisie. Comme nous ne connaissons que les interactions entre états du cas (a), il faudra détailler le passage de la base atomique, où les collisions se traitent facilement, à la base moléculaire où les potentiels en cas (a) de Hund sont connus.
4. Une fois ces interactions connues, les équations couplées sont connues,  $|\Psi\rangle$  l'est donc. On en déduit le comportement asymptotique de  $|\Psi\rangle$ , et donc les amplitudes  $f_{fi}$  grâce à la formule 6.2.

#### G.1.2 Écriture des équations couplées atomiques. Lien avec l'ABO

Nous allons dans cette première partie rester très général pour l'établissement des équations couplées atomiques. Ce n'est que lors des calculs précis que nous considérons des atomes dans l'état  $6s$ .

#### Choix d'une base électronique atomique

La fonction  $\Psi$  de l'équation 6.2 est solution de l'équation de Schrödinger stationnaire. Nous connaissons toutes ces solutions d'après la formule 2.29, mais les équations couplées furent établies en développant  $|\Psi\rangle$  sur les états électroniques propres de l'ABO ayant la bonne symétrie moléculaire, et donc un axe de quantification tournant. Ici, le problème des collisions est un problème où les états atomiques sont préparés par rapport à un axe de quantification fixe, par exemple donné par  $\vec{k}_i, \vec{k}_f$  ou  $\vec{e}_Z$ , et non l'axe tournant (dirigé par  $e_z$ )



interatomique. Il est donc préférable de résoudre l'équation de Schrödinger pour le hamiltonien (auquel on rajoute les termes relativistes)  $H(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}})$  défini par les équations D.6 et D.9, qui est défini dans un repère fixe.

Pour cela, copions sur ce que nous avons fait à la section 2.9.2. Il nous faut une base complète d'états  $\Psi^{\text{el}}(R, \vec{r}_i)$  électroniques pour développer  $\Psi(R, \vec{r}_i, \text{spins})$ .

Il semble naturel d'utiliser la base

$$|\Psi_{\gamma, M_L, M_S}^{\text{el}}\rangle \stackrel{\text{def}}{=} |\gamma, L, S, M_L, M_S; R\rangle^0 \stackrel{\text{def}}{=} |(n_i l_i)_A (n'_i l'_i)_B; L, M_L, S, M_S, M_L + M_S; R\rangle^0$$

définie par la relation 3.18 (en utilisant des notations avec des axes fixes, i.e. en changeant  $m$  par  $M$ ), où  $\gamma = (n_i l_i)_A (n'_i l'_i)_B$ .

### Choix d'une base électronique+rotation. Introduction du moment cinétique total $J$

Une fois choisies les fonctions électroniques en  $\vec{r}_i$ , il faut des fonctions de bases en  $\theta, \varphi$ . Nous choisissons naturellement les fonctions propres du hamiltonien de rotation des noyaux :  $Y_{\ell, M_\ell}(\hat{R})$ .

Il est évident que les calculs se simplifient si nous introduisons en plus  $J, M_J$  et la parité  $p$ ,<sup>1</sup> car ce sont toujours de bons nombres quantiques. Le moment cinétique total  $J$  va donc remplacer le  $\ell$  du paragraphe 6.2. Pour les introduire, il suffit d'utiliser la définition  $\vec{j} = \vec{L} + \vec{S}$  puis  $\vec{J} = \vec{\ell} + \vec{j}$ . Pour cela on définit donc la base orthonormale,

$$|\gamma_{\ell, j}^{J, M_J}; \vec{R}\rangle^0 \stackrel{\text{def}}{=} \left[ \sum_{M_L, M_S} C_{LM_L; SM_S}^{JM_J} |\gamma, L, S, M_L, M_S; R\rangle^0 \right] \left[ \sum_{M_\ell, M_j} C_{jM_j, \ell M_\ell}^{JM_J} Y_{\ell, M_\ell}(\hat{R}) \right] \quad (\text{G.1})$$

où nous avons changé de notation, en notant  $\gamma_{\ell, j}^{J, M_J}$  pour  $\gamma, \ell, j; J, M_J$ . Nous pouvons a priori développer  $|\Psi\rangle$ , sur cette base qui semble bien adaptée au problème.

### Développement des fonctions d'onde sur cette base atomique. Lien avec le moment cinétique total

Nous pouvons finalement écrire (on admet sans démonstration que les bases définies ci-dessus sont complètes) toute fonction  $\Psi(\vec{R}, \vec{r}_i, \text{spins})$  sous la forme (ce sont les mêmes notations que [Mies et al., 1996] (3)) :

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}_i, \text{spins}) = \sum_{J, M_J, p} \sum_{\gamma, \ell, j} |\gamma_{\ell, j}^{J, M_J}; \vec{R}\rangle^0 G_{\gamma, \ell, j}^{0J, M_J, p}(R)/R \quad (\text{G.2})$$

### Écriture des équations couplées pour $H(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}})$

Les fonctions radiales vérifient une série d'équations couplées que l'on établit d'une manière analogue<sup>2</sup> à l'équation 2.30, mais en utilisant l'écriture de  $H(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}})$  — auquel on rajoute les termes relativistes  $H^{\text{rel}}$ , notamment le terme de spin-orbite—. La base électronique n'étant plus base propre du hamiltonien électronique, on obtient (on ne sépare pas  $\gamma_{\ell, j}^{J, M_J} \neq \gamma'_{\ell', j'}^{J', M'_J}$ ) :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu R^2} - E^{\text{tot}} \right] G_{\gamma, \ell, j}^{0J, M_J, p}(R) = - \sum_{\gamma'_{\ell', j'}} \left[ C_{\gamma_{\ell, j}; \gamma'_{\ell', j'}}^{0\text{cin}(1)}(R) + \right. \quad (\text{G.3}) \\ \left. C_{\gamma_{\ell, j}; \gamma'_{\ell', j'}}^{0\text{cin}(2)}(R) + T_{\gamma_{\ell, j}; \gamma'_{\ell', j'}}^{0\text{eeN}}(R) + H_{\gamma_{\ell, j}; \gamma'_{\ell', j'}}^{0\text{rel el, BO}}(R) + V_{\gamma_{\ell, j}; \gamma'_{\ell', j'}}^{0\text{el, BO}}(R) \right] G_{\gamma'_{\ell', j'}}^{0J', M'_J, p}(R)$$

<sup>1</sup> On oublie parfois la parité, elle est en effet fonction des autres paramètres comme le montrera la formule G.33. Nous ne la noterons donc pas toujours.

<sup>2</sup> C'est-à-dire en composant l'équation de Schrödinger à gauche par  ${}^0\langle \gamma_{\ell, j}^{J, M_J} |$ , ce qui revient à effectuer une intégration sur  $\vec{r}_i, \theta$  et  $\varphi$ .

## G.1. TRAITEMENT DES COLLISIONS DANS L'ÉTAT ÉLECTRONIQUE FONDAMENTAL SANS STRUCTURE

où, par exemple  $V^{0\text{el,BO}}_{\gamma_{\ell,j}^{J,M_J};\gamma'_{\ell',j'}^{J',M'_{J'}}}(R) \stackrel{\text{def}}{=} {}^0\langle \gamma_{\ell,j}^{J,M_J}; \vec{R} | H^{\text{el,BO}} | \gamma'_{\ell',j'}^{J',M'_{J'}}; \vec{R} \rangle_{\vec{r}_i, \theta, \varphi}^0$ .  $J$  étant un bon nombre quantique, on devrait voir apparaître  $\delta_{JJ'}\delta_{M_J M'_{J'}}$ .

On remarque qu'il n'y a évidemment plus de couplage Coriolis car on a choisi de développer la fonction d'onde sur des états propres de  $\ell^2$  et donc de  $H^{\text{rot}}$ .

### Passage de la base atomique à la base moléculaire

Étant donné que nous connaissons les courbes de potentiel moléculaires, il est nécessaire de relier les états atomiques aux états moléculaires afin par exemple de calculer le terme  $V^{0\text{el,BO}}_{\gamma_{\ell,j}^{J,M_J};\gamma'_{\ell',j'}^{J',M'_{J'}}}(R)$ .

L'idée de base est d'utiliser la formule 3.30 de rotation des axes. On l'inverse en utilisant [Varshalovich et al., 1989] 4.1 (6) :

$$|(n_i l_i)_A (n'_i l'_i)_B; L, M_L, S, M_S, M_L + M_S, R\rangle^0 = \sum_{m_L m_S} D_{M_L m_L}^{*,L}(\varphi, \theta, 0) D_{M_S m_S}^{*,S}(\varphi, \theta, 0) \times \quad (\text{G.4}) \\ |(n_i l_i)_A (n'_i l'_i)_B; L, m_L, S, m_S, \Omega = m_L + m_S; R\rangle^0$$

Tout le travail qui reste, i.e. relier cet état aux états moléculaires de l'ABO  $|^{2S+1}\Lambda_{\Omega, \omega'}^{\pm}(nl + n'l'); R\rangle$  a été effectué en section 3.4 lors de l'étude des symétries.

### G.1.3 Cas particulier des deux atomes dans l'état 6s

Le traitement précédent est assez général. Passons au cas d'atomes dans l'état 6s, cela simplifiera les formules, en effet  $\vec{L} = \vec{0}$  et donc  $\vec{j} = \vec{S}$ .

Nous trouvons grâce aux formules 3.25 et 3.33 :

$$|(6s)_A (6s)_B; L = 0, m_L = 0, S, m_S, \Omega = m_S; R\rangle^0 = \left|^{2S+1}\Sigma_{m_S, \omega'=(-1)^S}^+ (6s + 6s); R\right\rangle^0$$

ce qui permet de réécrire la formule G.4 sous la forme recherchée :

$$|\gamma, L = 0, S, M_L = 0, M_S; R\rangle^0 = \quad (\text{G.5}) \\ |(6s)_A (6s)_B; L = 0, M_L = 0, S, M_S, M_S; R\rangle^0 = \sum_{m_S} D_{M_S m_S}^{*,S}(\hat{R}) \left|^{2S+1}\Sigma_{m_S, \omega'=(-1)^S}^+ (6s + 6s); R\right\rangle^0$$

Ici  $\hat{R} = (\varphi, \theta, 0)$  et non, comme pour  $Y_{\ell, M_\ell}(\hat{R})$ ,  $\hat{R} = (\theta, \varphi)$ .

### Calcul du terme de couplage électronique

Avant de conclure, il faut s'affranchir de l'exposant  $^0$  car nous connaissons les "vraies" courbes de l'ABO, i.e.  $\left|^{2S+1}\Sigma_{m_S, \omega'=(-1)^S}^+ (6s + 6s); R\right\rangle$ .

Il suffit d'utiliser la remarque faite au paragraphe 3.4.5, pour voir qu'en définissant

$$|\gamma, L = 0, S, M_L = 0, M_S; R\rangle \stackrel{\text{def}}{=} |(6s)_A (6s)_B; L = 0, M_L = 0, S, M_S, M_S; R\rangle$$

par l'équation analogue à l'équation G.5, mais sans l'exposant zéro; cet état est relié au "vrai" état de l'ABO, et tend pour  $R \rightarrow +\infty$  vers l'état atomique voulu  $|\gamma, M_L = 0, M_S; R\rangle^0 = |(6s)_A (6s)_B; L = 0, M_L = 0, S, M_S, M_S; R\rangle^0$ . Ainsi toutes les formules ci-dessus, notamment les équations G.2 et G.3, sont valables en supprimant les exposants zéro partout. Ce sont ces nouvelles formules que nous utiliserons par la suite.

Par exemple le nouveau terme (dans la nouvelle équation G.3) est  $V^{0\text{el,BO}}_{\gamma_{\ell,j}^{J,M_J};\gamma'_{\ell',j'}^{J',M'_{J'}}}(R) \stackrel{\text{def}}{=} \langle \gamma_{\ell,j}^{J,M_J}; \vec{R} | H^{\text{el,BO}} | \gamma'_{\ell',j'}^{J',M'_{J'}}; \vec{R} \rangle_{\vec{r}_i, \theta, \varphi}$ , il est maintenant facilement calculable grâce aux expressions G.1 et G.5.

Nous obtenons (rappelons que  $\vec{L} = \vec{0}$  et donc  $\vec{S} = \vec{j}$ )

$$V_{\gamma_{\ell,j}^{J,M_J}; \gamma_{\ell',j'}^{J',M'_J}}^{\text{el,BO}}(R) = \sum_{M_S M_\ell M'_S M'_\ell} C_{j M_J, \ell M_\ell}^{J M_J} C_{j' M'_J, \ell' M'_\ell}^{J' M'_J} \times \quad (\text{G.6})$$

$$\sum_{m_S, m'_S} \int \sin \theta d\theta d\varphi D_{M_S m_S}^S(\hat{R}) D_{M'_S m'_S}^{*,S'}(\hat{R}) Y_{\ell, M_\ell}^*(\hat{R}) Y_{\ell', M'_\ell}(\hat{R}) \times$$

$$\left\langle {}^{2S+1}\Sigma_{m_S, \omega'=(-1)^S}^+ (6s+6s); R \left| H^{\text{el,BO}} \right| {}^{2S'+1}\Sigma_{m'_S, \omega'=(-1)^{S'}}^+ (6s+6s); R \right\rangle_{\vec{r}_i}$$

La dernière intégrale en  $\vec{r}_i$  est la plus simple à calculer car les états sont des états propres de l'opérateur  $H^{\text{el,BO}}$ , l'intégrale vaut donc  $\delta_{m_S, m'_S} \delta_{S, S'} E_{\left| {}^{2S+1}\Sigma_{m_S, \omega'=(-1)^S}^+ (6s+6s); R \right\rangle}$  que l'on note pour simplifier  $E_{S, m_S}^{\text{el,BO}}$ . Tous les termes relativistes sont inclus dans  $H^{\text{rel}}$ , on peut donc choisir les états  $\left| {}^{2S+1}\Sigma_{m_S, \omega'=(-1)^S}^+ (6s+6s); R \right\rangle$  du cas (a) comme des états du hamiltonien non relativistes<sup>3</sup> (ils ont toujours la bonne limite asymptotique), il y a donc une dégénérescence en  $m_s$ . On note donc  $E_S^{\text{el,BO}} = E_{S, m_S}^{\text{el,BO}}$ .

On utilise les formules 2.25 et 6.8 pour relier les harmoniques sphériques à des matrices de rotation; en copiant la démonstration de [Zygelman et al., 1994b] (D7), on trouve<sup>4</sup>

$$\frac{\sqrt{(2\ell+1)(2\ell'+1)}}{4\pi} \int \sin \theta d\theta d\varphi D_{M_S m_S}^S(\hat{R}) D_{M'_S m'_S}^{*,S'}(\hat{R}) D_{M_\ell 0}^\ell(\hat{R}) D_{M'_\ell 0}^{*,\ell'}(\hat{R}) = \quad (\text{G.7})$$

$$\sqrt{(2\ell+1)(2\ell'+1)} \sum_{QM_Q m_Q m'_Q} \frac{1}{2Q+1} C_{SM_S, \ell M_\ell}^{QM_Q} C_{Sm_S, \ell 0}^{Qm_Q} C_{S'M'_S, \ell' M'_\ell}^{QM_Q} C_{S'm'_S, \ell' 0}^{Qm'_Q}$$

Nous laissons l'équation sous cette forme (même si  $m'_Q = m_Q = m_S$ ) car nous nous servirons plus tard de cette forme générale.

Pour conclure, il suffit de recoupler les symboles de Clebsch-Gordan en utilisant successivement les formules 8.7 (5), 8.7 (9) et 8.7 (4) de [Varshalovich et al., 1989], pour trouver finalement :

$$V_{\gamma_{\ell,j}^{J,M_J}; \gamma_{\ell',j'}^{J',M'_J}}^{\text{el,BO}}(R) = \delta_{JJ'} \delta_{M_J M'_J} \delta_{\ell \ell'} \delta_{jj'} E_S^{\text{el,BO}}(R) \quad (\text{G.8})$$

Le terme de couplage électronique est purement diagonal, car nous avons de plus  $\gamma = (6s)_A (6s)_B = \gamma'$ .

Le calcul des termes cinétiques, relativistes etc., s'effectue de façon tout à fait analogue.

$M_\ell, M_L, M_S$  ou  $M_j$  ne jouent plus aucun rôle, si ce n'est dans la normalisation des fonctions  $G$ , comme nous allons le vérifier tout de suite.

## G.1.4 Résolution des équations couplées et amplitude de diffusion pour les atomes $6s$ .

### Équations pour les atomes dans l'état $6s$

Nous allons simplifier le traitement en négligeant les termes de couplages cinétiques, relativistes (qui sont faibles pour les états reliés à la limite  $6s+6s$ ) etc. dans l'expression G.3. Ainsi grâce à l'expression G.8, nous n'avons que des termes diagonaux, ce permet de réécrire les équations couplées G.3, sous la forme complètement découplée

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu R^2} + E_S^{\text{el,BO}}(R) - E^{\text{tot}} \right] G_{\gamma_{\ell,j}^{J,M_J,p}}(R) = 0 \quad (\text{G.9})$$

<sup>3</sup>Nous retrouvons ici le fait que les potentiels utilisés sont des potentiels fictifs, qui n'ont pas de réalité physique; nous l'avions déjà mentionné lors de l'explication de la table 6.1 page 163.

<sup>4</sup>Les notations n'étant pas exactement les mêmes, nous refaisons la démonstration, en utilisant successivement les formules 4.6 (1), 4.11 (3) et 4.3 (1) de [Varshalovich et al., 1989].

**Normalisation conduisant au bon comportement asymptotique**

Il nous faut à présent comparer à la forme asymptotique 6.2, où  $|\alpha_i\rangle = |1 : 6s_{j_i} M_{j_i}\rangle_A \otimes |2 : 6s_{j'_i} M_{j'_i}\rangle_B$  et  $\gamma = (6s)_A(6s)_B$  sont fixés ( $\gamma$  n'est donc plus un paramètre sur lequel il faut sommer).

Nous connaissons, grâce à la formule 2.56, le comportement asymptotique des fonctions radiales solutions de G.9. En s'inspirant de la formule 6.17 et de 6.14, on impose tout de suite de manière astucieuse le coefficient de normalisation :

$$G_{\gamma\ell,j}^{J,M_J,P}(R) \stackrel{R \rightarrow +\infty}{\approx} \left[ \sum_{\tilde{M}_j \tilde{M}_\ell} C_{s_i M_{s_i}, s'_i, M_{s'_i}}^{j \tilde{M}_j} C_{j \tilde{M}_j, \ell \tilde{M}_\ell}^{JM_J} Y_{\ell \tilde{M}_\ell}^*(\hat{k}_i) \right] \times \quad (G.10)$$

$$\frac{4\pi A}{2ik_E} \left[ e^{ik_E R} S_{\gamma_j, \gamma_j}^\ell(E) - (-1)^\ell e^{-ik_E R} \right]$$

où  $S_{\gamma_j, \gamma_j}^\ell(E) \stackrel{\text{def}}{=} \delta_\ell^S(E)$  dépend uniquement de  $\ell$  et  $S^5$ .

Vérifions que ce choix de normalisation est le bon, i.e. qu'il permet d'arriver à une formule semblable à la formule 6.2. Il suffit d'utiliser les expressions G.1 et G.2 pour trouver la limite asymptotique de  $|\Psi\rangle$  :

$$|\Psi\rangle \stackrel{R \rightarrow +\infty}{\approx} A4\pi \sum_{\ell, M_\ell, \tilde{M}_\ell} Y_{\ell, M_\ell}(\hat{R}) Y_{\ell \tilde{M}_\ell}^*(\hat{k}_i) \sum_{j, M_j, \tilde{M}_j} C_{s_i M_{s_i}, s'_i, M_{s'_i}}^{j \tilde{M}_j} |\gamma, L, S, M_L, M_S; R\rangle \times \quad (G.11)$$

$$\sum_{J, M_J} C_{j \tilde{M}_j, \ell M_\ell}^{JM_J} C_{j \tilde{M}_j, \ell \tilde{M}_\ell}^{JM_J} \frac{1}{2ik_E R} \left[ e^{ik_E R} (S_{\gamma_j, \gamma_j}^\ell(E) - 1 + 1) - (-1)^\ell e^{-ik_E R} \right]$$

En utilisant [Varshalovich et al., 1989] 8.7 (9), on trouve :

$$\sum_{J, M_J} C_{j \tilde{M}_j, \ell M_\ell}^{JM_J} C_{j \tilde{M}_j, \ell \tilde{M}_\ell}^{JM_J} = \delta_{M_j, \tilde{M}_j} \delta_{M_\ell, \tilde{M}_\ell} \quad (G.12)$$

La définition des coefficients de Clebsch-Gordan et les relation 3.18 et 3.22 permettent de montrer la relation

$$\sum_{j \tilde{M}_j} C_{s_i M_{s_i}, s'_i, M_{s'_i}}^{j \tilde{M}_j} |\gamma, L, S = j, M_L, M_S; R\rangle = |\alpha_i\rangle^{e, \text{sym}} \quad (G.13)$$

Pour cela il faut prendre en compte le fait que les électrons 1 et 2 sont des fermions indiscernables et redéfinir  $|\alpha_i\rangle$  par  $|\alpha_i\rangle^{e, \text{sym}} \stackrel{\text{def}}{=} \mathcal{A}|\alpha_i\rangle$ .

Cela permet d'écrire finalement :

$$|\Psi\rangle \stackrel{R \rightarrow +\infty}{\approx} A4\pi \sum_{\ell, M_\ell} Y_{\ell, M_\ell}(\hat{R}) Y_{\ell M_\ell}^*(\hat{k}_i) \frac{1}{2ik_E R} \left[ (e^{ik_E R} - (-1)^\ell e^{-ik_E R}) |\alpha_i\rangle^{e, \text{sym}} + \quad (G.14)$$

$$\sum_{j \tilde{M}_j} e^{ik_E R} (S_{\gamma_j, \gamma_j}^\ell(E) - 1) C_{s_i M_{s_i}, s'_i, M_{s'_i}}^{j \tilde{M}_j} |\gamma, L, S, M_L, M_S; R\rangle \right]$$

$$\stackrel{R \rightarrow +\infty}{\approx} A \left[ e^{i\vec{k}_i \vec{R}} |\alpha_i\rangle^{e, \text{sym}} + \frac{e^{ik_E R}}{R} \sum_{\ell} (2\ell + 1) P_\ell(\cos \theta) \times \quad (G.15)$$

$$\sum_{j, \tilde{M}_j} \frac{S_{\gamma_j, \gamma_j}^\ell(E) - 1}{2ik_E} C_{s_i M_{s_i}, s'_i, M_{s'_i}}^{j \tilde{M}_j} |\gamma, L, S = j, M_L, M_S = \tilde{M}_j; R\rangle \right]$$

où nous avons utilisé les formules 6.16 et 6.19. C'est la formule (à des facteurs de phases près) de [Gao, 1996] (23). Nous avons atteint notre but, la fonction est écrite sous la forme voulue, celle de la formule 6.2.

<sup>5</sup>Les cas de non-nullité des coefficients de Clebsch-Gordan imposent dans la formule G.10 :  $\tilde{M}_j = M_{j_i} = M_{s_i} + M_{s'_i}$  et  $\tilde{M}_\ell = M_{\ell_i} = M_J - (M_{s_i} + M_{s'_i})$ ; le fait de garder une somme permet néanmoins des calculs plus faciles.

### G.1.5 Résolution des équations couplées et amplitude de diffusion.

Revenons un instant sur la façon de résoudre les équations couplées. Nous allons indiquer succinctement la démarche — effectuée dans le cas général — amenant à la détermination des comportements asymptotiques des fonctions radiales  $G$ , et la déduction des sections efficaces de diffusion.

#### Écriture matricielle

En posant  $\beta = \gamma_{\ell,j}$  (indice de ligne) et  $\beta' = \gamma'_{\ell',j'}$  (indice de colonne), les équations couplées pour le vecteur colonne  $\left( \bar{G}^{J,M_J,p}(R) \right)_\beta \stackrel{\text{def}}{=} G_\beta^{J,M_J,p}(R)$  peuvent se réécrire sous forme matricielle (l'exposant  $-$  désigne les matrices). Le second membre de l'équation G.3 peut s'interpréter comme la composante  $\beta$  d'un produit matriciel, on écrit alors :

$$\left( \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2\mu R^2} - E^{\text{tot}} \right] \bar{G}^{J,M_J,p}(R) = \bar{C}^\dagger \bar{G}^{J,M_J,p}(R) \right)_\beta$$

où  $\ell = \ell_\beta$  est le  $\ell$  contenu dans  $\beta$ . La matrice  $\bar{C}$  est la somme de tous les termes de couplages : cinétiques, relativistes, électroniques et centrifuge. Il suffit de résoudre cette équation, par exemple en diagonalisant  $\bar{C}^\dagger$ .

#### Comportement asymptotique

Les équations étant des équations linéaires, on peut traiter cette équation formellement comme l'équation 6.10. En particulier le comportement asymptotique sera similaire à 6.14. La comparaison avec le comportement attendu donné par la formule 6.2 permettra de trouver les bons facteurs de normalisations et enfin les  $f_{fi}$ .

Tous les détails de ces calculs sont effectués dans l'article complet de [Zygelman et al., 1994b], qui détaille en particulier le fait qu'il y a (si l'on impose  $\bar{G}^{J,M_J,p}(R=0) = 0$ )  $N$  vecteurs  $\bar{G}^{J,M_J,p}(R)$  formant un système de solutions indépendantes; leur comportement asymptotique permet de définir à quelle voie se rapporte chacun et de définir la matrice  $K$  (par une formule semblable à 6.13); on en déduit ensuite la matrice  $S$  (définie par une formule semblable à 6.14) par la formule  $S = (1 + iK)/(1 - iK)$ . On pourra aussi consulter [Friedrich, 1998] 4.3.2.

Nous avons effectué un calcul de ce type (avec  $N = 3$  voies) voir la note 8 page 183.

### G.1.6 Introduction passive des spins nucléaires

Nous allons introduire le spin nucléaire en suivant les notations et les démonstrations faites en section 2.11.2. On ne traite pas la structure hyperfine, mais il faut tout de même redéfinir l'état initial  $|\alpha_i\rangle$  par  $|\alpha_i\rangle = |1 : 6s j_i \tilde{M}_j ; i M_i\rangle_A |2 : 6s j'_i M'_j ; i' M'_i\rangle_B$ . et donc  $|\alpha_i\rangle^{e,\text{sym}} = \mathcal{A} |1 : 6s j_i \tilde{M}_j ; i M_i\rangle_A |2 : 6s j'_i M'_j ; i' M'_i\rangle_B$ , on rappelle que  $\mathcal{A}$  n'agit que sur les électrons 1 et 2.

Il faut là aussi reprendre les calculs en redéfinissant la base initiale, la formule G.1 doit être changée en

$$|\gamma_{\ell,j}^{J,M_J,I,M_I}; \vec{R}\rangle \stackrel{\text{def}}{=} |\gamma_{\ell,j}^{J,M_J}; \vec{R}\rangle |IM_I\rangle \quad (\text{G.16})$$

Nous réécrivons donc le développement G.2 de  $|\Psi\rangle$  comme

$$|\Psi\rangle = \sum_{I,J,M_J} \sum_{\gamma,\ell,j} |\gamma_{\ell,j}^{J,M_J,I,M_I}; \vec{R}\rangle G_{\gamma_{\ell,j}^{J,M_J,I,M_I}}(R)/R \quad (\text{G.17})$$

Le calcul G.6 contient en plus un facteur  $\langle IM_I | I' M'_I \rangle$ , qui donne la nouvelle formule remplaçant G.8 :

$$V_{\gamma_{\ell,j}^{J,M_J,I,M_I}; \gamma'_{\ell',j'}^{J',M'_J,I',M'_I}}^{\text{el,BO}}(R) = \delta_{II'} \delta_{M_I M'_I} \delta_{JJ'} \delta_{M_J M'_J} \delta_{\ell\ell'} \delta_{jj'} E_S^{\text{el,BO}}(R) \quad (\text{G.18})$$

Les équations radiales sont donc les mêmes ; le dernier point à résoudre est la normalisation. La nouvelle normalisation amenant au bon comportement asymptotique (i.e. au nouveau  $|\alpha_i\rangle^{e,\text{sym}}$ ), devient

$$G_{\gamma_{\ell,j}}^{J,M_J,I,M_I}(R) \stackrel{R \rightarrow +\infty}{\approx} \left[ \sum_{\tilde{M}_\ell \tilde{M}_j} C_{s_i M_{s_i}, s'_i, M_{s'_i}}^{j \tilde{M}_j} C_{j \tilde{M}_j, \ell \tilde{M}_\ell}^{J M_J} Y_{\ell \tilde{M}_\ell}^*(\hat{k}_i) \right] \times \quad (\text{G.19})$$

$$\left[ C_{i M_i, i' M'_i}^{I M_I} \right] \frac{4\pi A}{2ik_E} \left[ e^{ik_E R} S_{\gamma_j, \gamma_j}^\ell(E) - (-1)^\ell e^{-ik_E R} \right]$$

Ainsi  $M_I$  est donc fixé à la valeur  $M_I = M_{I_i} \stackrel{\text{def}}{=} M_i + M_{i'}$ . Pour simplifier je n'ai pas écrit le terme  $C_{i M_i, i' M'_i}^{I M_I}$  sous la forme  $\sum_{\tilde{M}_I} C_{i M_i, i' M'_i}^{I \tilde{M}_I}$ , car ici ce n'est pas utile ni simplificateur car  $I$  n'est couplé à rien.

En suivant ce qui fut fait à la suite de la formule G.11, on voit que le comportement asymptotique de  $|\Psi\rangle$  est

$$|\Psi\rangle \stackrel{R \rightarrow +\infty}{\approx} A \left[ e^{i\vec{k}_i \vec{R}} |\alpha_i\rangle^{e,\text{sym}} + \frac{e^{ik_E R}}{R} \times \sum_{\tilde{M}_{s_i}, \tilde{M}_{s'_i}} \quad (\text{G.20}) \right.$$

$$\left. \underbrace{\sum_{\ell} (2\ell + 1) P_\ell(\cos \theta) \sum_j \frac{S_{\gamma_j, \gamma_j}^\ell(E) - 1}{2ik_E} C_{s_i M_{s_i}, s'_i, M_{s'_i}}^{j M_{j_i}} C_{1/2, \tilde{M}_{s_i}; 1/2, \tilde{M}_{s'_i}}^{j M_{j_i}} \mathcal{A} |1 : ns \tilde{M}_{s_i}, M_i\rangle_A |2 : ns \tilde{M}_{s'_i}, M'_i\rangle_B}_{f_{|\alpha_i\rangle^{e,\text{sym}}, |\tilde{\alpha}_i\rangle^{e,\text{sym}}}(k_E, \theta)} \right]$$

où nous avons utilisé  $|\gamma, L = 0, S, M_L = 0, M_S; R\rangle = \mathcal{A} \sum_{\tilde{M}_{s_i}, \tilde{M}_{s'_i}} C_{\tilde{s}_i=1/2, \tilde{M}_{s_i}; \tilde{s}'_i=1/2, \tilde{M}_{s'_i}}^{S=j_i, M_S=\tilde{M}_{j_i}} |1 : ns M_{s_i}\rangle_A |2 : ns M_{s'_i}\rangle_B$ .

### G.1.7 Utilisation de la symétrie $P^N$

Nous travaillons avec des noyaux qui sont des fermions ( $Z$  impair), il faut donc que la fonction d'onde totale (électronique + vibration + rotation) soit antisymétrique pour la permutation  $P^N$  des noyaux.

#### Effet de $P^N$ sur la partie électronique

Nous connaissons l'action de  $P^N$  sur les matrices de rotation grâce aux formules 2.25, D.35 et à la relation  $P^N = I^{\text{orb}, N} P^{\text{spins}, N}$ . L'action de la permutation des noyaux sur  $|\gamma, M_L = 0, M_S; R\rangle$  s'effectue alors facilement en utilisant les formules G.5, E.19 et E.21 ; on obtient (en changeant  $m_s$  en  $-m_s$  dans la somme)

$$P^N |\gamma, M_L = 0, M_S; R\rangle |IM_I\rangle = \sum_{m_s} (-1)^S D_{M_S - m_s}^{*, S}(\hat{R}) \omega'(-1)^S \times \quad (\text{G.21})$$

$$\left| 2S+1 \Sigma_{-m_s, \omega' = (-1)^S}^+ (6s + 6s); R \right\rangle (-1)^{i+i'-I} |IM_I\rangle$$

$$= \omega'(-1)^{i+i'-I} |\gamma, M_L = 0, M_S; R\rangle |IM_I\rangle$$

#### Effet de $P^N$ sur la fonction totale

Nous savons que  $P^N$  n'agit pas sur les fonctions radiales  $G$ . Il suffit donc de regarder son action sur  $|\gamma_{\ell,j}^{J,M_J}; \vec{R}\rangle$  grâce à la définition G.2. En utilisant les relations D.35 et 6.8, on trouve la formule importante :

$$P^N Y_{\ell, M_\ell}(\hat{R}) = (-1)^\ell Y_{\ell, M_\ell}(\hat{R})$$

En utilisant les relations G.1, G.16 et G.21, on en déduit :

$$P^N |\gamma_{\ell,j}^{J,M_J,I,M_I}; \vec{R}\rangle = \omega'(-1)^{i+i'-I} |\gamma, M_L, M_S; R\rangle \left[ |IM_I\rangle \sum_{M_\ell, M_j} C_{j M_j, \ell M_\ell}^{J M_J} (-1)^\ell Y_{\ell, M_\ell}(\hat{R}) \right]$$

$$= (-1)^{\ell+S+i+i'-I} |\gamma_{\ell,j}^{J,M_J,I,M_I}; \vec{R}\rangle \quad (\text{G.22})$$

où nous avons utilisé  $\omega' = (-1)^S$  dans la dernière formule. On retrouve bien la formule de [Gao, 1996] (43).

### Lien entre les ondes partielles et les spins

Nos noyaux sont des fermions, il nous faut donc antisymétriser les fonctions d'onde par une formule du type 6.32.

$$|\gamma_{\ell,j}^{J,M_J,I,M_I}; \vec{R}\rangle_{N,\text{sym}} \stackrel{\text{def}}{=} C^{\text{norm}} \left[ |\gamma_{\ell,j}^{J,M_J,I,M_I}; \vec{R}\rangle - P^N |\gamma_{\ell,j}^{J,M_J,I,M_I}; \vec{R}\rangle \right] \quad (\text{G.23})$$

Pour que cet état ne soit pas nul, il est nécessaire d'avoir  $(-1)^{\ell+S+i+i'-I} = -1$  et alors  $C^{\text{norm}} = 1/2$  et les états  $|\gamma_{\ell,j}^{J,M_J,I,M_I}; \vec{R}\rangle$  sont déjà les bons états propres, il n'est pas nécessaire de reprendre la théorie. En conclusion nous arrivons à la formule [Gao, 1996] (46) pour  $i = i' = 7/2$ .

$$\ell + S + I \text{ est pair} \quad (\text{G.24})$$

### G.1.8 Section efficace et amplitude de diffusion. Résumé des calculs

Il faut encore préciser un point, la forme asymptotique 6.2 (ou G.20) de  $|\Psi\rangle$  n'est plus bonne, il faut en effet aussi antisymétriser par rapport aux noyaux  $|\alpha_i\rangle^{e,\text{sym}}$  et  $|\alpha_f\rangle^{e,\text{sym}}$ . Il faut donc réécrire le développement G.2 de  $|\Psi\rangle$  sous la forme

$$|\Psi\rangle = \sum_{I,J,M_J,p} \sum_{\gamma,\ell,j} \frac{1}{2} \underbrace{\left[ |\gamma_{\ell,j}^{J,M_J,I,M_{I_i}}; \vec{R}\rangle - P^N |\gamma_{\ell,j}^{J,M_J,I,M_{I_i}}; \vec{R}\rangle \right]}_{|\gamma_{\ell,j}^{J,M_J,I,M_{I_i}}; \vec{R}\rangle_{N,\text{sym}}} G_{\gamma_{\ell,j}}^{J,M_J,I,M_{I_i}}(R)/R \quad (\text{G.25})$$

Nous avons vu grâce à G.22 que  $|\gamma_{\ell,j}^{J,M_J,I,M_{I_i}}; \vec{R}\rangle_{N,\text{sym}} = |\gamma_{\ell,j}^{J,M_J,I,M_{I_i}}; \vec{R}\rangle$  (sauf pour  $\ell + S + I$  impair où elle est nulle); les équations couplées seront donc les mêmes. Résumons ici notre travail, nous écrivons les formules G.9, G.10 qui deviennent (en utilisant G.19) ici :

$$0 = \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu R^2} + E_{S=j}^{\text{el,BO}}(R) - E^{\text{tot}} \right] G_{\gamma_{\ell,j}}^{J,M_J,I,M_{I_i}}(R) \quad (\text{G.26})$$

$$G_{\gamma_{\ell,j}}^{J,M_J,I,M_{I_i}}(R) \stackrel{R \rightarrow +\infty}{\approx} \left[ \sum_{\tilde{M}_\ell \tilde{M}_j} C_{s_i M_{s_i}, s'_i, M_{s'_i}}^{j \tilde{M}_j} C_{j \tilde{M}_j, \ell \tilde{M}_\ell}^{J M_J} C_{i M_i, i' M'_i}^{I M_{I_i}} \right] \times Y_{\ell \tilde{M}_\ell}^*(\hat{k}_i) \frac{4\pi A}{2i k_E} \left[ e^{ik_E R} S_{\gamma_j, \gamma_j}^\ell(E) - (-1)^\ell e^{-ik_E R} \right] \quad (\text{G.27})$$

Tout comme en section 6.2.6, nous voulons travailler avec des fonctions normalisées en énergie. Nous utiliserons ainsi la notation (à rapprocher de la formule sans spin 6.24) :

$$A_{j,\ell}^{J,M_J,I}(i, E) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{\tilde{M}_\ell \tilde{M}_j} \left[ C_{s_i M_{s_i}, s'_i, M_{s'_i}}^{j \tilde{M}_j} C_{j \tilde{M}_j, \ell \tilde{M}_\ell}^{J M_J} C_{i M_i, i' M'_i}^{I M_{I_i}} \right] Y_{\ell \tilde{M}_\ell}^*(\hat{k}_i) \frac{4\pi A i^\ell}{k_E} \sqrt{\frac{\pi \hbar^2 k_E}{2\mu}} e^{i\delta_\ell^{\gamma_j, \gamma_j}(E)} \quad (\text{G.28})$$

qui permet (de façon similaire à la formule 6.25), en utilisant la formule G.27, de définir la fonction normalisée en énergie  $\chi_{\gamma_{\ell,j}}^{J,M_J,I,M_{I_i}}(R)$  par :

$$G_{\gamma_{\ell,j}}^{J,M_J,I,M_{I_i}}(R) \stackrel{\text{def}}{=} A_{j,\ell}^{J,M_J,I}(i, E) \chi_{\gamma_{\ell,j}}^{J,M_J,I,M_{I_i}}(R) \quad (\text{G.29})$$

$$\chi_{\gamma_{\ell,j}}^{J,M_J,I,M_{I_i}}(R) \stackrel{R \rightarrow +\infty}{\approx} \sqrt{\frac{2\mu}{\pi \hbar^2 k_E}} \frac{(-1)^\ell i^\ell}{2i} e^{-i\delta_\ell^{\gamma_j, \gamma_j}(E)} \left[ e^{ik_E R} S_{\gamma_j, \gamma_j}^\ell(E) - (-1)^\ell e^{-ik_E R} \right] \quad (\text{G.30})$$

Montrons, en revenant au comportement asymptotique de  $|\Psi\rangle$ , que le comportement asymptotique donné par les expressions G.27 et G.30 est le bon. Celui-ci est donné par une formule (avec les spins nucléaires en plus) semblable à :  $\frac{1}{2} [G.11 + (-1)^{\ell+S+I} G.11]$ . L'évaluation du premier terme se fait comme précédemment ;

afin d'éliminer le facteur  $(-1)^\ell$  dans le deuxième terme, on utilise  $Y_{\ell, M_\ell}(-\vec{R}) = (-1)^\ell Y_{\ell, M_\ell}(\vec{R})$ ; pour éliminer  $(-1)^S$  on utilise la formule 3.23 dans l'application de G.13, de même pour  $(-1)^I$ . On arrive finalement à la formule remplaçant G.20 :

$$|\Psi\rangle \stackrel{R \rightarrow +\infty}{\approx} A \frac{1}{2} \left[ \left( e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{R}} |\alpha_i\rangle^{e, \text{sym}} + e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{R}} P^N |\alpha_i\rangle^{e, \text{sym}} \right) + \frac{e^{ik_E R}}{R} \times \sum_{\tilde{M}_{s_i}, \tilde{M}'_{s'_i}} \left[ \right. \quad (\text{G.31})$$

$$f_{|\alpha_i\rangle^{e, \text{sym}}, |\tilde{\alpha}_i\rangle^{e, \text{sym}}} (k_E, \theta) \mathcal{A} |1 : ns \tilde{M}_{s_i} M_i\rangle_A |2 : ns \tilde{M}'_{s'_i} M'_i\rangle_B + (-1)^{i+i'+s+s'} f_{|\alpha_i\rangle^{e, \text{sym}}, |\tilde{\alpha}_i\rangle^{e, \text{sym}}} (k_E, \pi - \theta) \mathcal{A} |1 : ns \tilde{M}_{s_i} M_i\rangle_B |2 : ns \tilde{M}'_{s'_i} M'_i\rangle_A \left. \right]$$

c'est la formule de [Gao, 1996] (B4), le facteur 1/2 garantit le même flux, comme l'indique [Zygelman et al., 1994b]. En réécrivant  $e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{R}} |\alpha_i\rangle^{e, \text{sym}}$  sous la forme  $\mathcal{A} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{R}_B} |1 : ns \tilde{M}'_{s'_i} M'_i\rangle_B e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{R}_A} |2 : ns \tilde{M}_{s_i} M_i\rangle_A$  le sens physique devient clair : nous traitons la collision de  $|M_{s'_i} M'_i; \vec{k}_i\rangle$  avec  $|M_{s_i} M_i; -\vec{k}_i\rangle$  qui deviennent  $|\tilde{M}'_{s'_i} M'_i; \vec{k}_f\rangle$  et  $|\tilde{M}_{s_i} M_i; -\vec{k}_f\rangle$ ; nous ne pouvons évidemment pas dire qui est  $A$  et qui est  $B$ .

On retrouve ici le fait qu'il y a deux chemins qui interfèrent,  $|\alpha_i; \vec{k}_i\rangle \rightarrow |\alpha_f; \vec{k}_f\rangle$  et  $|\alpha_i; \vec{k}_i\rangle \rightarrow |P^N \alpha_f; -\vec{k}_f\rangle$ , car ils sont physiquement identiques pour des particules indiscernables.

On retrouvera alors la formule 6.36 (à comparer avec la formule 6.4) :

$$\frac{d\sigma_{|\alpha_i\rangle^{e, \text{sym}}, |\tilde{\alpha}_i\rangle^{e, \text{sym}}}}{d\Omega} = |f_{|\alpha_i\rangle^{e, \text{sym}}, |\tilde{\alpha}_i\rangle^{e, \text{sym}}} (k_E, \theta) + f_{|\alpha_i\rangle^{e, \text{sym}}, |\tilde{\alpha}_i\rangle^{e, \text{sym}}} (k_E, \pi - \theta)|^2 \quad (\text{G.32})$$

qui est la formule de [Gao, 1996] (37).

## Parité

Disons un mot de la parité pour voir qu'elle est reliée aux autres nombres quantiques. Il suffit par exemple de reprendre le calcul que nous venons de faire et de multiplier par  $I^{\text{orb}, \text{el}}$  qui fournit par définition un facteur  $\omega'$  qui vaut  $(-1)^S$ . Avec G.22 et  $I^{\text{orb}} = P^N P^{\text{spins}; n} I^{\text{orb}, \text{el}}$  on trouve (on rappelle que  $p^{\text{spins}; n} = (-1)^{i+i'-I}$ ) :

$$I^{\text{orb}} |\gamma_{\ell, j}^{J, M_J}; \vec{R}\rangle = (-1)^\ell |\gamma_{\ell, j}^{J, M_J}; \vec{R}\rangle \quad (\text{G.33})$$

la parité de l'onde  $\ell$  est  $(-1)^\ell$ . C'est bien la formule de [Gao, 1996] (18).

### G.1.9 Généralisation

Nous avons utilisé plusieurs fois le fait que  $\vec{j}_i = \vec{s}_i$ , ce qui simplifiait les calculs. Des calculs analogues peuvent être menés dans le cas général, ils ne sont pas plus difficiles. La formule G.5 reliant l'état atomique à l'état de l'ABO en cas (a) et donc la formule G.6 sont seulement plus lourdes (avec par exemple des symboles 9j); mais la discussion qui suit reste parfaitement valable. Le traitement général est parfaitement expliqué par [Zygelman et al., 1994b]. On pourra aussi consulter [Nikitin and Umanskii, 1984], [Stoof et al., 1988], [Bahrim et al., 1997] et les thèses de [Spielfiedel, 1988, Bahrim, 1997].

Le cas hyperfin est traité dans les articles [Gao, 1996, Williams et al., 1996, Comparat et al., 1999b], les formules sont encore plus lourdes.

## G.2 Complément à la théorie de la photoassociation (chapitre 8. Introduction des spins. Traitement à plusieurs états)

Reprenons la théorie développée en section 8.2, en y ajoutant les spins électroniques.

Les états sont

$$|\alpha_i\rangle = |1 : 6s M_{j_i} M_i\rangle_A \otimes |2 : 6s M_{j'_i} M'_i\rangle_B + |(N+1) h\nu_L\rangle$$

et

$$|f\rangle = |nl + n'l', |\Omega\rangle, \sigma, \omega; J_f, M_{J_f}; R\rangle + |Nh\nu_L\rangle$$

Nous continuerons à noter  $|\alpha_i\rangle$  et  $|f\rangle$  les mêmes états sans les photons lasers.



### G.2.1 Écriture des équations couplées

Ignorons, dans un premier temps, le champ laser. En ignorant comme précédemment les couplages radiaux, relativistes etc., les états  $|i\rangle$  et  $|f\rangle$  sont découplés les uns des autres. Les équations relatives aux états  $|i\rangle$  du bas ont été écrites dans la section G.1 ; nous utiliserons les même notations. Les équations relatives aux états  $|f\rangle$  du haut ont été écrites dans la section 2.9.2. Nous prendrons là aussi la notation "évidente" (voir 2.29)

$$\Psi_f = \sum_{I_f, J_f, M_{J_f}, m_{J_f}, M_{I_f}} \Psi_{m_{J_f}=\Omega}^{\text{rot}, M_{J_f}, J_f}(\hat{R}) \sum_{\gamma_f, v_f} \Psi_{\gamma_f, |\Omega|_{g,u}^{\pm}; v_f}^{\text{coupl}, \text{vib}, M_{J_f}, J_f}(R)/R |\gamma_f, |\Omega|_{g,u}^{\pm}; R\rangle |I_f M_{I_f}\rangle$$

Nous utiliserons aussi l'approximation adiabatique, afin de découpler les équations et de n'avoir que les termes diagonaux de la formule 2.22.

En regroupant ce qui précède, nous supposons que nous pourrions alors écrire l'état stationnaire de diffusion, en présence de champ laser, avec des notations simplifiées (voir la formule G.25) :

$$|\Psi\rangle = \sum_{I, J, M_J, M_I} \sum_{\gamma, \ell, j} |\gamma_{\ell, j}^{J, M_J, I, M_I}; \vec{R}\rangle G_{\gamma_{\ell, j}}^{J, M_J, I}(R)/R + \sum_{m, M_\ell} |p_m\rangle Y_{\ell, M_\ell}(\hat{R}) G_{p_m}(R)/R \quad (\text{G.34})$$

$$\sum_{I_f, J_f, M_{J_f}, m_{J_f}, M_{I_f}} \sum_{\gamma_f, v_f} \Psi_{m_{J_f}=\Omega}^{\text{rot}, M_{J_f}, J_f}(\hat{R}) |\gamma_f, |\Omega|_{g,u}^{\pm}; R\rangle |I_f, M_{I_f}\rangle F_{\gamma_f, |\Omega|_{g,u}^{\pm}; v_f}^{I_f, J_f, M_{J_f}}(R)/R$$

où les canaux  $|p_m\rangle$  seront précisés ultérieurement. L'effet de symétrie des noyaux n'est pas explicitement indiqué ici, la formule G.24 montre qu'il est facile de les prendre en compte pour les états du bas en éliminant les termes vérifiant  $\ell + S + I$  impair ; la formule E.27 indique à peu près la même chose pour les états du haut. Nous y reviendrons lors de l'étude du cas particulier de l'état  $0_g^-$  en section G.4.

Lorsque l'on rajoute dans le hamiltonien le terme  $-\vec{\mu} \cdot \vec{E}_{\text{rad}}$ , il se produit un couplage entre les états du haut et du bas. Avant d'écrire les équations couplées, calculons ce couplage et simplifions le en utilisant des notations proches de celles utilisées pour le traitement à trois états effectué en section 8.2.

### G.2.2 Calcul de $\hbar\Omega$

#### Définition et calcul de l'interaction

Le calcul de l'interaction s'effectue en s'inspirant de la formule G.6, et avec la définition G.34, on s'aperçoit que :

$$\begin{aligned} \hbar\Omega_{fi}(R) &\stackrel{\text{def}}{=} \langle I_f M_{I_f} | \langle \Psi_{m_{J_f}}^{\text{rot}, M_{J_f}, J_f} | \langle \gamma_f, |m_{J_f}|_{g,u}^{\pm}; R | - \vec{\mu} \cdot \vec{E}_{\text{rad}} | \gamma_{\ell, j}^{J, M_J}; \vec{R} \rangle | I, M_I \rangle \\ &= \delta_{II_f} \delta_{M_I M_{I_f}} \sum_{M_S M_\ell} C_{j M_j, \ell M_\ell}^{J M_J} \sum_{m_S} \times \\ &\quad \int \sin \theta d\theta d\varphi \Psi_{m_{J_f}}^{*, \text{rot}, M_{J_f}, J_f}(\hat{R}) D_{M_S M_S}^{*S}(\hat{R}) Y_{\ell, M_\ell}(\hat{R}) \times \\ &\quad \left\langle \gamma_f, |\Omega|_{g,u}^{\pm}; R \left| - \vec{\mu} \cdot \vec{E}_{\text{rad}} \right|^{2S+1} \Sigma_{m_S, \omega'=(-1)^S}^+ (6s+6s); R \right\rangle_{\vec{r}_i} \end{aligned} \quad (\text{G.35})$$

En utilisant les formules J.19 et J.20, on fait apparaître le moment dipolaire électronique  $\mu_q^{f; i, m_S}(R) \stackrel{\text{def}}{=} \left\langle \gamma_f, |\Omega|_{g,u}^{\pm}; R \left| \mu_q^{(1)}(\mathcal{R}^{\text{mol}}) \right|^{2S+1} \Sigma_{m_S, \omega'=(-1)^S}^+ (6s+6s); R \right\rangle_{\vec{r}_i}$ . En utilisant  $D_{pq}^{*,1}(\hat{R}) = (-1)^{q-p} D_{-p-q}^1(\hat{R})$  (voir [Varshalovich et al., 1989] 4.4 (2)), on se ramène à une intégrale angulaire similaire à G.7 et en utilisant cette dernière, on trouve :

$$\begin{aligned} &\frac{\sqrt{(2J_f+1)(2\ell+1)}}{4\pi} \int \sin \theta d\theta d\varphi (-1)^{q-p} D_{-p-q}^1 D_{M_S M_S}^{*S} D_{M_{J_f} m_{J_f}}^{J_f} D_{M_\ell, 0}^{*, \ell} = \\ &(-1)^{q-p} \sqrt{(2J_f+1)(2\ell+1)} \sum_{Q M_Q m_Q m'_Q} \frac{1}{2Q+1} C_{1-p, J_f M_{J_f}}^{Q M_Q} C_{1-q, J_f m_{J_f}}^{Q m_Q} C_{S M_S, \ell M_\ell}^{Q M_Q} C_{S m_S, \ell 0}^{Q m'_Q} \end{aligned} \quad (\text{G.36})$$

Il suffit alors d'utiliser  $j = S$ ,  $M_j = M_S$  et  $\sum_{M_S M_\ell} C_{S M_S, \ell M_\ell}^{J M_J} C_{S M_S, \ell M_\ell}^{Q M_Q} = \delta_{J Q} \delta_{M_J M_Q}$  (voir [Varshalovich et al., 1989] 8.7 (4)) pour trouver finalement :

$$\begin{aligned} \hbar\Omega_{fi}(R) &= \delta_{II_f} \delta_{M_I M_{I_f}} E_{\text{rad}} \sum_{m_S} \sum_{p, q=0, \pm 1} (-1)^p \epsilon_{-p} (\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}}) \mu_q^{f; i, m_S}(R) \times \\ & \quad (-1)^{q-p} \sqrt{(2J_f + 1)(2\ell + 1)} \frac{1}{2J_f + 1} C_{1-p, J_f M_{J_f}}^{J M_J} C_{1-q, J_f m_{J_f}}^{J m_S} C_{S m_S, \ell 0}^{J m_S} \end{aligned} \quad (\text{G.37})$$

On remarque que l'on retrouve les règles de sélection énoncées en section J.3.2 :  $q = m_{J_f} - m_S$  et  $p = M_{J_f} - M_J$ .

### Notations simplifiées

On définit pour la suite le moment dipolaire  $\mu_q^{v_f; i, m_S}(E)$  de la transition comme dans la formule J.21, et la pulsation de Rabi par :

$$\mu_q^{v_f; i, m_S}(E) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{R=0}^{R=+\infty} dR \Psi_f^{*, \text{vib}}(R) \mu_q^{f; i, m_S}(R) \chi_{\gamma_{\ell, j}}^{J M_J I M_I}(E, R) \quad (\text{G.38})$$

$$\hbar\Omega_{fi} \stackrel{\text{def}}{=} \left\langle \Psi_f^{\text{vib}}(R) \left| \hbar\Omega_{fi}(R) \right| \chi_{\gamma_{\ell, j}}^{J, M_J, I, M_I}(R) \right\rangle^R \quad (\text{G.39})$$

Pour simplifier le traitement, nous supposons que la conservation d'énergie 8.5 et la largeur du laser sont suffisamment critiques pour sélectionner un seul niveau ro-vibrationnel d'un seul puits de potentiel.<sup>6</sup> Ainsi  $f$  est entièrement fixé (ainsi que  $v_f$ ) mis à part la valeur de  $M_{J_f}$ .

En fixant  $M_{J_f}$ , et en supposant le laser polarisé (i.e.  $p = M_{J_f} - M_J$  est connu),  $j = S$  est connu par la règle de sélection  $g \leftrightarrow u$  et  $\omega' = (-1)^S$ . Nous avons vu de plus que les spins nucléaires ne jouent aucun rôle dans l'interaction.

Nous utiliserons donc des notations simplifiées, en ne gardant que les paramètres non fixés (sauf les spins nucléaires qui sont spectateurs)  $M_{J_f}, J, \ell$ , tout en gardant à l'esprit tous les autres.

Pour la suite, et par souci de précision, nous noterons donc  $\hbar\Omega_{M_{J_f}; \ell, J}(R) \stackrel{\text{def}}{=} \hbar\Omega_{fi}(R)$  afin de distinguer les différents états. La conclusion est donnée par la formule 8.52.

### G.2.3 Écriture des équations couplées avec le champ laser

En reprenant la formule G.34, on en déduit de la manière standard les équations couplées, en multipliant dans l'équation de Schrödinger à gauche par  $\langle M_{J_f} |$  (qui est la nouvelle notation de  $\langle \gamma_f, |\Omega|_{g, u}^{\pm}; J_f, M_{J_f}; I, M_I |$ ), ou par  $\langle \ell, J |$  (qui est la nouvelle notation de  $\langle \gamma_{\ell, j}^{J, M_J, I, M_I}; R |$ ). Les équations couplées s'écrivent (avec les hypothèses habituelles) sous une forme semblable aux équations 8.9-8.7 :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V_i(R) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2\mu R^2} - E \right] G_{\ell, J}(R) = \sum_{M_{J_f}} -\hbar\Omega_{M_{J_f}; \ell, J}(R) F_{M_{J_f}}(R) \quad (\text{G.40})$$

$$\begin{aligned} \left[ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V_f(R) + \frac{\hbar^2 J_f(J_f + 1)}{2\mu R^2} - \hbar\delta_L - i\frac{\hbar}{2} \Gamma_{\text{perte}; M_{J_f}}(R) - E \right] F_{M_{J_f}}(R) \\ = \sum_{J', \ell'} -\hbar\Omega_{M_{J_f}; \ell', J'}(R) G_{\ell', J'}(R) - \hbar\Gamma_{\text{PM}_{J_f}}(R) G_{\text{PM}_{J_f}}(R) \end{aligned} \quad (\text{G.41})$$

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V_{\text{PM}_{J_f}}(R) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2\mu R^2} - E \right] G_{\text{PM}_{J_f}}(R) = -\hbar\Gamma_{\text{PM}_{J_f}}(R) F_{M_{J_f}}(R) \quad (\text{G.42})$$

J'ai créé artificiellement le canal  $|p_m\rangle = |p_{M_{J_f}}\rangle$ , qui ne couple l'état de départ qu'avec  $|M_{J_f}\rangle$ . Rappelons que  $\ell_{\text{PM}_{J_f}} = \ell_i = \ell$ .

<sup>6</sup>Cette hypothèse n'est en général pas vérifiée près de la limite asymptotique, où les niveaux se resserrent, et lorsque deux raies se superposent.

### G.2.4 Solution simplifiée des équations couplées

Nous allons utiliser la même démonstration que celle faite pour la théorie simplifiée, effectuée au paragraphe 8.2.3. Nous allons donc supposer  $F_{M_{J_f}}(R) \propto \Psi_{v_f}^{\text{vib}}(R)$ , calculer le coefficient de proportionnalité grâce à l'équation G.42. Nous allons aussi utiliser l'hypothèse de champ faible, i.e. que  $G_{\ell,J}(R) \approx G_{\ell,J}^{(0)}(R) = A_{j,\ell}^{J,M_{J_f},I}(i,E)\chi_{\ell,J}^{(0)}(R)$ . Nous noterons pour simplifier  $A_{\ell,J}(E)$  au lieu de la fonction  $A_{j,\ell}^{J,M_{J_f},I}(i,E)$  définie par l'expression G.28. D'après la formule G.28, on obtient finalement une formule analogue à 8.35 :

$$G_{p_{M_{J_f}}}(R) \xrightarrow{R \rightarrow +\infty} -\pi k_{p_{M_{J_f}}} \sqrt{\frac{2\mu}{\pi \hbar^2 k_{p_{M_{J_f}}}}} \frac{(-1)^{\ell} i^{\ell}}{k_{p_{M_{J_f}}}} e^{i\delta_{\ell,p_{M_{J_f}}}^{(0)}(E)} e^{ik_{p_{M_{J_f}}} R} \times \quad (\text{G.43})$$

$$\sum_{\ell',J'} A_{\ell',J'}(E) \frac{\langle v_f | \hbar \Omega_{M_{J_f},\ell',J'}(R) | \chi_{\ell',J'}^{(0)} \rangle^R \langle \chi_{p_{M_{J_f}}}^{(0)} | \hbar \Gamma_{p_{M_{J_f}}}(R) | v_f \rangle^R}{\underbrace{E + \hbar \delta_L^{\text{res}} + i \frac{\hbar}{2} \Gamma_{\text{perte};M_{J_f}} - \Xi_{p_{M_{J_f}}}}_{S_{p_{M_{J_f}};\ell',J'}^{\text{sans spin}} / (-2i\pi)}}$$

La notation  $S_{p_{M_{J_f}};\ell',J'}^{\text{sans spin}}$  prend son sens avec la formule 8.33, dans laquelle on suppose  $\Xi_i(I) \approx 0$ .

De la même façon on trouve (voir la première égalité dans la formule 8.15 et les formules 8.19 et 8.34).

$$G_{\ell,J}(R) \xrightarrow{R \rightarrow +\infty} \left[ -\pi k_i \sqrt{\frac{2\mu}{\pi \hbar^2 k_i}} \frac{(-1)^{\ell} i^{\ell}}{k_i} e^{i\delta_{\ell,J}^{(0)}(E)} e^{ik_i R} \times \quad (\text{G.44}) \right.$$

$$\left. \sum_{M_{J_f}} \sum_{\ell',J'} A_{\ell',J'}(E) \frac{\hbar \Omega_{M_{J_f};\ell',J'} \hbar \Omega_{M_{J_f};\ell,J}^*}{E + \hbar \delta_L^{\text{res}} + i \frac{\hbar}{2} \Gamma_{\text{perte};M_{J_f}} - \Xi_{p_{M_{J_f}}}} \right] +$$

$$A_{\ell,J} \sqrt{\frac{2\mu}{\pi \hbar^2 k_i}} \frac{(-1)^{\ell} i^{\ell}}{2i} e^{-i\delta_{\ell}^{\gamma_j,\gamma_j}(E)} \left[ e^{ik_i R} S_{\gamma_j,\gamma_j}^{\ell}(E) - (-1)^{\ell} e^{-ik_i R} \right]$$

où j'ai utilisé G.29 et G.30 pour la dernière ligne.

### G.2.5 Utilisation du canal $|p\rangle$ (canal produit) pour simuler l'émission spontanée

#### Hypothèses simplificatrices

En utilisant les expressions G.34, G.43 et G.44 nous allons calculer le comportement asymptotique de  $|\Psi\rangle$ .

Pour simplifier le calcul, nous allons supposer (voir la discussion qui suit l'équation 8.33), que le canal produit est le canal simulant l'émission spontanée. Celle-ci doit normalement être traitée en prenant en compte un grand nombre de canaux (sans parler des énergies du photons émis) dépendant des spins, puis de sommer sur les composantes finales de spin (voir [Bahrim, 1997] (2.5.9), [Spielfiedel, 1988] p42 ou [Zygelman et al., 1994a] (95)). Ce traitement est complexe,<sup>7</sup> Nous allons plutôt simuler la somme sur les différentes composantes des spins en prenant  $|p_{M_{J_f}}\rangle$  comme un état sans spin.

#### Comportement asymptotique de $|\Psi\rangle$

Seule la partie asymptotique en  $e^{ik_{p_{M_{J_f}}} R}$  de  $|\Psi\rangle$  nous intéresse (rappelons en effet que nous cherchons l'expression de  $f_{iP_{M_{J_f}}}$  utile au calcul du taux de photoassociation), nous allons la noter  $|\Psi_{p_{M_{J_f}}}\rangle$ . L'autre partie asymptotique a déjà été calculée et est donnée par G.11). La partie asymptotique en  $e^{ik_{p_{M_{J_f}}} R}$  est

<sup>7</sup>On peut néanmoins l'effectuer, en utilisant la théorie développée en section G.1.

donnée par le terme en  $\sum_{\ell, J, M_\ell} |p_{M_{J_f}}\rangle Y_{\ell M_\ell}(\hat{R}) G_{p_{M_{J_f}}}(R)/R$ . À l'aide de G.11, G.28 et G.43, on trouve :

$$|\Psi_{p_{M_{J_f}}}\rangle \stackrel{R \rightarrow +\infty}{\approx} \sum_{\ell, J, M_\ell} -\pi k_{p_{M_{J_f}}} \sqrt{\frac{2\mu}{\pi \hbar^2 k_{p_{M_{J_f}}}}} \frac{(-1)^{\ell+j}}{k_{p_{M_{J_f}}} R} e^{i\delta_{\ell, p_{M_{J_f}}}^{(0)}(E)} e^{ik_{p_{M_{J_f}}} R} \sum_{\ell', J'} \frac{1}{-2i\pi} S_{p_{M_{J_f}}; \ell', J'}^{\text{sans spin}} \times \quad (G.45)$$

$$\underbrace{\sum_{\tilde{M}'_\ell \tilde{M}'_j} \left[ C_{s_i M_{s_i}, s'_i, M_{s'_i}}^{j \tilde{M}'_j} C_{j' \tilde{M}'_j, \ell' \tilde{M}'_\ell}^{J' M'_j} C_{i M_i, i' M'_i}^{I' M'_I} \right] Y_{\ell' \tilde{M}'_\ell}^* (\hat{k}_i) \frac{4\pi A i^{\ell'}}{k_E} \sqrt{\frac{\pi \hbar^2 k_E}{2\mu}} e^{i\delta_{\ell'}^{\gamma_j; \gamma_j}(E)} Y_{\ell, M_\ell}(\hat{R}) |p_{M_{J_f}}\rangle}_{A_{\ell', J'}(E)}$$

C'est une formule du genre de 8.27.

En factorisant le terme en  $A \frac{e^{ik_{p_{M_{J_f}}} R}}{R} |p_{M_{J_f}}\rangle$ , on trouve ainsi une amplitude :

$$f_{p_{M_{J_f}}; i}(\vec{k}_i, \vec{k}_{p_{M_{J_f}}}; E) = \sum_{\ell, J, \ell', J'} \frac{1}{2i \sqrt{k_E k_{p_{M_{J_f}}}}} e^{i\delta_{\ell, p_{M_{J_f}}}^{(0)}(E)} e^{i\delta_{\ell'}^{\gamma_j; \gamma_j}(E)} \times \quad (G.46)$$

$$\sum_{M_\ell \tilde{M}'_\ell \tilde{M}'_j} \left[ 4\pi Y_{\ell' \tilde{M}'_\ell}^* (\hat{k}_i) Y_{\ell, M_\ell}(\hat{k}_{p_{M_{J_f}}}) \right] \frac{1}{2i} S_{p_{M_{J_f}}; \ell', J'}^{\text{sans spin}} \left[ C_{s_i M_{s_i}, s'_i, M_{s'_i}}^{j \tilde{M}'_j} C_{j' \tilde{M}'_j, \ell' \tilde{M}'_\ell}^{J' M'_j} C_{i M_i, i' M'_i}^{I' M'_I} \right]$$

### Section efficace inélastique

En suivant G.32 ou 6.36 et 6.4, nous aurons alors

$$\sigma_{p_{M_{J_f}}; i} = \int \frac{k_{p_{M_{J_f}}}}{k_i} d\Omega_{\vec{k}_i, \vec{k}_{p_{M_{J_f}}}} \left| f_{p_{M_{J_f}}; i}(\vec{k}_i, \vec{k}_{p_{M_{J_f}}}; E) + f_{p_{M_{J_f}}; i}(\vec{k}_i, -\vec{k}_{p_{M_{J_f}}}; E) \right|^2 \quad (G.47)$$

Je vais indiquer ci-dessous une autre méthode pour arriver au même résultat.

### G.2.6 Utilisation de la section efficace inélastique pour plusieurs voies fermées

Nous allons essayer de généraliser, au cas avec spins, la méthode "d'absorption" décrite dans la section 8.3.1. Pour notre problème à plusieurs états, cette méthode "d'absorption" permet de trouver l'absorption de la voie  $\ell, J$  (par une formule du type 6.29), mais ne donnera pas la répartition dans les différentes voies fermées  $M_{J_f}$ . Les collisions en présence de voies fermées, en dehors d'un traitement par absorption, sont difficile à traiter; c'est pourquoi nous avons développé en parallèle "l'astuce" du canal  $|p\rangle$  (qui permet par ailleurs de traiter la prédissociation), pour avoir quand même un flux sortant.

Nous supposons ici que  $\Gamma_{p_{M_{J_f}}} = 0$ . Dans notre cas général, il faut reprendre la démonstration effectuée en section 6.2.7. Nous oublions alors les voies  $p_m$  dans la définition G.34; en utilisant les définitions G.1, G.16, G.28 et le comportement asymptotique G.44, on trouve alors :

$$|\Psi\rangle \stackrel{R \rightarrow +\infty}{\approx} \frac{4\pi A}{2ik_E} \sum_{I, J, M_J, M_I} \sum_{\ell, j} \sum_{M_\ell, M_j} C_{j M_j, \ell M_\ell}^{J M_J} Y_{\ell M_\ell}(\hat{R}) \left\{ \sum_{\ell', J', \tilde{M}'_\ell, \tilde{M}'_j, \tilde{M}'_I} C_{s_i M_{s_i}, s'_i, M_{s'_i}}^{j \tilde{M}'_j} C_{i M_i, i' M'_i}^{I' \tilde{M}'_I} \times \quad (G.48)$$

$$C_{j' \tilde{M}'_j, \ell' \tilde{M}'_\ell}^{J' M'_j} (-1)^{\ell_i \ell + \ell'} Y_{\ell' \tilde{M}'_\ell}^* (\hat{k}_i) \frac{e^{ik_i R}}{R} e^{i(\delta_{\ell, J}^{(0)}(E) + \delta_{\ell'}^{\gamma_j; \gamma_j}(E))} (-i) \underbrace{\frac{2\pi \hbar \Omega_{M_{J_f}; \ell', J'} \hbar \Omega_{M_{J_f}; \ell, J}^*}{E + \hbar \delta_L^{\text{res}} + i \frac{\hbar}{2} \Gamma_{\text{perte}; M_{J_f}}}}_{\varepsilon_{\ell, J, \ell', J'}} +$$

$$\sum_{\tilde{M}'_\ell \tilde{M}'_j \tilde{M}'_I} C_{s_i M_{s_i}, s'_i, M_{s'_i}}^{j \tilde{M}'_j} C_{i M_i, i' M'_i}^{I' \tilde{M}'_I} C_{j \tilde{M}'_j, \ell \tilde{M}'_\ell}^{J M_J} Y_{\ell \tilde{M}'_\ell}^* (\hat{k}_i) \left[ \frac{e^{ik_i R}}{R} S_{\gamma_j, \gamma_j}^\ell(E) - (-1)^\ell \frac{e^{-ik_i R}}{R} \right] \} \times (G.49)$$

$$|\gamma, L, S, M_L, M_{S_i}; R\rangle |I, M_I\rangle$$

Les formules 6.27 et 6.3 permettent de calculer  $\sigma_i^{\text{inél}}$ . Le calcul est assez lourd, pour le faire réécrivons la formule G.48 sous une forme simplifiée. Notons  $\alpha \stackrel{\text{def}}{=} I, M_J, M_\ell, M_j, \tilde{M}_\ell, \tilde{M}_j, \tilde{M}_I, \ell, J, |\alpha\rangle \stackrel{\text{def}}{=} |\gamma, L, S, M_L, M_{S_i}; R\rangle |I, M_I\rangle$ ,  $C^\alpha \stackrel{\text{def}}{=} C_{j\tilde{M}_j, \ell\tilde{M}_\ell}^{JM_J} C_{j\tilde{M}_j, \ell\tilde{M}_\ell}^{JM_J} C_{s_i M_{s_i}, s'_i, M_{s'_i}}^{j\tilde{M}_j} C_{iM_i, i'M'_i}^{IM_I}$  et enfin

$$\eta_{\ell'J'}^\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \frac{C_{s_i M_{s_i}, s'_i, M_{s'_i}}^{j'\tilde{M}'_j} C_{iM_i, i'M'_i}^{I'\tilde{M}'_I} C_{j'\tilde{M}'_j, \ell'\tilde{M}'_\ell}^{J'M'_J}}{C_{s_i M_{s_i}, s'_i, M_{s'_i}}^{j\tilde{M}_j} C_{iM_i, i'M'_i}^{IM_I} C_{j\tilde{M}_j, \ell\tilde{M}_\ell}^{JM_J}} (-1)^{\ell' + \ell'} e^{i(\delta_{\ell', J'}^{(0)}(E) + \delta_{\ell', J'}^{\gamma_j, \gamma_j}(E))} S_{\gamma_j, \gamma_j}^\ell \epsilon_{\ell, J; \ell', J'}$$

On peut alors simplifier l'expression G.48 :

$$|\Psi\rangle \stackrel{R \rightarrow +\infty}{\approx} \frac{4\pi A}{2ik_E} \sum_\alpha C^\alpha Y_{\ell M_\ell}(\hat{R}) Y_{\ell\tilde{M}_\ell}^*(\hat{k}_i) \left[ \frac{e^{ik_i R}}{R} S_{\gamma_j, \gamma_j}^\ell(E) \left( 1 - i \sum_{\ell'J'} \eta_{\ell'J'}^\alpha \frac{Y_{\ell'\tilde{M}'_\ell}^*(\hat{k}_i)}{Y_{\ell\tilde{M}_\ell}^*(\hat{k}_i)} \right) - (-1)^\ell \frac{e^{-ik_i R}}{R} \right] |\alpha\rangle \quad (\text{G.50})$$

Écrite sous cette forme la formule se rapproche ainsi de l'expression 6.26 et permet de s'inspirer du calcul ayant amené aux formules 6.28 puis 6.29. Ainsi (on "oublie" ici le caractère bosonique ou fermionique des noyaux) :

$$\sigma_i^{\text{inél}} = -\frac{4\pi^2}{k^2} \sum_{\alpha\tilde{\alpha}} C^\alpha C^{\tilde{\alpha}} \langle \tilde{\alpha} | \alpha \rangle \delta_{\ell\tilde{\ell}} \delta_{M_\ell \tilde{M}_\ell} \frac{1}{4\pi} \int d\hat{k}_i Y_{\ell\tilde{M}_\ell}^*(\hat{k}_i) Y_{\tilde{\ell}\tilde{M}_\ell}^*(\hat{k}_i) \times \quad (\text{G.51})$$

$$\left[ S_{\gamma_j, \gamma_j}^\ell \left( 1 - i \sum_{\ell'J'} \eta_{\ell'J'}^\alpha \frac{Y_{\ell'\tilde{M}'_\ell}^*(\hat{k}_i)}{Y_{\ell\tilde{M}_\ell}^*(\hat{k}_i)} \right) S_{\tilde{\gamma}_j, \tilde{\gamma}_j}^{*, \tilde{\ell}} \left( 1 + i \sum_{\tilde{\ell}'\tilde{J}'} \eta_{\tilde{\ell}'\tilde{J}'}^{*, \tilde{\alpha}} \frac{Y_{\tilde{\ell}'\tilde{M}'_\ell}^*(\hat{k}_i)}{Y_{\tilde{\ell}\tilde{M}_\ell}^*(\hat{k}_i)} \right) - (-1)^{\ell+\tilde{\ell}} \right]$$

La moyenne sur  $d\Omega$  a fourni  $\delta_{\ell\tilde{\ell}} \delta_{M_\ell \tilde{M}_\ell}$ , la moyenne sur les angles initiaux  $\hat{k}_i$  fournira  $\delta_{\ell'\tilde{\ell}} \delta_{\tilde{M}_\ell \tilde{M}'_\ell}$  dans la première parenthèse de la seconde ligne et  $\delta_{\tilde{\ell}\tilde{\ell}'} \delta_{\tilde{M}_\ell \tilde{M}'_\ell}$  dans la deuxième parenthèse. Ainsi  $\ell = \ell' = \tilde{\ell}$ , et comme

$\langle \tilde{\alpha} | \alpha \rangle$  fournit  $\tilde{j} = j = S$ , on voit que  $S_{\gamma_j, \gamma_j}^\ell S_{\tilde{\gamma}_j, \tilde{\gamma}_j}^{*, \tilde{\ell}} = 1$  et que  $\eta_{\ell'J'}^\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \frac{C_{s_i M_{s_i}, s'_i, M_{s'_i}}^{j'\tilde{M}'_j} C_{iM_i, i'M'_i}^{I'\tilde{M}'_I} C_{j'\tilde{M}'_j, \ell'\tilde{M}'_\ell}^{J'M'_J}}{C_{s_i M_{s_i}, s'_i, M_{s'_i}}^{j\tilde{M}_j} C_{iM_i, i'M'_i}^{IM_I} C_{j\tilde{M}_j, \ell\tilde{M}_\ell}^{JM_J}} \epsilon_{\ell, J; \ell', J'}$ .

Utilisons l'hypothèse du champ faible :  $\hbar\Omega_{M_{J_f}; \ell, J}$  est faible ainsi que  $\epsilon_{\ell, J; \ell', J'}$  et donc  $\eta_{\ell'J'}^\alpha$ . On peut donc utiliser la méthode simplifiée de calcul suggérée par la formule 8.44 pour trouver :

$$\sigma_i^{\text{inél}} \approx -\frac{\pi}{k^2} \sum_{\alpha\tilde{\alpha}} C^\alpha C^{\tilde{\alpha}} \langle \tilde{\alpha} | \alpha \rangle \delta_{\ell\tilde{\ell}} \delta_{M_\ell \tilde{M}_\ell} \delta_{j\tilde{j}} \delta_{M_j \tilde{M}_j} (-i) \times \quad (\text{G.52})$$

$$\left[ \sum_{\ell'J'} \frac{C_{s_i M_{s_i}, s'_i, M_{s'_i}}^{j'\tilde{M}'_j} C_{iM_i, i'M'_i}^{I'\tilde{M}'_I} C_{j'\tilde{M}'_j, \ell'\tilde{M}'_\ell}^{J'M'_J}}{C_{s_i M_{s_i}, s'_i, M_{s'_i}}^{j\tilde{M}_j} C_{iM_i, i'M'_i}^{IM_I} C_{j\tilde{M}_j, \ell\tilde{M}_\ell}^{JM_J}} \epsilon_{\ell, J; \ell', J'} \delta_{\ell'\tilde{\ell}} \delta_{\tilde{M}_\ell \tilde{M}'_\ell} - \sum_{\tilde{\ell}'\tilde{J}'} \frac{C_{s_i M_{s_i}, s'_i, M_{s'_i}}^{j\tilde{M}_j} C_{iM_i, i'M'_i}^{IM_I} C_{j\tilde{M}_j, \ell\tilde{M}_\ell}^{JM_J}}{C_{s_i M_{s_i}, s'_i, M_{s'_i}}^{j'\tilde{M}'_j} C_{iM_i, i'M'_i}^{I'\tilde{M}'_I} C_{j'\tilde{M}'_j, \ell'\tilde{M}'_\ell}^{J'M'_J}} \epsilon_{\tilde{\ell}, \tilde{J}; \tilde{\ell}', \tilde{J}'}^* \delta_{\tilde{\ell}\tilde{\ell}'} \delta_{\tilde{M}_\ell \tilde{M}'_\ell} \right]$$

En échangeant les termes avec et sans l'exposant  $\tilde{\cdot}$ , on peut faire apparaître le terme  $2\mathcal{I}m(\sum_{\ell'J'} \epsilon_{\ell, J; \ell', J'})$ .

Comme nous "oublions" les problèmes des spins nucléaires, nous supposons que la somme des coefficients de Clebsch-Gordan concernant les spins nucléaires vaut 1<sup>8</sup>. En conclusion, et en utilisant  $\sum_{M_j M_\ell} C_{jM_j, \ell M_\ell}^{JM_J} C_{j\tilde{M}_j, \ell\tilde{M}_\ell}^{J\tilde{M}_J} \delta_{j\tilde{j}} \delta_{\ell\tilde{\ell}} \delta_{M_\ell \tilde{M}_\ell} \delta_{M_j \tilde{M}_j} = 1$  et les cas de nulité donné par les termes en  $\hbar\Omega_{M_{J_f}; \ell, J}$  pour simplifier la formule, on obtient à peu près :

<sup>8</sup>Le résultat est plus proche de 1/2 si l'on prend en compte les règles de sélections comme  $\ell + S + I$  pair. Mais cela doit être compensé par le fait que le caractère bosonique ou fermionique double (voir la formule 6.36) la section efficace.

$$\sigma_i^{\text{inél}} \approx \frac{\pi}{k^2} \sum_{\ell} 2\pi(2\ell + 1) \sum_{M_J} \frac{\hbar\Gamma_{\text{perte};M_{J_f}}}{(E + \hbar\delta_L^{\text{res}})^2 + \frac{\hbar^2}{4}\Gamma_{\text{perte};M_{J_f}}^2} \left| \sum_J C_{jM_{j_i}\ell M_J - M_{j_i}}^{JM_J} C_{sM_{s_i}s'M_{s_i}}^{jM_{j_i}} \hbar\Omega_{M_{J_f};\ell,J} \right|^2 \quad (\text{G.53})$$

On trouve un résultat similaire avec G.47, en sommant sur  $M_{J_f}$ .

Le calcul du taux de photoassociation est alors effectué en utilisant la formule générale 8.47. Il suffit de l'utiliser avec G.53; la formule 8.46 permet finalement de trouver la formule 8.53.

### G.3 Fonction d'onde du fondamental. Formules semi-classiques

Précisons quelques points du chapitre 8.5.3 Étudions le domaine de validité de l'approximation B.K.W. grâce à la formule K.6. Cette formule montre que pour une énergie  $E$  en dessous d'une énergie de seuil  $E_Q$  définie par (en suivant [Julienne and Mies, 1989] pour le choix arbitraire de  $1/2$ ; la valeur de  $8\pi$  conviendrait aussi) :

$$\max_R \left| \frac{\partial \lambda_{\text{de Broglie}}(E_Q, R)}{\partial R} \right| = \frac{1}{2} \quad (\text{G.54})$$

on ne peut plus décrire la fonction partout par l'approximation B.K.W. On définit de même  $E_Q$  par  $\left| \frac{\partial \lambda_{\text{de Broglie}}(E_Q, R)}{\partial R} \right|_{R=R_Q} = \frac{1}{2}$ . Un calcul (voir par exemple [Julienne et al., 1993] ou [Julienne and Mies, 1989] (54)) ne prenant en compte que le terme en  $C_6/R^6$  fournit pour le césium les valeurs :  $E_Q \approx k_B \times 600 \mu\text{K}$  et  $R_Q \approx 100 a_0$ .

*Au vu des températures de notre piège magnéto-optique, il est donc impossible d'utiliser l'approximation semi-classique pour  $R \gtrsim 100 a_0$ .*

Afin de raccorder la normalisation de la partie interne avec celle de la partie externe (qui est connue), il faut a priori résoudre l'équation radiale. Une autre méthode fut utilisée par [Mies, 1984a] et [Mies, 1984b], elle est basée sur le fait que l'équation radiale est linéaire et que la théorie mathématique d'une telle équation est bien connue. Il suffit d'avoir deux solutions particulières pour en déduire la solution générale. En utilisant dans la partie interne les deux fonctions B.K.W. en  $\cos \int p$  et en  $\sin \int p$ , et dans la partie externe les  $\sin k_E R$  et  $\cos k_E R$ ; une étude du déterminant Wronskien montre alors que dans la partie interne (pour les notations voir la formule K.12)

$$\chi_{i,E}^{\ell,(0)}(R) \stackrel{\text{interne}}{\approx} \sqrt{\frac{\hbar}{C_i^\ell(E)p(R)}} \sqrt{\frac{2\mu}{\pi\hbar^2}} \sin \left( \frac{1}{\hbar} \int_{R_{\text{int}}}^R p(R') dR' + \frac{\pi}{4} \right) \quad (\text{G.55})$$

On pourra aussi consulter [Julienne et al., 1993] (24) et [Julienne and Mies, 1989] (38) pour le cas  $\ell = 0$ . Le coefficient  $C_i^\ell(E)$  vaut 1 pour  $E > E_Q$  car l'approximation semi-classique est toujours valable et il vaut

$$\frac{1}{C_i^\ell(E)} \stackrel{E \ll E_Q}{\approx} \text{Im} \delta_\ell(E) \propto k_E^{2\ell+1} \quad (\text{G.56})$$

pour  $E \ll E_Q$ , où nous avons utilisé la loi de seuil 6.45. En utilisant cette formule avec les formules G.55 et 8.54, on trouve la formule 8.63!

### G.4 Effet du spin nucléaire sur l'état $0_g^-$

Nous avons jusqu'ici négligé l'antisymétrisation des fonctions d'onde. La matrice 3.52, montre quels sont les états du cas (a) qui forment l'état  $0_g^-$  ( $6s + 6p_{3/2}$ ) que nous étudions. Les formules E.33 et E.28 montrent que ces états étaient déjà bien antisymétrisés, elles montrent par ailleurs (voir aussi les formules E.34 et E.27) que  $(-1)^{J_f - I_f} = -1$ . En regroupant cela avec la règle G.24 de sélection similaire pour l'état fondamental, on trouve (avec  $\delta_{I_f}$ ) que  $J_f + \ell + S$  est impair. Or  $S = 1$  ici

$$J_f = \ell, \ell + 2 \text{ ou } \ell - 2 \quad (\text{G.57})$$

$$\ell \text{ est pair si les atomes sont polarisés} \quad (\text{G.58})$$

En effet, nous avons aussi  $\vec{J}_f = \ell_f + \vec{L}_f + \vec{S}$ , avec  $L_f = 1$  et  $\ell_f = \ell$ , car la transition dipolaire électronique ne concerne que sur les électrons. Un autre effet du spin nucléaire est la prise en compte des contributions en  $\theta$  et  $\pi - \theta$  pour le calcul de la section efficace inélastique. Les formules de calcul du taux de photoassociations qui étaient basées sur des fonctions non antisymétrisées, doivent être revues avec l'aide de la formule G.31. Comme dans le cas de la formule 6.36, on voit que l'on aura donc que des ondes partielles  $\ell$  paires.

# Annexe H

## Complément au chapitre 11

### H.1 Présentation des atomes de Rydberg

Nous complétons ici la section 11.1.

Le livre de référence sur les atomes de Rydberg est [Gallagher, 1994c], qui remplace le livre de [Stebbing and Dunning, 1983] et les articles [Haroche and Raimond, 1985, Gallas et al., 1985, Edelstein and Gallagher, 1978]. Citons enfin l'article récent [Gallagher, 1996] (ce dernier traitant aussi des molécules) ainsi que la liste bibliographique donnée par la "Resource Letter" [Dunning, 1985]. Mentionnons aussi l'article de vulgarisation de [Haroche, 1978] et la thèse de [Fabre, 1980].

#### H.1.1 Vision semi-classique

Les théories semi-classiques sont souvent des approximations satisfaisantes lorsque les nombres quantiques sont grands. C'est pourquoi la recherche d'une compréhension classique des propriétés des états de Rydberg est encore d'actualité (voir par exemple [Samengo, 1998, Hezel et al., 1992]).

Nous allons travailler avec l'équation radiale 1.4, même si la vision la plus riche utilise les variables actions-angles (voir [Beigman and Lebedev, 1995]) car elle permet d'avoir une vision des nombres quantiques  $l$  et  $m$ . La règle de quantification K.11, en se souvenant que le nombre quantique radial  $n_r \stackrel{\text{def}}{=} n - l - 1 = k - 1$  est le nombre de zéros de la fonction d'onde radiale  $R_{nl}$ , s'écrit :

$$n_r + 1/2 = \frac{1}{2\pi\hbar} \oint dr \underbrace{\sqrt{2\mu_e(E - V_{\text{ps.pot}}(r)) - \frac{l(l+1)\hbar^2}{r^2}}}_{p_r} \quad (\text{H.1})$$

$$n_r + 1/2 = n_r^* + \delta_{nl} + 1/2 = \frac{1}{\pi\hbar} \int_{r_{\text{int}}}^{r_{\text{ext}}} dr \sqrt{2\mu_e(E - (V_{\text{ps.pot}}(r) - V(r) + V(r))) - \frac{l(l+1)\hbar^2}{r^2}} \quad (\text{H.2})$$

En utilisant l'hypothèse que le pseudo potentiel diffère peu du potentiel coulombien :  $V(r) - V_{\text{ps.pot}}(r) \ll V_{\text{ps.pot}}(r)$ , on arrive à

$$\delta_{nl} \approx \frac{1}{\pi\hbar} \int_{r_{\text{int}}}^{r_{\text{ext}}} \frac{m_e(V(r) - V_{\text{ps.pot}}(r))}{\sqrt{2m_e(E - V(r)) - \frac{l(l+1)\hbar^2}{r^2}}} dr \quad (\text{H.3})$$

#### H.1.2 Formule de Ritz

On utilise la formule de Ritz qui tient compte de la structure fine

$$\delta_{nlj} = \delta_0(lj) + \frac{\delta_2(lj)}{(n - \delta_0(lj))^2} + \frac{\delta_4(lj)}{(n - \delta_0(lj))^4} + \dots \quad (\text{H.4})$$



En général  $\delta_2(l_j) > 0$  pour les orbites pénétrant dans le cœur et  $\delta_2(l_j) < 0$  pour celles qui polarisent le cœur. Les valeurs pour le césium sont d'après [Goy et al., 1982]

série	$\delta_0$	$\delta_2$
$ns$	4.049 325(15)	0.246 2(50)
$np_{1/2}$	3.591 556(30)	0.371 4(40)
$np_{3/2}$	3.559 058(30)	0.374 0(40)
$nd_{3/2}$	2.475 365(20)	0.555 4(60)
$nd_{5/2}$	2.466 210(15)	0.067 0(50)
$nf_{5/2}$	0.033 392(30)	-0.191(30)
$nf_{7/2}$	0.033 537(25)	-0.191(20)

### H.1.3 Effet Zeeman

Le hamiltonien Zeeman est usuellement celui d'un moment magnétique (noyau+orbitale+spin)  $\vec{M} = \vec{M}_I + \vec{M}_l + \vec{M}_s$  dans le champ magnétique  $\vec{B}$ , i.e.  $W_{\text{Zeeman}} = -\vec{M} \cdot \vec{B}$

Mais ici on ne peut plus négliger le terme quadratique [Cohen-Tannoudji et al., 1996]  $D_{\text{VII}}^1$ . Il faut prendre le hamiltonien Zeeman complet. Son expression en unités internationales est d'après [Goldman, 1996] (on néglige le spin du noyau)

$$W_{\text{Zeeman}} = \frac{\mu_B}{\hbar} (g_l \vec{l} + g_e \vec{s}) \cdot \vec{B} + \frac{q_e^2}{m_e c^2} (\vec{B} \wedge \vec{r})^2$$

où  $g_l = 1 - m_e/M \approx 1$  et  $g_e \approx 2$ . Cela permet d'étudier le régime de Paschen-Back<sup>2</sup> ou le régime de Landau (voir [Cohen-Tannoudji et al., 1996]  $E_{\text{VI}}$  ou l'article sur l'effet Zeeman dans l'Encyclopedia Universalis) avec des champs relativement faibles, le terme quadratique étant en  $B^2 n^4$ . Ainsi la correction au second ordre en énergie (en unités atomiques) est d'après [Iken and Uzer, 1996]

$$\Delta E = B^2 n^4 \frac{1 + M_l^2 + 3 + 4A_{\text{R-L}}^2 - 5A_{\text{R-LZ}}}{16} \quad (\text{H.5})$$

L'effet du champ magnétique sera aussi de coupler les niveaux avec différents  $l$ .

Nous ne détaillerons pas la physique très intéressante des atomes de Rydberg en champ (électrique et, ou magnétique) amenant par exemple à des oscillations de la section efficace d'ionisation près du seuil, nous renvoyons pour cela à [Iken and Uzer, 1996].

## H.2 Matrice d'interaction entre deux atomes

Le but de ce complément est de donner une expression générale pour l'interaction dipôle-dipôle donnée par la formule 11.15 :

$$\langle A : n_1 l_1 j_1 M_{j_1}, B : n_2 l_2 j_2 M_{j_2} | V_{dd} | A : n_3 l_3 j_3 M_{j_3}, B : n_4 l_4 j_4 M_{j_4} \rangle \quad (\text{H.6})$$

Pour calculer la matrice de l'interaction dipôle-dipôle entre deux atomes dont la polarisation n'est pas connue, il suffit de prendre la formule de [Cohen-Tannoudji et al., 1996]  $B_{\text{XI}}$  (5) et [Cohen-Tannoudji et al., 1996]  $A_{\text{VI}}$  1.c. en prenant garde que l'opérateur tensoriel irréductible  $R_{\pm}^{(1)}$  est égal à  $\mp \frac{1}{\sqrt{2}} R_{\pm}$ , comme on le verra en section 7 page 45. On note  $\varphi, \theta$  les angles polaires de  $\vec{R} = \vec{R}_{AB}$ .

$$V_{dd} = -\frac{e^2}{R^3} \left[ \overbrace{\sqrt{\frac{16\pi}{5}} Y_2^0(\theta, \varphi)}^{c[0]} (R_{A1_0}^{(1)} R_{B2_0}^{(1)}) + \frac{1}{2} \overbrace{\sqrt{\frac{16\pi}{5}} Y_2^0(\theta, \varphi)}^{c[0]/2} (R_{A1_+}^{(1)} R_{B2_-}^{(1)} + R_{A1_-}^{(1)} R_{B2_+}^{(1)}) \right]$$

<sup>1</sup>En cela l'effet Zeeman est différent de l'effet Stark car un changement de jauge nous avait permis d'écrire le hamiltonien Stark comme  $-\vec{\mu} \cdot \vec{E}$ .

<sup>2</sup>Dans lequel la structure fine et l'effet Zeeman sont du même ordre de grandeur. Pour l'étudier il faut donc diagonaliser simultanément les deux perturbations.

$$\begin{aligned}
 & \left[ \overbrace{-\frac{3}{\sqrt{2}}\sqrt{\frac{8\pi}{15}}Y_2^{-1}(\theta, \varphi)(R_{A1_0}^{(1)}R_{B2_+}^{(1)} + R_{A1_+}^{(1)}R_{B2_0}^{(1)})}^{c[1]} - \overbrace{\frac{3}{\sqrt{2}}\sqrt{\frac{8\pi}{15}}Y_2^1(\theta, \varphi)(R_{A1_0}^{(1)}R_{B2_+}^{(1)} + R_{A1_+}^{(1)}R_{B2_0}^{(1)})}^{c[-1]} + \right. \\
 & \left. \overbrace{\frac{3}{2}\sqrt{\frac{8\pi}{5}}Y_2^2(\theta, \varphi)(R_{A1_+}^{(1)}R_{B2_+}^{(1)})}^{c[-2]} + \overbrace{\frac{3}{2}\sqrt{\frac{8\pi}{5}}Y_2^{-2}(\theta, \varphi)(R_{A1_-}^{(1)}R_{B2_-}^{(1)})}^{c[2]} \right] \quad (H.7)
 \end{aligned}$$

(remarque : la valeur de  $c[\pm 2]$  est fautive selon Etienne Brion).

Il suffit alors d'appliquer le théorème de Wigner-Eckart. Nous utilisons [Messiah, 1964] C-15 (89) avec  $T = R$  et  $U = 1$  pour calculer les éléments  $\langle n_1 l_1 j_1 M_{j_1} | R_{A1_+}^{(1)} | n_3 l_3 j_3 M_{j_3} \rangle$ . L'élément de matrice réduit est donné par la formule 3.14. On trouve finalement après quelques simplifications

$$\begin{aligned}
 & \langle A : n_1 l_1 j_1 M_{j_1}, B : n_2 l_2 j_2 M_{j_2} | V_{dd} | A : n_3 l_3 j_3 M_{j_3}, B : n_4 l_4 j_4 M_{j_4} \rangle = \quad (H.8) \\
 & -\frac{e^2}{R^3} \text{dip}(j_1, j_3, l_1, l_3) \text{dip}(j_2, j_4, l_2, l_4) \sum_{q=-2}^2 \sum_{k=-1}^1 (-1)^{j_1 - M_{j_1}} \begin{pmatrix} j_1 & 1 & j_3 \\ -M_{j_1} & k & M_{j_3} \end{pmatrix} \times \\
 & (-1)^{j_2 - M_{j_2}} \begin{pmatrix} j_2 & 1 & j_4 \\ -M_{j_2} & k - q & M_{j_4} \end{pmatrix} T^{q,k}(\theta, \varphi) \\
 & \text{où } \text{dip}(j_1, j_3, l_1, l_3) \stackrel{\text{def}}{=} \langle n_1 l_1 s_1 = 1/2 j_1 \| R_{A1}^{(1)} \| n_3 l_3 s_3 = 1/2 j_3 \rangle = \quad (H.9) \\
 & \sqrt{(2j_1 + 1)(2j_3 + 1)} (-1)^{j_3 + l_1 + 3/2} \begin{Bmatrix} l_1 & 1 & l_3 \\ j_3 & 1/2 & j_1 \end{Bmatrix} \overbrace{\sqrt{2l_3 + 1} C_{l_3, 0; 1, 0}^{l_1, 0} \langle n_1 l_1 \| R_{A1}^{(1)} \| n_3 l_3 \rangle} \\
 & \text{et } T^{q,k}(\theta, \varphi) = \begin{cases} c[q] Y_2^{-q}(\theta, \varphi) & \text{si } q \neq 0 \\ c[0] Y_2^0(\theta, \varphi) (\delta_{k,0} + 1/2 \delta_{k,1} + 1/2 \delta_{k,-1}) & \text{si } q = 0 \end{cases} \quad (H.10)
 \end{aligned}$$

La formule H.8, à été implantée dans le logiciel Mathématique ce qui nous permet de calculer la matrice 11.16.

### H.3 Théorie d'interaction à deux corps

Explicitons ici le traitement esquissé au chapitre 11.4.3.

#### H.3.1 Traitement prenant en compte les spins et le dipôle permanent de l'état $23p$

Résolvons de manière exacte l'équation de Schrödinger pour un état initial noté  $|pp\rangle$

$$|pp\rangle(t=0) = a_{pp}^{++}(t=0)|pp, ++\rangle_{\mathcal{E}} + a_{pp}^{+-}(t=0)|pp, +-\rangle_{\mathcal{E}} + a_{pp}^{-+}(t=0)|pp, -+\rangle_{\mathcal{E}} + a_{pp}^{--}(t=0)|pp, --\rangle_{\mathcal{E}} \quad (H.11)$$

et un état final

$$|ss'\rangle(t) = a_{ss'}^{++}(t)|ss', ++\rangle_{\mathcal{E}} + a_{ss'}^{+-}(t)|ss', +-\rangle_{\mathcal{E}} + a_{ss'}^{-+}(t)|ss', -+\rangle_{\mathcal{E}} + a_{ss'}^{--}(t)|ss', --\rangle_{\mathcal{E}} \quad (H.12)$$

À ce stade remarquons un effet que nous avons négligé jusqu'à maintenant : l'état  $pp$  est couplé à lui-même par l'interaction dipôle-dipôle de par sa composante  $d_{5/2}$ . Comme précédemment on trouve<sup>3</sup> (en supposant  $\alpha$  et  $\beta$  réels et indépendant des  $M_j$ )  $\mathcal{E} \langle A : 23p_{3/2} M_{j_1} = \pm 1/2, B : 23p_{3/2} M_{j_2} = \pm 1/2 | V_{dd} | 23p_{3/2} M_{j_3} = \pm 1/2, 23p_{3/2} M_{j_4} = \pm 1/2 \rangle_{\mathcal{E}}$  est donné par  $\frac{e^2(23p|r|22d)(23p|r|22d)}{R^3} M'$  où  $M'$  est calculée par la formule H.8, le

<sup>3</sup>Il faut ajouter les quatre termes  $pp|dd$ ,  $pd|dp$ ,  $dp|pd$  et  $dd|dd$ .

logiciel Mathématique fournit :

$$M' = \alpha^2 \beta^2 \begin{array}{c|cccc} & pp, ++ & pp, +- & pp, -+ & pp, -- \\ \hline pp, ++ & -\frac{12}{25}(1 + 3 \cos 2\theta) & 0 & 0 & 0 \\ pp, +- & 0 & -\frac{12}{25}(1 + 3 \cos 2\theta) & 0 & 0 \\ pp, -+ & 0 & 0 & -\frac{12}{25}(1 + 3 \cos 2\theta) & 0 \\ pp, -- & 0 & 0 & 0 & -\frac{12}{25}(1 + 3 \cos 2\theta) \end{array} \quad (\text{H.13})$$

On remarque la simplicité de cette matrice qui a probablement pour origine un changement de signe des coefficients de Clebsch-Gordan lors des sommes  $pp|dd$ ,  $pd|dp$ ,  $dp|pd$  et  $dd|dd$ . En notant

$$\mu_{pd} \stackrel{\text{def}}{=} \langle 23p_{3/2} \parallel q_e r^{(1)} \parallel 22d_{5/2} \rangle = -2\sqrt{\frac{3}{5}}(23p|r|22d) \approx -277q_e a_0 \quad (\text{H.14})$$

on remarque que la matrice  $8 \times 8$  du hamiltonien total  $H = H^0(A) + H^0(B) + V_{dd}$  où  $H^0$  est le hamiltonien atomique avec l'effet Stark que l'on a déjà diagonalisé, s'écrit

$$\begin{aligned} \text{Mat}(H) &= \begin{pmatrix} E(ss) \times 1_4 & \frac{e^2(23s|r|23p)(24s|r|23p)}{R^3} M \\ \frac{e^2(23s|r|23p)(24s|r|23p)}{R^3} M^\dagger & E(pp) \times 1_4 + \frac{e^2(23p|r|22d)^2}{R^3} M' \end{pmatrix} \\ &= E(ss) \times 1_8 + \begin{pmatrix} 0 & \frac{3}{4} \frac{\mu_{sp}\mu_{s'p}}{4\pi\epsilon_0 R^3} M \\ \frac{3}{4} \frac{\mu_{sp}\mu_{s'p}}{4\pi\epsilon_0 R^3} M^\dagger & \Delta \times 1_4 + \frac{5}{12} \frac{\mu_{pd}^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} M' \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{H.15})$$

où  $1_k$  désigne la matrice unité  $k \times k$ . Nous pouvons alors résoudre l'équation de Schrödinger pour l'état  $|pp\rangle(t) + |ss'\rangle(t)$ . Afin de simplifier la discussion définissons les vecteurs colonnes

$$a_{ss'}(t) = \begin{pmatrix} a_{ss'}^{++}(t) \\ a_{ss'}^{+-}(t) \\ a_{ss'}^{-+}(t) \\ a_{ss'}^{--}(t) \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad a_{pp}(t) = \begin{pmatrix} a_{pp}^{++}(t) \\ a_{pp}^{+-}(t) \\ a_{pp}^{-+}(t) \\ a_{pp}^{--}(t) \end{pmatrix}$$

à partir des équations H.11 et H.12. L'équation de Schrödinger s'écrit alors (en prenant comme zéro d'énergie  $E(ss)$ )

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} a_{ss'}(t) \\ a_{pp}(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{3}{4} \frac{\mu_{sp}\mu_{s'p}}{4\pi\epsilon_0 R^3} M \\ \frac{3}{4} \frac{\mu_{sp}\mu_{s'p}}{4\pi\epsilon_0 R^3} M^\dagger & \Delta \times 1_4 + \frac{5}{12} \frac{\mu_{pd}^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{ss'}(t) \\ a_{pp}(t) \end{pmatrix} \quad (\text{H.16})$$

### H.3.2 Diagonalisation de la matrice d'interaction

Pour simplifier la résolution de l'équation H.16, définissons  $\tilde{M}' \stackrel{\text{def}}{=} \Delta \times 1_4 + \frac{5}{12} \frac{\mu_{pd}^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} M'$ , et  $\tilde{M} = \frac{3}{4} \frac{\mu_{sp}\mu_{s'p}}{4\pi\epsilon_0 R^3} M$ . La résolution se poursuit comme suit (en utilisant plusieurs fois le fait que  $\tilde{M}'$  est proportionnelle à l'identité) : en dérivant la première ligne, on en déduit une équation différentielle du deuxième ordre pour  $a_{ss'}$  :  $(i\hbar)^2 \frac{d^2}{dt^2} a_{ss'} = i\hbar \tilde{M}' \frac{d}{dt} a_{ss'} + \tilde{M} \tilde{M}'^\dagger a_{ss'}$ . On diagonalise ensuite  $\tilde{M} \tilde{M}'^\dagger$  par  $D = P^{-1} \tilde{M} \tilde{M}'^\dagger P$ , où  $D$  est diagonale et  $P$  est une matrice de passage. Nous définissons  $b_{ss'} \stackrel{\text{def}}{=} P^{-1} a_{ss'}$  qui vérifie donc une équation différentielle dont les termes sont tous diagonaux. On la résout facilement avec la condition initiale  $b_{ss'}(t=0) = 0$ . On obtient

$$b_{ss'}(t) = \frac{P^{-1} \tilde{M} a_{pp}(t=0)}{\sqrt{\tilde{M}'^2 + 4D}} \left( e^{-\frac{i}{2\hbar}(\tilde{M}'^2 + \sqrt{\tilde{M}'^2 + 4D})} - e^{-\frac{i}{2\hbar}(\tilde{M}'^2 - \sqrt{\tilde{M}'^2 + 4D})} \right)$$

où la racine carrée de la matrice est ici la racine carrée des coefficients car les matrices sont diagonales.

On peut aller un peu plus loin en gardant à l'esprit que nous cherchons la probabilité  $P_{s'}(t) = |a_{ss'}^{++}(t)|^2 + |a_{ss'}^{+-}(t)|^2 + |a_{ss'}^{-+}(t)|^2 + |a_{ss'}^{--}(t)|^2 = a_{ss'}^\dagger(t)a_{ss'}(t) = b_{ss'}^\dagger(t)b_{ss'}(t)$  d'ioniser un état  $s'$  après un temps  $t$  d'interaction. On trouve facilement

$$P_{s'}(t) = 4a_{pp}(t=0)^\dagger \tilde{M}^\dagger P \overbrace{\frac{1}{\tilde{M}'^2 + 4D} \sin^2(\sqrt{\tilde{M}'^2 + 4D} \frac{t}{\hbar})}^{f(\Delta, D) = \sum_{k=0}^{+\infty} c_k(\Delta) D^k} P^\dagger \tilde{M} a_{pp}(t=0)$$

On peut encore simplifier un peu l'écriture en effectuant, comme nous l'avons fait, le développement en série de  $f$ . Il suffit alors d'écrire

$$\tilde{M}^\dagger P \left( \sum_{k=0}^{+\infty} c_k(\Delta) D^k \right) P^\dagger \tilde{M} = \tilde{M}^{-1} P D \left( \sum_{k=0}^{+\infty} c_k(\Delta) D^k \right) D P^\dagger (\tilde{M}^\dagger)^{-1} \quad (\text{H.17})$$

$$= \tilde{M}^{-1} \left( \sum_{k=0}^{+\infty} c_k(\Delta) P D^{k+2} P^\dagger \right) (\tilde{M}^\dagger)^{-1} \quad (\text{H.18})$$

$$= \tilde{M}^{-1} \left( \sum_{k=0}^{+\infty} c_k(\Delta) (P D P^\dagger)^{k+2} \right) (\tilde{M}^\dagger)^{-1} \quad (\text{H.19})$$

$$= \tilde{M}^{-1} \left( \sum_{k=0}^{+\infty} c_k(\Delta) (\tilde{M} \tilde{M}^\dagger)^{k+2} \right) (\tilde{M}^\dagger)^{-1} \quad (\text{H.20})$$

$$= \sum_{k=0}^{+\infty} c_k(\Delta) (\tilde{M}^\dagger \tilde{M})^{k+1} \quad (\text{H.21})$$

où nous avons utilisé le fait que  $P^\dagger = P^{-1}$ . Il suffit alors de diagonaliser  $\tilde{M}^\dagger \tilde{M}$  par  $\tilde{M}^\dagger \tilde{M} = Q^\dagger \tilde{D} Q$ , pour obtenir  $\tilde{M}^\dagger P \left( \sum_{k=0}^{+\infty} c_k(\Delta) D^k \right) P^\dagger \tilde{M} = Q^\dagger \tilde{D} \left( \sum_{k=0}^{+\infty} c_k(\Delta) \tilde{D}^k \right) Q$  ce qui permet d'écrire enfin

$$P_{s'}(t) = a_{pp}(t=0)^\dagger Q^\dagger \frac{4\tilde{D}}{\tilde{M}'^2 + 4\tilde{D}} \sin^2(\sqrt{\tilde{M}'^2 + 4\tilde{D}} \frac{t}{\hbar}) Q a_{pp}(t=0) \quad (\text{H.22})$$

On remarque que l'on retrouve<sup>4</sup> la formule 11.21 si on "oublie" que l'on a affaire à des matrices.

Dans notre cas il suffit alors de trouver  $\tilde{D}$ , i.e. les valeurs propres de  $\tilde{M}^\dagger \tilde{M}$ . Celles ci sont

$$\begin{aligned} \left( \alpha^2 \frac{\mu_{sp} \mu_{s'p}}{4\pi \varepsilon_0 R^3} \right)^2 \lambda_i(\theta) & \quad \text{où} \\ \lambda_1(\theta) & = \frac{(7+9 \cos 2\theta)^2}{2304} \\ \lambda_2(\theta) & = \frac{(1+3 \cos 2\theta)^2}{256} \\ \lambda_3(\theta) & = \frac{395+180 \cos 2\theta+81 \cos 4\theta-12\sqrt{2}\sqrt{43+20 \cos 2\theta+9 \cos 4\theta}}{4608} \\ \lambda_4(\theta) & = \frac{395+180 \cos 2\theta+81 \cos 4\theta+12\sqrt{2}\sqrt{43+20 \cos 2\theta+9 \cos 4\theta}}{4608} \end{aligned}$$

On remarque que  $\varphi$  ne joue aucun rôle, comme cela était prévisible étant donné la symétrie de révolution autour de l'axe du champ. Notons aussi qu'il existe des vecteurs propres de  $\tilde{M}^\dagger \tilde{M}$  pour  $\varphi = 0$  simples comme  $\frac{1}{\sqrt{qt}2}(1 \ 0 \ 0 \ 1)^\dagger$  et  $\frac{1}{\sqrt{qt}2}(0 \ 1 \ -1 \ 0)^\dagger$ , correspondant respectivement à  $\lambda_1(\theta)$  et  $\lambda_2(\theta)$ .

En définissant la fonction numérique

$$P_{s'}(V, t) = \frac{4V}{\left( \Delta - \alpha^2 \beta^2 \frac{\mu_{pd}^2}{4\pi \varepsilon_0 R^3} \frac{1+3 \cos 2\theta}{5} \right)^2 + 4V} \sin^2 \left( \sqrt{\left( \Delta - \alpha^2 \beta^2 \frac{\mu_{pd}^2}{4\pi \varepsilon_0 R^3} \frac{1+3 \cos 2\theta}{5} \right)^2 + 4V} \frac{t}{\hbar} \right)$$

on obtient facilement à partir de l'équation H.22

<sup>4</sup>En utilisant  $Q^\dagger Q = 1$  et de par la normalisation de l'état initial  $a_{pp}(t=0)^\dagger a_{pp}(t=0) = 1$ .

$$P_{s'}(t) = \sum_{i=1}^4 |(Qa_{pp}(t=0))_i|^2 P_{s'} \left( \left( \alpha^2 \frac{\mu_{sp}\mu_{s'p}}{4\pi\epsilon_0 R^3} \right)^2 \lambda_i(\theta), t \right) \quad (\text{H.23})$$

La formule 11.24 est alors obtenue en supposant que l'état de départ vérifie  $|(Qa_{pp}(t=0))_1|^2 = 1$ .

### H.3.3 Étude de raies plus simples

L'étude précédente est assez complexe et il peut sembler difficile de sélectionner l'état de départ convenablement pour voir tous les effets liés aux différentes valeurs propres  $\lambda_j$ . Un point important à noter est que lors de l'interaction dipôle-dipôle, il n'y a couplage qu'entre états avec  $\Delta M_j = 0, \pm 1$  (voir l'équation 3.13 et 3.17). Ainsi l'étude de la résonance Cs ( $23p_{3/2}|M_j| = 3/2$ ) + Cs ( $23p_{3/2}|M_j| = 3/2$ )  $\rightarrow$  Cs ( $23s_{1/2}$ ) + Cs ( $24s_{1/2}$ ) fournit une matrice  $M$  (i.e. l'équivalent de la matrice  $M$  donnée par la formule 11.16) diagonale. En effet  $np_{3/2}M_j = +3/2$  n'est couplé qu'avec  $ns_{1/2}M_j = +1/2$  il est alors possible de "tester" expérimentalement les quatre valeurs propres de  $M^\dagger M$ , en polarisant proprement les états.

Malheureusement, notre champ est dirigé selon  $Oy$  et la radiation du laser exciteur l'est selon  $Oz$ . Nous n'avons donc pas réalisé cet essai.

## H.4 Complément à la partie expérimentale

### H.4.1 Utilisation des fluctuations du laser pulsé pour améliorer la prise de données

Comme indiqué dans la section 11.3.1, la principale source de bruit dans les expériences concernant les atomes de Rydberg provient de la fluctuation du "peigne de mode" de notre laser à colorant. Indiquons ci-dessous, quelques-unes des idées que nous avons utilisées pour remédier à ce problème.

En dehors de nos essais infructueux d'amélioration de la cavité laser, nous avons essayé de créer les états  $23p_{3/2}$  à partir d'une transition à deux photons à 643 nm  $6s \rightarrow 23p_{3/2}$ , grâce à la deuxième cavité (colorant DCM). Les fluctuations semblent alors plus faibles mais la proportion d'état  $23p$  excités est un peu plus faible qu'avec l'excitation précédente.

Nous avons alors essayé de :

1. Utiliser ces fluctuations pour enregistrer en même temps des spectres à plusieurs densités.

Pour cela on utilise la corrélation entre les signaux : en plaçant une fenêtre d'intégration sous un pic du signal d'ionisation donnant le nombre d'atomes excités (et donc leur densité) et une autre sous le signal recherché, i.e. celui issue de l'ionisation de l'état  $23p$  ou  $24s$  ; on peut enregistrer l'un par rapport à l'autre.

Les multiples chemins d'ionisation font qu'il est difficile de trouver une fenêtre ayant une corrélation parfaite (à résonance et hors résonance) entre l'aire donnée par le signal d'ions dans la fenêtre et la densité des états excités.

Cette méthode à plusieurs seuils permet de prendre plusieurs spectres à la fois. Elle est donc performante pour une étude en densité, mais elle demande un grand nombre de prise de données pour avoir un nombre suffisant dans chaque densité.

2. Ne prendre que les signaux dépassant un certain seuil de densité.

Cette méthode est une variante de la précédente. Elle tronque la distribution aléatoire gaussienne de la densité des états  $23p_{3/2}$ . Un traitement théorique simple du rapport signal sur bruit montre que le gain obtenu n'est pas significatif. Nous n'utilisons cette méthode que pour prendre des données avec de fortes densités. Nous avons aussi parfois rétrofléchi le faisceau du laser pulsé afin d'augmenter encore la densité.

3. Séparer temporellement les différentes ionisations.

En ajoutant un autre pulse d'ionisation, on peut espérer ioniser sélectivement l'état  $24s$  puis ensuite l'état  $23p$ , ou encore éliminer le pic dû aux transitions du corps noir pour éliminer le "dead time effect" qu'il produit. Là encore la complexité des chemins d'ionisation ne permet pas d'obtenir le gain espéré.

La méthode consistant à ajouter un autre pulse  $\approx 1000$  V à notre premier pulse  $\approx 4000$  V est par contre très utile pour réussir à ioniser des états plus profonds comme le  $22p$  par exemple.

Avant d'esquisser la théorie à  $N$  corps, passons rapidement en revue quelques-unes des expériences que nous avons effectuées ou qui peuvent l'être pour approfondir notre compréhension du phénomène.

## H.4.2 Autres expériences réalisées

### Autres résonances

Nous avons observé des centaines d'autres résonances, la plupart étant expliquées. La présence de nombreux croisements évités complique parfois les interprétations.

La grande diversité des résonances doit permettre dans le futur de tester des comportements comme l'asymétrie ou la dérive du sommet du pic.

Nous avons testé cette idée sur la résonance

$$23p_{3/2}|M_j| = 1/2 + 23p_{3/2}|M_j| = 3/2 \longrightarrow 24s_{1/2}|M_j| = 1/2 + 19g_{7/2}|M_j| = 5/2 \quad (\text{H.24})$$

se produisant vers  $112,1$  V/cm. La figure 11.2 permet de voir que pour cette résonance (voir la formule 11.14)  $\Delta = E(pp) - E(sg) \approx 2\gamma'(\mathcal{E} - \mathcal{E}_0)$ , avec  $\gamma' > 0$  ce qui est le signe contraire à la résonance que nous venons d'étudier. L'équation différentielle restera semblable à 11.23 mais avec un changement de signe de  $\Delta$  qui doit normalement se traduire par une asymétrie de sens opposé. Lors de la réalisation de cette expérience l'asymétrie resta à droite. L'explication de ce phénomène que nous n'avions pas immédiatement compris est sans doute la suivante.

### Effets des ions perturbant le champ électrique

Lors de l'excitation laser créant les états de Rydberg, dans le cas des fortes densités, un millier d'atomes sont ionisés par l'absorption d'un photon supplémentaire. Le champ électrique statique  $\mathcal{E} > 0$  accélère les ions  $\text{Cs}^+$  et les éjecte rapidement hors de l'échantillon ; les électrons le sont encore plus vite et ne jouent donc aucun rôle. Modélisons (rapidement) ce phénomène mentionné en section 12.1.3. Un calcul basé sur le théorème de Gauss montre que à  $d \approx 0,1$  mm de l'échantillon — atteint en un temps de l'ordre de  $\sqrt{\frac{2dm_{\text{Cs}}}{|q_e|\mathcal{E}}} \approx 0,2 \mu\text{s}$  — ces 1000 ions créent un champ électrique de sens inverse à  $\mathcal{E}$  de l'ordre de  $\mathcal{E}_{\text{photo-ions}} \approx \frac{1}{4\pi \times d^2} \frac{1000|q_e|}{4\pi\epsilon_0} \approx 0,1$  V/cm. Il faut donc un champ  $\mathcal{E}$  plus fort (de  $0,1$  V/cm) pour atteindre la résonance, ce qui provoque une asymétrie à droite. Après une fraction de microseconde, les ions sont éjectés et le champ retrouve sa valeur  $\mathcal{E}$ .

Ce phénomène important (déjà observé par [van Linden van den Heuvell et al., 1985]) perturbe les données. Cette découverte fut postérieure à l'étude de la résonance

$$23p_{3/2}|M_j| = 1/2 + 23p_{3/2}|M_j| = 3/2 \longrightarrow 24s_{1/2}|M_j| = 1/2 + 19g_{7/2}|M_j| = 5/2$$

qu'il serait donc intéressant de reprendre avec cette méthode d'élimination des ions, pour confirmer le modèle de l'asymétrie et de la dérive proposé ci-dessus. Nous verrons, malheureusement dans la section 12 que la façon d'amener brutalement à résonance les états de Rydberg, une fois les ions  $\text{Cs}^+$  partis, peut engendrer des effets de transitions dynamiques entre courbes de potentiel.

### Franges de Ramsey

L'idée des expériences des franges de Ramsey est d'amener l'état  $|i\rangle = |23p, 23p\rangle$  créé à  $t_0$  à résonance avec  $|f\rangle = |23s, 24s\rangle$  jusqu'au temps  $t_1 = t_0 + t_r$  pour créer une superposition  $|\Psi(t_0)\rangle = a(t_0)|i\rangle + b(t_0)|f\rangle$  puis de le mettre hors résonance (en ajoutant un escalier de champ électrique) jusqu'au temps  $t_2 = t_1 + \tau$  où on le remet à résonance durant un temps  $t_r$ . Comme  $|\Psi(t_1)\rangle = e^{-iE_{pp}\tau/\hbar} \left[ a(t_0)|i\rangle + b(t_0)e^{i(E_{pp}^{\text{hors res}} - E_{ss}^{\text{hors res}})\tau/\hbar}|f\rangle \right]$  la deuxième résonance interfère avec la première de manière constructive si  $\Phi = (E_{pp}^{\text{hors res}} - E_{ss}^{\text{hors res}})\tau/\hbar$  est un multiple de  $2\pi$  et de manière destructive si  $\Phi = 2\pi m + \pi$  avec  $m$  entier.

Cette étude avait été faite sur le rubidium par [Anderson, 1996] p 150. Nous avons rapidement effectué cette expérience sur le césium avec des résultats confirmant la théorie précédente.

## Multirésonances et effet à trois corps

En profitant des coïncidences

$$\text{Cs}(23p_{3/2}|M_j| = 1/2) + \text{Cs}(23p_{3/2}|M_j| = 1/2) \xrightarrow{80,27 \text{ V/cm}} \text{Cs}(23s_{1/2}) + \text{Cs}(24s_{1/2}) \quad (\text{H.25})$$

$$\text{Cs}(24s_{1/2}) + \text{Cs}(24s_{1/2}) \xrightarrow{80,71 \text{ V/cm}} \text{Cs}(23p_{1/2}) + \text{Cs}(23d_{5/2}) \quad (\text{H.26})$$

nous laissons la première réaction se réaliser durant  $2 \mu\text{s}$  puis nous ajoutons un champ de  $80,71 - 80,27 = 0,44 \text{ V/cm}$  pour permettre à la deuxième de se réaliser. Cette expérience fut réalisée avec succès. *Elle montre sans ambiguïté que plusieurs réactions peuvent se produire durant le temps de l'expérience.*

L'étude de cette coïncidence et de possibles effets à trois corps a été réalisée avec succès, le travail et l'interprétation sont en cours.

## Micro-ondes

Outre l'intérêt de pouvoir varier facilement l'énergie interne des partenaires de collisions, l'emploi d'atomes de Rydberg se prête bien à l'étude des collisions assistées par champ électromagnétique (i.e. où un photon est absorbé ou émis lors de la collision).

Notons que [Anderson, 1996] chap 5 ont observé des franges de Ramsey dans des expériences de collisions assistées par micro-ondes.

Nous avons pour notre part effectué quelques expériences de ce type :

$$\text{Cs}(23p_{3/2}|M_j| = 1/2) + \text{Cs}(23p_{3/2}|M_j| = 1/2) + nh\nu_{\text{R.F.}} \longrightarrow \text{Cs}(23s_{1/2}) + \text{Cs}(24s_{1/2})$$

qui confirment la théorie développée par [Pillet et al., 1987] (on pourra aussi consulter [Gallagher, 1992] et [Gallagher, 1994b]). Ces études doivent être renouvelées pour étudier les différents temps caractéristiques, des réactions multiples (comme celles décrites par la formule H.26) se produisant, par rapport à la période de la radiofréquence.

## Observation du processus de migration

Nous avons essayé d'observer le phénomène de migration décrit par la figure 11.6 en utilisant deux lasers pulsés. Le premier excite des états  $23p_{3/2}$  et le second excite un pinceau d'états  $24s$ . Nous espérons détecter la migration de ces états  $24s$  par en observant un décalage temporel, car le temps de vol est différent suivant la position initiale des ions entre les plaques, dans le signal d'arrivée des ions. Malheureusement, il semble que le processus de diffusion soit lent, il s'effectue avec un temps de l'ordre de  $\hbar 8 \frac{4\pi\epsilon_0 d^3}{\mu\mu'} \approx 1 \mu\text{s}$ . Pour pouvoir l'observer, il est sans doute préférable d'utiliser des états de Rydberg avec de très longues durées de vie, malheureusement l'ionisation devient alors de moins en moins sélective. L'étude avec les niveaux  $27p_{3/2}$  semble être un bon compromis.

### H.4.3 Autres expériences possibles

On peut aussi penser à la résonance (simple à étudier du point de vue théorique)  $\text{Cs}(23p_{3/2}|M_j| = 3/2) + \text{Cs}(23p_{3/2}|M_j| = 3/2) \rightarrow \text{Cs}(23s_{1/2}) + \text{Cs}(24s_{1/2})$  décrite en section H.3.3.

## Réseau optique

Pour étudier la moyenne sur  $R$  et sur  $\theta$  il suffit de faire l'expérience dans un réseau optique (1D, 2D ou 3D), car il n'y a pas deux atomes par site, la distance minimale d'approche est donc connue, c'est la longueur d'onde optique utilisée pour faire le réseau. Cette situation semble donc favorable pour étudier les effets de densité.

### Injection du laser pulsé

L'injection de notre laser pulsé par un laser à colorant continu semble être une idée intéressante car elle permet de réduire jusqu'à 40 MHz la largeur de raie du laser (voir [Nosbaum, 1996] p 170). En effet au vu des largeurs énormes obtenues, jusqu'à 200 MHz, on peut penser n'exciter que les paires d'atomes les plus proches i.e. celle interagissant le plus fortement. *Cette technique prometteuse n'a pas encore été utilisée pour des expériences avec des atomes froids, mais si elle est réalisée, elle devrait apporter une compréhension nouvelle du phénomène.* Elle a par contre été utilisée avec succès pour l'étude entre atomes thermiques. On se rapportera à la thèse de [Vitrant, 1982] pour plus de détails.





# Annexe I

## Systeme à deux niveaux. Modèle Landau-Zener

### I.1 Systeme à deux niveaux indépendants du temps

Cette parenthèse théorique nous sera utile au chapitre 2.12.2 pour l'étude des molécules et lors de l'étude 11.2 sur l'interaction entre atomes de Rybderg.

De façon très générale [Cohen-Tannoudji et al., 1996] IV-c, un système à deux états  $|\Psi_1\rangle$  et  $|\Psi_2\rangle$  d'énergie  $E_1$  et  $E_2$  en interaction sous la perturbation  $\hat{W}$  ne sont plus états propres de  $\hat{H}_0 + \hat{W}$ . La diagonalisation de la matrice deux-deux nous dit que les nouveaux états (et énergies) propres sont :

$$|\Psi_+\rangle = \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\varphi/2} |\Psi_1\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\varphi/2} |\Psi_2\rangle \quad (\text{I.1})$$

$$|\Psi_-\rangle = -\sin \frac{\theta}{2} e^{-i\varphi/2} |\Psi_1\rangle + \cos \frac{\theta}{2} e^{i\varphi/2} |\Psi_2\rangle \quad (\text{I.2})$$

$$E_+ = \frac{E_1 + W_{11} + E_2 + W_{22}}{2} + \sqrt{\Delta^2 + |W_{12}|^2} \quad (\text{I.3})$$

$$E_- = \frac{E_1 + W_{11} + E_2 + W_{22}}{2} - \sqrt{\Delta^2 + |W_{12}|^2} \quad (\text{I.4})$$

$$\text{où } \Delta = \frac{E_1 + W_{11} - (E_2 + W_{22})}{2}, \quad W_{12} = \langle \Psi_1 | \hat{W} | \Psi_2 \rangle, \quad \tan \theta = \frac{|W_{12}|}{\Delta} \text{ et } e^{i\varphi} = \frac{W_{12}}{|W_{12}|}$$

En faisant l'hypothèse  $W_{11} = W_{22} = 0$ , sinon on les inclut dans  $E_1$  et  $E_2$ , on voit alors que les états s'écartent l'un de l'autre d'autant plus qu'ils étaient proches en énergie.

De plus si  $|\Psi(t=0)\rangle = |\Psi_1\rangle$ , la probabilité  $P_{1 \rightarrow 2}(t)$  de trouver l'état  $|\Psi_2\rangle$  à l'instant  $t$  est donné par une résolution très simple de l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$P_{1 \rightarrow 2}(t) \stackrel{\text{def}}{=} |\langle \Psi_2 | \Psi(t) \rangle|^2 = \frac{|W_{12}|^2}{|W_{12}|^2 + \Delta^2} \sin^2 \left( \sqrt{|W_{12}|^2 + \Delta^2} \frac{t}{\hbar} \right) \quad (\text{I.5})$$

On s'aperçoit que l'état oscille entre  $|\Psi_1\rangle$  et  $|\Psi_2\rangle$  avec la fréquence (dite de Rabi généralisée)  $(E_+ - E_-)/\hbar$ .

### I.2 Modèle de passage adiabatique. Le modèle Landau Zener.

Lorsque  $E_1(R)$  et  $E_2(R)$  sont des courbes de potentiel moléculaire en interactions, ces courbes s'évitent, comme cela est indiqué sur la figure 2.5 page 69. Le couplage  $W_{12}(R)$  entre ces courbes peut être un couplage radial (voir section D.9.2), Coriolis etc.. Ce couplage entre les états électroniques  $|\Psi_1\rangle = |\Psi_1^{\text{el}}\rangle$  et  $|\Psi_2\rangle = |\Psi_2^{\text{el}}\rangle$  permet de créer les états  $|\Psi_-\rangle = |\Psi_-^{\text{el}}\rangle$  et  $|\Psi_+\rangle = |\Psi_+^{\text{el}}\rangle$ .

En utilisant une vision classique du mouvement  $R(t)$  des noyaux, on cherche à connaître l'évolution de l'état

$$\Psi(t) = \Psi_1^{\text{el}} \Psi_1^{\text{rot}} \Psi_1^{\text{vib}}(R(t))/R(t) + \Psi_2^{\text{el}} \Psi_2^{\text{rot}} \Psi_2^{\text{vib}}(R(t))/R(t)$$

Le problème que nous posons ici est plus restreint, il s'agit d'évaluer la probabilité de transition entre les deux états  $\Psi_1^{\text{el}}$  et  $\Psi_2^{\text{el}}$

Ce problème a été traité dès 1932 par Landau dans le cas des petites probabilités (et avec une hypothèse de linéarité sur la vitesse), puis confirmé par Zener, quelque soit la probabilité, par un calcul analytique. Ce modèle a ensuite été plusieurs fois amélioré, indiquons seulement l'article de revue de [Nikitin, 1996]. Ce travail suscite encore de nombreuses études pour regrouper tous les modèles existant, on pourra consulter les articles de [Osherov et al., 1998, Zhu, 1996].

*Le lien entre cette théorie et la vision collisionnelle peut être trouvé dans l'article de [Zhu, 1996].*

Le résultat de Landau-Zener est :

$$p = P_{\text{LZ}}^{\text{passage}} = e^{\frac{-2\pi|W_{12}|}{\text{vitesse}|\Delta\text{pentes}|}} \quad (\text{I.6})$$

où la "vitesse" est  $\frac{dR(t)}{dt}$ , et  $|\Delta\text{pentes}|$  désigne la différence des pentes des énergies  $E_1$  et  $E_2$  prise au point de croisement.

On pourra aussi consulter sur ce sujet : le théorème adiabatique [Messiah, 1964] XVII ou par la théorie plus simple de Landau Zener [Landau and Lifchitz, 1988] (90.18) reprise par [Nosbaum, 1996] II.2.c, où encore la thèse de [Almazor, 1998] p81.

## Annexe J

# Interaction d'un atome ou d'une molécule avec une onde électromagnétique

### J.1 Traitement simple du cas d'un atome

#### J.1.1 Étude générale

On étudie les transitions entre deux états l'un noté  $b$  (pour bas), l'autre  $h$  (pour haut).

#### Champ électrique

On suppose que le champ électromagnétique (décrit classiquement) se propage selon l'axe  $OZ$

$$\vec{E}(Z, t) = E_0^X \cos(kZ - \omega_L t) \vec{e}_X + E_0^Y \cos(kZ - \omega_L t + \varphi) \vec{e}_Y \quad \text{où } k = k_Z = \vec{k} \cdot \vec{e}_Z \quad (\text{J.1})$$

$$= \mathcal{R}e \left\{ \vec{E}_{\text{rad}} e^{i(kZ - \omega t)} \right\} \quad (\text{J.2})$$

Rappelons que l'intensité<sup>1</sup> laser est  $I = \varepsilon_0 [(E_0^X)^2 + (E_0^Y)^2] c/2 \stackrel{\text{def}}{=} \langle \text{Poynting} \cdot \vec{S} \rangle / S$  en  $\text{W}/\text{m}^2$ . C'est le flux moyen d'énergie traversant l'unité de surface normale à la direction de propagation.

#### Polarisation

On utilise la notation covariante sphérique [Varshalovich et al., 1989] 1.1 (20)) pour les vecteurs de base :<sup>2</sup>

$$\vec{e}_0 \stackrel{\text{def}}{=} \vec{e}_Z, \quad \vec{e}_D = \vec{e}_{\pm 1} \stackrel{\text{def}}{=} \mp \frac{\vec{e}_X \pm i\vec{e}_Y}{\sqrt{2}} \quad \text{pol } \sigma^{\pm}. \quad (\text{J.3})$$

Ainsi  $\vec{E}_{\text{rad}} = E_{\text{rad}} \vec{e}_{\pm}$  selon sa polarisation droite ou gauche et  $I = \varepsilon_0 |E_{\text{rad}}|^2 c/2$ . Nous précisons au chapitre F.7.1, le lien entre  $\sigma^{\pm}$  et droite ou gauche. Pour traiter le cas général, on note  $\vec{E}_{\text{rad}} = E_{\text{rad}} \cdot \vec{e}^*$ .

---

<sup>1</sup>Ne pas confondre avec l'intensité d'une source lumineuse, défini comme le flux lumineux par unité d'angle solide.

<sup>2</sup>Les signes changent parfois selon les auteurs. Nous avons choisi la convention la plus courante (celle des définitions "vibration elliptique" ou "droit" dans [Mathieu et al., 1991]). Dans le plan XOY ( $Z=0$ ) regardé lorsque la lumière arrive vers l'observateur (i.e.  $OZ$  pointant vers lui), on appelle "gauche" la vibration tournant dans le sens inverse des aiguilles d'une montre — i.e. de  $OX$  vers  $OY$ . Cela arrive si  $0 < \varphi < \pi$ , bien que la seule valeur vraiment intéressante soit  $\varphi = \pi/2$ . C'est aussi la convention du livre de référence bien connu [Jackson, 1975], bien que le signe de  $\vec{e}_D$  diffère.

### Durée de vie radiative

On n'étudie dans ce chapitre que les transitions dipolaires. On peut évaluer l'intensité de ces transitions grâce à la formule C.3.

Le taux d'émission spontanée  $A_{h \rightarrow b}$  (appelé coefficient d'Einstein) est donnée par la règle d'or de Fermi<sup>3</sup> :

$$\Gamma_{\text{spon}} = A_{h \rightarrow b} = \frac{16\pi^3 \nu_{hb}^3}{3h\epsilon_0 c^3} \frac{1}{g_h} \underbrace{\sum_{\alpha'=1}^{g_b} \sum_{\alpha''=1}^{g_h} \sum_{P=X,Y,Z} |\langle h | \vec{\mu} \cdot \vec{e}_P | b \rangle|^2}_{S_{bh}} \quad (\text{J.4})$$

où  $S_{bh}$  s'appelle la force de raie<sup>4</sup>;  $g_h$  et  $g_b$  sont les dégénérescences de l'état du haut et du bas, souvent  $g_h = 2j_h + 1$  et  $g_b = 2j_b + 1$  (ou si on prend tout le multiplet  $g_h = \sum_{j_h} (2j_h + 1) = (2l_h + 1)(2s_h + 1)$  de même pour  $g_b$ ). La durée de vie radiative de l'état  $h$  est

$$\tau_{\text{vie,rad}} = \sum_b A_{h \rightarrow b}^{-1}$$

C'est en fait la théorie (voir [Cohen-Tannoudji et al., 1996] D<sub>XIII</sub>) du couplage du niveau  $h$  au continuum des fluctuations du vide qui donne la durée de vie; cette théorie donne aussi la probabilité que le photon émis spontanément soit d'énergie  $E$ .

$$\frac{dP}{dE} = \frac{\hbar \Gamma_{\text{spon}}}{2\pi} \frac{1}{(E - E_{hb})^2 + \frac{\hbar^2 \Gamma_{\text{spon}}^2}{4}} \quad (\text{J.5})$$

qui est une lorentzienne de largeur à mi-hauteur  $\hbar \Gamma_{\text{spon}}$ .

### J.1.2 Atome à deux niveaux

Pour le refroidissement des atomes par laser (nous utiliserons donc un indice "L" pour laser) ou pour la photoassociation, il sera indispensable de décrire l'interaction d'un atome avec le champ laser. On définit le décalage (en pulsation)  $\delta_L \stackrel{\text{def}}{=} \omega_L - \omega_{bh} = \omega_L - \frac{E_h - E_b}{\hbar}$  et la pulsation de Rabi  $\Omega_{\text{Rabi,bh}} = \frac{\langle b | \vec{\mu} \cdot \vec{E}_{\text{rad}} | h \rangle}{\hbar}$ .

### J.1.3 Interaction avec une onde électromagnétique

Une bonne introduction à ce sujet est donnée dans [Eberly and Milonni, 1992]. Nous ne rentrons pas dans les détails, on renvoie à [Cohen-Tannoudji et al., 1996] A<sub>XIII</sub> pour une introduction et à [Cohen-Tannoudji et al., 1987, Cohen-Tannoudji et al., 1988, Grynberg et al., 1997] pour une théorie plus complète. Notons aussi la revue de [Manakov et al., 1986]. On va seulement définir les notations et donner les résultats importants qui nous seront utiles par la suite. Nous n'aborderons ici ni la théorie de l'atome habillé, ni les équations de Bloch-optiques, ni l'électrodynamique quantique.

### Système à deux niveaux $|b\rangle$ et $|h\rangle$ en présence de champ laser

On utilisera les notations et les résultats de l'appendice I.

Pour simplifier on peut supposer la polarisation linéaire selon OX  $\vec{E}(Z, t) = \mathcal{R}e \{ E_{\text{rad}} e^{i(kZ - \omega_L t)} \vec{e}_X \} = E_{\text{rad}} \cos(kZ - \omega_L t) \vec{e}_X$

En supposant que  $k \times$  (taille de la particule)  $\ll 1$ , on peut "laisser tomber" la composante  $Z$  du champ, i.e. prendre  $Z = 0$  comme origine sur la particule. C'est l'approximation des grandes longueurs d'ondes (ou approximation dipolaire) — i.e. une lumière de longueur d'onde comprise entre les micro-ondes et l'ultraviolet. Dans ce cas particulier (qui sera toujours réalisé pour nous) la perturbation est  $\hat{W} = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}_{\text{rad}} \cos(\omega_L t)$ .

<sup>3</sup>Si cette transition est interdite, il faut faire intervenir les moments multipolaires de la transition.

<sup>4</sup>En fait sa définition peut changer selon les auteurs, en fonction de la détection ou non de la polarisation  $P$  de la lumière.

On a aussi les deux états  $|\Psi_1\rangle = |b\rangle$  auquel on ajoute  $n+1$  photons lasers<sup>5</sup> et  $|\Psi_2\rangle = |h\rangle$  auquel on ajoute  $n$  photons lasers.

Le théorème de Wigner-Eckart relie les pulsations de Rabi (avec des coefficients de Clebch-Gordan dépendant de la polarisation du faisceau) au moment dipolaire de la transition  $d_{bh} = \langle b || \mu^{(1)} || h \rangle$ . Où  $\mu^{(1)}$  noté aussi  $Q^1$  est l'opérateur dipolaire tensoriel irréductible (d'ordre 1).

On remarque alors qu'avec les notations de l'appendice I :  $\Delta = \hbar\delta_L/2$ . la pulsation de Rabi et la pulsation de Rabi généralisée sont définies par

$$\Omega_{\text{Rabi,bh}} = \frac{d_{bh}E_{\text{rad}}}{\hbar}, \quad \Omega_{\text{Rabi gen,bh}}(\delta_L) = \sqrt{\Omega_{\text{Rabi,bh}}^2 + \delta_L^2}$$

L'étude générale effectuée dans l'annexe I était basée sur une interaction  $\hat{W}$  indépendante du temps, alors qu'ici  $\hat{W} = -\mu_X \cdot E_{\text{rad}} \cos(\omega t)$  est périodique. En refaisant la théorie on peut voir qu'il faut prendre  $\hat{W}_{12} = -E_{\text{rad}}d_{bh}/2$ , i.e. la moitié de la valeur pour  $t = 0$ , ce qui est naturel car le champ n'est pas à son maximum tout le temps, et comme il oscille plus vite que toutes les fréquences du problème il faut le moyenner :  $\langle \cos^2 \rangle = 1/2$ . Cela nous permet de dire que la probabilité d'absorption est

$$P_{b \rightarrow h}(t) = \frac{\Omega_{\text{Rabi,bh}}^2}{\Omega_{\text{Rabi,bh}}^2 + \delta_L^2} \sin^2 \left( \Omega_{\text{Rabi gen,bh}}(\delta_L) \frac{t}{2} \right)$$

De plus la formule générale I.4, nous dit bien qu'il y a alors un déplacement en énergie (appelé déplacement lumineux) de l'énergie des niveaux. Un petit dessin des énergies  $E_1, E_2, E_+, E_-$  en fonction de  $\delta_L$  permet de montrer que *les niveaux s'éloignent pour  $\delta_L < 0$  (laser de trop faible fréquence, laser dit décalé vers le rouge) et se rapprochent l'un de l'autre pour  $\delta_L > 0$  (laser dit décalé vers le bleu)*. Ce phénomène est à la base du piégeage dipolaire.

Cette vision n'est valable que lorsque les deux états ont une durée de vie infinie. Le cas que nous rencontrerons le plus souvent est celui où  $|h\rangle$  à une durée de vie finie  $\tau_{\text{vie,rad}} = \Gamma_{\text{spon}}^{-1}$  et  $|b\rangle$  une durée de vie infinie. La théorie avec durée de vie finie est basée sur les équations de Bloch optiques (voir [Cohen-Tannoudji et al., 1987] V), qui pour le régime stationnaire (atteint pour  $t_{\text{interaction}} \gg \tau_{\text{vie,rad}}$ ) donne comme probabilité de trouver le système dans l'état  $|h\rangle$

$$P_{b \rightarrow h}^{\text{stat}} = \frac{1}{2} \frac{s}{1+s} = \frac{\Omega_{\text{Rabi,bh}}^2/4}{\delta_L^2 + \frac{\Gamma_{\text{spon}}^2}{4} + \Omega_{\text{Rabi,bh}}^2/2} \quad \text{où le paramètre de saturation est } s \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\Omega_{\text{Rabi,bh}}^2/2}{\delta_L^2 + \frac{\Gamma_{\text{spon}}^2}{4}} \quad (\text{J.6})$$

On retrouve une lorentzienne comme pour l'émission spontanée J.5.

### J.1.4 Règle de sélection

La transition entre  $|b\rangle$  et  $|h\rangle$  n'est possible que si  $d_{bh} \neq 0$ .

Si  $|b\rangle = |nl_j\rangle$  et  $|h\rangle = |n'l'_j\rangle$ . On montre que les transitions permises doivent vérifier (voir [Cohen-Tannoudji et al., 1996] A<sub>XIII</sub>)

$$l' - l = \pm 1 \quad (\text{J.7})$$

$$j' - j = 0, \pm 1 \quad (\text{J.8})$$

$$\text{si } j = 0 \quad \text{alors } j' \neq 0 \quad (\text{J.9})$$

On en verra la démonstration en J.3.2. Ainsi que l'influence de la polarisation.

<sup>5</sup>Cette théorie élégante s'appelle la théorie de l'atome habillé et a été développée par Claude Cohen Tannoudji dans les années 1960. On pourra consulter [Cohen-Tannoudji et al., 1988] VI.

## J.2 Relations générales concernant les coefficients d'Einstein

Pour un nombre  $N_b$  de particules (atomes ou molécules) dans l'état du bas, le nombre d'absorption par unité de temps et de volume sera  $N_b B_{b \rightarrow h} \rho(\nu_{bh})$ , où  $\rho(\nu_{bh})$  est la densité spectrale d'énergie à la fréquence  $\nu_{bh}$  (son unité est  $J.s/m^3$ ). Le taux d'émission (stimulé + spontanée) sera  $N_h B_{h \rightarrow b} \rho(\nu_{hb}) + N_h A_{h \rightarrow b}$ . Les valeurs des coefficients d'Einstein  $B_{b \rightarrow h}$ ,  $B_{h \rightarrow b}$  et  $A_{h \rightarrow b}$  sont donc reliés aux sections efficaces (accessibles expérimentalement) grâce à l'intensité<sup>6</sup>  $I = c \int \rho(\nu) d\nu$  par :

$$\begin{aligned} \sigma_{bh}^{\text{abs,tot}} &\stackrel{\text{def}}{=} \int \sigma_{bh}^{\text{abs}}(\nu) d\nu \stackrel{\text{def}}{=} \frac{h\nu_{bh}}{c} B_{b \rightarrow h} \\ \sigma_{hb}^{\text{em stim,tot}} &= \int \sigma_{hb}^{\text{em stim}}(\nu) d\nu = \frac{h\nu_{hb}}{c} B_{h \rightarrow b}. \end{aligned} \quad (\text{J.10})$$

On préfère parfois utiliser les forces (ou intensités) d'oscillateurs  $f_{b \rightarrow h}$  définies comme le rapport de l'intensité de la raie réelle sur l'intensité d'un oscillateur électronique de même fréquence  $\nu_{bh}$ . Elles sont en effet sans dimension et vérifient le théorème de Thomas-Kuhn :  $\sum_h f_{b \rightarrow h} = 1$ . Elles permettent donc une comparaison rapide entre les intensités de différentes raies :

$$f_{b \rightarrow h} = \frac{mc}{\pi e^2} \int \sigma_{bh}^{\text{abs}}(\nu) d\nu \quad (\text{J.11})$$

A l'équilibre thermique, la densité d'énergie radiative  $\rho(\nu)$  (du corps noir où sont situés les particules) est donné par la loi de Planck :

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \left( e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1 \right)^{-1}, \quad (\text{J.12})$$

les nombres de particules vérifient la relation de Boltzmann

$$\frac{N_h}{N_b} = \frac{g_h}{g_b} e^{\frac{h\nu_{bh}}{k_B T}} \quad (\text{J.13})$$

A l'équilibre les taux d'émission et d'absorption sont égaux, les formules J.12 et J.13, fournissent alors les relations entre les coefficients d'Einstein :

$$A_{h \rightarrow b} = \frac{8\pi h\nu_{hb}^3}{c^3} B_{h \rightarrow b} \text{ et } B_{h \rightarrow b} = \frac{g_b}{g_h} B_{b \rightarrow h} \quad (\text{J.14})$$

## J.3 Interaction d'une molécules avec le rayonnement

Cette section est essentiellement basée sur les travaux de [Almazor, 1998, Huestis, 1996, Lefebvre-Brion and Field, 1986], ainsi que sur [Landau and Lifchitz, 1989a] chap 54 et [Zare, 1988] 6.5.

### J.3.1 Transition multipolaire électronique dans le cas général

#### États étudiés

Étudions les transitions entre les états "bas"  $|b\rangle = |\alpha', m'_F; M'_F, F'; v'\rangle$  et "haut"  $|h\rangle = |\alpha'', m''_F; M''_F, F''; v''\rangle$ <sup>7</sup>. On rappelle qu'au vu des symétries (voir la section 2.7)  $F$  et  $M_F$  sont conservés (quelques soit les interactions et en l'absence de champ extérieur), un état propre du système est donc une combinaison linéaire de ces états avec différents  $m_F$ . On se placera plus tard dans l'ABO, où  $m_F$  est aussi un bon nombre quantique, c'est pourquoi nous l'imposons tout de suite.

<sup>6</sup>Une vision simple des différentes relations entre énergie, amplitude, luminance, intensité etc. est donnée par [Demtröder, 1996] 2.4.

<sup>7</sup>La théorie étant aussi simple avec  $\vec{F}$  qu'avec  $\vec{J}$ , nous la faisons dans le cas le plus général possible.

### Changement de repère

Nous voulons traiter le cas le plus général (comme celui de transitions hyperfines multipolaires), on introduit donc le  $l^{\text{ème}}$  moment  $2^l$  polaire  $Q^{(l)}$ . On cherche à calculer  $\langle \alpha', m'_J; M'_J, J'; v' | Q_p^{(l)}(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}}) | \alpha'', m''_J; M''_J, J'', v'' \rangle$ , qu'on va noter pour simplifier  $\langle | Q_p^{(l)} | \rangle$ .

La lumière (laser) se dirige selon  $OZ$  alors que la molécule est quantifiée selon  $Oz$ . Il nous faut changer de repère comme lors de l'établissement de la formule D.20, on écrit donc

$$Q_p^{(l)}(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}}) = \sum_{q=-l}^{q=l} D_{pq}^{*l}(\varphi, \theta, 0) Q_q^{(l)}(\mathcal{R}^{\text{mol}}) \quad (\text{J.15})$$

où  $p$  indice les éléments dans le repère fixe ( $\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}}$ ) et  $q$  dans le repère tournant ( $\mathcal{R}^{\text{mol}}$ ).

### Moment multipolaire et théorème de Wigner-Eckart

Le théorème de Wigner-Eckart fournit (voir [Varshalovich et al., 1989] 13.1 (1)) :

$$\begin{aligned} \langle \alpha', m'_F; M'_F, F'; v' | Q_q^{(l)}(\mathcal{R}^{\text{mol}}) | \alpha'', m''_F; M''_F, F''; v'' \rangle &= (-1)^{F'-m'_F} \times \\ &\begin{pmatrix} F' & l & F'' \\ -m'_F & q & m''_F \end{pmatrix} \langle \alpha', m'_F; M'_F, F'; v' || Q_q^{(l)}(\mathcal{R}^{\text{mol}}) || \alpha'', m''_F; M''_F, F''; v'' \rangle \end{aligned} \quad (\text{J.16})$$

L'élément de matrice réduit  $Q_{bh}^{(l)} \stackrel{\text{def}}{=} \langle \alpha', m'_F; M'_F, F'; v' || Q_q^{(l)}(\mathcal{R}^{\text{mol}}) || \alpha'', m''_F; M''_F, F''; v'' \rangle$  s'appelle (parfois) le moment  $2^l$  polaire de la transition.

### Calcul de l'élément de matrice de la transition

La fonction d'onde moléculaire de l'état du bas s'écrit :

$$\psi_{\alpha', M'_F, v'}^{m'_F, F'}(R, \varphi, \theta, \vec{r}_i) = \sqrt{\frac{2F'+1}{4\pi}} D_{M'_F m'_F}^{*F'}(\varphi, \theta, 0) \Psi_{\alpha', m'_F}^{\text{el}}(R, \vec{r}_i) \frac{\Psi_{\alpha', m'_F, v'}^{\text{vib}, M'_F, F'}(R)}{R}$$

de même pour l'état du haut.

Le calcul de  $\langle | Q_p^{(l)} | \rangle$  fait donc intervenir, via la formule J.15, les intégrales angulaires en  $\varphi$  et  $\theta$  du produit  $D_{M'_F m'_F}^{F'} D_{pq}^{*l} D_{M''_F m''_F}^{F''}$  qui s'exprime facilement en fonction des coefficients 3j de Wigner<sup>8</sup>. On trouve finalement<sup>9</sup> :

$$\langle \alpha', m'_F; M'_F, F'; v' | Q_p^{(l)}(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}}) | \alpha'', m''_F; M''_F, F''; v'' \rangle = \sqrt{2F''+1} \sqrt{2F'+1} (-1)^{M'_F+m'_F} \quad (\text{J.17})$$

$$\begin{pmatrix} F'' & l & F'' \\ -m''_F & p & m''_F \end{pmatrix} \sum_{q=-l}^{q=l} \begin{pmatrix} F'' & l & F'' \\ -m''_F & q & m''_F \end{pmatrix} \langle \alpha', m'_F; M'_F, F'; v' | Q_q^{(l)}(\mathcal{R}^{\text{mol}}) | \alpha'', m''_F; M''_F, F''; v'' \rangle \quad (\text{J.18})$$

Que l'on peut exprimer à l'aide de J.16 en fonction du moment  $2^l$  polaire. Le calcul est donc terminé. Nous allons illustrer son application sur le cas très important des transitions dipolaires.

<sup>8</sup>En prenant le conjugué de [Varshalovich et al., 1989] 4.11 (5) et en utilisant la réalité des coefficients de Clebsch-Gordan (voir [Varshalovich et al., 1989] 8.1 (11)), on établit très facilement la formule. Il faut seulement se souvenir que nous n'intégrons pas sur  $\gamma$ , il suffit d'utiliser  $D_{MM'}^F(\alpha, \beta, \gamma) \stackrel{4.3(1)}{=} e^{-iM\alpha} d_{MM'}^F(\beta) e^{-iM'\gamma}$  pour l'éliminer.

<sup>9</sup>Il faut utiliser encore [Varshalovich et al., 1989] 8.4 (5) pour permuter les indices et retrouver les formules qui vont suivre ainsi que celles données par [Almazor, 1998].



### J.3.2 Cas d'une transition dipolaire en cas (a) ou (c) de Hund

A partir de ce traitement très général, nous allons étudier plus spécifiquement les transitions entre états du cas (a) et (ou) entre états du cas (c). Nous remplacerons alors  $F$  par  $J$ .

Nous nous plaçons en cas (a) ou (c) de Hund qui ont quasiment les mêmes nombres quantiques et peuvent donc être traités simultanément. Pour traiter les autres cas de Hund, on s'y ramène par combinaison linéaire d'états.

Un point important surgit ici, nous savons que les états du cas (a) ou (c) de Hund sont définies avec  $|\Omega|$  (et  $|\Lambda|$  en cas (a)) et sont donc des combinaisons linéaires (comme celle de Wang 2.49) d'états avec  $\Omega$  et  $-\Omega$ . Il est donc plus simple de calculer l'amplitude de transition pour les états  $|\alpha, \Omega\rangle$  et, par les coefficients des combinaisons linéaires, enfin d'en déduire l'amplitude totale; le carré du module fournira la probabilité. Nous continuerons donc à travailler avec  $|\alpha, \Omega\rangle$ .

Nous rappelons que nous notons  $\vec{\mu} \stackrel{\text{def}}{=} q_e \sum_{i=1}^Z \vec{r}'_i$  le vecteur moment dipolaire électronique de la molécule. Par exemple  $\vec{\mu}_X = q_e \sum_{i=1}^Z \vec{x}'_i$  (noter avec des primes car le repère est fixe).

#### Calcul du moment dipolaire

La polarisation de la lumière qui sera émise ou absorbée est évidemment définie dans le référentiel du laboratoire  $\mathcal{R}^0$  (ou de même dans  $\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}}$ ). On utilise la même notation covariante sphérique [Varshalovich et al., 1989] 1.1 (20)) pour les vecteurs de base que celle utilisée dans le cas atomique (voir la formule J.3)

$$\vec{e}_0(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}}) \stackrel{\text{def}}{=} \vec{e}_Z \quad , \quad \vec{e}_{\pm 1}(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}}) \stackrel{\text{def}}{=} \mp \frac{\vec{e}_X \pm i\vec{e}_Y}{\sqrt{2}} \quad \text{pol } \sigma^{\pm}.$$

On note  $\vec{\epsilon} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{p=-1,0,+1} \epsilon_p \vec{e}_p^*(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}})$  le vecteur de polarisation du photon, cela permet de traiter toutes les polarisations possibles car  $\vec{E}_{\text{rad}} = E_{\text{rad}} \vec{\epsilon}^*$  (avec les notations de la section J.1.1).

A l'inverse, comme nous l'avons déjà remarqué, il est plus simple d'étudier le vecteur moment dipolaire  $\vec{\mu}$  dans le référentiel  $\mathcal{R}^{\text{mol}}$  lié à la molécule, en utilisant la notation tensorielle  $\mu_q^{(1)}$  :

$$\mu_0^{(1)}(\mathcal{R}^{\text{mol}}) \stackrel{\text{def}}{=} \mu_z = \mu_{\parallel} \quad , \quad \mu_{\pm 1}^{(1)}(\mathcal{R}^{\text{mol}}) \stackrel{\text{def}}{=} \mp \frac{\mu_x \pm i\mu_y}{\sqrt{2}} \quad \text{qui compose } \mu_{\perp}.$$

On vérifie immédiatement que le tenseur moment dipolaire  $\mu^{(1)} \stackrel{\text{def}}{=} \mu_X \vec{e}_X + \mu_Y \vec{e}_Y + \mu_Z \vec{e}_Z$  s'écrit  $\mu^{(1)} = \sum_{p=-1,0,+1} \mu_p^{(1)}(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}}) \vec{e}_p^*(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}})$ <sup>10</sup>. L'équation J.15 fournit (on pourra aussi consulter [Almazor, 1998] (3.31)) :

$$\vec{\mu} \cdot \vec{\epsilon}^* = \sum_{p,q=0,\pm 1} (-1)^p \epsilon_{-p}(\mathcal{R}_{\text{CMN}}^{N_{\text{pol}}}) \mu_q^{(1)}(\mathcal{R}^{\text{mol}}) D_{pq}^{*1}(\varphi, \theta, \psi = 0) \quad (\text{J.19})$$

De plus comme son nom l'indique le dipôle électronique  $\vec{\mu}$  n'agit que sur les coordonnées électroniques, on pose alors :

$$\boxed{\mu_q^{\alpha', m'_J; \alpha'', m''_J}(R) = \left\langle \Psi_{\alpha', m'_J}^{\text{el}} \left| \mu_q^{(1)}(\mathcal{R}^{\text{mol}}) \right| \Psi_{\alpha'', m''_J}^{\text{el}} \right\rangle_{\vec{r}_i}} \quad (\text{J.20})$$

C'est le moment dipolaire électronique (polarisé en  $q$ ) de la transition  $b \rightarrow h$ .

On pose de même (en simplifiant les notations)

$$\mu_q^{v'; v''} = \left\langle \Psi_{\alpha', m'_J, v'}^{\text{vib}, M'_J, J'} \left| \mu_q^{\alpha', m'_J; \alpha'', m''_J}(R) \right| \Psi_{\alpha'', m''_J, v''}^{\text{vib}, M''_J, J''} \right\rangle^R \quad (\text{J.21})$$

L'exposant  $R$  signifiant qu'on prend  $\int dR$  et non ce qui est usuel  $\int R^2 dR$ , en effet le  $R^2$  se simplifie avec les  $1/R$  des définitions des  $\Psi^{\text{vib}}$ .

Les formules générales J.17 et J.18 permet d'écrire :

<sup>10</sup>Il vient un \* car nous avons pris la vision covariante pour les deux vecteurs et non une covariante et une contravariante.

$$\langle'|\vec{\mu}.\vec{\epsilon}^*|''\rangle = (-1)^{M'_J+m'_J}\sqrt{2J'+1}\sqrt{2J''+1} \sum_{q=0,\pm 1} \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -m'_J & q & m''_J \end{pmatrix} \mu_q^{v';v''} \times \sum_{p=0,\pm 1} (-1)^p \epsilon_{-p} \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -M'_J & p & M''_J \end{pmatrix} \quad (\text{J.22})$$

On l'utilise pour démontrer la formule D.60.

### Règles de sélection pour une transition dipolaire électronique

La non nullité des symboles (3j) (voir [Varshalovich et al., 1989] 8.1 (1)) fournissent les règles (en se souvenant que  $m'_J - m''_J = q$ ) éditées en section 2.17

### Hypothèses simplificatrices de non pompage et non polarisation

Expérimentalement on détecte (ou impose) l'énergie du photon, on isole donc une seule transition entre états électroniques  $\Delta m_J = q$  est donc connu.

On note  $S_{bh}^{\text{pomp,pol}} = |\langle'|\vec{\mu}.\vec{\epsilon}^*|''\rangle|^2$  la force de raie pour une transition dont on connaît la polarisation  $\Delta M_J = p$  du photon, et avec une molécule polarisée<sup>11</sup>, i.e. que l'on a pompé optiquement avec des photons polarisés.

Étudions le cas plus usuel, où la molécule n'est pas polarisée, on suppose donc que les  $2J''+1$  sous-niveaux  $M''_J$  sont équirépartis. On suppose de plus que l'on ne détecte pas la polarisation  $p$  du photon. La force de raie devient donc  $S_{h \rightarrow b} = \sum_{M''_J} \frac{1}{2J''+1} \sum_{M'_J} S_{h \rightarrow b}^{\text{pomp,pol}}$ . En utilisant [Varshalovich et al., 1989] 8.7 (5) pour calculer  $\sum_{M''_J, M'_J}$ , on obtient

$$\sum_{M''_J, M'_J} |\langle'|\vec{\mu}.\vec{\epsilon}^*|''\rangle|^2 = (2J'+1)(2J''+1) \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -m'_J & q & m''_J \end{pmatrix}^2 |\mu_q^{v';v''}|^2 \sum_{p=0,\pm 1} |\epsilon_{-p}|^2 \quad (\text{J.23})$$

### Facteurs de Hönl-London

Le vecteur polarisation étant normé, il vient :

$$\sum_{M''_J, M'_J} |\langle'|\vec{\mu}.\vec{\epsilon}^*|''\rangle|^2 = (2J'+1)(2J''+1) \underbrace{\begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -m'_J & q = m'_J - m''_J & m''_J \end{pmatrix}^2}_{s_{m'_J, J'; m''_J, J''}} |\mu_q^{v';v''}|^2 \quad (\text{J.24})$$

$s_{m'_J, J'; m''_J, J''}$  s'appelle le facteur de Hönl-London.

La force de raie est donc :

$$S_{h \rightarrow b} = \frac{1}{2J''+1} s_{m'_J, J'; m''_J, J''} |\mu_q^{v';v''}|^2$$

### Durée de vie radiative

En revenant à l'équation J.4, on trouve :

$$\Gamma_{\text{spon}} = A_{h \rightarrow b} = \frac{16\pi^3 \nu_{hb}^3}{3h\epsilon_0 c^3} \frac{1}{2J''+1} \sum_{M'_J} \sum_{M''_J} \sum_{p=+,0,-} |\langle h|\vec{\mu}.\vec{\epsilon}_p|b\rangle|^2 = \frac{64\pi^4 \nu_{hb}^3}{3hc^3} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} S_{h \rightarrow b} \quad (\text{J.25})$$

La durée de vie radiative est donc :

$$\Gamma_{\text{spon}} = (\tau_h^{\text{vie,rad}})^{-1} = \sum_b A_{b \rightarrow h} \quad (\text{J.26})$$

<sup>11</sup>Nous verrons précisément lors de l'établissement de la formule 3.67 (mais on peut déjà s'en rendre compte), que les règles de sélections  $\Delta\Omega = 0, \pm 1$  permettent de résoudre la discussion de début de section concernant l'état  $|\Omega\rangle$  combinaison linéaire d'états  $\pm\Omega$ . Nous continuons donc d'utiliser un seul état.

On rappelle que la somme contient les continuums.

Nous utiliserons ces calculs au chapitre 3.7.

### J.3.3 Principe de Franck-Condon

Nous venons de voir que l'intensité d'émission ou d'absorption sera proportionnelle à  $|\mu_q^{v';v''}|^2$ . Il nous faut donc le calculer. Un développement à l'ordre 1 de Taylor de  $\mu_q^{\alpha',m'_J;\alpha'',m''_J}(R)$  au voisinage de  $R_0$  où a lieu la détection (qui peut être le point d'équilibre  $R_e$  ou bien le point de croisement de deux courbes  $R_C$  ou encore un point de rebroussement classique  $R_{\pm}$ ), donne :

$$\mu_q^{v';v''} = \mu_q^{\alpha',m'_J;\alpha'',m''_J}(R_0) \left\langle \Psi_{\alpha',m'_J,v'}^{\text{vib},M'_J,J'} \mid \Psi_{\alpha'',m''_J,v''}^{\text{vib},M''_J,J''} \right\rangle^R + \left. \frac{d\mu_q^{\alpha',m'_J;\alpha'',m''_J}}{dR} \right|_{R=R_0} \left\langle \Psi_{\alpha',m'_J,v'}^{\text{vib},M'_J,J'} \mid R - R_0 \mid \Psi_{\alpha'',m''_J,v''}^{\text{vib},M''_J,J''} \right\rangle^R \quad (\text{J.27})$$

#### Transition "normale"

On peut souvent se contenter de l'ordre 0 car le moment dipolaire électronique  $\mu_q^{\alpha',m'_J;\alpha'',m''_J}(R)$  varie très peu avec  $R$  (le mouvement des noyaux n'influence que peu celui des électrons).

Dans le cas où le moment dipolaire électronique de la transition dépend peu de la distance interatomique, la probabilité d'émission ou d'absorption d'un photon est proportionnelle au recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles, i.e. au facteur de Franck-Condon :  $q_{v';v''} = |\langle v' | v'' \rangle|^2$ .

Notons la règle de somme provenant d'une relation de fermeture (incluant les continuums) :

$$\sum_{v'} q_{v';v''} = \sum_{v''} q_{v';v''} = 1 \quad (\text{J.28})$$

#### Transition ro-vibrationnelle

Étudions le cas d'une transition dans un même état électronique  $\{\alpha, m'_J\} = \{\alpha'', m''_J\}$ .

– Transition rotationnel pure  $v' = v''$ .

Les règles de sélection nous donnent comme seules transitions possibles  $\Delta J = \pm 1$ . ( $\Delta J = 0$  n'est pas une transition, c'est le même état !)

Le cas d'une molécule homonucléaire est intéressant. Il suffit de faire agir  $I^{\text{orb,el}}$  sur l'équation J.20 où les deux états électroniques sont identiques, pour voir que cette équation est nulle ( $\mu$  change de signe, le produit des deux fonctions d'onde non). *Cela prouve qu'une molécule homonucléaire n'a pas de dipôle permanent, et donc pas de transitions rotationnelles pures.*

Il est intéressant de noter comme nous l'avons vu en section 2.8.5 qu'en sortant de l'ABO dans laquelle nous somme, on peut prouver que  $I^{\text{orb,el}}$  n'est plus une bonne symétrie. Par exemple la molécule HD a en fait un petit dipôle permanent (voir [Gao, 1996] (ref [52]) ou [Nikitin and Zare, 1994]). Les transitions rotationnelles pures seront alors possibles.

– Transition vibrationnelle pure  $J' = J''$ .

En approximation harmonique pour les courbes de potentielles et en prenant  $R_0 = R_e$ , on prouve immédiatement que les seules transitions possibles ( $\langle v' | R - R_e | v'' \rangle \neq 0$ ) sont celles où :  $\Delta v = v' - v'' = \pm 1$ . Évidemment les termes anharmoniques viennent perturber cela et les autres transitions seront permises a priori, mais avec des probabilités (généralement) faibles.

### J.3.4 Approximation du $R$ -centroïde

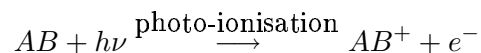
Reprenons l'équation J.27 avec  $R_0 = \langle v' | R | v'' \rangle$  noté  $R_{\text{centroïde}}$ . On trouve alors que le premier ordre s'annule et l'on obtient le résultat important pour des calculs rapides des moments de transitions.

$$\mu_q^{v';v''} = \sqrt{q_{v';v''}} \mu_q^{\alpha',m'_J;\alpha'',m''_J}(\langle v' | R | v'' \rangle) \quad (\text{J.29})$$

Ce résultat est en fait vrai à tout ordre du développement de Taylor, si on fait l'approximation (dite centroïde) qui consiste à dire que  $\langle v'|R^n|v''\rangle \approx \langle v'|R|v''\rangle^n$ . Elle est en générale très bien vérifiée (d'après [Lefebvre-Brion and Field, 1986] 2.3.1.). Pour le principe de Franck-Condon et l'approximation centroïde, on pourra aussi consulter [Tellinghuisen, 1985].

### J.3.5 Photo-ionisation.

La théorie précédente peut s'appliquer aussi moyennant certaines modifications à la théorie de la photo-ionisation.



Il faut pour cela connaître les états moléculaires de  $AB^+$ . Nous renvoyons à [Xie and Zare, 1990], qui fournissent d'autres règles de sélection que les règles évidentes :

$$\Delta\Sigma = \pm 1/2, \Delta S = \pm 1/2, \Delta\Lambda = -\lambda, -\lambda \pm 1$$

où  $\lambda = m_{(\text{électron})z}$ .



# Annexe K

## Formule semi-classique B.K.W.

### K.1 Développement en puissance de $\hbar$

Nous allons ici succinctement développer l'une des méthodes semi-classique les plus utilisés, la méthode développée en 1926 par Wentzel, Kramers et Brillouin (on ajoute parfois Jeffreys 1923) et appelé méthode (J.)W.K.B. ou B.K.W. Nous n'aborderons pas ici les autres méthodes comme le théorème d'Ehrenfest (voir [Cohen-Tannoudji et al., 1996] III.D.1.d. $\beta$ ) ou l'approximation eïkonal (voir [Joachain, 1987] chap 9.1), ou encore par les variables actions-angles (voir [Djerbi, 1998]).

Nous nous inspirerons beaucoup de [Messiah, 1964] VI, de [Joachain, 1987] 9.2 et surtout de [Landau and Lifchitz, 1988] chap 7,17,46-53. Nous passerons rapidement sur les justifications des démonstrations des formules que nous établirons, on renvoie à ces auteurs pour plus de précisions.

#### K.1.1 Fonctions d'onde BKW

En se souvenant que l'équation de Schrödinger se dérive de l'équation de propagation des ondes (voir par exemple [Messiah, 1964] II 12), il existe un très grand nombre d'analogie avec l'optique. L'idée de base de la méthode est que l'on doit retrouver la mécanique classique dans la limite  $\hbar \rightarrow 0$ , comme on retrouve l'optique géométrique lorsque  $\lambda \rightarrow 0$  dans la théorie de l'optique ondulatoire.

Afin de fixer les notations, notons  $\psi$  la fonction d'onde, solution stationnaire de l'équation de Schrödinger (radiale), d'une particule de masse  $\mu$  se déplaçant dans le potentiel central  $V(R)$ ;

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V(R) \right] \psi(R) = E\psi(R) \quad (\text{K.1})$$

où  $V(R)$  est quelconque. Pour les applications qui nous intéressent, il contiendra par exemple le terme centrifuge  $\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu R^2}$ .

En suivant l'idée de départ, on écrit

$$\psi(R) = e^{\frac{i}{\hbar} \left[ \sigma_0(R) + \frac{\hbar}{i} \sigma_1(R) + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \sigma_2(R) + \dots \right]} \quad (\text{K.2})$$

où nous avons fait apparaître ce que nous appellerons l'ordre 0, l'ordre 1 et l'ordre 2 etc. du développement en puissance de  $\hbar$ .

#### K.1.2 Résolution approchée de l'équation de Schrödinger

Afin de simplifier les notations et afin d'avoir une vision physique du problème, nous allons noter

$$p(R) \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{2\mu(E - V(R))}$$

l'impulsion locale de la particule. Dans le cas où  $E < V(R)$  on a donc  $p(R) = i\sqrt{|2\mu(E - V(R))|}$ .<sup>1</sup> On note aussi  $F \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{dV}{dR}$  la force à laquelle est soumise la particule.

---

<sup>1</sup>Nous traiterons ensemble les deux cas  $E < V(R)$  et  $V(R) < E$ , mais il peut être plus simple pour certaines justifications de traiter les deux cas séparément.

### Ordre 0. Approximation classique

L'ordre 0 consiste à ne conserver aucun terme en  $\hbar$ . En n'utilisant que  $\sigma_0$  dans  $\psi$  on obtient immédiatement à partir de l'équation K.1

$$-\sigma_0'^2(R) + i\hbar\sigma_0''(R) + p^2(R) = 0 \quad (\text{K.3})$$

En omettant le terme en  $\hbar$ , on obtient  $\sigma_0(R) = \pm \int p$  et donc ce qui s'appelle l'approximation classique :

$$\psi(R) \approx e^{\pm i \int p}$$

Passons tout de suite à l'ordre suivant qui est l'approximation B.K.W. proprement dite.

### Ordre 1. Approximation B.K.W.

En reprenant la formule K.3, avec  $\sigma_0 + \frac{\hbar}{i}\sigma_1$  au lieu de  $\sigma_0$ , et en ne gardant que les termes en  $\hbar$  on obtient immédiatement  $2\sigma_0'\sigma_1' + \sigma_0'' = 0$ . En utilisant la valeur de  $\sigma_0(R) = \pm \int p(R)$ , on en déduit  $\sigma_1(R) = cte + \frac{1}{2} \ln |p(R)|$  et finalement avec les deux signes possible de  $\sigma_0$

$$\psi^{\text{WKB}}(R) = \frac{C_1}{\sqrt{|p(R)|}} e^{i \int p} + \frac{C_2}{\sqrt{|p(R)|}} e^{-i \int p} \quad (\text{K.4})$$

Notons le sens physique simple :

1. Dans la région classiquement permise, i.e. là où  $E > V(R)$ ,  
la probabilité de présence  $|\psi|^2$  sera proportionnelle à  $\frac{1}{p}$  : plus la particule va vite, plus sa probabilité de présence diminue.
2. Dans la région classiquement interdite, i.e. là où  $E < V(R)$ ,  
la probabilité de présence  $|\psi|^2$  sera exponentiellement décroissante (le terme exponentiellement croissant sera en général divergent et donc non physique et  $C_2 = 0$ ) : en  $e^{-\frac{1}{\hbar} \int |p|}$

### Ordre 2

Le calcul à l'ordre 2 fournit (on s'inspire de [Landau and Lifchitz, 1988] (46,11))

$$\psi(R) = \frac{C_1'}{\sqrt{|p(R)|}} \left[ 1 - \frac{i\mu\hbar F(R)}{4 p^3(R)} - \frac{i\mu^2\hbar}{8} \int \frac{F^2}{p^5} \right] e^{i \int p} + \frac{C_2'}{\sqrt{|p(R)|}} \left[ 1 + \frac{i\mu\hbar F(R)}{4 p^3(R)} + \frac{i\mu^2\hbar}{8} \int \frac{F^2}{p^5} \right] e^{-i \int p} \quad (\text{K.5})$$

Cette formule est rarement utilisée, mais elle permet de donner simplement les conditions de validité de l'approximation B.K.W. précédente.

## K.2 Validité et condition de quantification de Bohr-Sommerfeld

### K.2.1 Validité de l'approximation W.K.B.

En comparant K.4 et K.5, on voit que l'approximation W.K.B. sera donc bonne dans le cas où  $|\frac{\mu\hbar F(R)}{p^3(R)}| \ll 4$  et  $|\mu^2\hbar \int \frac{F^2(R)}{p^5(R)}| \ll 8$ , on préfère réécrire ces conditions en introduisant la longueur d'onde de de Broglie  $\lambda_{\text{de Broglie}}(R) \stackrel{\text{def}}{=} h/p(R)$  (on utilise  $F = pp'/\mu$ ) :

$$\left| \frac{d\lambda_{\text{de Broglie}}}{dR} \right| \ll 8\pi \quad \text{et} \quad \left| \int \frac{1}{\lambda_{\text{de Broglie}}(R)} \left( \frac{d\lambda_{\text{de Broglie}}}{dR} \right)^2 \right| \ll 16\pi \quad (\text{K.6})$$

La plupart du temps, on ne conserve que la première condition écrite sous une forme approchée  $\left| \frac{d\bar{\lambda}}{dR} \right| \ll 1$  où  $\bar{\lambda}(R) \stackrel{\text{def}}{=} \lambda_{\text{de Broglie}}(R)/(2\pi)$  est la longueur d'onde de de Broglie réduite.

La première condition s'interprète<sup>2</sup> comme le fait que le potentiel  $V$  doit changer lentement sur des distances comparables à  $\lambda_{\text{de Broglie}}$ . La seconde condition est assez difficile à interpréter, mais on voit qu'il faudra être prudent si le potentiel  $V$  décroît trop lentement à l'infini, car l'intégrale pourra facilement devenir grande.

### K.2.2 Condition de raccordement aux points tournants classiques

Il est par contre évident que lorsque  $p(R) = 0$  la première condition n'est plus valable. *Les points où  $p(R) = 0$  sont appelés les points de retournements classiques*, en effet la vitesse  $y$  est nulle, le mobile (ou la particule) fera demi-tour.<sup>3</sup>

Il est donc nécessaire d'effectuer un traitement spécial pour ces points.

#### Fonction d'Airy

Soit  $R_C$  l'un de ces points.<sup>4</sup> Au voisinage de  $R_C$  on peut écrire  $V(R) \approx E - (R - R_C)F(R = R_C)$  On définit alors la fonction (voir [Landau and Lifchitz, 1988] (b,4) et (b,5))

$$\text{AiryAi}[x] \approx \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{4\pi x^{1/4}}} e^{-\frac{2}{3}x^{3/2}} & \text{si } x \rightarrow +\infty \\ \frac{1}{\sqrt{\pi}|x|^{1/4}} \sin\left(\frac{2}{3}|x|^{3/2} + \frac{\pi}{4}\right) & \text{si } x \rightarrow -\infty \end{cases} \quad (\text{K.7})$$

qui est solution de l'équation différentielle  $y'' - xy = 0$ .<sup>5</sup>

On obtient alors au voisinage de  $R_C$  la solution (valable pour  $F(R = R_C) > 0$  ou  $F(R = R_C) < 0$ )

$$\psi(R) = C_3 \text{AiryAi} \left[ (R_C - R) \left( \frac{2\mu F(R = R_C)}{\hbar^2} \right)^{1/3} \right] \quad (\text{K.8})$$

Il suffit de la raccorder avec la solution WKB en vérifiant bien (ce qui n'est pas forcément le plus facile) que les domaines de validité se recouvrent ; cela permet de raccorder les constantes.

Ce problème de raccordement peut aussi se traiter par un contournement holomorphe en  $R$  sur un chemin contournant le point  $R_C$  et conservant la condition K.6. Ce problème est complexe, on renvoie à l'article de [Fröman and Fröman, 1998] pour plus de détails.

#### Approximation semi-classique uniforme

Notons aussi la formule (dite de l'approximation semi-classique uniforme : ASU) valable dans toutes les régions, donnée par [Lefebvre-Brion and Field, 1986] (4.1.10) :

$$\psi^{\text{ASU}}(R) = \frac{C_4}{\pi} \left[ \frac{3\hbar^2 \int_{R_C}^R p}{2p^3} \right]^{1/6} \text{AiryAi} \left[ \left( \frac{3 \int_{R_C}^R p}{2\hbar} \right)^{2/3} \right]$$

<sup>2</sup>En faisant apparaître le produit  $V'(R)\lambda_{\text{de Broglie}}(R)$ .

<sup>3</sup>On ne traite pas les cas pathologiques où l'accélération (i.e. la force) s'annule aussi.

<sup>4</sup>La notation  $R_C$  est choisie car on l'appliquera essentiellement à un point de Condon.

<sup>5</sup>Notre notation est celle utilisé par le logiciel Mathematica, elle est reliée à la fonction  $\Phi$  de [Landau and Lifchitz, 1988] appendice b, par  $\text{AiryAi} = \Phi/\sqrt{\pi}$ .



### Raccord entre zone classiquement interdite et zone classiquement permise

La condition de raccord des constantes s'écrivent alors

$$\overbrace{\frac{C}{2\sqrt{|p(R)|}} e^{-\frac{i}{\hbar} \left| \int_{R_C}^R p(R') dR' \right|}}^{\text{pour } V(R) > E} \longrightarrow \overbrace{\frac{C}{\sqrt{p(R)}} \cos \left( \frac{1}{\hbar} \left| \int_{R_C}^R p(R') dR' \right| - \frac{\pi}{4} \right)}^{\text{pour } V(R) < E} \quad (\text{K.9})$$

$$\overbrace{\frac{C}{\sqrt{p(R)}} e^{\frac{i}{\hbar} \left| \int_{R_C}^R p(R') dR' \right| + \frac{i\pi}{4}}}_{\text{pour } V(R) < E} \longrightarrow \overbrace{\frac{C}{\sqrt{|p(R)|}} e^{\frac{i}{\hbar} \left| \int_{R_C}^R p(R') dR' \right|}}_{\text{pour } V(R) > E} \quad (\text{K.10})$$

Les flèches indiquent le sens dans lequel il faut effectuer les raccords. Signalons qu'il est préférable de ne pas extrapoler d'autres formules, gardons en effet à l'esprit que les termes exponentiellement croissant et exponentiellement décroissant ne peuvent en général coexister dans la région classiquement interdite.

### K.2.3 Étude des états liés.

Pour un puits de potentiel "standard" on note  $R_{\text{int}}$  le point tournant classique interne et  $R_{\text{ext}}$  le point externe. En utilisant la formule (provenant de K.9)  $\frac{C}{\sqrt{p(R)}} \cos \left( \frac{1}{\hbar} \left| \int_{R_C}^R p(R') dR' \right| - \frac{\pi}{4} \right)$  pour  $R_C = R_{\text{int}}$  on voit facilement que son raccordement à la solution similaire pour  $R_C = R_{\text{ext}}$  nécessite que la somme des phases des cosinus soit un multiple de  $\pi$ . On en déduit la condition de quantification, qui est en fait celle trouvé par Bohr et Sommerfeld (1913) dans l'ancienne théorie des quanta (avec le 1/2 en plus) :

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{1}{\pi\hbar} \int_{R_{\text{int}}}^{R_{\text{ext}}} p(R) dR &= n + \frac{1}{2} \quad \text{où } n \text{ est le nombre de zéro de } \psi \quad (\text{K.11}) \\ \psi(R) &= \sqrt{\frac{2\omega\mu}{\pi p(R)}} \cos \left( \frac{1}{\hbar} \int_{R_{\text{int}}}^R p(R') dR' - \frac{\pi}{4} \right) \quad (\text{K.12}) \end{aligned}}$$

où l'on a défini la pulsation du mouvement classique

$$\omega \stackrel{\text{def}}{=} \frac{2\pi}{T} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{2\pi}{2\mu \int_{R_{\text{int}}}^{R_{\text{ext}}} p^{-1}(R) dR} \quad (\text{K.13})$$

car  $T = 2 \int_{R_{\text{int}}}^{R_{\text{ext}}} v^{-1}(R) dR$  où  $v = \frac{dR}{dt} = p/\mu$  est la "vitesse" du mobile. Pour se convaincre que la normalisation choisie est la bonne, il suffit de supposer que le cosinus varie rapidement (car la vitesse du mobile est grande) et donc de remplacer  $\cos^2$  par 1/2 dans le calcul de la normalisation  $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dR \approx \int_{R_{\text{int}}}^{R_{\text{ext}}} \psi^* \psi dR$  — où le signe  $\approx$  est justifié par la décroissance exponentielle hors de la zone classiquement accessible —.

### Normalisation au bord du puits

Nous savons que près des points tournants, il faut utiliser la fonction K.8. Calculons le coefficient  $C_3$ .

Prenons pour se fixer les idées  $R_C = R_{\text{ext}}$ , alors (voir la figure K.1)  $F_C \stackrel{\text{def}}{=} F(R = R_C) < 0$ . En utilisant la formule K.7, on fait apparaître un sinus. Supposons là aussi, qu'il existe une zone de coexistence avec la formule K.12; on peut alors en transformer  $\cos \left( \frac{1}{\hbar} \int_{R_{\text{int}}}^R p(R') dR' - \frac{\pi}{4} \right)$  en  $\cos \left( -\frac{1}{\hbar} \int_R^{R_{\text{ext}}} \sqrt{2\mu F_C(R' - R_C)} dR' + \frac{\pi\hbar(n+1/2)}{\hbar} - \frac{\pi}{4} \right)$ . En comparant avec la fonction d'Airy, on voit très facilement que la normalisation de la fonction d'Airy est :

$$\psi(R) = (-1)^n \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar}} \left( \frac{\hbar^2}{2\mu(-F_C)} \right)^{1/6} \sqrt{\omega} \text{AiryAi} \left[ (R - R_C) \left( \frac{2\mu(-F_C)}{\hbar^2} \right)^{1/3} \right] \quad (\text{K.14})$$

Les deux fonctions K.12 et K.14 sont représentés sur la figure K.1.

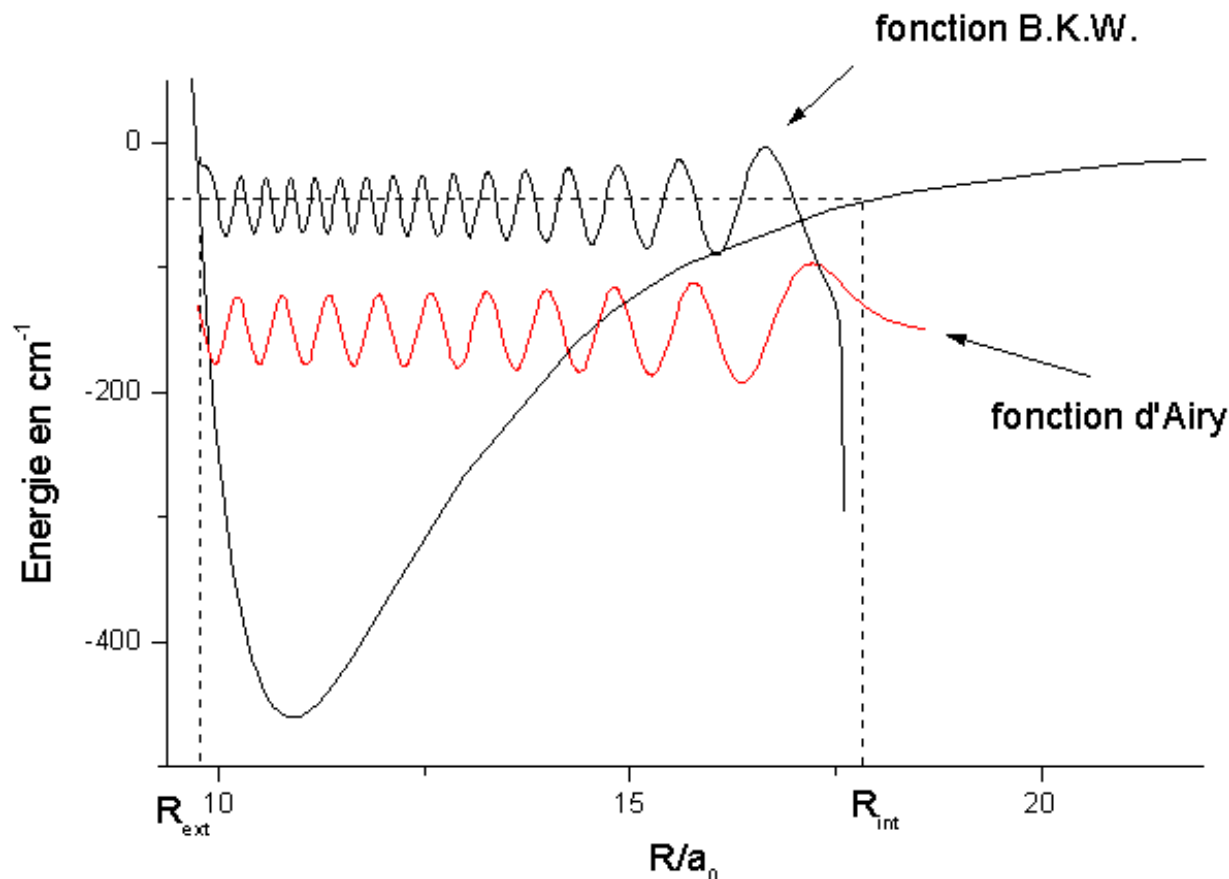


FIG. K.1: Fonctions d'onde semiclassiques pour le potentiel Lennard-Jones 6-12 ayant le même coefficient asymptotique et le même nombre d'états liés ( $\approx 182$ ) que le potentiel  $(a)^3\Sigma_u^+$  du césium. Le 32<sup>ème</sup> niveau ( $n = 31$ ) situé à  $-50,5 \text{ cm}^{-1}$  est représenté par sa fonction d'onde semiclassique provenant de la formule K.12 ; l'amplitude est 100 fois celle du cosinus. On remarque bien la divergence près du point tournant externe, on peut aussi vérifier que  $n$  est le nombre de zéro. La fonction d'Airy pour le même niveau (le déplacement de  $-100 \text{ cm}^{-1}$  n'est là que pour la visualisation) provient de la formule K.14, l'amplitude est là aussi 100 fois celle de la fonction d'Airy.

### Grands nombres quantiques

On remarque ici que plus le nombre quantique  $n$  sera grand, plus l'approximation BKW sera juste. En effet plus  $n$  est grand, plus  $p$  est grand et donc plus  $\lambda_{\text{deBroglie}}$  sera petit, la condition K.6 sera alors très bien vérifiée.

Signalons aussi que l'approximation BKW donne le résultat quantique exacte pour les énergies d'un oscillateur harmonique.

### Condition de quantification

Signalons comme nous l'avons déjà dit (voir formule 6.69) que l'approximation linéaire du potentiel effectué pour une fonction d'Airy n'est peut être pas la meilleure. Dans le cas général, pour obtenir la meilleure approximation possible, il faut changer dans la formule de quantification K.11, le facteur  $n + 1/2$  en  $n + \frac{\mu_\phi}{4}$  où  $\mu_\phi$  s'appelle l'indice de Maslov et dépend du potentiel. Il représente en quelque sorte, le déphasage lors de la réflexion de l'onde sur le bord du potentiel. Pour plus de précision, on renvoie à [Friedrich, 1998] 1.5 et à [Trost et al., 1998].

**Nombre de niveaux liés du potentiel**

Notons que  $n$  (voir la formule K.11) étant le nombre de zéro<sup>6</sup> de  $\psi$ , la fonction ainsi définie représente le  $n^{\text{ème}}$  niveau lié du potentiel  $V(R)$ . Ce résultat constitue le théorème d'oscillation.

Sa démonstration peut être trouvée dans [Messiah, 1964] III 12 ou [Landau and Lifchitz, 1988] chap 21 ; elle est basée sur la formule 2.57, qui permet de montrer qu'il ne peut y avoir dégénérescence : à chaque énergie correspond une seule fonction d'onde. Il suffit de les ordonner selon les  $n$  croissants pour conclure.

On peut ainsi facilement en déduire le nombre (approximatif) d'états liés d'un potentiel  $V(R)$ .

---

<sup>6</sup>La démonstration de l'égalité entre  $n$  et le nombre de zéro de  $\psi$ , repose sur le fait que le raccordement avec la fonction d'Airy ne rajoute pas de zéro, les seuls zéros proviennent donc des cosinus.

# Annexe L

## Méthode R.K.R. semi-classique

L'idée de R. Rydberg (1931), O. Klein (1932) et A.L.G. Rees (1947) (d'où le nom R.K.R.) fut d'utiliser les données expérimentales des énergies  $E_{v,J} = E_J^{\text{exp}}(v)$  des niveaux ro-vibrationnels d'un puits de potentiel, pour retrouver la courbe de potentiel  $E_\alpha^{\text{ad}}(R)$ . La base de leur travail se trouve dans la formule de quantification semi-classique K.11 qui fait la liaison entre  $v$  et  $E_\alpha^{\text{ad}}(R)$ .

Nous allons nous inspirer des notations de [Lefebvre-Brion and Field, 1986] 4.1.3 et des idées de démonstrations données par [Hafid, 1994, Fellows, 1991].

### L.1 Dérivation des formules R.K.R. (1932)

#### L.1.1 Notations

La dérivation des formules R.K.R. demandant quelques précautions. En particulier nous allons travailler avec  $v$  et  $J$  réel.

##### 1. Potentiel $V_J(R)$ R.K.R. avec rotation.

Le but est de trouver un potentiel  $V_J(R)$  (ou  $V_{\text{R.K.R.}}(R)$ ) construit à partir des données expérimentales. En s'inspirant de l'équation vibrationnelle 2.26 qui s'écrit :  $V^{\text{eff,ad}}(R) = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + E_\alpha^{\text{ad}}(R)$ , on recherchera  $V_J(R)$  sous la forme

$$V_J(R) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + V_{J=0}(R) \quad (\text{L.1})$$

Il est important de noter que ce potentiel sera un potentiel "effectif", il reproduira en effet le plus fidèlement possible les positions expérimentales des niveaux ro-vibrationnels, alors que  $E_\alpha^{\text{ad}}(R) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2}$  ne donnerait peut être pas les même positions, celles ci dépendant des couplages avec les autres courbes. *En résumé*  $V_J(R) \approx V^{\text{eff,ad}}(R)$  si les couplages non adiabatiques sont faibles. Dans les autres cas, le potentiel R.K.R. n'a que peu d'intérêt autre que celui de redonner les niveaux expérimentaux car son sens physique est difficile à trouver !

Nous traiterons formellement le potentiel  $V_J(R)$  recherché, i.e.  $J$  sera réel. Nous noterons  $E_{\text{min},J}$  le minimum en énergie de ce potentiel.

##### 2. Énergie des niveaux.

Nous supposons que le spectre expérimental est bien connu. Le tableau des nombres  $E_{v,J}$  est donc parfaitement connu. On définit alors la fonction  $E_J^{\text{exp}}(v)$  qui prend la valeur  $E_{v,J}$  lorsque  $v$  et  $J$  sont entiers, mais que l'on suppose défini pour  $v$  et  $J$  réel. On pourra par exemple prendre la formule de Dunham 2.42 ou la formule 2.39 :

$$E_J^{\text{exp}}(v) = E_{\text{min},J=0} + G(v) + B(v)J(J+1) - D(v)(J(J+1))^2 + H(v)(J(J+1))^3 + \dots \quad (\text{L.2})$$

##### 3. Nombre vibrationnel B.K.W.

Avec le même ordre d'idée, nous définissons une fonction  $v_J^{\text{BKW}}(E)$  par

$$v_J^{\text{BKW}}(E) + \frac{1}{2} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \int_{R_{\text{int}}(E,J)}^{R_{\text{ext}}(E,J)} \sqrt{E - V_J(R)} dR \quad (\text{L.3})$$

Dans le cas où l'approximation B.K.W. serait parfaite, nous aurions d'après la formule K.11 (et le théorème d'oscillation)

$$v_J^{\text{BKW}}(E_J^{\text{exp}}(v)) = v \quad (\text{L.4})$$

#### 4. Aire du potentiel.

Nous introduisons aussi la fonction  $A(E, J)$  qui est "l'aire" du potentiel :

$$A(E, J) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{R_{\text{int}}(E,J)}^{R_{\text{ext}}(E,J)} (E - V_J(R)) dR \quad (\text{L.5})$$

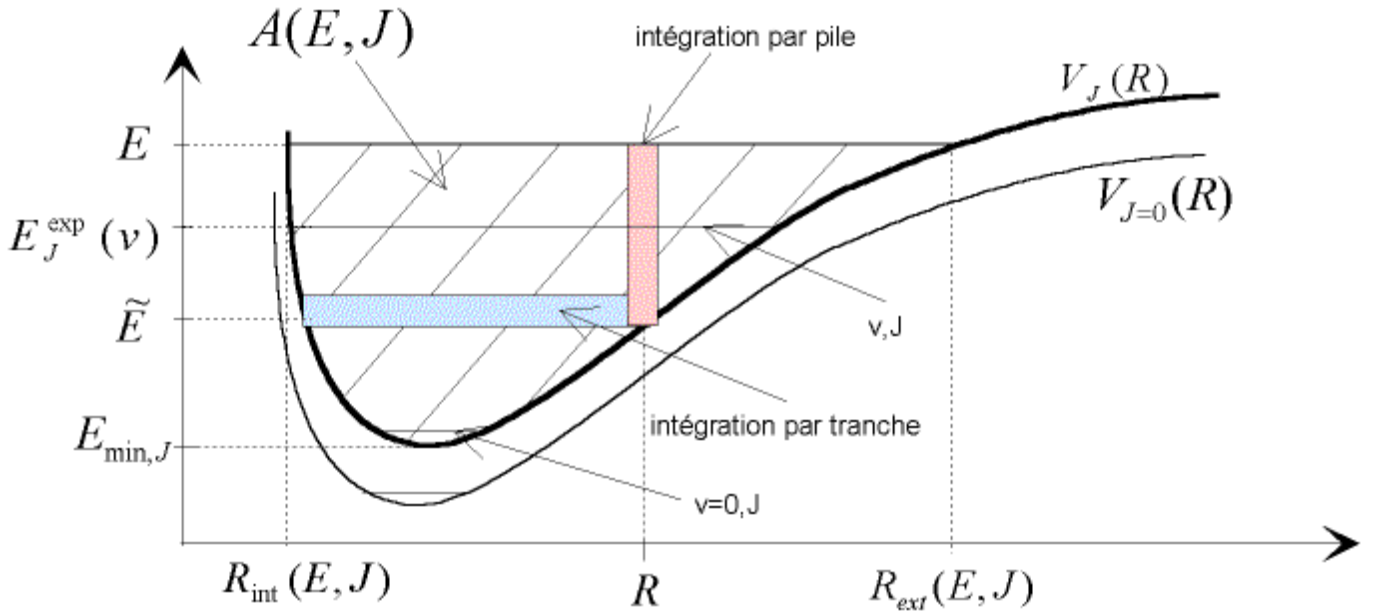


FIG. L.1: Notations utilisées dans la démonstration des formules R.K.R.

#### L.1.2 Lien entre l'aire et les points tournants classiques

Une simple utilisation des définitions montre que

$$\frac{\partial A(E, J)}{\partial J}(E, J) = - \int_{R_{\text{int}}(E,J)}^{R_{\text{ext}}(E,J)} \frac{\hbar^2(2J+1)}{2\mu R^2} dR = \frac{\hbar^2(2J+1)}{2\mu} \left[ \frac{1}{R_{\text{ext}}(E, J)} - \frac{1}{R_{\text{int}}(E, J)} \right] \quad (\text{L.6})$$

$$\frac{\partial A(E, J)}{\partial E}(E, J) = \int_{R_{\text{int}}(E,J)}^{R_{\text{ext}}(E,J)} 1 dR = R_{\text{ext}}(E, J) - R_{\text{int}}(E, J) \quad (\text{L.7})$$

où la dérivée des bornes disparaît car, par définition des points tournants,  $E = V_J(R_{\text{ext}}(E, J))$  et  $E = V_J(R_{\text{int}}(E, J))$ .

Ces formules prouvent que l'on peut calculer les points tournant, et donc la courbe de potentiel, si l'on connaît l'aire. La partie suivante de la démonstration est le calcul de cette aire.

### L.1.3 Lien entre l'aire et la vibration

On se propose de montrer que

$$A(E, J) = \frac{4\hbar}{\sqrt{2\mu}} \int_{v_J^{\text{BKW}}(E_{\min, J})}^{v_J^{\text{BKW}}(E)} \sqrt{E - E_J^{\text{exp}}(v)} dv \quad (\text{L.8})$$

qui permet de calculer  $A(E, J)$  à partir des données expérimentales

#### Calcul d'intégrales

Nous partons de la formule

$$E - V_J(R) = \frac{2}{\pi} \int_{\tilde{E}=V_J(R)}^{\tilde{E}=E} \sqrt{\frac{E - \tilde{E}}{\tilde{E} - V_J(R)}} d\tilde{E} \quad (\text{L.9})$$

que l'on démontre très facilement à l'aide du changement de variable  $x = \sqrt{\frac{E - \tilde{E}}{\tilde{E} - V_J(R)}}$ .

En remplaçant cette formule dans la définition L.5, on trouve

$$A(E, J) = \frac{2}{\pi} \int_{R=R_{\text{int}}(E, J)}^{R=R_{\text{ext}}(E, J)} \int_{\tilde{E}=V_J(R)}^{\tilde{E}=E} \sqrt{\frac{E - \tilde{E}}{\tilde{E} - V_J(R)}} d\tilde{E} dR \quad (\text{L.10})$$

$$= \frac{2}{\pi} \int_{\tilde{E}=E_{\min, J}}^{\tilde{E}=E} \int_{R=R_{\text{int}}(\tilde{E}, J)}^{R=R_{\text{ext}}(\tilde{E}, J)} \sqrt{\frac{E - \tilde{E}}{\tilde{E} - V_J(R)}} dR d\tilde{E} \quad (\text{L.11})$$

où nous passons d'une intégration par pile dans la première ligne à une intégration par tranche dans la deuxième ligne comme expliqué sur le dessin L.1

La dérivation — le prime ' désignera la dérivée (par rapport à  $E$  ici) — de la définition L.3 amène à

$$v_J^{\text{BKW}}(E) = \frac{\sqrt{2\mu}}{2\pi\hbar} \int_{R_{\text{int}}(E, J)}^{R_{\text{ext}}(E, J)} \frac{1}{\sqrt{E - V_J(R)}} dR \quad (\text{L.12})$$

En l'utilisant dans L.11, on trouve :

$$A(E, J) = \frac{2}{\pi} \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\mu}} \int_{\tilde{E}=E_{\min, J}}^{\tilde{E}=E} \sqrt{E - \tilde{E}} v_J^{\text{BKW}}(\tilde{E}) d\tilde{E} \quad (\text{L.13})$$

On effectue ensuite le changement de variable  $\tilde{E} = E_J^{\text{exp}}(v)$ , pour arriver à

$$A(E, J) = \frac{4\hbar}{\sqrt{2\mu}} \int_{v=E_J^{-1\text{exp}}(E_{\min, J})}^{v=E_J^{-1\text{exp}}(E)} \sqrt{E - E_J^{\text{exp}}(v)} v_J^{\text{BKW}}(E_J^{\text{exp}}(v)) E_J^{\text{exp}}(v) dv \quad (\text{L.14})$$

#### Utilisation des formules B.K.W.

On va ici supposer que les formules B.K.W. sont bonnes, on peut donc utiliser la formule L.4 qui montre que  $E_J^{\text{exp}-1} = v_J^{\text{BKW}}$ , alors que sa dérivée montre que  $v_J^{\text{BKW}}(E_J^{\text{exp}}(v)) E_J^{\text{exp}}(v) = 1$ . On arrive alors à la formule L.8.

C.Q.F.D.

Au minimum du potentiel les deux points tournant coïncident, la formule L.3 nous dit alors que  $v_J^{\text{BKW}}(E_{\min, J}) = -1/2$  que l'on va noter  $v_{\min}$ . On peut alors réécrire la formule L.8 sous la forme :

$$A(E, J) = \frac{4\hbar}{\sqrt{2\mu}} \int_{v=v_{\min}}^{v=v_J^{\text{BKW}}(E)} \sqrt{E - E_J^{\text{exp}}(v)} dv \quad (\text{L.15})$$

### L.1.4 Formules de Klein

Pour déterminer les points tournants, il suffit alors de dériver L.15 par rapport à  $J$  et à  $E$  et de comparer aux formules L.6 et L.7. On arrive à

$$\frac{1}{R_{\text{int}}(E, J)} - \frac{1}{R_{\text{ext}}(E, J)} = \frac{2\sqrt{2\mu}}{\hbar} \int_{v=v_{\text{min}}}^{v=v_J^{\text{BKW}}(E)} \frac{B_v - 2D_v(J(J+1) + 3H_v(J(J+1))^2 + \dots}{\sqrt{E - E_J^{\text{exp}}(v)}} dv \quad (\text{L.16})$$

$$R_{\text{ext}}(E, J) - R_{\text{int}}(E, J) = \frac{2\hbar}{\sqrt{2\mu}} \int_{v=v_{\text{min}}}^{v=v_J^{\text{BKW}}(E)} \frac{1}{\sqrt{E - E_J^{\text{exp}}(v)}} dv \quad (\text{L.17})$$

où nous avons utilisé l'expansion L.2 pour calculer  $\frac{\partial E_J^{\text{exp}}(v)}{\partial J}$ . Notons que les formules sont parfois écrites avec des énergies en  $\text{cm}^{-1}$ , nous préférons pour notre part rester en S.I. On rappelle que  $v_{\text{min}} = -1/2$ . Ces formules corrigent la formule [JI et al., 1995] (13) et donc celle de [Fioretti et al., 1999a] (4.13).

En suivant Klein, on note  $2g(E, J)$  la première formule et  $2f(E, J)$  la deuxième, nous avons alors

$$R_{\text{int}} = \sqrt{f/g + f^2} - f \quad (\text{L.18})$$

$$R_{\text{ext}} = R_{\text{int}} + 2f \quad (\text{L.19})$$

qui est le résultat final recherché, i.e. la connaissance du puits de potentiel. On applique en général ces formules avec  $J = 0$ , car il suffit de connaître le potentiel pour  $J = 0$  (voir la définition L.1), de plus, seul  $B_v$  reste alors dans la formule L.16.

## L.2 Amélioration des formules

repreons la formule exacte L.14, et changeons la borne inférieure tout en conservant l'hypothèse  $v_J^{\text{BKW}}(E_J^{\text{exp}}(v))E_J^{\text{exp}}(v) = 1$ .

Pour calculer la borne inférieure on utilise souvent l'approximation  $G(v) \approx \hbar\omega_e(v+1/2)$  et donc  $E_J^{\text{exp}}(v) \approx E_{\text{min},J} + Y_{00} + \hbar\omega_e(v+1/2)$ , ce qui fournit

$$v_{\text{min}} = E_J^{-1\text{exp}}(E_{\text{min},J}) \approx -\frac{1}{2} - \frac{Y_{00}}{\hbar\omega_e}$$

qui est la formule de [Lefebvre-Brion and Field, 1986] (4.1.42).

### L.2.1 Les intégrales sont impropres

Bien que les intégrales soient convergentes, elles sont impropres en leurs bornes supérieures, ce qui peut poser des problèmes numériques. Le premier à contourner ce problème fut Rees en 1947. Une solution moderne est donnée par [Chandra et al., 1996] qui donne aussi un historique des méthodes utilisées. On pourra aussi consulter [Senn, 1995] qui décrit l'implantation d'un programme R.K.R. pour le logiciel Mathematica.

### L.2.2 Méthode I.P.A. (Inverted Perturbation Analysis) (1975)

Bien d'autres méthodes ont été proposées pour améliorer la détermination des courbes de potentiel. Une première idée est d'utiliser l'ordre 2 de l'approximation semi-classique (voir la formule K.5).

Mais la méthode la plus utilisée est la méthode I.P.A. (voir [Fellows, 1991] 1.4). Elle consiste, à partir du potentiel approché RKR (ordre 0), à calculer numériquement les solutions  $E_{v,J}^{(0)}; \Psi_{v,J}^{\text{vib},(0)}$  de l'équation de Schrödinger pour ce potentiel; puis d'y apporter une correction  $\Delta V_J(R)^{(0)}$  pour faire coïncider les niveaux calculés avec les niveaux expérimentaux. On peut calculer cette correction par la méthode des perturbations :  $E_J^{\text{exp}}(v) = E_{v,J}^{(0)} + \langle \Psi_{v,J}^{\text{vib},(0)} | \Delta V_J(R)^{(0)} | \Psi_{v,J}^{\text{vib},(0)} \rangle$ . Il suffit alors d'itérer cette méthode jusqu'à la précision voulue.

# Annexe M

## Niveaux ro-vibrationnels près de la limite de dissociation. Théorie N.D.E.

Nous allons utiliser des notations simplifiées (car nous allons supposer  $J = 0$ , on l'omet donc) par rapport aux notations de l'appendice L.

Toutes les théories que nous allons développer s'appelle théorie N.D.E (Near Dissociation Expansion).

### M.1 Théorie de LeRoy-Bernstein 1970

Nous allons nous inspirer de l'article original de [LeRoy and Bernstein, 1970]. Signalons qu'un article précédent des même auteurs mentionnait déjà la relation M.9, et que W.C. Stwalley dérivait cette même formule la même année.

#### M.1.1 Idée de base

L'idée est simple et ancienne : en dérivant la formule K.11 de quantification de Bohr-Sommerfeld pour le  $v^{\text{ème}}$  niveau d'un potentiel  $V(R) = E_{\alpha}^{\text{ad}}(R)$ , on obtient la formule (qui est L.12) suivante

$$\frac{dv^{\text{BKW}}}{dE}(E) = \frac{\sqrt{2\mu}}{2\pi\hbar} \int_{R_{\text{int}}(E)}^{R_{\text{ext}}(E)} \frac{1}{\sqrt{E - V(R)}} dR = \frac{1}{\hbar\omega} \quad (\text{M.1})$$

où nous avons repris la notation de la formule K.13. De l'interprétation  $\frac{dv^{\text{BKW}}}{dE}(E) \approx \frac{(v+1)-v}{E_{v+1}^{\text{exp}} - E_v^{\text{exp}}}$ , on déduit facilement l'écart entre les niveaux.

Le but est de trouver un lien (simple) entre l'écart en énergie des niveaux vibrationnels proches de la limite de dissociation d'énergie, et les coefficients asymptotiques du potentiel.

#### M.1.2 Le potentiel asymptotique en $C_n/R^n$

##### Potentiel asymptotique

On ne va s'intéresser qu'aux niveaux vibrationnels près de la limite de dissociation  $D \stackrel{\text{def}}{=} V(\infty)$ . Nous supposons que pour  $R > R_{\text{coup}}^{\text{attr}}$  (voir la figure M.1), on peut approcher le potentiel  $V(R)$  par  $D + C_n/R^n$ .<sup>1</sup> Pour la justification de cette hypothèse on renvoie à la formule E.36. Notons qu'avec nos notations  $C_n < 0$ , alors que [LeRoy and Bernstein, 1970] utilisaient  $D - C_n/R^n$  avec  $C_n > 0$ .

Avec ces notations, et en effectuant le changement de variable<sup>2</sup>  $x = R/R_{\text{ext}}(E)$  dans la partie asymptotique

---

<sup>1</sup>Pour la convergence de toutes les intégrales il faut  $n > 2$ .

<sup>2</sup>[LeRoy and Bernstein, 1970] effectuaient  $y = R_{\text{ext}}(E)/R$ , mais le choix effectué ici est plus simple et permettra une comparaison future avec les calculs de [LeRoy, 1980].



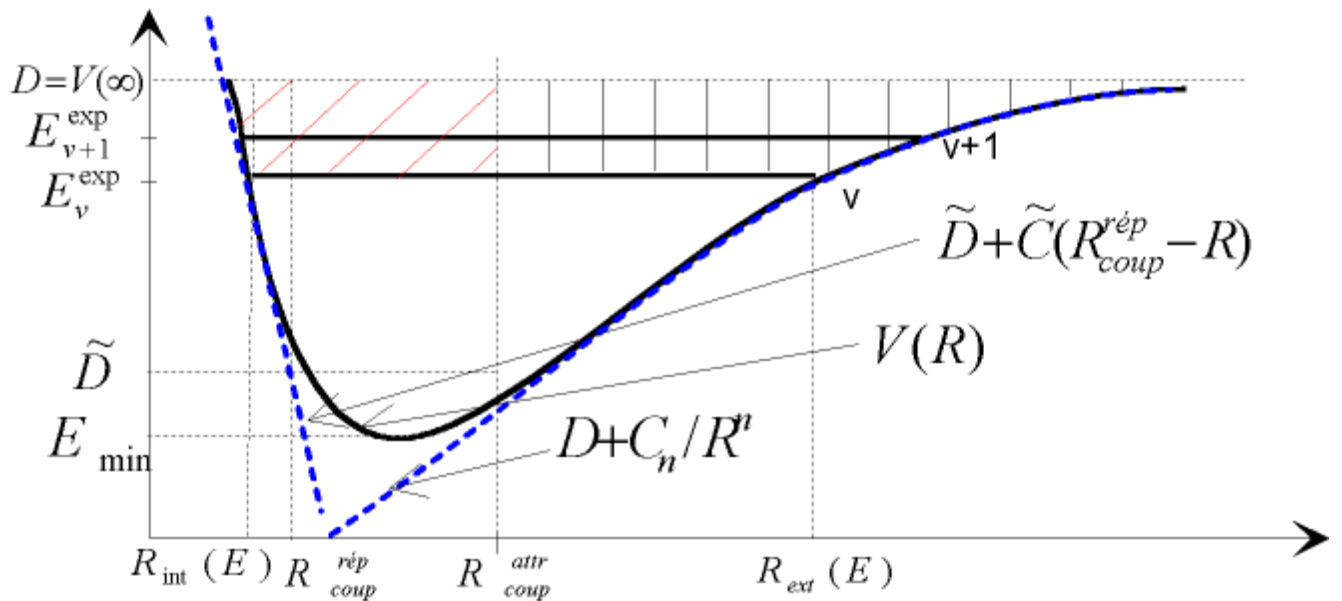


FIG. M.1: Potentiel réel  $V(R)$  et potentiel asymptotique  $D + C_n/R^n$  utilisé dans la démonstration des formules de LeRoy-Bernstein. Ces deux potentiels coïncident pour  $R$  plus grand que la valeur de coupure de la branche attractive :  $R_{\text{coup}}^{\text{attr}}$ . La partie hachurée verticalement est la zone d'intégration prise en compte pour le calcul de la phase dans la démonstration des formules de LeRoy-Bernstein. La partie hachurée en diagonale est la zone d'intégration négligée. Pour affiner le modèle on suppose que la branche répulsive peut être approchée par une droite de pente  $-\tilde{C}$  pour  $R \leq R_{\text{coup}}^{\text{rep}}$ . En  $R = R_{\text{coup}}^{\text{rep}}$  le potentiel prend la valeur  $\tilde{D}$ .

tique (où  $R_{\text{ext}}(E) = \left(\frac{C_n}{E-D}\right)^{1/n}$ ), on peut réécrire la formule M.1 comme

$$\frac{dv^{\text{BKW}}}{dE}(E) = \underbrace{\frac{\sqrt{2\mu}}{2\pi\hbar} \int_{R_{\text{int}}(E)}^{R_{\text{coup}}^{\text{attr}}} \frac{1}{\sqrt{E-V(R)}} dR}_{\left(\frac{dv^{\text{BKW}}}{dE}\right)^{\text{non asymp}}} + \frac{\sqrt{2\mu}}{2\pi\hbar} \int_{R_{\text{coup}}^{\text{attr}}}^{R_{\text{ext}}(E)} \frac{1}{\sqrt{(E-D) + (D-V(R))}} dR \quad (\text{M.2})$$

$$= \frac{\sqrt{2\mu}}{2\pi\hbar} \int_{R_{\text{coup}}^{\text{attr}}/R_{\text{ext}}(E)}^1 \frac{R_{\text{ext}}(E)}{\sqrt{\frac{C_n}{R_{\text{ext}}^n(E)} - \frac{C_n}{(xR_{\text{ext}}(E))^n}}} dx + \left(\frac{dv^{\text{BKW}}}{dE}\right)^{\text{non asymp}}$$

$$= \frac{\sqrt{2\mu}}{2\pi\hbar} \frac{R_{\text{ext}}(E)}{\left(\frac{-C_n}{R_{\text{ext}}^n(E)}\right)^{1/2}} \int_{R_{\text{coup}}^{\text{attr}}/R_{\text{ext}}(E)}^1 \frac{1}{\sqrt{-1+x^{-n}}} dx + \left(\frac{dv^{\text{BKW}}}{dE}\right)^{\text{non asymp}} \quad (\text{M.3})$$

$$= \frac{\sqrt{2\mu}}{2\pi\hbar} \frac{(-C_n)^{1/n}}{(D-E)^{\frac{n+2}{2n}}} \int_{R_{\text{coup}}^{\text{attr}}/R_{\text{ext}}(E)}^1 \frac{1}{\sqrt{x^{-n}-1}} dx + \left(\frac{dv^{\text{BKW}}}{dE}\right)^{\text{non asymp}} \quad (\text{M.4})$$

Par la suite nous allons évidemment négliger le terme non asymptotique. Avant de justifier cela plus en détail, signalons l'interprétation physique simple que l'on peut faire en reprenant la discussion qui a suivi la formule K.12. On voit que  $\frac{dv^{\text{BKW}}}{dE} \propto \int_{R_{\text{int}}(E)}^{R_{\text{ext}}(E)} \frac{1}{\text{vitesse}} dR$ , ainsi  $\frac{dv^{\text{BKW}}}{dE}$  est proportionnel à la période du mouvement classique (voir la formule M.1), en regardant la figure M.1, on voit immédiatement que la majeure partie du temps est passé dans la partie asymptotique près de  $R_{\text{ext}}(E)$  où l'énergie cinétique est faible. On pourra légitimement négliger  $\left(\frac{dv^{\text{BKW}}}{dE}\right)^{\text{non asymp}}$ .

### Hypothèse des niveaux près de la limite de dissociation

Les niveaux considérés sont près de la limite de dissociation, ainsi  $R_{\text{ext}}(E) \gg R_{\text{coup}}^{\text{attr}}$ .

En utilisant cette hypothèse sous la forme  $R_{\text{coup}}^{\text{attr}}/R_{\text{ext}}(E) \approx 0$  on arrive à une intégrale qui se calcule analytiquement grâce aux fonctions eulérienne  $B$  de deuxième espèce<sup>3</sup>  $B(p, q) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\Gamma(p)\Gamma(q)}{\Gamma(p+q)} = \int_0^1 x^{p-1}(1-x)^{q-1} dx$  où  $\Gamma$  est la fonction gamma d'Euler. En utilisant ces relations et  $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$ , on trouve

$$\int_{R_{\text{coup}}^{\text{attr}}/R_{\text{ext}}(E)}^1 \frac{1}{\sqrt{x^{-n}-1}} dx \approx \int_0^1 \frac{1}{\sqrt{x^{-n}-1}} dx = \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(1/2 + 1/n)}{n \Gamma(1 + 1/n)} \quad (\text{M.5})$$

On peut alors réécrire M.4, sous la forme :

$$\frac{dv^{\text{BKW}}}{dE}(E) \approx \frac{\sqrt{2\mu} \sqrt{\pi} \Gamma(1/2 + 1/n)}{2\pi\hbar n \Gamma(1 + 1/n)} \frac{(-C_n)^{1/n}}{(D-E)^{1/2+1/n}} + \left( \frac{dv^{\text{BKW}}}{dE} \right)^{\text{non asymp}} \quad (\text{M.6})$$

### Lien entre énergie et nombre vibrationnels

En intégrant cette formule de  $E = E_v^{\text{exp}}$  à  $E = D$ , et en supposant la condition de quantification B.K.W. correcte, i.e. en utilisant la formule L.4, on trouve :

$$v_D - v \approx \frac{\sqrt{2\mu}}{2\sqrt{\pi n \hbar} (1/2 - 1/n)} \frac{\Gamma(1/2 + 1/n)}{\Gamma(1 + 1/n)} (-C_n)^{1/n} (D - E_v^{\text{exp}})^{1/2-1/n} + \int_{E=E_v^{\text{exp}}}^{E=D} \left( \frac{dv^{\text{BKW}}}{dE} \right)^{\text{non asymp}} dE \quad (\text{M.7})$$

où l'on a noté  $v_D \stackrel{\text{def}}{=} v^{\text{BKW}}(D)$  qui est appelé : nombre vibrationnel à la limite ; il est en général non entier. En utilisant le théorème d'oscillation on remarque que  $v_D$ , ou plutôt sa partie entière (plus un car on commence à  $v = 0$ ), représente à peu près le nombre de niveaux liés du potentiel.

La dernière hypothèse faite par [LeRoy and Bernstein, 1970] est de négliger le terme non asymptotique, i.e. de supposer

$$\int_{E=E_v^{\text{exp}}}^{E=D} \left( \frac{dv^{\text{BKW}}}{dE} \right)^{\text{non asymp}} dE \approx 0 \quad (\text{M.8})$$

On préfère alors écrire la formule M.7 sous la forme

$$E_v^{\text{exp}} = D - \left[ (v_D - v) \left( \sqrt{\frac{\pi}{2\mu}} \frac{\Gamma(1 + 1/n)}{\Gamma(1/2 + 1/n)} \frac{\hbar(n-2)}{(-C_n)^{1/n}} \right) \right]^{\frac{2n}{n-2}} \quad (\text{M.9})$$

Nous avons obtenue la formule (dite de LeRoy-Bernstein) désirée. Elle relie en effet le nombre vibrationnel  $v$  aux seuls paramètres asymptotiques, et aux niveaux d'énergie expérimentaux.

### Calcul de $B_v$

[LeRoy, 1972] fut le premier à étendre cette formule aux constantes de rotation  $B_v = \frac{\hbar^2}{2\mu} \langle v | \frac{1}{R^2} | v \rangle$  (voir la formule 2.40).

On peut calculer  $B_v$  en utilisant la formule semi-classique K.12 :  $\psi_v(R) = \sqrt{\frac{2\omega\mu}{\pi\sqrt{2\mu(E_v^{\text{exp}} - V(R))}}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{R_{\text{int}}(E_v^{\text{exp}})}^R p(R') dR' - \frac{\pi}{4}\right)$ . En remplaçant  $\cos^2$  par  $1/2$  dans la formule  $B_v = \frac{\hbar^2}{2\mu} \langle v | \frac{1}{R^2} | v \rangle$  (comme nous l'avons fait pour la normalisation de  $\psi$ ) car celui-ci oscille vite nous obtenons la formule importante :

$$B_v = \frac{\hbar^2 \int_{R_{\text{int}}(E_v^{\text{exp}})}^{R_{\text{ext}}(E_v^{\text{exp}})} R^{-2} (E_v^{\text{exp}} - V(R))^{-1/2} dR}{2\mu \int_{R_{\text{int}}(E_v^{\text{exp}})}^{R_{\text{ext}}(E_v^{\text{exp}})} (E_v^{\text{exp}} - V(R))^{-1/2} dR} \quad (\text{M.10})$$

établie en 1931 par Rydberg.

Nous venons en fait de traiter l'intégrale du dénominateur. On peut faire les même hypothèses et traiter l'intégrale du numérateur exactement de la même façon, i.e. en négligeant la partie non asymptotique et en posant  $x = R/R_{\text{ext}}(E_v^{\text{exp}})$ . Tout calcul fait, on trouve d'après [LeRoy, 1972] [7] :<sup>4</sup>

<sup>3</sup>On trouve leurs propriétés dans n'importe quel livre sur les fonctions mathématiques. On pourra trouver des références dans [LeRoy and Bernstein, 1970].

$$B_v = \frac{\hbar^2 \Gamma(1 + 1/n) \Gamma(1/2 - 1/n)}{2\mu \Gamma(1/2 + 1/n) \Gamma(1 - 1/n)} \left( \frac{D - E_v^{\text{exp}}}{-C_n} \right)^{2/n} \quad (\text{M.11})$$

Je vais discuter, ci-dessous, la validité des hypothèses de la formule M.9. Signalons que la formule M.11 est nettement moins précise, en effet nous devons négliger la partie non asymptotique alors que dans cette partie  $1/R^2$  est bien moins négligeable que 1 dans la partie asymptotique.

### M.1.3 Validité des hypothèses

#### 1. Validité de l'approximation B.K.W.

Tout le calcul repose sur la validité de la condition de quantification B.K.W. Nous savons qu'elle est très bonne pour des nombres quantiques  $v$  élevés (voir paragraphe K.2.3), ce qui est notre cas. Par contre comme suggéré par la formule 6.69, pour conserver l'interprétation de  $v_D$  comme le nombre de niveaux lié du potentiel, il faut changer  $v_D$  en  $v_D - \frac{1}{2(n-2)}$ . Pour des détails sur ce dernier point on renvoie à la thèse de [Boisseau, 1999].

Avec ce changement l'approximation semi-classique doit être très bonne.

#### 2. $R_{\text{coup}}^{\text{attr}}/R_{\text{ext}}(E) \approx 0$ , pour pouvoir utiliser M.5.

En supposant  $n \geq 3$  (qui sont les cas qui nous intéressent), un simple calcul numérique montre que pour  $R_{\text{ext}}(E) = 2R_{\text{coup}}^{\text{attr}}$  la formule M.5 atteint déjà plus de 90 % de sa valeur asymptotique ; et pour  $R_{\text{ext}}(E) = 5R_{\text{coup}}^{\text{attr}}$  elle atteint 99 % de sa valeur asymptotique (et même 99,9 % pour  $n = 6$ ). Il suffit alors de n'appliquer la formule qu'à des niveaux vibrationnels vérifiant ces conditions.

#### 3. $\int_{E=E_v^{\text{exp}}}^{E=D} \left( \frac{dv^{\text{BKW}}}{dE} \right)^{\text{non asymp}} dE \ll v_D - v$ .

Qui est la validité de la formule M.8. Nous avons déjà donné la raison physique qui permet de valider cette hypothèse qui est le fait que la vibration ne passe presque pas de temps dans cette région. Nous allons préciser ce point ci-dessous.

## M.2 Amélioration de la formule

Je vais donner ci dessous une amélioration de la formule de LeRoy-Berstein, en étudiant en détail chacune des hypothèses.

### M.2.1 Modèle simplifié concernant la partie non asymptotique

Je me propose ici d'évaluer plus précisément le terme  $\int_{E=E_v^{\text{exp}}}^{E=D} \left( \frac{dv^{\text{BKW}}}{dE} \right)^{\text{non asymp}}$ . Je vais pour cela utiliser les notations de la figure M.1, notamment celles concernant la partie hachurée en diagonale.

#### Formule exacte donnant la phase non asymptotique

En définissant (voir la formule L.3)  $v^{\text{BKW non asymp}}$  comme  $v^{\text{BKW}}$  mais en remplaçant  $R_{\text{ext}}(E)$  par  $R_{\text{coup}}^{\text{attr}}$ , on voit que  $\left( \frac{dv^{\text{BKW}}}{dE} \right)^{\text{non asymp}} = \frac{dv^{\text{BKW non asymp}}}{dE}$ . Ainsi

$$\int_{E=E_v^{\text{exp}}}^{E=D} \left( \frac{dv}{dE} \right)^{\text{non asymp}} dE = v^{\text{BKW non asymp}}(D) - v^{\text{BKW non asymp}}(E_v^{\text{exp}}) \quad (\text{M.12})$$

$$= \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi \hbar} \left[ \int_{R_{\text{int}}(D)}^{R_{\text{coup}}^{\text{attr}}} \sqrt{D - V(R)} dR - \int_{R_{\text{int}}(E_v^{\text{exp}})}^{R_{\text{coup}}^{\text{attr}}} \sqrt{E_v^{\text{exp}} - V(R)} dR \right] \quad (\text{M.13})$$

$$= \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi \hbar} \left[ \int_{R_{\text{int}}(D)}^{R_{\text{coup}}^{\text{rép}}} \sqrt{D - V(R)} dR - \int_{R_{\text{int}}(E_v^{\text{exp}})}^{R_{\text{coup}}^{\text{rép}}} \sqrt{E_v^{\text{exp}} - V(R)} dR + \right.$$

<sup>4</sup>Comme souvent [LeRoy, 1972] utilise plutôt la définition  $B_v/(hc)$  pour avoir  $B_v$  en  $\text{cm}^{-1}$ , sa formule est donc différente de ce facteur.

$$\int_{R_{\text{coup}}^{\text{rép}}}^{R_{\text{coup}}^{\text{attr}}} \left( \sqrt{D - V(R)} - \sqrt{E_v^{\text{exp}} - V(R)} \right) dR \quad (\text{M.14})$$

### Hypothèse d'une branche répulsive linéaire

Ces formules sont exactes, je vais à present faire une hypothèse très simplificatrice pour évaluer ce terme correctif. Supposons que la branche répulsive peut être approximée (jusqu'à  $R_{\text{coup}}^{\text{rép}}$ ) par une droite  $V(R) \approx \tilde{D} + \tilde{C}(R_{\text{coup}}^{\text{rép}} - R)$ . Cela nous permet d'intégrer analytiquement<sup>5</sup> les deux premières intégrales de l'expression M.14.

Pour la troisième intégrale, on peut utiliser le fait que, dans cette région, nous sommes beaucoup plus près en énergie de l'asymptote que de  $V(R)$ . On peut donc effectuer un développement limit e dans  $\sqrt{D - V(R)} = \sqrt{E_v^{\text{exp}} - V(R)} \sqrt{1 + \frac{D - E_v^{\text{exp}}}{E_v^{\text{exp}} - V(R)}}$  et utiliser le fait que  $V(R) \approx E_{\text{min}}$  dans cette région.<sup>6</sup>

Avec toutes ses hypothèses nous obtenons :

$$\int_{E=E_v^{\text{exp}}}^{E=D} \left( \frac{dv}{dE} \right)^{\text{non asymp}} dE \approx \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \left[ \frac{2}{3\tilde{C}}(D - \tilde{D})^{3/2} - \frac{2}{3\tilde{C}}(E_v^{\text{exp}} - \tilde{D})^{3/2} + \right. \quad (\text{M.15})$$

$$\left. \int_{R_{\text{coup}}^{\text{rép}}}^{R_{\text{coup}}^{\text{attr}}} \sqrt{E_v^{\text{exp}} - V(R)} \frac{1}{2} \frac{D - E_v^{\text{exp}}}{E_v^{\text{exp}} - V(R)} dR \right] \quad (\text{M.16})$$

$$\approx \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \left[ \frac{2}{3\tilde{C}}(E_v^{\text{exp}} - \tilde{D})^{3/2} \left[ \frac{3}{2} \frac{D - E_v^{\text{exp}}}{E_v^{\text{exp}} - \tilde{D}} \right] + \frac{1}{2}(D - E_v^{\text{exp}}) \frac{R_{\text{coup}}^{\text{attr}} - R_{\text{coup}}^{\text{rép}}}{\sqrt{E_v^{\text{exp}} - E_{\text{min}}}} \right] \quad (\text{M.17})$$

$$\approx \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \left[ \frac{\sqrt{D - \tilde{D}}(D - E_v^{\text{exp}})}{\tilde{C}} + (D - E_v^{\text{exp}}) \frac{R_{\text{coup}}^{\text{attr}} - R_{\text{coup}}^{\text{rép}}}{2\sqrt{D - E_{\text{min}}}} \right] \propto D - E_v^{\text{exp}} \quad (\text{M.18})$$

où nous avons utilis e par exemple  $E_v^{\text{exp}} - \tilde{D} \approx D - \tilde{D}$  et  $E_v^{\text{exp}} - E_{\text{min}} \approx D - E_{\text{min}}$

### M.2.2 Modèle simplifi e concernant la fonction de coupure

On peut améliorer l'étude effectuée en M.1.3 2 en utilisant la formule :

$$\int_0^{R_{\text{coup}}^{\text{attr}}/R_{\text{ext}}(E)} \frac{1}{\sqrt{x^{-n} - 1}} dx \approx \int_0^{R_{\text{coup}}^{\text{attr}}/R_{\text{ext}}(E)} \frac{1}{\sqrt{x^{-n}}} dx = \frac{2}{n+2} \left( \frac{R_{\text{ext}}(E)}{R_{\text{coup}}^{\text{attr}}} \right)^{-\frac{n+2}{2}} \quad (\text{M.19})$$

qui permet de récrire la formule M.5 sous une forme plus précise :

$$T_0 \left( \frac{R_{\text{coup}}^{\text{attr}}}{R_{\text{ext}}(E)} \right) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{R_{\text{coup}}^{\text{attr}}/R_{\text{ext}}(E)}^1 \frac{1}{\sqrt{x^{-n} - 1}} dx \approx \underbrace{\frac{\sqrt{\pi} \Gamma(1/2 + 1/n)}{n \Gamma(1 + 1/n)}}_{T_0(0)} - \frac{2}{n+2} \left( \frac{R_{\text{ext}}(E)}{R_{\text{coup}}^{\text{attr}}} \right)^{-\frac{n+2}{2}} \quad (\text{M.20})$$

La notation  $T_0$  nous sera utile par la suite.

Pour  $n \geq 3$ , un calcul numérique montre que pour  $R_{\text{ext}}(E) = 1, 14R_{\text{coup}}^{\text{attr}}$  la formule atteint déjà plus de 90 % de sa valeur asymptotique ; pour  $R_{\text{ext}}(E) = 1, 6R_{\text{coup}}^{\text{attr}}$  elle atteint 99 % de sa valeur asymptotique ; et pour  $R_{\text{ext}}(E) = 2, 4R_{\text{coup}}^{\text{attr}}$  elle atteint 99,9 % de sa valeur asymptotique. L'amélioration est donc importante.

<sup>5</sup>On peut choisir d'autres variations (en  $1/R$  par exemple) qui permettent aussi une intégration analytique et peuvent s'avérer plus proche de la réalité.

<sup>6</sup>C'est un paramètre comme un autre, une valeur un peu supérieure à  $E_{\text{min}}$  est sans doute meilleure pour l'estimation de l'intégrale. On peut même choisir  $\tilde{D}$  qui permet de réduire le nombre de paramètres.

### M.2.3 Formule modifiée

En utilisant dans cette dernière formule  $R_{\text{ext}}(E) = \left(\frac{-C_n}{D-E}\right)^{1/n}$ , on peut réécrire la formule M.4 sous la forme :

$$\frac{dv^{\text{BKW}}}{dE} = \frac{\sqrt{2\mu}}{2\pi\hbar} \frac{(-C_n)^{1/n}}{(D-E)^{1/2+1/n}} \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(1/2 + 1/n)}{n \Gamma(1 + 1/n)} - \frac{\sqrt{2\mu}}{(n+2)\pi\hbar} (-C_n)^{-1/2} (R_{\text{coup}}^{\text{attr}})^{\frac{n+2}{2}} + \left(\frac{dv^{\text{BKW}}}{dE}\right)^{\text{non asymp}} \quad (\text{M.21})$$

Lorsqu'on l'intègre de  $E_v^{\text{exp}}$  à  $D$ , le deuxième terme est multiplier par  $D - E_v^{\text{exp}}$ ; or l'expression M.18 présentait la même dépendance, en regroupant dans la notation  $\gamma$  le coefficient de proportionnalité de  $D - E_v^{\text{exp}}$ , on arrive à la formule M.9 améliorée

$$v_D - v \approx \sqrt{\frac{2\mu}{\pi}} \frac{(-C_n)^{1/n}}{\hbar(n-2)} \frac{\Gamma(1/2 + 1/n)}{\Gamma(1 + 1/n)} (D - E_v^{\text{exp}})^{\frac{n-2}{2n}} + \gamma (D - E_v^{\text{exp}}) \quad (\text{M.22})$$

L'amélioration est sensible comme nous le verons en section 10.5, au prix d'un seul<sup>7</sup> paramètre  $\gamma$  en plus des trois précédents  $D, C_n$  et  $v_D$ .

## M.3 Prise en compte des autres termes asymptotiques

Il semble évident qu'une autre amélioration à la formule de LeRoy-Bernstein serait de réussir à introduire les termes suivants du développement asymptotique, i.e. d'écrire  $V(R) \approx D + \frac{C_n}{R^n} + \frac{C_{m_1}}{R^{m_1}} + \frac{C_{m_2}}{R^{m_2}} + \dots$  pour  $R > R_{\text{coup}}^{\text{attr}}$  (même si la coupure n'est plus au même endroit nous allons conserver cette notation). Ceci fut réalisé en partie par [LeRoy, 1980]. Nous allons développer ici une méthode basée sur les démonstrations de [LeRoy, 1980].

Signalons que les coefficients  $C_{m_2}, C_{m_3}, \dots$  du sont reliés entre eux. En effet des études sur des potentiels montrent des relations entre les coefficients, par exemple pour l'état fondamental d'un dimère neutre  $C_{10} \approx \frac{C_8^2}{2C_6}$ . Il faut tout de même rester prudent quant à l'utilisation de telles formules.

### M.3.1 Reprise de la démonstration originale

#### Point tournant externe

Dans la partie asymptotique la formule  $R_{\text{ext}}(E) = \left(\frac{C_n}{E-D}\right)^{1/n}$  doit être modifiée car  $E \stackrel{\text{def}}{=} V(R_{\text{ext}}(E)) = D + \frac{C_n}{R_{\text{ext}}^n(E)} \left[1 + \frac{C_{m_1}}{C_n R_{\text{ext}}^{m_1-n}(E)} + \dots\right]$ . En suivant [LeRoy, 1980], nous allons noter  $\alpha_i \stackrel{\text{def}}{=} \frac{C_{m_i}}{C_n R_{\text{ext}}^{m_i-n}(E)}$ .

En utilisant le fait que les termes ajoutés sont des perturbations nous avons  $\alpha_i \ll 1$ . Le tout premier terme correctif sera le premier ordre des développements limités en puissance de  $\alpha_1$ . Nous allons effectuer en détail le calcul pour cet ordre. En utilisant  $V(R_{\text{ext}}(E)) = D + \frac{C_n}{R_{\text{ext}}^n(E)} [1 + \alpha_1 + \alpha_2 + \dots]$ , nous arrivons à

$$R_{\text{ext}}(E) = \left(\frac{-C_n}{D-E}\right)^{1/n} \left[1 + \alpha_1 + \alpha_2 + \dots\right]^{1/n} \quad (\text{M.23})$$

$$\approx \left(\frac{-C_n}{D-E}\right)^{1/n} \left[1 + \alpha_1\right]^{1/n} \quad (\text{M.24})$$

Ainsi au premier ordre en  $\alpha_1$  :

$$\alpha_1 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{C_{m_1}}{C_n R_{\text{ext}}^{m_1-n}(E)} \approx \frac{C_{m_1}}{C_n} \left(\frac{-C_n}{D-E}\right)^{\frac{n-m_1}{n}} \quad (\text{M.25})$$

<sup>7</sup>Par "chance" les trois contributions : entre  $R_{\text{int}}(D)$  et  $R_{\text{coup}}^{\text{rép}}$ , entre  $R_{\text{coup}}^{\text{rép}}$  et  $R_{\text{coup}}^{\text{attr}}$  et l'amélioration asymptotique M.20, ont la même dépendance. Cela vient du choix d'une variation linéaire pour la branche répulsive du potentiel.

### Nouvelle intégrale asymptotique

En refaisant la démonstration ayant amenée à la formule M.3, et en négligeant tout de suite le terme  $\left(\frac{dv^{\text{BKW}}}{dE}\right)^{\text{non asymp}}$ , on trouve :

$$\frac{dv^{\text{BKW}}}{dE} \approx \frac{\sqrt{2\mu}}{2\pi\hbar} \int_{R_{\text{coup}}^{\text{attr}}/R_{\text{ext}}(E)}^1 \frac{(-C_n)^{-1/2} R_{\text{ext}}^{\frac{2+n}{2}}(E)}{\sqrt{x^{-n} - 1 + \alpha_1(x^{-m_1} - 1) + \alpha_2(x^{-m_2} - 1) + \dots}} dx \quad (\text{M.26})$$

Le problème vient de la dépendance en  $R_{\text{ext}}(E)$  (i.e en  $E$ ) des  $\alpha_i$ .

### Expression approchée de la nouvelle intégrale

Là aussi a premier ordre en  $\alpha_1$  :

$$[x^{-n} - 1 + \alpha_1(x^{-m_1} - 1)]^{-1/2} = (x^{-n} - 1)^{-1/2} \left[1 + \alpha_1 \frac{x^{-m_1} - 1}{x^{-n} - 1}\right]^{-1/2} \quad (\text{M.27})$$

$$\approx (x^{-n} - 1)^{-1/2} - \frac{1}{2} \alpha_1 (x^{-n} - 1)^{-3/2} (x^{-m_1} - 1) \quad (\text{M.28})$$

En s'inspirant de la notation définie par la formule M.20, nous définissons<sup>8</sup>  $T_2$  par

$$T_2(y) \stackrel{\text{def}}{=} \int_y^1 (x^{-n} - 1)^{-3/2} (x^{-m_1} - 1) dx \approx T_2(0) - \frac{2}{3n - 2m_1 + 2} y^{\frac{3n-2m_1+2}{2}} \quad (\text{M.29})$$

Réécrivons alors M.26 avec tous les termes à l'ordre un en  $\alpha_1$ , pour cela nous utilisons les formules M.20, M.24 et M.28 :

$$\frac{dv^{\text{BKW}}}{dE} \approx \frac{\sqrt{2\mu}}{2\pi\hbar} (-C_n)^{-1/2} \left(\frac{-C_n}{D-E}\right)^{\frac{2+n}{2n}} \left[1 + \alpha_1\right]^{\frac{2+n}{2n}} \left[ T_0 \left( \frac{R_{\text{coup}}^{\text{attr}}}{\left(\frac{-C_n}{D-E}\right)^{1/n} [1 + \alpha_1]^{1/n}} \right) - \frac{1}{2} \alpha_1 T_2 \left( \frac{R_{\text{coup}}^{\text{attr}}}{\left(\frac{-C_n}{D-E}\right)^{1/n}} \right) \right] \quad (\text{M.30})$$

Les formules M.20 et M.29 sont aussi des approximations, en ne prenant que l'ordre un dans toutes les approximations, on peut écrire

$$\left[1 + \alpha_1\right]^{\frac{2+n}{2n}} \left[ T_0 \left( \frac{R_{\text{coup}}^{\text{attr}}}{\left(\frac{-C_n}{D-E}\right)^{1/n} [1 + \alpha_1]^{1/n}} \right) - \frac{1}{2} \alpha_1 T_2 \left( \frac{R_{\text{coup}}^{\text{attr}}}{\left(\frac{-C_n}{D-E}\right)^{1/n}} \right) \right] \approx \quad (\text{M.31})$$

$$T_0(0) - \frac{2}{n+2} \left( \frac{R_{\text{coup}}^{\text{attr}}}{\left(\frac{-C_n}{D-E}\right)^{1/n}} \right)^{\frac{n+2}{2}} + \frac{2+n}{2n} \alpha_1 T_0(0) - \frac{1}{2} \alpha_1 T_2(0) \quad (\text{M.32})$$

$$\approx T_0(0) - \frac{2}{n+2} (R_{\text{coup}}^{\text{attr}})^{\frac{n+2}{2}} \left(\frac{-C_n}{D-E}\right)^{-\frac{n+2}{2n}} + \left[\frac{2+n}{2n} T_0(0) - \frac{1}{2} T_2(0)\right] \frac{C_{m_1}}{C_n} \left(\frac{-C_n}{D-E}\right)^{\frac{n-m_1}{n}} \quad (\text{M.33})$$

où nous avons utilisé l'expression M.25 de  $\alpha_1$ . Nous pouvons évidemment conserver les approximations exactes, mais cela imposera des paramètres en plus, le résultat n'améliorera peut être pas l'ajustement de la formule sur les données expérimentales.

<sup>8</sup>Ces notations ont été choisie car elles sont proches de celles utilisées par [LeRoy, 1980].

En regroupant tout ces termes dans la formule M.30, et en ajoutant le terme non asymptotique, nous obtenons la formule finale

$$\frac{dv^{\text{BKW}}}{dE} \approx \frac{\sqrt{2\mu}}{2\pi\hbar} \left[ (-C_n)^{1/n} (D-E)^{-\frac{2+n}{2n}} T_0(0) - \frac{2}{n+2} (-C_n)^{-1/2} (R_{\text{coup}}^{\text{attr}})^{\frac{n+2}{2}} + \right. \quad (\text{M.34}) \\ \left. \left[ \frac{2+n}{2n} T_0(0) - \frac{1}{2} T_2(0) \right] \frac{C_{m_1}}{C_n} (-C_n)^{\frac{n-m_1+1}{n}} (D-E)^{\frac{2m_1-3n-2}{2n}} \right] + \left( \frac{dv^{\text{BKW}}}{dE} \right)^{\text{non asymp}}$$

En l'intégrant on obtient

$$v_D - v \approx \frac{\sqrt{2\mu}}{2\pi\hbar} \left[ \frac{2n}{n-2} (-C_n)^{1/n} (D - E_v^{\text{exp}})^{\frac{n-2}{2n}} T_0(0) + \gamma (D - E_v^{\text{exp}}) \right. \quad (\text{M.35}) \\ \left. + \frac{2n}{2m_1 - n - 2} \left[ \frac{2+n}{2n} T_0(0) - \frac{1}{2} T_2(0) \right] \frac{-C_{m_1}}{-C_n} (-C_n)^{\frac{n-m_1+1}{n}} (D - E_v^{\text{exp}})^{\frac{2m_1-n-2}{2n}} \right]$$

On peut la réécrire sous la forme

$$v_D - v = \tilde{\alpha} (D - E_v^{\text{exp}})^{\frac{n-2}{2n}} + \tilde{\gamma} (D - E_v^{\text{exp}}) + \tilde{\beta} (D - E_v^{\text{exp}})^{\frac{2m_1-n-2}{2n}} \quad (\text{M.36})$$

$$= \tilde{\alpha} (D - E_v^{\text{exp}})^{\frac{n-2}{2n}} \left[ 1 + \frac{\tilde{\gamma}}{\tilde{\alpha}} (D - E_v^{\text{exp}})^{\frac{n+2}{2n}} + \frac{\tilde{\beta}}{\tilde{\alpha}} (D - E_v^{\text{exp}})^{\frac{2m_1-2n}{2n}} \right] \quad (\text{M.37})$$

$$\approx \tilde{\alpha} (D - E_v^{\text{exp}})^{\frac{n-2}{2n}} \left[ 1 + \frac{\tilde{\gamma}}{\tilde{\alpha}} \left( \frac{v_D - v}{\tilde{\alpha}} \right)^{\frac{n+2}{n-2}} + \frac{\tilde{\beta}}{\tilde{\alpha}} \left( \frac{v_D - v}{\tilde{\alpha}} \right)^{\frac{2m_1-2n}{n-2}} \right] \quad (\text{M.38})$$

Ainsi en l'inversant on obtient

$$D - E_v^{\text{exp}} = \left( \frac{v_D - v}{\tilde{\alpha}} \right)^{\frac{2n}{n-2}} \left[ 1 - \frac{2n}{n-2} \frac{\tilde{\gamma}}{\tilde{\alpha}} \left( \frac{v_D - v}{\tilde{\alpha}} \right)^{\frac{n+2}{n-2}} - \frac{2n}{n-2} \frac{\tilde{\beta}}{\tilde{\alpha}} \left( \frac{v_D - v}{\tilde{\alpha}} \right)^{\frac{2m_1-2n}{n-2}} \right] \quad (\text{M.39})$$

qui peut être plus précise pour ajuster les paramètres expérimentaux.

### Cas des potentiels en $C_3/R^3$ et $C_6/R^6$

Je donne dans le tableau ci dessous les valeurs approchées calculées par intégration numérique de  $T_0$  et  $T_2$  pour les potentiels que nous utiliserons.

	$(n, m_1) = (3, 6)$	$(n, m_1) = (6, 8)$
$T_0(0) = \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(1/2+1/n)}{n \Gamma(1+1/n)}$	0,746834	0,431185
$T_2(0)$	$+\infty$	0,808610
$\tilde{T}_2(0)$	2,49778	0,701825

Nous remarquons que si  $(n, m_1) = (3, 6)$ , qui est le cas qui nous intéresse le plus, bien que l'intégrale M.26 converge le développement limité M.28, n'est pas légitime pour l'intégration, il se crée en effet un problème en  $x = 0$  qui n'existait pas avant.

Le plus simple est alors de regarder la variation en  $\alpha_1$  de l'intégrale M.26. Les courbes sont données par [LeRoy, 1980]<sup>9</sup> Afin d'avoir la formule la plus précise possible, j'ai effectué numériquement un ajustement linéaire (en fait uniquement de la pente) sur 100 valeurs de  $\alpha_1$  équiréparties entre 0 et 0,1, pour obtenir le coefficient  $\tilde{T}_2(0)$  dans la formule

$$\int_0^1 \frac{1}{\sqrt{x^{-n} - 1 + \alpha_1(x^{-m_1} - 1)}} dx \stackrel{\alpha_1 \lesssim 0.1}{\approx} T_0(0) - \frac{1}{2} \alpha_1 \tilde{T}_2(0) \quad (\text{M.40})$$

<sup>9</sup>Bien qu'avec le logiciel Mathématica je n'obtiens pas les mêmes courbes?

J'ai reporté ce coefficient dans le tableau, afin de comparer à la formule. En comparant  $T_2$  et  $\tilde{T}_2$  pour  $(n, m_1) = (6, 8)$ , on voit facilement que la méthode proposée ne permettra pas d'extraire une valeur de  $C_{m_1}$  précise à plus d'une dizaine de pourcent.

A partir de cette nouvelle expression approchée de l'intégrale (valable pour  $\alpha_1 < 0,1$ ), nous pouvons reprendre la démonstration.

En conclusion, la formule la plus précise sera sans doute M.35, en remplaçant  $T_2(0)$  par  $\tilde{T}_2(0)$ .<sup>10</sup> En utilisant cela, je vais donner la formule que nous utiliserons dans la pratique pour ajuster les courbes dans le cas  $n = 3, m_1 = 6$ , en utilisant les relations (voir les formules 3.43 et 3.47)  $C_3(\text{S.I.}) = (e^2 a_0^2) C_3(\text{u.a.})$ ,  $C_6(\text{S.I.}) = (e^2 a_0^5) C_6(\text{u.a.})$ ,  $E_v^{\text{exp}}(\text{S.I.}) = (100hc) E_v^{\text{exp}}(\text{cm}^{-1})$ , on arrive à la formule :

$$v_D - v \approx 45.1977(D - E_v^{\text{exp}}(\text{cm}^{-1}))^{1/6} (-C_3(\text{u.a.}))^{1/3} + \gamma'(D - E_v^{\text{exp}}(\text{cm}^{-1})) - 2.468 \times 10^{-5} (-C_6(\text{u.a.})) (-C_3(\text{u.a.}))^{-5/3} (D - E_v^{\text{exp}}(\text{cm}^{-1}))^{7/6} \quad (\text{M.41})$$

### M.3.2 Utilisation

#### Méthode locale

[LeRoy, 1980] propose une méthode différente de celle développée ci-dessus. La difficulté a été d'intégrer la formule M.26. [LeRoy, 1980], en négligeant le terme non asymptotique et en supposant  $R_{\text{coup}}^{\text{attr}} = 0$ , propose de l'utiliser sans l'intégrer. La méthode locale suggérée est basée sur la formule suivante

$$\frac{1}{\frac{dv^{\text{BKW}}}{dE}} = \frac{dE_v^{\text{exp}}}{dv} \approx \underbrace{\frac{1}{2} [E_{v+1}^{\text{exp}} - E_{v-1}^{\text{exp}}]}_{\text{noté } \Delta \bar{G}_v^{\text{exp}}} - \frac{1}{3!} \frac{d^3 E_v^{\text{exp}}}{dv^3} \quad (\text{M.42})$$

Le terme de dérivée troisième est un terme de correction, il peut être calculé par la dérivée de formule M.9  $\Delta \bar{G}_v \approx \frac{dE_v^{\text{exp}}}{dv} = \frac{2n}{n-2} (v_D - v)^{\frac{2n}{n-2}-1} \left[ \frac{\pi \hbar}{\sqrt{2\mu}} \frac{n-2}{n} T_0^{-1}(0) (-C_n)^{-1/n} \right]^{\frac{2n}{n-2}}$  qui fournit immédiatement

$$\begin{aligned} \frac{d^3 E_v^{\text{exp}}}{dv^3} &\approx \frac{2n}{n-2} \left( \frac{2n}{n-2} - 1 \right) \left( \frac{2n}{n-2} - 2 \right) (v_D - v)^{\frac{2n}{n-2}-3} \left[ \frac{\pi \hbar}{\sqrt{2\mu}} \frac{n-2}{n} T_0^{-1}(0) (-C_n)^{-1/n} \right]^{\frac{2n}{n-2}} \\ &\approx \frac{8n(n+2)}{(n-2)^3} \left( \frac{n-2}{2n} \right)^{\frac{6-n}{n+2}} (\Delta \bar{G}_v^{\text{exp}})^{\frac{6-n}{n+2}} \left[ \frac{\pi \hbar}{\sqrt{2\mu}} \frac{n-2}{n} T_0^{-1}(0) (-C_n)^{-1/n} \right]^{\frac{4n}{n+2}} \end{aligned}$$

En reportant cette formule dans M.42, nous avons un lien entre la formule M.26 et  $\Delta \bar{G}_v^{\text{exp}}$ . Il suffit alors d'ajuster les données expérimentales avec des choix successifs de  $C_n, C_{m_1}, \dots$

Avec cette méthode [LeRoy, 1980], montre que pour  $\alpha_1 \approx 0,1$  la correction sur  $\Delta G_v$  par rapport à la formule de LeRoy-Bernstein; [LeRoy, 1980] montre aussi que cela apporte une correction de près de 50% à  $B_v$ .

### M.3.3 Coefficients de Padé

[LeRoy, 1994] rappelle les différentes méthodes N.D.E. utilisées, en plus de celles déjà présentées, il en existe notamment une autre dont le sens physique est moins clair, mais qui permet d'ajuster les données expérimentales avec une grande précision. Cette méthode que nous allons esquisser ici s'appelle la méthode des coefficients de Padé.<sup>11</sup>

<sup>10</sup>En reprenant la démonstration, la correction M.20 n'est peut être plus légitime, mais de toute façon elle rentre dans  $\gamma!$

<sup>11</sup>Mathématiquement les coefficients de Padé (1892), sont les coefficients utilisés dans les fractions continues  $f(x) = a_0 + \frac{x}{a_1 + \frac{x}{a_2 + \dots}}$ .



### Fraction continue

La formule de M.9 permettait d'écrire

$$E_v^{\text{exp}} = D - \underbrace{\bar{X}_0(n)[\mu^n(-C_n)^2]^{-\frac{1}{n-2}}}_{X_0(n)} (v_D - v)^{\frac{2n}{n-2}}$$

la formule M.39 améliorée par l'introduction du terme en  $C_{m_1}/R^{m_1}$  permettait d'écrire

$$E_v^{\text{exp}} = D - X_0(n)(v_D - v)^{\frac{2n}{n-2}} \left[ 1 + p_{\frac{2m_1-2n}{n-2}}(v_D - v)^{\frac{2m_1-2n}{n-2}} + p_{\frac{n+2}{n-2}}(v_D - v)^{\frac{n+2}{n-2}} \right] \quad (\text{M.43})$$

La méthode des coefficients de Padé est donc décrite

$$E_v^{\text{exp}} = D - X_0(n)(v_D - v)^{\frac{2n}{n-2}} \frac{1 + p_{t+1}(v_D - v)^{t+1} + p_{t+2}(v_D - v)^{t+2} + \dots + p_{t+L}(v_D - v)^{t+L}}{1 + q_{t+1}(v_D - v)^{t+1} + q_{t+2}(v_D - v)^{t+2} + \dots + q_{t+M}(v_D - v)^{t+M}} \quad (\text{M.44})$$

où  $t$  est  $\frac{2m_1-2n}{n-2}$ , et les coefficients  $p_i$  et  $q_j$  sont des paramètres ainsi que  $L$  et  $M$  (que l'on choisit le plus petit possible pour bien ajuster les données). Indiquons que le choix de  $t = \frac{2m_1-2n}{n-2}$  est celui de [LeRoy, 1994] qui néglige la partie non asymptotique, dans notre travail il suffit de choisir  $t = \min(\frac{2m_1-2n}{n-2}, \frac{n+2}{n-2})$ .

*Cette méthode précise permet difficilement d'interpréter les coefficients  $p_i$  ou  $q_j$ , en dehors de  $p_{\frac{2m_1-2n}{n-2}}$ .*

Pour conclure définitivement, signalons que l'on peut évidemment remplacer la fraction continue par  $e^{\sum_i p_{t+1}(v_d-v)^{t+1}}$  ou toute autre fonction choisie. De plus cette méthode s'étend à l'expansion asymptotique de  $B_v$ ,  $D_v$  etc., ou même des paramètres comme  $A^{\text{SO}}(R_{\text{ext}}(E_v^{\text{exp}}))$ .

De nombreux travaux portent sur la possibilité de relier l'expansion de Dunham 2.42 valable pour presque tout le puits de potentiel (sauf près de la limite de dissociation) et les méthodes N.D.E., signalons par exemple les travaux de [Surkus, 1992] et [Golovko et al., 1996] dans lesquels de nombreuses références sont données.

## M.4 Énergie cinétique moyenne près de la limite de dissociation

Pour terminer je voudrais rapidement signaler le travail de [Stwalley, 1973] qui calcule les énergies cinétiques vibrationnelles moyennes pour les états proches de la limite de dissociation. Ce problème est en effet très important en photoassociation, car lors de la désexcitation de la molécule cette énergie cinétique est transférée aux deux atomes libres qui quittent alors le piège magnéto-optique si leur vitesse est suffisante.

Le calcul de la valeur moyenne  $\langle T \rangle = \langle \Psi_v^{\text{vib}} | E - V(R) | \Psi_v^{\text{vib}} \rangle$  de l'énergie cinétique pour l'état vibrationnel  $v$  consiste à utiliser<sup>12</sup> la vision semi-classique BKW (formule K.12) pour la fonction d'onde, et de remplacer le  $\cos^2$  par  $1/2$  pour obtenir :

$$\langle T \rangle = \frac{2\omega\mu}{2\pi} \int_{R_{\text{int}}}^{R_{\text{ext}}} \frac{E - V(R)}{p(R)} dR = \frac{2\mu}{2\pi\hbar \frac{dv^{\text{BKW}}}{dE}(E)} \int_{R_{\text{int}}}^{R_{\text{ext}}} \frac{p^2}{2\mu} \frac{1}{p} dR = \frac{1}{2} \frac{(v + 1/2)}{\frac{dv^{\text{BKW}}}{dE}(E)} \quad (\text{M.45})$$

où nous avons utilisé la formule M.1 et la condition de quantification de B.K.W. K.11.

Cette formule peut être évaluée en utilisant les différentes formules asymptotiques donnant  $\frac{dv^{\text{BKW}}}{dE}(E)$ , comme M.34 ou M.42. On remarque la formule donnant  $\langle T \rangle$  dépend de  $v + 1/2$  et ne peut donc être donnée uniquement par des coefficients asymptotiques. On peut tout de même utiliser la formule  $v \approx v_D$  valable près de la limite de dissociation.

<sup>12</sup>[Stwalley, 1973] utilise plutôt la démonstration suivante basée sur une description semi-classique du mouvement :

$$\langle T \rangle = \frac{\int_{R_{\text{int}}}^{R_{\text{ext}}} E - V(R) dt}{\int_{R_{\text{int}}}^{R_{\text{ext}}} dt} = \frac{\int_{R_{\text{int}}}^{R_{\text{ext}}} \frac{p^2}{2\mu} \frac{\mu dR}{p}}{\frac{1}{2} \frac{2\pi}{\omega}} = \frac{1}{2} \frac{\int_{R_{\text{int}}}^{R_{\text{ext}}} p dR}{\frac{1}{2} 2\pi\hbar \frac{dv^{\text{BKW}}}{dE}(E)} = \frac{1}{2} \frac{(v + 1/2)}{\frac{dv^{\text{BKW}}}{dE}(E)}$$

en utilisant successivement les formules K.13, M.1 et la condition de quantification de B.K.W. K.11. Le résultat final est le même.

## Annexe N

# Calcul du taux de formation, de chute et d'ionisation des molécules froides

La chute d'un gaz d'atomes froids a été traité en détail par [Lambrecht et al., 1996]. On pourra aussi consulter la thèse de [Serre, 1997] chap II C.4.

J'utiliserai plusieurs fois la formule suivante

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2+bx} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{\frac{b^2}{4a}} \quad (\text{N.1})$$

pour démontrer les formules du modèle que j'ai développé. Les calculs (convolution de deux gaussiennes le plus souvent) sont assez lourds, nous les donnerons dans le détail afin de laisser une éventuelle modification plus aisée à réaliser ; on peut évidemment les "sauter" allègrement à la lecture.

### N.1 Hypothèses et notations

Les notations utilisées sont données par la figure N.1.

#### 1. Le piège magnéto-optique.

Le piège magnéto-optique sera modélisé par un nuage de  $N_{\text{at}} \approx 5 \times 10^7$  atomes ayant une densité gaussienne (sphérique) et une distribution maxwellienne des vitesses. On note  $\sigma_v^{\text{at}} \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\frac{k_B T}{m_{\text{Cs}}}}$  la vitesse thermique. La densité dans l'espace des phases est donc à l'instant  $t$  (qui n'intervient pas car le piège est en régime stationnaire).

$$\pi_{\text{at}}(\vec{r}, \vec{v}, t) = \underbrace{\frac{N_{\text{at}}}{(2\pi(\sigma_r^{\text{at}})^2)^{3/2}} e^{-\frac{x^2+y^2+z^2}{2(\sigma_r^{\text{at}})^2}}}_{n_{\text{at}}(\vec{r}, t_0)} \frac{1}{(2\pi(\sigma_v^{\text{at}})^2)^{3/2}} e^{-\frac{v_x^2+v_y^2+v_z^2}{2(\sigma_v^{\text{at}})^2}} \quad (\text{N.2})$$

Cette hypothèse est justifiée par le fait que la puissance de nos faisceaux est réglé de façon à avoir un piège sphérique. La densité est supposée gaussienne. Le profil exact de densité peut être extrait des images C.C.D. du piège, il semble dans notre cas que l'hypothèse gaussienne soit correcte.

La "taille" typique de notre piège sera de  $\sigma_r^{\text{at}} \approx 0,3 \text{ mm}$ . On supposera que le piège atomique n'est pas perturbé par la photoassociation, en particulier on supposera que le nombre de molécule restera très inférieur au nombre d'atomes. Cette hypothèse est presque toujours réalisée dans nos expériences, dans le cas contraire, il suffit de réduire l'intensité des lasers créant la photoassociation.

#### 2. Le laser de photoassociation.

Le laser sera un laser TiSa ou une diode laser. Nous supposons le faisceau gaussien TEM<sub>00</sub>, il est horizontal et dirigé selon l'axe  $Ox$  et centré sur le piège. Dans la plupart de nos expériences le point de focalisation est situé à environ 2 cm du piège pour un "waist"  $w_0 \approx 20 \mu\text{m}$ . Cette mesure du "waist"

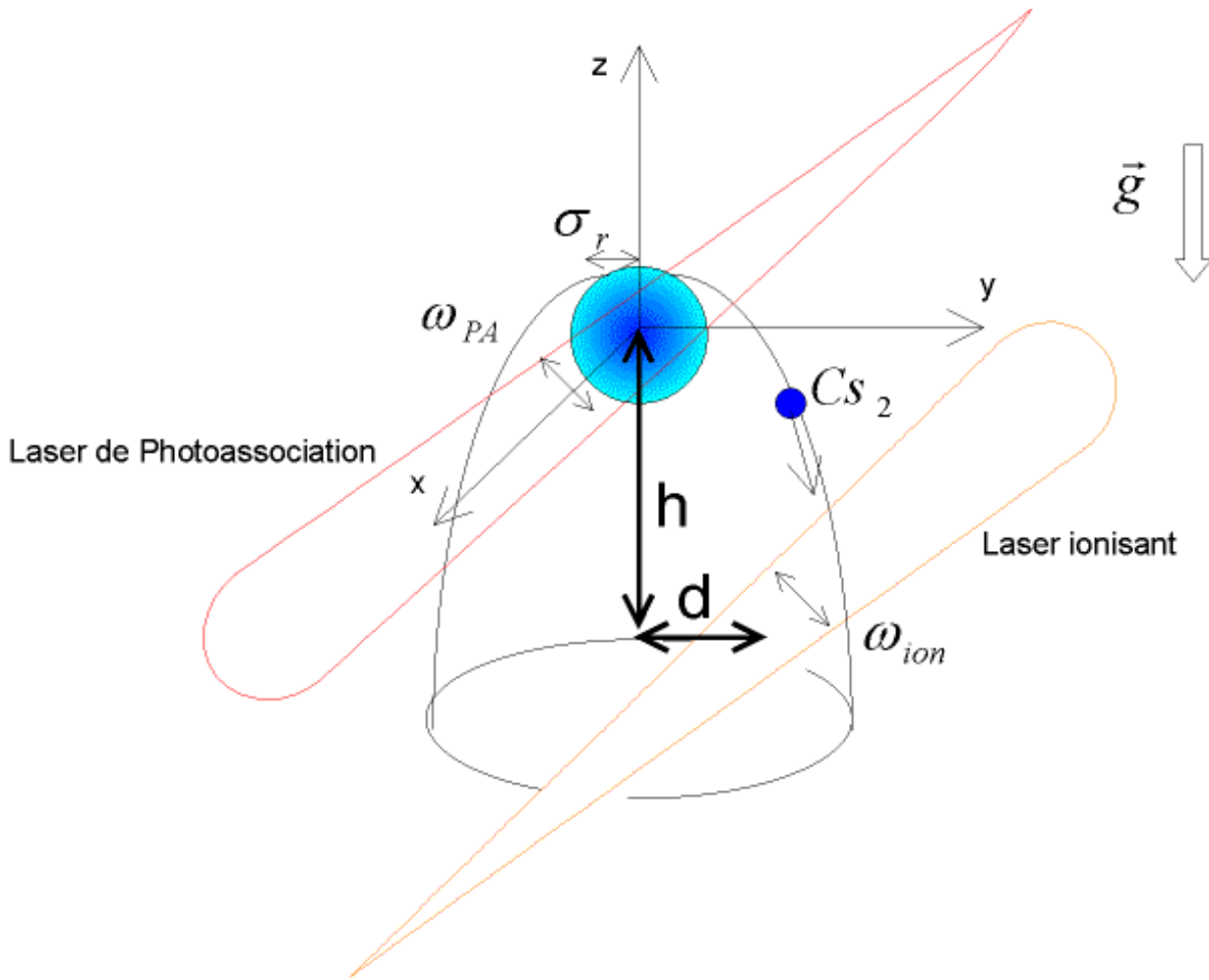


FIG. N.1: Dessin illustrant les notations utilisées pour l'étude de la chute des molécule. Le piège atomique est représenté comme un nuage de gaz de densité gaussienne de largeur à mi-hauteur  $\sigma_r^{\text{at}}$ . Le laser de photoassociation est supposé focalisé loin du piège, il a ainsi un "waist"  $\omega_{PA}$  constant dans la zone de piégeage. Le laser ionisant est aussi supposé avoir un "waist"  $\omega_{\text{ion}}$  constant dans la zone de ionisation située à une hauteur  $h$  sous le piège et décalé horizontalement d'une distance  $d$ .

provient, soit d'une estimation à l'aide de la formule F.15, soit de l'étude de l'intensité du faisceau, coupé par une lame de rasoir monté sur une platine de translation Micro-Contrôle.

En utilisant les formules F.11 et F.12, on remarque que, au vu de la taille du piège, le faisceau a une taille constante que l'on notera  $\omega_{PA} \approx 250 \mu\text{m}$ . Ainsi dans la zone où la photoassociation se produira

$$I_{PA}(\vec{r}) \approx \frac{2P_{PA}}{\pi\omega_{PA}^2} e^{-2\frac{y^2+z^2}{\omega_{PA}^2}} \quad (\text{N.3})$$

où  $P_{PA} \approx 1$  watt est la puissance du laser et  $I_{PA,0} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{2P_{PA}}{\pi\omega_{PA}^2} \approx 1000 \text{ W/cm}^2$ .

Nous allons faire de plus l'hypothèse d'un régime de champ faible, notamment en supposant que le taux de molécules photoassociées dépend linéairement de l'intensité. On peut toujours se ramener à ce régime en réduisant l'intensité du laser.

Nous allons reprendre les notations de la section 9.5.5.

### 3. Le laser de ionisation.

Il sera centré sur un point situé à une hauteur  $h = -z_0$  sous le piège et décalé (selon  $Oy$ ) d'une distance  $d = y_0$  horizontalement. Dans la plupart de nos expériences le point de focalisation est situé à environ

4 cm du piège pour un "waist"  $w_0 \approx 40 \mu\text{m}$ . Le même raisonnement que précédemment amène à

$$I_{\text{ion}}(\vec{r}) \approx \frac{2P_{\text{ion}}}{\pi w_{\text{ion}}^2} e^{-2\frac{(y-d)^2+(z+h)^2}{w_{\text{ion}}^2}} \quad (\text{N.4})$$

avec  $w_{\text{ion}} \approx 300 \mu\text{m}$ . Le laser est un laser pulsé à  $\nu_{\text{répét}} = 10 \text{ Hz}$ , délivrant à chaque impulsion d'une durée de  $t_{\text{impul}} \approx 7 \text{ ns}$  une énergie  $E_{\text{pulse}} \approx 3 \text{ mJ}$ , la puissance est  $P_{\text{ion}} = E_{\text{pulse}}/t_{\text{impul}} \approx 400\,000 \text{ watt}$ .

Nous allons là aussi faire l'hypothèse d'une probabilité d'ionisation des molécules, linéaire avec la puissance. Ce dernier point est plus subtil que pour la photoassociation, nous verrons en effet au chapitre 9.3.2 que l'ionisation est un processus à deux photons. En particulier l'ionisation moléculaire ( $\text{Cs}_2^+$ ) semble bien être linéaire avec l'intensité, mais la ionisation atomique ( $\text{Cs}^+$ ) est quadratique.

#### 4. Les collisions ?

Nous allons négliger les collisions entre les particules qui chutent sous l'effet de la gravité. Ainsi la température initiale ne sera pas perturbée par les collisions thermalisantes. Cette hypothèse est justifiée par les densités faibles atteintes. On pourra se reporter à la note 16 de la page 157.

## N.2 Chute des molécules photoassociées

Afin de traiter le problème dans un cadre très général, nous supposons que nous photoassocions entre  $t_0$  et  $t_1$ . On désignera par  $1_{[t_0, t_1]}(t)$  la fonction (de Heaviside) prenant la valeur 1 pour  $t_0 \leq t \leq t_1$  et 0 ailleurs.

### N.2.1 Nombre de molécules photoassociées

Prenons une valeur  $t$  comprise entre  $t_0$  et  $t_1$ . l'hypothèse de champ faible montre que le nombre  $n_{\text{PA}}(\vec{r}_0, t; t, dt) d^3r_0$  de molécules froides créées à  $t$  en  $dt$  (nous notons cela par ;  $t, dt$ ) en  $\vec{r}_0$  (à  $d^3r_0$  près) est donné par :

$$n_{\text{PA}}(\vec{r}_0, t; t, dt) = \beta_{\text{PA}}(I_{\text{PA},0}) \frac{I_{\text{PA}}(\vec{r}_0)}{I_{\text{PA},0}} n_{\text{at}}^2(\vec{r}_0, t) dt \quad (\text{N.5})$$

Où l'on a noté  $\beta_{\text{PA}}(I_{\text{PA},0})$  la constante donnant l'efficacité du processus de photoassociation, elle varie linéairement avec l'intensité  $I_{\text{PA},0}$  maximale de laser. On pourra comparer à la formule 8.46

L'intégration spatiale donne

$$\begin{aligned} N_{\text{PA}}(t; t, dt) &\stackrel{\text{def}}{=} \int n_{\text{PA}}(\vec{r}_0, t; t, dt) d^3r_0 = \beta_{\text{PA}}(I_{\text{PA},0}) \frac{N_{\text{at}}^2}{(2\pi(\sigma_r^{\text{at}})^2)^3} dt \int e^{-2\frac{y_0^2+z_0^2}{w_{\text{PA}}^2}} e^{-\frac{x_0^2+y_0^2+z_0^2}{(\sigma_r^{\text{at}})^2}} d^3r_0 \\ &= \beta_{\text{PA}}(I_{\text{PA},0}) \frac{N_{\text{at}}^2}{(2\pi(\sigma_r^{\text{at}})^2)^3} dt \sqrt{\pi(\sigma_r^{\text{at}})^2} \sqrt{\frac{\pi}{\frac{2}{w_{\text{PA}}^2} + \frac{1}{(\sigma_r^{\text{at}})^2}}} \sqrt{\frac{\pi}{\frac{2}{w_{\text{PA}}^2} + \frac{1}{(\sigma_r^{\text{at}})^2}}} \\ N_{\text{PA}}(t; t, dt) &= \beta_{\text{PA}}(I_{\text{PA},0}) n_{\text{at}}(\vec{0}, t_0) \underbrace{\frac{N_{\text{at}}}{2^{3/2}} \frac{w_{\text{PA}}^2}{2(\sigma_r^{\text{at}})^2 + w_{\text{PA}}^2}}_{N_{\text{at}}^{\text{PA}}} dt \stackrel{\text{def}}{=} \mathcal{R}_{\text{PA}}(I_{\text{PA},0}) N_{\text{at}}^{\text{PA}} dt \quad (\text{N.6}) \end{aligned}$$

J'ai utilisé pour la dernière expression, la définition N.2;  $n_{\text{at}}(\vec{0}, t_0) \approx 1,2 \times 10^{11} \text{ at.cm}^{-3}$  est la densité atomique maximale ("peak density").

$N_{\text{at}}^{\text{PA}} \approx 4,6 \times 10^6$  peut être interprété comme le nombre d'atomes soumis au processus de photoassociation et  $\mathcal{R}_{\text{PA}}(I_{\text{PA},0})$  est le taux de molécules photoassociées par atome (dans la zone de photoassociation) par seconde.

### N.2.2 Optimisation de la focalisation

Arrêtons nous, quelques instant sur l'utilisation expérimentale que l'on peut faire de cette formule. En utilisant N.3, on voit qu'en fonction du laser de photoassociation :  $N_{\text{PA}}(t; t, dt) \propto \frac{w_{\text{PA}}^2}{2(\sigma_r^{\text{at}})^2 + w_{\text{PA}}^2} \frac{2P_{\text{PA}}}{\pi w_{\text{PA}}^2} \propto$

$\frac{P_{\text{PA}}}{2(\sigma_r^{\text{at}})^2 + w_{\text{PA}}^2}$ . Il semblerait donc que la focalisation optimale soit pour  $w_{\text{PA}} = 0$ , ce résultat est prévisible car plus on focalise plus on se rapproche du centre du piège où la densité est maximale. Ce résultat est néanmoins absurde, les effets de saturation interviendront et la focalisation optimale sera sans doute celle proche de la saturation.

### N.2.3 Vitesse des molécules photoassociées

En reprenant la formule 8.48, on voit que la distribution des vitesses  $\vec{v}_{\text{CMN}} = (m_A \vec{v}_A + m_B \vec{v}_B)/(m_A + m_B) = (\vec{v}_A + \vec{v}_B)/2$  du centre de masse de deux atomes de césium est

$$P(\vec{v}_{\text{CMN}}) d^3 v_{\text{CMN}} = \left( \frac{M}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{M \vec{v}_{\text{CMN}}^2}{2k_B T}} d^3 v_{\text{CMN}}$$

On retrouve une distribution de Maxwell-Boltzmann pour une particule de masse  $M = 2m_{\text{Cs}}$ . Ainsi les molécules formées auront la même température translationnelle que les atomes. Nous avons en effet négligé les deux photons de reculs, le premier provenant de l'absorption lors du processus de photoassociation et le second de l'émission spontanée. Par contre  $\sigma_v^{\text{mol}} \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\frac{k_B T}{M}} \neq \sigma_v^{\text{at}}$ .

### N.2.4 Densité dans l'espace des phases

La distribution en densité est donnée par la formule N.5 (reproduite dans la formule N.6). Nous pouvons déduire de ce qui précède que la densité dans l'espace des phases des molécules photoassociées entre  $t$  et  $t + dt$  est donnée par la formule

$$\pi_{\text{PA}}(\vec{r}, \vec{v}, t; t, dt) = \frac{N_{\text{PA}}(t; t, dt)}{\sqrt{\pi(\sigma_r^{\text{at}})^2}(\pi(\sigma_r^{\text{mol}})^2)} e^{-\frac{x^2}{(\sigma_r^{\text{at}})^2}} e^{-\frac{y^2+z^2}{(\sigma_r^{\text{mol}})^2}} \frac{1}{(2\pi(\sigma_v^{\text{mol}})^2)^{3/2}} e^{-\frac{v_x^2+v_y^2+v_z^2}{2(\sigma_v^{\text{mol}})^2}} \quad (\text{N.7})$$

où nous avons définie  $(\sigma_r^{\text{mol}})^2 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\omega_{\text{PA}}^2 (\sigma_r^{\text{at}})^2}{\omega_{\text{PA}}^2 + 2(\sigma_r^{\text{at}})^2} \approx (150 \mu\text{m})^2$ .

C'est l'analogie de la formule N.2 pour le piège atomique.

### N.2.5 Expansion balistique des molécules froides

Parmi ces molécules photoassociées, nous allons nous intéresser à celles qui se désexcitent dans un état moléculaire stable. Nous supposons alors que cet état à une durée de vie infinie. Appelons  $\frac{\Gamma_{\text{lié}}}{\Gamma}$  la proportion des molécules qui se désexcitent en un état stable.

Ces molécules chutent sous l'effet de la gravité. Le calcul de leur densité dans l'espace des phases à l'instant  $t' > t$  ne pose pas de difficulté. On peut suivre la méthode standard exposée par [Serre, 1997] III C.1.2. Nous utiliserons plutôt ici la méthode de [Lambrecht et al., 1996] consistant à utiliser le théorème de Liouville (voir [Diu et al., 1989] Appendice III (27)) qui prédit la conservation de l'espace des phases. Ainsi la densité dans l'espace des phases à l'instant  $t'$  est

$$\frac{\Gamma_{\text{lié}}}{\Gamma} \pi_{\text{PA}}(\vec{r} + \vec{v}(t' - t) + \frac{1}{2} \vec{g}(t' - t)^2, \vec{v} + \vec{g}(t' - t), t'; t, dt) = \frac{\Gamma_{\text{lié}}}{\Gamma} \pi_{\text{PA}}(\vec{r}, \vec{v}, t; t, dt) \quad (\text{N.8})$$

Qui est [Lambrecht et al., 1996] (29).<sup>1</sup> Avec  $\vec{g} = -g\vec{e}_Z$  et  $g \approx 9,81 \text{ m.s}^{-2}$ .

En combinant cette formule avec N.7 on déduit que la densité de ces molécules froides en  $\vec{r}_0$  est

$$n_{\text{mol}}(\vec{r}_0, t'; t, dt) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\Gamma_{\text{lié}}}{\Gamma} \int \pi_{\text{PA}}(\vec{r}_0, \vec{v}, t'; t, dt) d^3 v \quad (\text{N.9})$$

$$= \int \pi_{\text{PA}}(\vec{r}_0 - [\vec{v} - \vec{g}(t' - t)](t' - t) - \frac{1}{2} \vec{g}(t' - t)^2, \vec{v} - \vec{g}(t' - t), t; t, dt) d^3 v \quad (\text{N.10})$$

$$= \frac{\Gamma_{\text{lié}}}{\Gamma} \frac{N_{\text{PA}}(t; t, dt)}{\sqrt{\pi(\sigma_r^{\text{at}})^2}(\pi(\sigma_r^{\text{mol}})^2)} \frac{1}{(2\pi(\sigma_v^{\text{mol}})^2)^{3/2}} \int e^{-\frac{(x_0 - v_x(t' - t))^2}{(\sigma_r^{\text{at}})^2}} \times \quad (\text{N.11})$$

$$e^{-\frac{(y_0 - v_y(t' - t))^2 + (z_0 + \frac{1}{2}g(t' - t)^2 - g(t' - t)^2 - v_z(t' - t))^2}{(\sigma_r^{\text{mol}})^2}} e^{-\frac{v_x^2 + v_y^2 + (v_z + g(t' - t))^2}{2(\sigma_v^{\text{mol}})^2}} d^3 v \quad (\text{N.12})$$

<sup>1</sup>Notons que la formule (30) suivante est fausse.

Le calcul est long mais ne présente pas de difficulté. Pour l'effectuer nous allons définir les nouvelles tailles du nuage de molécules après son expansion par :  $[\sigma_x^{\text{mol}}(t' - t)]^2 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2}(\sigma_r^{\text{at}})^2 + (\sigma_v^{\text{mol}})^2(t' - t)^2$  et  $[\sigma^{\text{mol}}(t' - t)]^2 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2}(\sigma_r^{\text{mol}})^2 + (\sigma_v^{\text{mol}})^2(t' - t)^2$ . Avec ces notations, le calcul de l'intégrale sur  $v_z$  devient

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{\sqrt{\pi}(\sigma_r^{\text{mol}})^2} \frac{1}{\sqrt{\pi}(\sigma_v^{\text{mol}})^2} e^{-\frac{[z_0 - \frac{1}{2}g(t'-t)]^2}{(\sigma_r^{\text{mol}})^2}} e^{-\frac{[g(t'-t)]^2}{2(\sigma_v^{\text{mol}})^2}} \times \\
 & \int e^{-\left(\frac{(t'-t)^2}{(\sigma_r^{\text{mol}})^2} + \frac{1}{2(\sigma_v^{\text{mol}})^2}\right)v_z^2 + \left(\frac{2[z_0 - \frac{1}{2}g(t'-t)](t'-t)}{(\sigma_r^{\text{mol}})^2} - \frac{g(t'-t)}{(\sigma_v^{\text{mol}})^2}\right)v_z} dv_z \\
 & = \frac{1}{\sqrt{\pi}(\sigma_r^{\text{mol}})^2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}(\sigma_v^{\text{mol}})^2} e^{-\frac{[z_0 - \frac{1}{2}g(t'-t)]^2}{(\sigma_r^{\text{mol}})^2}} e^{-\frac{[g(t'-t)]^2}{2(\sigma_v^{\text{mol}})^2}} \times \\
 & \sqrt{\frac{\pi(\sigma_r^{\text{mol}})^2(\sigma_v^{\text{mol}})^2}{[\sigma^{\text{mol}}(t' - t)]^2}} e^{\left(\frac{2[z_0 - \frac{1}{2}g(t'-t)](t'-t)}{(\sigma_r^{\text{mol}})^2} - \frac{g(t'-t)}{(\sigma_v^{\text{mol}})^2}\right)^2 \frac{(\sigma_r^{\text{mol}})^2(\sigma_v^{\text{mol}})^2}{4[\sigma^{\text{mol}}(t' - t)]^2}} \\
 & = \frac{1}{\sqrt{2\pi}[\sigma^{\text{mol}}(t' - t)]^2} e^{-\frac{2[z_0 - \frac{1}{2}g(t'-t)]^2[(\sigma_r^{\text{mol}})^2/2 + (\sigma_v^{\text{mol}})^2(t'-t)^2]}{2[\sigma^{\text{mol}}(t' - t)]^2(\sigma_r^{\text{mol}})^2}} e^{-\frac{[g(t'-t)]^2[(\sigma_r^{\text{mol}})^2/2 + (\sigma_v^{\text{mol}})^2(t'-t)^2]}{2[\sigma^{\text{mol}}(t' - t)]^2(\sigma_v^{\text{mol}})^2}} \times \\
 & e^{\frac{2[z_0 - \frac{1}{2}g(t'-t)]^2(t'-t)^2(\sigma_v^{\text{mol}})^2}{2[\sigma^{\text{mol}}(t' - t)]^2(\sigma_r^{\text{mol}})^2}} e^{\frac{g^2(t'-t)^2(\sigma_r^{\text{mol}})^2/2}{2[\sigma^{\text{mol}}(t' - t)]^2(\sigma_v^{\text{mol}})^2}} e^{-\frac{2[z_0 - \frac{1}{2}g(t'-t)]g(t'-t)^2}{2[\sigma^{\text{mol}}(t' - t)]^2}} \\
 & = \frac{1}{\sqrt{2\pi}[\sigma^{\text{mol}}(t' - t)]^2} e^{-\frac{[z_0 + \frac{1}{2}g(t'-t)]^2}{2[\sigma^{\text{mol}}(t' - t)]^2}}
 \end{aligned}$$

Les formules sont les mêmes avec  $x$  et  $y$  en prenant  $g = 0$  pour eux. Le résultat final est donc

$$n_{\text{mol}}(\vec{r}_0, t'; t, dt) = \frac{\Gamma_{\text{lié}}}{\Gamma} \frac{N_{\text{PA}}(t; t, dt)}{\sqrt{2\pi}[\sigma_x^{\text{mol}}(t' - t)]^2 (2\pi[\sigma^{\text{mol}}(t' - t)]^2)} e^{-\frac{x_0^2}{2[\sigma_x^{\text{mol}}(t' - t)]^2}} e^{-\frac{y_0^2}{2[\sigma^{\text{mol}}(t' - t)]^2}} e^{-\frac{[z_0 + \frac{1}{2}g(t'-t)]^2}{2[\sigma^{\text{mol}}(t' - t)]^2}} \quad (\text{N.13})$$

L'intégration spatiale fournit ce que l'on appelle le nombre  $N_{\text{mol}}(t'; t, dt)$  de molécules froides créées entre  $t$  et  $t + dt$  vues à l'instant  $t'$ . On remarque que ce nombre est identique à  $N_{\text{mol}}(t; t, dt) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\Gamma_{\text{lié}}}{\Gamma} N_{\text{PA}}(t; t, dt)$ , cela traduit la conservation du nombre de molécules froides, car celles-ci sont supposées avoir une durée de vie infinie.

## N.3 Ionisation des molécules

### N.3.1 Ionisation des molécules créées durant $dt$

L'ionisation se traite comme la photoassociation, hormis l'hypothèse d'instantanéité. Nous introduisons le paramètre  $\eta_{\text{ion}}(I_{\text{ion},0}) \leq 1$  rendant compte de l'efficacité de la ionisation pour l'intensité  $I_{\text{ion},0}$ . Nous supposons que l'ionisation a lieu à l'instant  $t_{\text{ion}}$ . Le nombre d'ions formés par l'impulsion du laser, ionisant les molécules formées entre  $t$  et  $t + dt$ , est donné par la formule

$$N_{\text{ion}}(t_{\text{ion}}; t, dt) = \eta_{\text{ion}}(I_{\text{ion},0}) \int \frac{I_{\text{ion}}(\vec{r})}{I_{\text{ion},0}} n_{\text{mol}}(\vec{r}, t_{\text{ion}}; t, dt) d^3r \quad (\text{N.14})$$

$$= \eta_{\text{ion}}(I_{\text{ion},0}) \frac{N_{\text{mol}}(t; t, dt)}{\sqrt{2\pi}[\sigma_x^{\text{mol}}(t_{\text{ion}} - t)]^2 (2\pi[\sigma^{\text{mol}}(t_{\text{ion}} - t)]^2)} \int e^{-2\frac{(y-d)^2 + (z+h)^2}{w_{\text{ion}}^2}} \times \quad (\text{N.15})$$

$$e^{-\frac{x^2}{2[\sigma_x^{\text{mol}}(t_{\text{ion}} - t)]^2}} e^{-\frac{y^2}{2[\sigma^{\text{mol}}(t_{\text{ion}} - t)]^2}} e^{-\frac{[z + \frac{1}{2}g(t_{\text{ion}} - t)]^2}{2[\sigma^{\text{mol}}(t_{\text{ion}} - t)]^2}} d^3r \quad (\text{N.16})$$

Regardons là aussi l'intégration en  $z$ .

$$\frac{1}{(2\pi[\sigma^{\text{mol}}(t_{\text{ion}} - t)]^2)} \int e^{-2\frac{(z+h)^2}{w_{\text{ion}}^2}} e^{-\frac{[z + \frac{1}{2}g(t_{\text{ion}} - t)]^2}{2[\sigma^{\text{mol}}(t_{\text{ion}} - t)]^2}} =$$

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{(2\pi[\sigma^{\text{mol}}(t_{\text{ion}} - t)]^2)} e^{-2\frac{\hbar^2}{w_{\text{ion}}^2}} e^{-\frac{[\frac{1}{2}g(t_{\text{ion}}-t)^2]^2}{2[\sigma^{\text{mol}}(t_{\text{ion}}-t)]^2}} \int e^{-\left(\frac{z}{w_{\text{ion}}} + \frac{1}{2[\sigma^{\text{mol}}(t_{\text{ion}}-t)]^2}\right)z^2 + \left(-\frac{4\hbar}{w_{\text{ion}}^2} - \frac{g(t_{\text{ion}}-t)^2}{2[\sigma^{\text{mol}}(t_{\text{ion}}-t)]^2}\right)z} dz \\
&= \frac{w_{\text{ion}}}{\sqrt{4[\sigma^{\text{mol}}(t_{\text{ion}} - t)]^2 + w_{\text{ion}}^2}} e^{-2\frac{\hbar^2(4[\sigma^{\text{mol}}(t_{\text{ion}}-t)]^2 + w_{\text{ion}}^2)}{(4[\sigma^{\text{mol}}(t_{\text{ion}}-t)]^2 + w_{\text{ion}}^2)w_{\text{ion}}^2}} e^{-\frac{[\frac{1}{2}g(t_{\text{ion}}-t)^2]^2(4[\sigma^{\text{mol}}(t_{\text{ion}}-t)]^2 + w_{\text{ion}}^2)}{2(4[\sigma^{\text{mol}}(t_{\text{ion}}-t)]^2 + w_{\text{ion}}^2)[\sigma^{\text{mol}}(t_{\text{ion}}-t)]^2}} \times \\
& \quad e^{\frac{1}{4}\frac{2w_{\text{ion}}^2[\sigma^{\text{mol}}(t_{\text{ion}}-t)]^2}{4[\sigma^{\text{mol}}(t_{\text{ion}}-t)]^2 + w_{\text{ion}}^2} \left(\frac{16\hbar^2}{w_{\text{ion}}^4} + \frac{g^2(t_{\text{ion}}-t)^4}{4[\sigma^{\text{mol}}(t_{\text{ion}}-t)]^4} + \frac{8\hbar g(t_{\text{ion}}-t)^2}{2[\sigma^{\text{mol}}(t_{\text{ion}}-t)]^2 w_{\text{ion}}^2}\right)} \\
&= \frac{w_{\text{ion}}}{\sqrt{4[\sigma^{\text{mol}}(t_{\text{ion}} - t)]^2 + w_{\text{ion}}^2}} e^{-2\frac{\hbar^2}{4[\sigma^{\text{mol}}(t_{\text{ion}}-t)]^2 + w_{\text{ion}}^2}} e^{-2\frac{[\frac{1}{2}g(t_{\text{ion}}-t)^2]^2}{4[\sigma^{\text{mol}}(t_{\text{ion}}-t)]^2 + w_{\text{ion}}^2}} e^{4\frac{\hbar\frac{1}{2}g(t_{\text{ion}}-t)^2}{4[\sigma^{\text{mol}}(t_{\text{ion}}-t)]^2 + w_{\text{ion}}^2}}
\end{aligned}$$

Que l'on factorise. Le calcul en  $y$  est du même type et l'on obtient

$$N_{\text{ion}}(t_{\text{ion}}; t, dt) = \eta_{\text{ion}}(I_{\text{ion},0}) N_{\text{mol}}(t; t, dt) \frac{w_{\text{ion}}^2}{4[\sigma^{\text{mol}}(t_{\text{ion}} - t)]^2 + w_{\text{ion}}^2} e^{-2\frac{d^2 + [h - \frac{1}{2}g(t_{\text{ion}}-t)^2]^2}{4[\sigma^{\text{mol}}(t_{\text{ion}}-t)]^2 + w_{\text{ion}}^2}} \quad (\text{N.17})$$

En regroupant toutes les notations utilisées et en en définissant une dernière par  $(\sigma_r^{\text{ion}})^2 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2}(\sigma_r^{\text{mol}})^2 + \frac{1}{4}w_{\text{ion}}^2 \approx (165 \mu\text{m})^2$ , on peut réécrire cette formule sous la forme

$$\begin{aligned}
N_{\text{ion}}(t_{\text{ion}}; t, dt) &= \eta_{\text{ion}}(I_{\text{ion},0}) \frac{\Gamma_{\text{lié}}}{\Gamma} \mathcal{R}_{\text{PA}}(I_{\text{PA},0}) N_{\text{at}}^{\text{PA}} \times \\
& \quad \frac{w_{\text{ion}}^2/4}{(\sigma_r^{\text{ion}})^2 + (\sigma_v^{\text{mol}})^2(t_{\text{ion}} - t)^2} e^{-\frac{d^2 + [h - \frac{1}{2}g(t_{\text{ion}}-t)^2]^2}{2[(\sigma_r^{\text{ion}})^2 + (\sigma_v^{\text{mol}})^2(t_{\text{ion}}-t)^2]}} dt
\end{aligned} \quad (\text{N.18})$$

### N.3.2 Intégration sur le temps de photoassociation

Les molécules sont en fait formées entre  $t_0$  et  $t_1$ . Nous avons fait l'hypothèse d'un régime perturbatif où le piège n'est pas perturbé par la présence longue du laser de photoassociation. Ainsi l'accumulation est linéaire avec le temps.

En se rappelant que la création s'effectue entre  $t_0$  et  $t_1$ , et que  $t_{\text{ion}} > t$ , on trouve

$$N_{\text{ion}}(t_{\text{ion}}) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{t=t_0}^{t=t_{\text{ion}}} 1_{[t_0, t_1]}(t) N_{\text{ion}}(t_{\text{ion}}; t, dt) \quad (\text{N.19})$$

$$= \eta_{\text{ion}}(I_{\text{ion},0}) \frac{\Gamma_{\text{lié}}}{\Gamma} \mathcal{R}_{\text{PA}}(I_{\text{PA},0}) N_{\text{at}}^{\text{PA}} \times \quad (\text{N.20})$$

$$\int_{t=t_0}^{t=t_{\text{ion}}} 1_{[t_0, t_1]}(t) \frac{w_{\text{ion}}^2/4}{(\sigma_r^{\text{ion}})^2 + (\sigma_v^{\text{mol}})^2(t_{\text{ion}} - t)^2} e^{-\frac{d^2 + [h - \frac{1}{2}g(t_{\text{ion}}-t)^2]^2}{2[(\sigma_r^{\text{ion}})^2 + (\sigma_v^{\text{mol}})^2(t_{\text{ion}}-t)^2]}} dt$$

Pour connaître le nombre d'ions que l'on détecte, il suffit de multiplier par l'efficacité de collection et de détections des ions  $\eta_{\text{det ions}} \approx 0,2$ , pour obtenir la formule

$$\begin{aligned}
N_{\text{ion det}}(t_{\text{ion}}) &= \eta_{\text{det ions}} \eta_{\text{ion}}(I_{\text{ion},0}) \frac{\Gamma_{\text{lié}}}{\Gamma} \mathcal{R}_{\text{PA}}(I_{\text{PA},0}) \frac{N_{\text{at}}}{2^{3/2}} \frac{w_{\text{PA}}^2}{2(\sigma_r^{\text{at}})^2 + w_{\text{PA}}^2} \times \\
& \quad \int_{t=t_0}^{t=t_{\text{ion}}} 1_{[t_0, t_1]}(t) \frac{w_{\text{ion}}^2/4}{\frac{1}{2}\frac{\omega_{\text{PA}}^2(\sigma_r^{\text{at}})^2}{\omega_{\text{PA}}^2 + 2(\sigma_r^{\text{at}})^2} + \frac{1}{4}\omega_{\text{ion}}^2 + \frac{k_B T_{\text{mol}}}{2m_{\text{Cs}}}(t_{\text{ion}} - t)^2} \times \\
& \quad e^{-\frac{d^2 + [h - \frac{1}{2}g(t_{\text{ion}}-t)^2]^2}{2\left[\frac{1}{2}\frac{\omega_{\text{PA}}^2(\sigma_r^{\text{at}})^2}{\omega_{\text{PA}}^2 + 2(\sigma_r^{\text{at}})^2} + \frac{1}{4}\omega_{\text{ion}}^2 + \frac{k_B T_{\text{mol}}}{2m_{\text{Cs}}}(t_{\text{ion}} - t)^2\right]}} dt
\end{aligned} \quad (\text{N.21})$$

Que l'on a écrit en fonction des "tailles" du piège, du laser de photoassociation et du laser ionisant. Cette formule est utilisée dans la figure 9.4.

### N.3.3 Hypothèse simplificatrices?

On peut remarque que notre méthode (notamment celle numérotée 3) dans la la figure 9.4) s'apparente à la méthode de temps de vol usuelle pour mesurer les températures des pièges magnéto-optique.<sup>2</sup>

Mais ici nous ne pouvons pas faire les hypothèses usuelles d'une détection bien en dessous du piège, nous sommes en effet à des distance de l'ordre du centimètre sous le piège. Cette distance n'est pas suffisamment grande devant  $\sigma_r^{\text{mol}}$  pour que l'on puisse négliger cette dernière.

Pour ce convaincre de ce fait étudions la formule N.20 dans l'hypothèse  $h$  grand. Pour que l'exponentiel ne soit pas zéro, il faut que  $\frac{1}{2}g(t_{\text{ion}} - t)^2 \approx h$ . On en déduirait que la largeur  $\Delta y$  à mi-hauteur est

$$(\Delta y)^2 = (\sigma_r^{\text{ion}})^2 + (\sigma_v^{\text{mol}})^2(t_{\text{ion}} - t)^2 \approx (\sigma_r^{\text{ion}})^2 + 2h(\sigma_v^{\text{mol}})^2 \quad (\text{N.22})$$

Cette approximation donne le bon ordre de grandeur (d'un facteur 5) comme cela se voit facilement en l'appliquant à la figure 9.4.

---

<sup>2</sup>Il existe plusieurs autres méthodes en particulier le "lâcher, recapture" : on coupe les faisceaux du piège et on les rallume après un temps connu, en comptant le nombre d'atome perdu on en déduit la température. Cette méthode est peu précise car elle demande une calibration précise de la plage de capture du piège.





# Bibliographie

- [Abraham et al., 1996a] Abraham, E. R. I., McAlexander, W. I., Gerton, J. M., and Hulet, R. G. (1996a). Singlet  $s$ -wave scattering lengths of  ${}^6\text{Li}$  and  ${}^7\text{Li}$ . *Physical Review A*, 53 :R3713–R3715.
- [Abraham et al., 1997] Abraham, E. R. I., McAlexander, W. I., Gerton, J. M., and Hulet, R. G. (1997). Triplet  $s$ -wave resonance in  ${}^6\text{Li}$  collisions and scattering lengths of  ${}^6\text{Li}$  and  ${}^7\text{Li}$ . *Physical Review A*, 55 :R3299–R3302.
- [Abraham et al., 1995a] Abraham, E. R. I., McAlexander, W. I., Sackett, C. A., and Hulet, R. G. (1995a). Spectroscopic determination of the  $s$ -wave scattering length of lithium. *Physical Review Letters*, 74 :1315–1318.
- [Abraham et al., 1996b] Abraham, E. R. I., McAlexander, W. I., Stoof, H. T. C., and Hulet, R. G. (1996b). Hyperfine structure in photoassociative spectra of  ${}^6\text{Li}_2$  and  ${}^7\text{Li}_2$ . *Physical Review A*, 53 :3092–3097.
- [Abraham et al., 1995b] Abraham, E. R. I., Ritchie, N. W. M., McAlexander, W. I., and Hulet, R. G. (1995b). Photoassociative spectroscopy of long-range states of ultracold  ${}^6\text{Li}$  and  ${}^7\text{Li}$ . *J. Chem. Phys.*, 103 :7773–7778.
- [Abramowitz and Stegun, 1972] Abramowitz, M. and Stegun, I. A. (1972). *Handbook of Mathematical Functions*. Dover Publications, INC., New York.
- [Adams and Riis, 1997] Adams, C. S. and Riis, E. (1997). Laser cooling and trapping of neutral atoms. *Prog. Quantum Electron.*, 21 :1–70.
- [Akulin et al., 1999] Akulin, V. M., de Tomasi, F., Mourachko, I., and Pillet, P. (1999). Level-band problem and many-body effects in cold rydberg atoms. *Physica D*.
- [Allard, 1999] Allard, O. (1999). *Modélisation par une formule asymptotique du puits de potentiel externe  $0_g^-$  de la molécule de  $\text{Cs}_2$* . Rapport de stage de D.E.A. au laboratoire Aimé-Cotton.
- [Allouche, 1993] Allouche, A.-R. (1993). *Étude expérimentale et théorique d'hydrure et halogénures d'alcalino-terreux*. PhD thesis, Université Claude Bernard — Lyon I —.
- [Almazor, 1998] Almazor, M.-L. (1998). *Etudes théoriques sur la spectroscopie de dimères Alcalins*. PhD thesis, Université Paris XI Orsay.
- [Amann and Buus, 1998] Amann, M.-C. and Buus, J. (1998). *Tunable Laser Diodes*. Artech House, Inc, Boston, London.
- [Amiot, 1988] Amiot, C. (1988). The  $\text{cs}_2 : (3)^1\pi_u$  electronic state pumped by  $\text{ar}^+$  laser lines. *J. Chem. Phys.*, 89 :3993–4000.
- [Amiot, 1995] Amiot, C. (1995). Analysis of the spectra obtained by cold-atom photoassociation spectroscopy : the  $\text{rb}_2 1_g$  and  $0_g^-$  electronic states up to 100 Å. *Chemical Physics Letters*, 241 :133–139.
- [Amiot et al., 1988] Amiot, C., Demtöder, W., and Vidal, C. R. (1988). High resolution fourier spectroscopy and laser spectroscopy of  $\text{cs}-2$  : The  $2^1\sigma_g^+$ , ( $c = 2^1\pi_u$ ), ( $d$ ) $2^1\sigma_g^+$ ,  $3^1\sigma_g^+$  and ( $e$ ) $3^1\sigma_u^+$  electronic states. *J. Chem. Phys.*, 88 :5265–5281.
- [Anderson, 1996] Anderson, W. R. (1996). *Resonant Dipole-Dipole Collisions of Rydberg Atoms in a Magneto-Optical Trap*. PhD thesis, University of Virginia.
- [A.P.S., 1999] A.P.S. (1999). Special issue in honor of the centenary of the american physical society. *Reviews of Modern Physics*, 71 :1–488.

- [Aquilanti et al., 1996] Aquilanti, V., Cavalli, S., and Grossi, G. (1996). Hund's cases for rotating diatomic molecules and for atomic collisions : angular momentum coupling schemes and orbital alignment. *Z. Phys. D*, 36 :215–219.
- [Aquilanti and Grossi, 1980] Aquilanti, V. and Grossi, G. (1980). Angular momentum coupling schemes in the quantum mechanical treatment of p-state atom collisions. *Journal of Chemical Physics*, 73 :1165–1172.
- [Arimondo et al., 1977] Arimondo, E., Inguscio, M., and Violino, P. (1977). Experimental determination of the hyperfine structure in the alkali atoms. *Reviews of Modern Physics*, 49 :31–71.
- [Arlt et al., 1998] Arlt, J. J., Maragò, O., Webster, S., Hopkins, S., and Foot, C. J. (1998). A pyramidal magneto-optical trap as a source of slow atoms. *Optics Communications*, 157 :303–309.
- [Arndt et al., 1997] Arndt, M. ., Dahan, M. B., Guéry-Odelin, D., Reynolds, M. W., and Dalibard, J. (1997). Observation of a zero-energy resonance in cs-cs collisions. *Physical Review Letters*, 79 :625–628.
- [Ashcroft and Mermin, 1976] Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics*. Saunders College, U.S.A.
- [Aspect, 1992] Aspect, A. (1992). Manipulation of neutral atoms. experiments. *Physics Reports*, 219 :141–152.
- [Aubert-Frécon et al., 1994] Aubert-Frécon, M., Hadinger, G., and Umanskii, S. Y. (1994). Effective reduced mass for the interaction of two ground state hydrogen atoms in a non-adiabatic heitler-london approximation. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 27 :4453–4464.
- [Aubert-Frécon et al., 1999] Aubert-Frécon, M., Rousseau, S., Hadinger, G., and Magnier, S. (1999). An analytical formula for the energy of bound long-range  $0_g^-((1)^3\pi_g)$  state of  $cs_2$ . *Journal of Molecular Spectroscopy*, 192 :239–242.
- [Aucouturier, 1997] Aucouturier, E. (1997). *Nouvelles sources d'atomes froids pour l'horloge atomique*. PhD thesis, Université Paris XI Orsay.
- [Backhaus et al., 1998] Backhaus, P., Manz, J., and Schmidt, B. (1998). Effect of rotations and shape resonances on photoassociation and photoacceleration by short infrared laser pulses. *J. Phys. Chem.*, 102 :4118–4127.
- [Bagnato et al., 1993] Bagnato, V., Marcassa, L., Tsao, C., Wang, Y., and Weiner, J. (1993). Two-color spectroscopy of colliding ultracold atoms. *Physical Review Letters*, 70 :3225–3228.
- [Bahns et al., 1996] Bahns, J. T., Stwalley, W. C., and Gould, P. L. (1996). Laser cooling of molecules : A sequential scheme for rotation, translation, and vibration. *J. Chem. Phys.*, 104 :9689–9697.
- [Bahrim, 1997] Bahrim, C. (1997). *Traitement quantique des transitions intermultiplet lors de collision  $Ne^*(2P^53p)+He$  a énergie thermique. Effet de polarisation. Interprétation des expériences*. PhD thesis, Université Paris XI Orsay.
- [Bahrim et al., 1997] Bahrim, C., Kucal, H., and coise Masnou-Seeuws, F. (1997). Absolute cross section with polarization effects in  $ne^*(2p^53p)+he$  collisions : A detailed comparaison between theory and experiment. *Physical Review A*, 56 :1305–1319.
- [Bambini, 1997] Bambini, A. (1997). Radiative cooling force in atoms with multiplet structure. *Physica Review A*, 56 :3040–3055.
- [Band and Julienne, 1992] Band, Y. B. and Julienne, P. S. (1992). Optical-bloch-equation method for cold-atom collisions : Cs loss from optical traps. *Physical Review A*, 46 :330–343.
- [Band and Julienne, 1995] Band, Y. B. and Julienne, P. S. (1995). Ultracold-molecules production by laser-cooled atom photoassociation. *Physical Review A*, 51 :R4317–R4320.
- [Bartana et al., 1993] Bartana, A., Koslov, R., and Tannor, D. J. (1993). Laser cooling of molecular internal degrees of freedom by a series of shaped pulses. *J. Chem. Phys.*, 99 :196–210.
- [Bartana et al., 1997] Bartana, A., Koslov, R., and Tannor, D. J. (1997). Laser cooling of internal degrees of freedom. ii. *J. Chem. Phys.*, 106 :1435–1448.
- [Baudon et al., 1999a] Baudon, J., Mathevet, R., and Robert, J. (1999a). Atomic interferometry. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 32 :R173–R195.

- [Baudon et al., 1999b] Baudon, J., Robert, J., Miniatura, C., Gorceix, O., Lawson-Daku, B. J., Brodsky, K., Mathevet, R., and Perales, F. (1999b). Interferometry with atoms. *Comment on Atomic and Molecular Physics : Part D*, 34 :161–182.
- [Baxter, 1995] Baxter, C. (1995). Cold rydberg atoms as realizable analogs of chern-simons theory. *Physical Review Letters*, 74 :514–517.
- [Baylis and Drake, 1996] Baylis, W. E. and Drake, G. W. F. (1996). Units and constants. In *Atomic, Molecular, & Optical Physics Handbook*, chapter 1. A.M.S.
- [Beaufour, 1994] Beaufour, M. (1994). *Compensation du champ magnétique terrestre et création d'un gradient de champ pour un piège magnéto-optique en cellule*. Stage de DEUG A au Laboratoire Aimé Cotton, juillet 1994.
- [Beigman and Lebedev, 1995] Beigman, I. L. and Lebedev, V. S. (1995). Collision theory of rydberg atoms with neutral and charged particules. *Physics Reports*, 250 :96–328.
- [Ben-Dahan, 1997] Ben-Dahan, M. (1997). *Transport et relaxation d'atomes de césium : oscillations de Bloch et résonance de diffusion*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie — Paris VI —.
- [Bergman et al., 1987] Bergman, T., Erez, G., and Metcalf, H. J. (1987). Magnetostatic trapping fields for neutral atoms. *Physical Review A*, 35 :1535–1546.
- [Bergmann et al., 1998] Bergmann, K., Theuer, H., and Shore, B. W. (1998). Coherent population transfer among quantum states of atoms and molecules. *Reviews of Modern Physics*, 70 :1003–1025.
- [Beswick, 1994] Beswick, J. A. (1994). *Introduction à la physique moléculaire*, université paris sud orsay edition. Cours du D.E.A. Physique Atomique, Moléculaire et Lasers.
- [Beswick and Vasyutinskii, 1998] Beswick, J. A. and Vasyutinskii, O. S. (1998). Long-range interatomic interactions studies through polarized photofragments techniques. *Comments At. Mol. Phys.*, 34 :69–79.
- [Bethe and Salpeter, 1957] Bethe, H. A. and Salpeter, E. E. (1957). *Quantum mechanics of one- and two-electron atoms*. Springer-Verlag, Berlin.
- [Bhale et al., 1992] Bhale, G., Sasso, A., and Demtröder, W. (1992). Radiative lifetimes and population mechanisms of the  $2^3\pi_g \leftarrow x^3\sigma_u$  of the  $\text{CS}_2$  molecule. *Chemical Physics Letters*, 188 :376–382.
- [Bigelow, 1999] Bigelow, N. P. (1999). New approaches to cold collisions : From photoassociative spectroscopy in  $\text{Na}_2$  to studies of heteronuclear systems. Les Houches, France. Cold Atomic collisions : Formation of cold molecules.
- [Bishop, 1990] Bishop, D. M. (1990). Molecular vibrational and rotational motion in static and dynamic electric fields. *Reviews of Modern Physics*, 62 :343–373.
- [Blangé et al., 1997] Blangé, J. J., Zijlstra, J. M., Amelink, A., Urbain, X., Rudolph, H., van der Straten, P., Beijerinck, H. C. W., and Heideman, H. G. M. (1997). Vibrational state distribution of  $\text{Na}_2^+$  ions created in ultracold collisions. *Physical Review Letters*, 78 :3089–3092.
- [Bleton, 1996] Bleton, A. (1996). *Contribution expérimentale et théorique à l'étude de la photoassociation d'atomes de césium refroidis dans un piège magnéto-optique*. PhD thesis, Université de Paris-sud — Orsay, Paris XI —.
- [Boesten et al., 1997] Boesten, H. M. J. M., Tsai, C. C., Gardner, J., and Verhaar, D. J. H. B. J. (1997). Observation of a shape resonance in the collision of two cold  $^{87}\text{Rb}$  atoms. *Physical Review A*, 55 :636–640.
- [Boesten et al., 1999] Boesten, H. M. J. M., Tsai, C. C., Heinzen, D. J., Moonen, A. J., and Verhaar, B. J. (1999). Time-independent and time-dependent photoassociation of spin-polarized rubidium. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.*, 32 :287–308.
- [Boesten et al., 1996] Boesten, H. M. J. M., Tsai, C. C., Verhaar, B. J., and Heinzen, D. J. (1996). Observation of a shape resonance in cold-atom scattering by pulses photoassociation. *Physical Review Letters*, 77 :5194–5197.
- [Bohn et al., 1999] Bohn, J. L., Jr., J. P. B., Greene, C. H., Wang, H., Gould, P. L., and Stwalley, W. C. (1999). Collisional properties of ultracold potassium : Consequences for degenerate bose and fermi gases. *Physical Review A*, 59 :3660–3664.

- [Bohn and Julienne, 1996] Bohn, J. L. and Julienne, P. S. (1996). Semianalytic treatment of two-color photoassociation spectroscopy and control of cold atoms. *Physical Review A*, 54 :R4637–R4640.
- [Boisseau, 1999] Boisseau, C. (1999). *Interaction d'atomes ultra froids. Extension de la notion de seuil quantique et correction de la condition de quantification semi-classique pour les niveaux vibrationnels proches de la limites de dissociation. D'eplacement lumineux pour une paire d'atomes*. PhD thesis, Université de Paul Sabatier — Toulouse —.
- [Boisseau et al., 1998] Boisseau, C., Audouard, E., and Vigué, J. (1998). Quantization of the highest levels in a molecular potential. *Europhysics letters*, 41 :349–354.
- [Bottcher and Dalgarno, 1974] Bottcher, C. and Dalgarno, A. (1974). A constructive model potential method for atomic interactions. *Proc. Roy. Soc. London A*, 340 :187–198.
- [Bouty, 1994] Bouty, O. (1994). *Énergie d'interaction d'échange à grande distance internucléaire dans une molécule diatomique*. PhD thesis, Université Claude Bernard — Lyon I —.
- [Bouyer, 1992] Bouyer, J.-P. (1992). Stability of an injection-locked dfb 1.5  $\mu\text{m}$  semiconductor laser. *J. Phys. III France*, 2 :1623–1644.
- [Bransden and Joachain, 1986] Bransden, B. H. and Joachain, C. J. (1986). *Physics of atoms and molecules*. British Library Cataloguing in Publication Data. Longman, Hong Kong.
- [Broyer, 1977] Broyer, M. (1977). *Étude de l'état B de la molécule d'iode par excitation laser : propriétés magnétiques. Prédissociation gyroscopique et hyperfine*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie — Paris VI —.
- [Broyer et al., 1978] Broyer, M., Vigué, J., and Lehmann, J. C. (1978). Effective hyperfine hamiltonian in homonuclear diatomic molecules. application to the b state of molecular iodine. *Le journal de physique*, 39 :591–609.
- [Bunker, 1968] Bunker, P. R. (1968). Electronic isotope shift in diatomic molecules and the partial breakdown of the born-oppenheimer approximation. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 28 :422–443.
- [Bussery, 1984] Bussery, B. (1984). *Détermination théorique des coefficients du développement multipolaire de l'énergie d'interaction à grande distance entre deux atomes*. PhD thesis, Université Claude Bernard — Lyon I —.
- [Bussery and Aubert-Frécon, 1985] Bussery, B. and Aubert-Frécon, M. (1985). Multipolar long-range electrostatic, dispersion, and induction energy terms for the interactions between two identical alkali atoms li, na, k, rb, and cs in various electronic states. *J. Chem. Phys.*, 82 :3224–3234.
- [Cabrol, 1996] Cabrol, O. (1996). *Spectroscopie et dynamique de molécules diatomiques : étude théorique des états excités du fluore d'iode. Contribution expérimentale à la spectroscopie femtoseconde du dimère de césium*. PhD thesis, Université de Toulouse 3.
- [Cagnac and Pebay-Peyroula, 1975] Cagnac, B. and Pebay-Peyroula, J. C. (1975). *Physique atomique*. Bordas, Paris.
- [Camparo, 1985] Camparo, J. C. (1985). The diode laser in atomic physics. *Contemp. Phys.*, 26 :443–477.
- [Carlsson et al., 1996] Carlsson, G., Kastberg, A., and Pendrill, L. R. (1996). Absolute wavelength measurement of cs  $d_2$  resonance line. *Metrologia*.
- [Carnal and Mlynek, 1992] Carnal, O. and Mlynek, J. (1992). L'optique atomique. *La Recherche*, 247 :1134–1142.
- [Chandra et al., 1996] Chandra, S., Maheshwari, U. V., and Sharma, A. K. (1996). Rkr potential-energy curve for diatomic molecules. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 34 :925–928.
- [Chang and Li, 1980] Chang, T. and Li, F. Y. (1980). Pulsed dye laser with grating and etalon in a symmetric arrangement. *Applied Optics*, 19 :3651–3654.
- [Chang, 1967] Chang, T. Y. (1967). Moderately long-range interatomic forces. *Reviews of Modern Physics*, 39 :911–942.

- [Chapman et al., 1995] Chapman, M. S., Ekstrom, C. R., Hammond, T. D., Rubenstein, R. A., Schmiedmayer, J., Wehinger, S., and Pritchard, D. (1995). Optics and interferometry with  $\text{Na}_2$  molecules. *Physical Review Letters*, 74 :4783.
- [Chardonnet, 1999] Chardonnet, C. (1999). Ultra-high resolution molecular spectroscopy. Les Houches, France. Cold Atomic collisions : Formation of cold molecules.
- [Chartier, 1997] Chartier, G. (1997). *Manuel d'optique*. Hermès, Paris.
- [Chu, 1992] Chu, S. (1992). Le piégeage optique des particules neutres. *Pour la Science*, 174 :50–57.
- [Chu, 1998] Chu, S. (1998). The manipulation of neutral particles. *Reviews of Modern Physics*, 70 :685–706.
- [Cline et al., 1994] Cline, R. A., Miller, J. D., and Heinzen, D. J. (1994). Study of  $\text{Rb}_2$  long-range states by high-resolution photoassociation spectroscopy. *Physical Review Letters*, 73 :632–634.
- [Cohen-Tannoudji, 1991] Cohen-Tannoudji, C. (1991). Atomic motion in laser light. In *Systèmes fondamentaux en Optique Quantique*, volume LIII, pages 4–166. J. Dalibard and J. M. Raimond and J. Zinn-Justin, (Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam).
- [Cohen-Tannoudji, 1992] Cohen-Tannoudji, C. (1992). Laser cooling and trapping of neutral atoms : theory. *Physics Reports*, 219 :153–164.
- [Cohen-Tannoudji, 1998a] Cohen-Tannoudji, C. (1997–1998a). *Cours au collège de France 1997*.
- [Cohen-Tannoudji, 1999] Cohen-Tannoudji, C. (1998–1999). *Cours au collège de France 1998*. <http://www.lkb.ens.fr/~cct/cours/>.
- [Cohen-Tannoudji, 2000] Cohen-Tannoudji, C. (1999–2000). *Cours au collège de France 1999*. <http://www.lkb.ens.fr/~cct/cours/>.
- [Cohen-Tannoudji et al., 1996] Cohen-Tannoudji, C., Diu, B., and Laloé, F. (1996). *Mécanique quantique*. Hermann, Paris.
- [Cohen-Tannoudji et al., 1987] Cohen-Tannoudji, C., Dupond-Roc, J., and Grynberg, G. (1987). *Photons et Atomes – Introduction à l'Électrodynamique Quantique*. InterEdition, Paris.
- [Cohen-Tannoudji et al., 1988] Cohen-Tannoudji, C., Dupond-Roc, J., and Grynberg, G. (1988). *Processus d'Interaction entre Photons et Atomes*. InterEdition, Paris.
- [Cohen-Tannoudji, 1998b] Cohen-Tannoudji, C. N. (1998b). Manipulating with photons. *Reviews of Modern Physics*, 70 :707–719.
- [Comparat et al., 1999a] Comparat, D., Drag, C., Fioretti, A., Dulieu, O., and Pillet, P. (1999a). Photoassociative spectroscopy and formation of cold molecules in cold cesium vapor : trap-loss spectrum versus ion spectrum. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 192 :239–242.
- [Comparat et al., 1999b] Comparat, D., Drag, C., Tolra, B. L., Fioretti, A., Pillet, P., Crubellier, A., Dulieu, O., and coise Masnou-Seeuws, F. (1999b). Formation of cold  $\text{CS}_2$  ground state molecules through photoassociation in the  $1_u$  pure long-range state. *A paraître*.
- [Condon and Shortley, 1967] Condon, E. U. and Shortley, G. H. (1967). *The theory of atomic spectra*. Cambridge at the university press.
- [Corwin et al., 1998] Corwin, K. L., Lu, Z.-T., Hand, C. F., Epstein, R. J., and Wieman, C. E. (1998). Frequency-stabilized diode laser with the zeeman shift in an atomic vapor. *Applied Optics*, 37 :3295–3298.
- [Côté, 1995] Côté, R. (1995). *Ultra-Cold Collisions of Identical Atoms*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology.
- [Côté and Dalgarno, 1997] Côté, R. and Dalgarno, A. (1997). Mechanism for the production of vibrationally excited ultracold molecules of  $^7\text{Li}$ . *Chemical Physics Letters*, 279 :50–54.
- [Côté and Dalgarno, 1998] Côté, R. and Dalgarno, A. (1998). Photoassociation intensities and radiative trap loss in lithium. *Physical Review A*, 58 :498–508.
- [Côté and Dalgarno, 1999] Côté, R. and Dalgarno, A. (1999). Mechanism for the production of  $^6\text{Li}_2$  and  $^7\text{Li}_2$  ultracold molecules. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 195 :236–245.

- [Côté et al., 1995] Côté, R., Dalgarno, A., Sun, Y., and Hulet, R. G. (1995). Photoabsorption by ultracold atoms and the scattering lengths. *Physical Review Letters*, 74 :3581–3583.
- [Courteille et al., 1998] Courteille, P., Freeland, R. S., Heinzen, D. J., van Abeelen, F. A., and Verhaar, B. J. (1998). Observation of a feshbach resonance in cold atom scattering. *Physical Review Letters*, 81 :69–72.
- [Crépin, 1984] Crépin, C. (1984). *Spectroscopie des molécules Cs<sub>2</sub> et CsH. Étude de la collision réactive Cs\* + H<sub>2</sub> → CsH + H en faisceaux supersoniques croisés*. PhD thesis, Université Pierre et Maris Curie — Paris 6 —.
- [Crubellier et al., 1999] Crubellier, A., Dulieu, O., Masnou-Seeuws, F., Elbs, M., Knöckel, H., and Tiemann, E. (1999). Simple determination of na<sub>2</sub> scattering lengths using observed bound levels at the ground state asymptote. *Eur. Phys. J. D*, 6 :211–220.
- [Dagdighian and Wharton, 1972] Dagdighian, P. J. and Wharton, L. (1972). Molecular beam deflection and resonance spectroscopy of the heteronuclear alkali dimers : <sup>39</sup>k<sup>7</sup>li, rb<sup>7</sup>li, <sup>39</sup>k<sup>23</sup>na, rb<sup>23</sup>na and <sup>133</sup>cs<sup>23</sup>na. *J. Chem. Phys.*, 57 :1487.
- [Dalgarno and Davison, 1966] Dalgarno, A. and Davison, W. D. (1966). The calculation of van der waals interactions. In *Advances in Atomic and Molecular Physics*, volume 2, pages 2–32.
- [Dalibard, 1998] Dalibard, J. (1998). Collisional dynamics of ultra-cold atomic gases. Varenna, Italie. Enrico Fermi Summer School.
- [Dalibard and Cohen-Tannoudji, 1989] Dalibard, J. and Cohen-Tannoudji, C. (1989). Laser cooling below the doppler limit by polarization gradients : simple theoretical models. *J. Opt. Soc. Am. B*, 6 :2023–2045.
- [Dashevskaya et al., 1969] Dashevskaya, E. I., Vorovin, A. I., and Nikitin, E. E. (1969). Theory of excitation tranfert in collision between alkali atoms. i. identical partners. *Canadian Journal of Physics*, 47 :1237–1248.
- [Davis, 1996] Davis, C. C. (1996). *Lasers and Electro-Optics*. Cambridge University Press, Cambridge G.B.
- [de Labachellerie et al., 1992] de Labachellerie, M., Latrasse, C., Kemssu, P., and Cerez, P. (1992). The frequency control of laser diodes. *J. Phys III France*, 2 :1557–1589.
- [de Labachellerie and Passedat, 1993] de Labachellerie, M. and Passedat, G. (1993). Mode-hop suppression of littrow grating-tuned lasers. *Applied Optics*, 32 :269–274.
- [Demtröder, 1996] Demtröder, W. (1996). *Laser Spectroscopy*. Springer.
- [Derevianko et al., 1998] Derevianko, A., Johnson, W. R., and Fritzsche, S. (1998). Many-body calculations of the static atom-wall interaction potential for alkali-metal atoms. *Physical Review A*, 57 :2629–2634.
- [Derevianko et al., 1999] Derevianko, A., Johnson, W. R., Safronova, M. S., and Babb, J. F. (1999). High-precision calculations of dispersion coefficients, static dipole polarizabilities, and atom-wall interaction constant for alkali-metal atoms. *Physica Review letter*, 295 :477–489.
- [Deumens et al., 1994] Deumens, E., Diz, A., Longo, R., and Öhrn, Y. (1994). Time-dependent theoretical treatments of the dynamics of electrons and nuclei in molecular systems. *Review of Modern Physics*, 66 :917–983.
- [Diemer et al., 1991] Diemer, U., Gress, J., and Demtröder, W. (1991). The  $2^3\pi_g \leftarrow x^3\sigma_u$  triplet system of cs<sub>2</sub>. *Chemical Physics Letters*, 178 :330–336.
- [Dion et al., 1999] Dion, C. M., Keller, A., Atabek, O., and Bandrauk, A. D. (1999). Laser-induced alignment dynamics of hcn : Roles of the permanent dipole moment and the polarizability. *Physical Review A*, 59 :1382–1391.
- [Diu et al., 1989] Diu, B., Guthmann, C., Lederer, D., and Roulet, B. (1989). *Physique statistique*. Hermann, Paris.
- [Djerbi, 1998] Djerbi, A. (1998). *Modélisation semi-classique par invariance adiabatique des collisions réactives ion-molécule*. PhD thesis, Université de Paris VI.
- [Djeu, 1978] Djeu, N. (1978). Laser cooling of gases by reradiation at higher frequency transitions. *Optics communications*, 26 :354–356.

- [Djeu and Whitney, 1981] Djeu, N. and Whitney, T. (1981). Laser cooling by spontaneous anti-stokes scattering. *Physical Review Letters*, 46 :236–239.
- [Drag, 2000] Drag, C. (2000). *A paraitre*. PhD thesis, Université de Paris-sud — Orsay, Paris XI —.
- [Drake, 1996] Drake (1996). In *Atomic, Molecular, & Optical Physics Handbook*. A.M.S.
- [Drewsen, 1994] Drewsen, M. (1994). Investigation of sub-doppler cooling effects in a cesium magneto-optical trap. *Applied Physics B*, 59 :283–298.
- [Dunham, 1932] Dunham, J. L. (1932). Energy levels of a rotating vibrator. *Physical Review*, 41 :721–731.
- [Dunning, 1985] Dunning, F. B. (1985). Resource letter : Ahrs-1 : Atoms in high rydberg states. *Am. J. Phys.*, 53 :944–949.
- [Eberly and Milonni, 1992] Eberly, J. H. and Milonni, P. W. (1992). Quantum optics. In *Encyclopedia of physical science and technologie*, volume 13, pages 695–727.
- [Edelstein and Gallagher, 1978] Edelstein, S. A. and Gallagher, T. F. (1978). Rydberg atoms. *Advances in atomic and molecular physics*, 14 :365–392.
- [Ejnisman et al., 1997] Ejnisman, R., Rudy, P., Bigelow, N. P., Cardona, P. S. P., Tuboy, A. M., Milori, D. M. B. P., Bagnato, V. S., and Goldman, I. D. (1997). Studies of weak interactions with ultra-cold atoms. *Brazilian Journal of Physics*, 27 :247–259. Disponible sur la Toile à l'adresse : <http://sbf.if.usp.br/>.
- [Elbs et al., 1999] Elbs, M., Knöckel, H., Laue, T., Samuelis, C., and Tiemann, E. (1999). Observation of the last bound levels near the  $\text{Na}_2$  ground-state asymptote. *Physical Review A*, 59 :3665–3672.
- [Ellert and Corkum, 1999] Ellert, C. and Corkum, P. B. (1999). Disentangling molecular alignment and enhanced ionization in intense maser fields. *Physical Review A*, 59 :R3170–R3173.
- [Ellinger et al., 1994] Ellinger, K., Cooper, J., and Zoller, P. (1994). Light-pressure force in n-atom systems. *Physical Review A*, 49 :3909–3933.
- [Emery, 1996] Emery, G. T. (1996). Hyperfine structure. In *Atomic, Molecular, & Optical Physics Handbook*, chapter 16. A.M.S.
- [Esry et al., 1996] Esry, B. D., Greene, C. H., Zhou, Y., and Lin, C. D. (1996). Role of the scattering length in three-boson dynamics and bose-einstein condensation. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 29 :L51–L57.
- [Eyler et al., 1999] Eyler, E. E., Nikolov, A. N., Ensher, J. R., Wang, H., Stwalley, W. C., and Gould, P. L. (1999). Efficient production of ultracold ground-state potassium molecules. Innsbruck, Autriche. 14<sup>th</sup> International Conference on Laser Spectroscopy.
- [Fabre, 1980] Fabre, C. (1980). *Étude théorique et expérimentale de l'interaction d'un atome très excité avec le rayonnement. Application à la spectroscopie des états de Rydberg du sodium*. PhD thesis, Université Pierre et Maris Curie — Paris 6 —.
- [Fäldt and Wilkin, 1998] Fäldt, G. and Wilkin, C. (1998). Bound and unbound wave functions at short distances. *Am. J. Phys.*, 66 :876–880.
- [Favre and Guen, 1991] Favre, F. and Guen, D. L. (1991). 82 nm of continuous tunability for an external cavity semiconductor laser. *Electronics Letters*, 27 :183–184.
- [Fedichev et al., 1996] Fedichev, P. O., Kagan, Y., Shlyapnikov, G. V., and Walraven, J. T. M. (1996). Influence of nearly resonant light on scattering length in low-temperature atomic gases. *Physical Review Letters*, 77 :2913–2916.
- [Fellows, 1991] Fellows, C. E. (1991). *Etude de la molécule d'alcalin mixte NaLi par spectroscopie par transformée de Fourier et fluorescence induite par laser*. PhD thesis, Université Paris XI Orsay.
- [Fioretti, 1999] Fioretti, A. (1999). *Atom-atom collisions in a vapor of laser-cooled cesium atoms*. PhD thesis, Scuola Normale Superiore — Pisa —.
- [Fioretti et al., 1998a] Fioretti, A., Comparat, D., Crubellier, A., Dulieu, O., Masnou-Seeuws, F., and Pillet, P. (1998a). Formation of cold  $\text{CS}_2$  molecules through photoassociation. *Physical Review Letters*, 80 :4402–4405.



- [Fioretti et al., 1999a] Fioretti, A., Comparat, D., Drag, C., Amiot, C., Dulieu, O., Masnou-Seeuws, F., and Pillet, P. (1999a). Photoassociative spectroscopy of the  $\text{cs}_2 0_g^-$  long-range state. *Eur. Phys. J. D.*, 5 :389–403.
- [Fioretti et al., 1998b] Fioretti, A., Comparat, D., Drag, C., Crubellier, A., Dulieu, O., Masnou-Seeuws, F., Amiot, C., and Pillet, P. (1998b). Translationally cold  $\text{cs}_2$  molecules formation in a magneto-optical trap. edited by A.I.P. : J.C. Vikerma, I. Lyon N. P. Lockyer, and J. E. Parks. CP454 Resonance Ionisation Spectroscopy.
- [Fioretti et al., 1999b] Fioretti, A., Comparat, D., Drag, C., Gallagher, T. F., and Pillet, P. (1999b). Long-range forces between cold atoms. *Physical Review Letters*, 82 :1839–1842.
- [Fischer, 1996] Fischer, C. F. (1996). Atomic structure : Multiconfiguration hartree-fock theorie. In *Atomic, Molecular, & Optical Physics Handbook*, chapter 21. A.M.S.
- [Flambaum et al., 1999] Flambaum, V. V., Gribakin, G. F., and Harabati, C. (1999). Analytical calculation of cold-atom scattering. *Physical Review A*, 59 :1998–2005.
- [Flannery, 1996] Flannery, A. R. (1996). Elastic scattering : Classical, quantal, and semiclassical theory. In *Atomic, Molecular, & Optical Physics Handbook*, chapter 43. A.M.S.
- [Fleischhauer et al., 1999] Fleischhauer, M., Unanyan, R., Shore, B. W., and Bergmann, K. (1999). Coherent population transfer beyond the adiabatic limit : Generalized matched pulses and higher-order trapping states. *Physical Review A*, 59 :3751–3760.
- [Forrey, 1999] Forrey, R. C. (1999). Vibrational relaxation of trapped molecules. Les Houches, France. Cold Atomic collisions : Formation of cold molecules.
- [Forrey et al., 1999a] Forrey, R. C., Balakrishnan, N., Dalgarno, A., Haggerty, M. R., and Heller, E. J. (1999a). Quasiresonant energy transfer in ultracold atom-diatom collisions. *Physical Review Letters*, 82 :2657–2660.
- [Forrey et al., 1999b] Forrey, R. C., Kharchenko, V., Balakrishnan, N., and Dalgarno, A. (1999b). Vibrational relaxation of trapped molecules. *Physical Review A*, 59 :2146–2152.
- [Fortagh et al., 1998] Fortagh, J., Grossmann, A., Hänsch, T. W., and Zimmermann, C. (1998). Fast loading of a magneto-optical trap from a pulsed thermal source. *Journal of Applied Physics*, 84 :6499–6501.
- [Foucrault et al., 1992] Foucrault, M., Millie, P., and Daudey, J. P. (1992). Non perturbative method for core-valence correlation in pseudopotential calculations : Application to the  $\text{rb}_2$  and  $\text{cs}_2$  molecules. *Journal of Chemical Physics*, 96 :1257–1264.
- [Frasier et al., 1999] Frasier, J. S., Celli, V., and Blum, T. (1999). Resonant processes in a frozen gas. *Physical Review A*, 59 :4358–4367.
- [Friedrich and Herschbach, 1995] Friedrich, B. and Herschbach, D. (1995). Alignment and trapping of molecules in intense laser fields. *Physical Review Letters*, 74 :4623–4626.
- [Friedrich et al., 1999] Friedrich, B., Weinstein, J. D., deCarvalho, R., and Doyle, J. (1999). Zeeman spectroscopy of caH molecules in a magnetic trap. *Journal of Chemical Physics*, 110 :2376–2383.
- [Friedrich, 1998] Friedrich, H. (1998). *Theoretical Atomic Physics*. Springer-Verlag, Berlin.
- [Fröman and Fröman, 1998] Fröman, N. and Fröman, P. O. (1998). Jwkb connection-formula problem revisited again via borel summation. *Journal of Mathematical Physics*, 39 :4417–4429.
- [Gajda and Mostowski, 1994] Gajda, M. and Mostowski, J. (1994). Three-dimensional theory of the magneto-optical trap : Doppler cooling in the low-intensity limit. *Physical Review A*, 49 :4864–4875.
- [Gallagher, 1994a] Gallagher, J. W. (1994a). Guide for users of data resources. In *Advances in Atomic and Molecular Physics*, volume 33, pages 373–388.
- [Gallagher, 1992] Gallagher, T. F. (1992). Resonant collisional energy transfer between rydberg atoms. *Physics Reports*, 210 :320–366.
- [Gallagher, 1994b] Gallagher, T. F. (1994b). Microwave multiphoton transitions in rydberg atoms. *Comments At. Mol. Phys.*, 30 :221–230.

- [Gallagher, 1994c] Gallagher, T. F. (1994c). *Rydberg Atoms*. Cambridge monographs on atomic, molecular and chemical physics. Cambridge University Press, Cambridge.
- [Gallagher, 1996] Gallagher, T. F. (1996). Rydberg atoms. In *Atomic, Molecular, & Optical Physics Handbook*, chapter 14. A.M.S.
- [Gallas et al., 1985] Gallas, J. A. C., Leuchs, G., Walther, H., and Figger, H. (1985). Rydberg atoms : High-resolution spectroscopy and radiation interaction-rydberg molecules. In *Advances in Atomic and Molecular Physics*, volume 20, pages 413–473.
- [Gao, 1996] Gao, B. (1996). Theory of slow-atom collisions. *Physical Review A*, 54 :2022–2039.
- [Gao, 1998] Gao, B. (1998). Solutions of the schrödinger equation for an attractive  $1/r^6$  potential. *Physical Review A*, 58 :1728–1735.
- [Gardner et al., 1995] Gardner, J. R., Cline, R. A., Miller, J. D., Heinzen, D. J., Boesten, H. M. J. M., and Verhaar, B. J. (1995). Collisions of doubly spin-polarized, ultracold  $^{85}\text{Rb}$  atoms. *Physical Review Letters*, 74 :3764–3767.
- [Garraway and Suominen, 1998] Garraway, B. M. and Suominen, K.-A. (1998). Adiabatic passage by light-induced potentials in molecules. *Physical Review Letters*, 80 :932–935.
- [Gensemer and Gould, 1998] Gensemer, S. D. and Gould, P. L. (1998). Ultracold collisions observed in real time. *Physical Review Letters*, 80 :936–939.
- [Gerstenkorn et al., 1982] Gerstenkorn, S., Vergès, J., and Chevillard, J. (1982). *Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'iode*. Laboratoire Aimé Cotton.
- [Goldman, 1996] Goldman, S. P. (1996). Atoms in strong fields. In *Atomic, Molecular, & Optical Physics Handbook*, chapter 13. A.M.S.
- [Golovko et al., 1996] Golovko, V. F., Mikhailenko, S. N., and Tyuterev, V. G. (1996). Combined application of the padé technique and the rkr method for extrapolation of the function of potential energy of diatomic molecules. *Optics and Spectroscopy*, 81 :743–745.
- [Gomberoff and Power, 1966] Gomberoff, L. and Power, E. A. (1966). Retardation in non-dispersive interactions between molecules. *Proc. Roy. Soc. (London)*, 295 :477–489.
- [Goodisman, 1973] Goodisman, J. (1973). *Diatomic interaction potential theory*. Academic Press, New York.
- [Goy et al., 1982] Goy, P., Raymond, J. M., Vitrant, G., and Haroche, S. (1982). Millimeter-wave spectroscopy in cesium rydberg states. quantum defects, fine- and hyperfine-structure measurements. *Physical Review A*, 26 :2733–2742.
- [Grego et al., 1996] Grego, S., Colla, M., Fioretti, A., Müller, J. H., Verkerk, P., and Arimondo, E. (1996). A cesium magneto-optical trap for cold collisions studies. *Optics Communications*, 132 :519–526.
- [Greiner et al., 1998] Greiner, G., Boggs, B., Wang, T., and Mossberg, T. W. (1998). Laser frequency stabilisation by means of optical self-heterodyne beat-frequency control. *Optics Letters*, 16 :1280–1282.
- [Grelu, 1996] Grelu, P. (1996). *Étude expérimentale de non-linéarités dispersives dans un milieu d'atomes piégés par laser*. PhD thesis, Université de Paris-sud — Orsay, Paris XI —.
- [Gribakin and Flambaum, 1993] Gribakin, G. F. and Flambaum, V. V. (1993). Calculation of the scattering length in atomic collisions using the semiclassical approximation. *Physical Review A*, 48 :546–553.
- [Gross and Dantus, 1997] Gross, P. and Dantus, M. (1997). Femtosecond photoassociation : Coherence and implications for control in bimolecular reactions. *J. Chem. Phys.*, 106 :8013.
- [Grynberg et al., 1997] Grynberg, G., Aspect, A., and Fabre, C. (1997). *Introduction aux lasers et à l'optique quantique*. Ellipses. Cours de l'école polytechnique.
- [Guery-Odelin, 1998] Guery-Odelin, D. (1998). *Dynamique collisionnelle des gaz d'alcalins lourds : du refroidissement évaporatif à la condensation de Bose-Einstein*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie — Paris VI —.
- [Guéry-Odelin et al., 1998a] Guéry-Odelin, D., Söding, J., Desbiolles, P., and Dalibard, J. (1998a). Is bose-einstein condensation of atomic cesium possible. *Europhysics Letters*, 44 :25–30.

- [Guéry-Odelin et al., 1998b] Guéry-Odelin, D., Söding, J., Desbiolles, P., and Dalibard, J. (1998b). Strong evaporative cooling of a trapped cesium gas. *Optics Express*, 2 :323–329.
- [Guidoni, 1998] Guidoni, L. (1998). *Quasicristaux optiques : Refroidissement et piégeage d'atomes de césium dans un potentiel lumineux quasi-périodique*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie — Paris VI —.
- [Guo and Arimondo, 1996] Guo, J. and Arimondo, E. (1996). Laser cooling of rydberg atoms in bichromatic standing waves. *Physical Review A*, 53 :R1224–R1227.
- [Guo et al., 1996] Guo, J., Korsunsky, E., and Arimondo, E. (1996). Laser cooling of rydberg atoms by velocity-selective coherent population trapping. *Quantum Semiclass. Opt.*, 8 :557–569.
- [Hadinger et al., 1996] Hadinger, G., Hadinger, G., Magnier, S., and Aubert-Frécon, M. (1996). A particular case of asymptotic formulas for exchange energy between two long-range interacting atoms with open valence shells of any type : Application to the ground state of alkali dimers. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 175 :441–444.
- [Hafid, 1994] Hafid, M. (1994). *Étude de la molécule BaCl par spectrométrie par transformation de Fourier et fluorescence induite par laser*. PhD thesis, Université de Paris-sud — Orsay, Paris XI —.
- [Haroche, 1978] Haroche, S. (1978). Des atomes géants. *La recherche*, 9 :733–742.
- [Haroche and Raimond, 1985] Haroche, S. and Raimond, J. M. (1985). Radiative properties of rydberg states in resonant cavities. In *Advances in Atomic and Molecular Physics*, volume 20, pages 347–411.
- [Hartmann et al., 1996] Hartmann, M., Mielke, F., Toennies, J. T., Vilesov, A. F., and Benedek, G. (1996). Direct spectroscopic observation of elementary excitations in superfluid he droplets. *Physical Review Letters*, 76 :4560–4563.
- [Harvey and Myatt, 1991] Harvey, K. C. and Myatt, C. J. (1991). External-cavity diode laser using a grazing-incidence diffraction grating. *Optics Letters*, 16 :910–912.
- [Hasted, 1972] Hasted, J. B. (1972). *Physics of atomic collisions*. London Butterworths, London.
- [Heather and Julienne, 1993] Heather, R. W. and Julienne, P. S. (1993). Theory of laser-induced associative ionization of ultracold na. *Physical Review A*, 47 :1887–1906.
- [Hecht, 1989] Hecht (1989). *Optics*. Hermann, Paris.
- [Heinzen, 1997] Heinzen, D. J. (1997). Ultracold atomic interactions and bose-einstein condensation. *International Journal of Modern Physics B*, 11 :3297–3304.
- [Heinzen, 1998] Heinzen, D. J. (1998). Ultracold atomic interactions. Varenna, Italie. Enrico Fermi Summer School.
- [Henriet-Scavennec, 1983] Henriët-Scavennec, A. (1983). *Détermination théorique des courbes d'énergie des ions moléculaires alcalins  $Li_2^+$ ,  $Na_2^+$ ,  $K_2^+$ . Application au traitement des dimères par une méthode d'orbitales corrélées*. PhD thesis, Université de Paris-sud — Orsay —.
- [Herrmann et al., 1979] Herrmann, A., Leutwyler, S., Wöste, L., and Schumacher, E. (1979). Molecular spectroscopy by photodeflection of  $na_2$  in a supersonic nozzle beam. *Chemical Physics Letters*, 62 :444–449.
- [Herzberg, 1950] Herzberg, G. (1989 (réédition corrigée de 1950)). *Spectra of Diatomic Molecules*. Molecular Spectra and Molecular Structure. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida.
- [Hezel et al., 1992] Hezel, T. P., Burkhardt, C. E., Ciocca, M., He, L.-W., and Leventhal, J. J. (1992). Classical view of the properties of rydberg atoms : application of the correspondence principle. *Am. J. Phys.*, 60 :329–335.
- [Hill, 1996] Hill, R. N. (1996). Hydrogenic wave functions. In *Atomic, Molecular, & Optical Physics Handbook*, chapter 9. A.M.S.
- [Holland et al., 1994] Holland, M. J., Suominen, K.-A., and Burnett, K. (1994). Cold collisions in a laser field : Quantum monte carlo treatment of radiative heating. *Physical Review A*, 50 :1513–1531.
- [Höpe et al., 1994] Höpe, A., Haubrich, D., Schadwinkel, H., Strauch, F., and Meschede, D. (1994). Optical trapping in a cesium cell with linearly polarised light and at zero magnetic field. *Europhysics Letters*, 28 :7–12.

- [Horowitz and Hill, 1996] Horowitz, P. and Hill, W. (1996). *The art of electronics*. Cambridge university Press, U.S.A.
- [Hougen, 1970] Hougen, J. T. (1970). The calculation of rotational energy levels and rotational line intensities in diatomic molecules. *National Bureau of Standards Monograph*, 115 :1–50.
- [Huestis, 1996] Huestis, D. L. (1996). Radiative transition probabilities. In *Atomic, Molecular, & Optical Physics Handbook*, chapter 32. A.M.S.
- [Hutson, 1981] Hutson, J. M. (1981). Centrifugal distortion constants for diatomic molecules : an improved computational method. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.*, 14 :851–857.
- [Huynh, 1998] Huynh, B. (1998). *Ionisation associative entre atomes de sodium excités par un rayonnement polarisé : tèse d'un modèle théorique par confrontation aux diverses expériences. Extension au cas du potassium*. PhD thesis, Université Paris XI Orsay.
- [III and Walker, 1995] III, R. W. and Walker, T. (1995). Magneto-optical trapping and ultracold collisions of potassium atoms. *J. Opt. Soc. Am. B*, 12 :1393–1397.
- [Iken and Uzer, 1996] Iken, M. A. and Uzer, T. (1996). Rydberg atoms in strong static fields. In *Atomic, Molecular, & Optical Physics Handbook*, chapter 15. A.M.S.
- [Iles, 1980] Iles, M. K. (1980). Unified single-pass model of linewidths in the hänsch, single- and double-grating grazing-incidence. *Applied Optics*, 20 :985–988.
- [Inouye et al., 1998] Inouye, S., Andrews, M. R., Stenger, J., Miesner, H.-J., Stamper-Kurn, D. M., and Ketterle, W. (1998). Observation of feshbach resonances in bose-einstein condensate. *Nature*, 392 :151–154.
- [Jackson, 1975] Jackson, J. D. (1975). *Classical Electrodynamics*. John Willey & Sons, New York.
- [JI et al., 1995] Ji, B., Tsai, C.-C., Li, L., Whang, T.-J., Wang, H., Bahns, J. T., Stwalley, W. C., and LeRoy, R. J. (1995). Determination of the long-range potential and dissociation energy of the  $1^3\delta_g$  state of  $\text{na}_2$ . *J. Chem. Phys.*, 103 :7240–7254.
- [Ji et al., 1995] Ji, B., Tsai, C.-C., and Stwalley, W. C. (1995). Proposed modification of the criterion for the region of validity of the inverse-power expansion in diatomic long-range potentials. *Chemical Physics Letters*, 236 :242–246.
- [Joachain, 1987] Joachain, C. J. (1987). *Quantum collision theory*. North-Holland, Amsterdam.
- [Joindot, 1992] Joindot, I. (1992). Measurement of relative intensity noise (rin) in semiconductor laser. *J. Phys III France*, 2 :1591–1603.
- [Jones et al., 1996] Jones, K. M., Julienne, P. S., Lett, P. D., Phillips, W. D., Tiesinga, E., and Williams, C. J. (1996). Measurement of the atomic  $\text{na}(3p)$  lifetime and of retardation in the interaction between two atoms bound in a molecule. *Europhysics Letters*, 35 :85–90.
- [Jones et al., 1997] Jones, K. M., Maleki, S., Ratliff, L. P., and Lett, P. D. (1997). Two-colour photoassociation spectroscopy of ultracold sodium. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 30 :289–308.
- [Jr, 1992] Jr, T. F. J. (1992). Laser, tunable dye. In *Encyclopedia of physical science and technologie*, volume 8, pages 623–670.
- [Julienne et al., 1993] Julienne, P., Smith, A. M., and Burnett, K. (1993). Theory of collisions between laser cooled atoms. *Advances in atomic and molecular physics*, 30 :141–198.
- [Julienne, 1996] Julienne, P. S. (1996). Cold binary atomic collisions in a light field. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 101 :487–503.
- [Julienne et al., 1998] Julienne, P. S., Burnett, K., Band, Y. B., and Stwalley, W. C. (1998). Stimulated raman molecule production in bose-einstein condensates. *Physical Review A*, 58 :R797–R800.
- [Julienne and Mies, 1989] Julienne, P. S. and Mies, F. H. (1989). Collisions of ultracold trapped atoms. *J. Opt. Soc. Am. B*, 6 :2257–2269.
- [Julienne et al., 1994] Julienne, P. S., Suominen, K.-A., and Band, Y. (1994). Complex-potential model of collisions of laser-cooled atoms. *Physical Review A*, 49 :3890–3896.

- [Julienne and Vigué, 1991] Julienne, P. S. and Vigué, J. (1991). Cold collisions of ground- and excited-state alkali-metal atoms. *Physical Review A*, 44 :4464–4485.
- [Kane, 1995] Kane, D. M. (1995). External-cavity diode lasers with different devices and collimating optics. *Applied Optics*, 34 :4316–4325.
- [Kastler, 1950] Kastler, A. (1950). Quelques suggestions concernant la production optique et la détection optique d'une inégalité de population des niveaux de quantification spatiale des atomes. application à l'expérience de Stern et Gerlach et à la résonance magnétique. *Le journal de physique et le radium*, 11 :255–265.
- [Ketterle et al., 1993] Ketterle, W., Davis, K. B., Joffe, M. A., Martin, A., and Pritchard, D. E. (1993). High densities of cold atoms in *dark* spontaneous-force optical trap. *Physical Review Letters*, 70 :2253–2256.
- [Kharchenko et al., 1997] Kharchenko, P., Babb, J. F., and Dalgarno, A. (1997). Long range interactions of sodium atoms. *Physical Review A*, 55 :3566–3572.
- [Kim, 1993] Kim, B. (1993). Direct observation of the  $(2)^3\pi_u$  state of  $\text{cs}^-2$  by resonance enhanced two photon ionization spectroscopy in a very cold molecular beam. *J. Chem. Phys.*, 99 :5677–5681.
- [Kim and Yoshihara, 1993a] Kim, B. and Yoshihara, K. (1993a). Determination of adiabatic ionization potential of  $\text{cs}_2$  and  $\text{cs}_3$  in a very cold molecular beam using time-of-flight mass spectrometry. *Chemical Physics Letters*, 202 :437–441.
- [Kim and Yoshihara, 1993b] Kim, B. and Yoshihara, K. (1993b). Triplet-triplet transition of  $\text{cs}_2$  studied by multiphoton ionization spectroscopy in a very cold pulsed molecular beam. *Chemical Physics Letters*, 204 :407–410.
- [King, 1999] King, F. W. (1999). High-precision calculations of lithium atom. In *Advances in Atomic and Molecular Physics*, volume 40, pages 57–105.
- [Kittel, 1983] Kittel, C. (1983). *Physique de l'état solide*. Bordas, Paris.
- [Klingshirn, 1997] Klingshirn, C. F. (1997). *Semiconductor Optics*. Springer, Berlin.
- [Kogelnik and Li, 1966] Kogelnik, H. and Li, T. (1966). Laser beams and resonators. *Proc. IEEE*, 54 :1312–1329.
- [Kokkelmans et al., 1998] Kokkelmans, S. J. J. M., Verhaar, B. J., and Gibble, K. (1998). Prospects for Bose-Einstein condensation in cesium. *Physical Review Letters*, 81 :951–954.
- [Kokoouline, 1999] Kokoouline, V. (1999). *Traitement théorique des collisions entre des atomes froids : mise au point des méthodes numériques*. PhD thesis, Université Paris XI Orsay.
- [Kolos and Wolniewicz, 1963] Kolos, W. and Wolniewicz, L. (1963). Nonadiabatic theory for diatomic molecules and its application to the hydrogen molecule. *Review of Modern Physics*, 35 :473–483.
- [Krauss and Stevens, 1990] Krauss, M. and Stevens, W. J. (1990). Effective core potentials and accurate energy curves for  $\text{cs}_2$  and other alkali diatomics. *Journal of Chemical Physics*, 93 :4236–4242.
- [Lambrecht et al., 1996] Lambrecht, A., Giacobino, E., and Reynaud, S. (1996). Atomic number fluctuations in a falling cold atom cloud. *Quantum Semiclass.*, 8 :457–472.
- [Landau and Lifchitz, 1988] Landau, L. and Lifchitz, E. (1988). *Mécanique quantique*. Mir (réédité par Ellipses), Moscou.
- [Landau and Lifchitz, 1989a] Landau, L. and Lifchitz, E. (1989a). *Électrodynamique quantique*. Mir (réédité par Ellipses), Moscou.
- [Landau and Lifchitz, 1989b] Landau, L. and Lifchitz, E. (1989b). *Théorie des champs*. Mir (réédité par Ellipses), Moscou.
- [Lankhuijzen and Noordam, 1997] Lankhuijzen, G. M. and Noordam, L. D. (1997). Rydberg ionization : from field to photon. *Advances in atomic, molecular and optical physics*, 38 :121–150.
- [Laughlin and Victor, 1988] Laughlin, C. and Victor, G. A. (1988). Model-potential methods. *Advances in atomic and molecular physics*, 25 :163–192.

- [Lee and Yang, 1996] Lee, H. S. and Yang, S. H. (1996). Long-term stabilization of the frequency and power of a laser diode. *Rev. Sci. Instrum.*, 67 :2671–2674.
- [Lefebvre-Brion, 1990] Lefebvre-Brion, H. (1990). Hund's case (e) : Application to rydberg states with a  $2\pi$  ionic core. *J. Chem. Phys.*, 93 :5898–5901.
- [Lefebvre-Brion and Field, 1986] Lefebvre-Brion, H. and Field, R. W. (1986). *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules*. Academic Press, INC., London.
- [Legere and Gibble, 1998] Legere, R. and Gibble, K. (1998). Quantum scattering in a juggling atomic fountain. *Physical Review Letters*, 81 :5780–5783.
- [Leo et al., 1998] Leo, P. J., Tiesinga, E., Julienne, P. S., Walter, D. K., Kadlecsek, S., and Walker, T. G. (1998). Elastic and inelastic collisions of cold spin-polarized  $^{133}\text{Cs}$  atoms. *Physical Review Letters*, 81 :1389–1392.
- [Leonhardt, 1995] Leonhardt, D. (1995). *Photoassociative ionization of ultra cold rubidium in a magneto-optical Trap*. PhD thesis, University of Maryland.
- [Leonhardt and Weiner, 1995] Leonhardt, D. and Weiner, J. (1995). Direct two-color photoassociative ionization in a rubidium magneto-optic trap. *Physical Review A*, 52 :R4432–R4435.
- [Leonhardt and Weiner, 1996] Leonhardt, D. and Weiner, J. (1996). Direct two-color photoassociative ionization in a rubidium magneto-optic trap. *Physical Review A*, 53 :2904.
- [LeRoy, 1972] LeRoy, R. J. (1972). Dependence of the diatomic rotational constant  $b_v$  on the long-range internuclear potential. *Canadian Journal of Physics*, 50 :953–959.
- [LeRoy, 1980] LeRoy, R. J. (1980). Theory of deviations from the limiting near-dissociation behavior of diatomic molecules. *J. Chem. Phys.*, 73 :6003–6012.
- [LeRoy, 1994] LeRoy, R. J. (1994). Near-dissociation expansions and dissociation energies for  $\text{mg}^+$ -(rare gas) dimers. *J. Chem. Phys.*, 101 :10217–10228.
- [LeRoy and Bernstein, 1970] LeRoy, R. J. and Bernstein, R. B. (1970). Dissociation energy and long-range potential of diatomic molecules from vibrational spacings of higher levels. *J. Chem. Phys.*, 52 :3869–3879.
- [Lett et al., 1993] Lett, P. D., Helmerson, K., Phillips, W. D., Ratliff, L. P., Rolston, S. L., and Wagshul, M. E. (1993). Spectroscopy of  $\text{Na}_2$  by photoassociation of laser-cooled  $\text{Na}$ . *Physical Review Letters*, 71 :2200–2203.
- [Lett et al., 1999] Lett, P. D., Jones, K. M., and Fatemi, F. (1999). Ultracold photoassociative spectroscopy of cold sodium molecules. Les Houches, France. Cold Atomic collisions : Formation of cold molecules.
- [Lett et al., 1995] Lett, P. D., Julienne, P. S., and Phillips, W. D. (1995). Photoassociative spectroscopy of laser cooled atoms. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 46 :423–452.
- [Leybold, ] Leybold. *Base de la technique du vide, calculs et tables*, leybold s.a. edition. Manuel de 1990.
- [Li et al., 1997] Li, Y., Rao, J., and Li, B. (1997). Positions and widths of anticrossing for  $\text{Cs}$  rydberg stark states. *Optics Communications*, 135 :55–59.
- [Lintz and Bouchiat, 1998] Lintz, M. and Bouchiat, M. A. (1998). Dimer destruction in a  $\text{Cs}$  vapor by a laser close to atomic resonance. *Physical Review Letters*, 80 :2570–2573.
- [Littman and Metcalf, 1978] Littman, M. G. and Metcalf, H. J. (1978). Spectrally narrow pulsed dye laser without beam expander. *Applied Optics*, 17 :2224–2227.
- [Lloyd Armstrong, 1971] Lloyd Armstrong, J. (1971). *Theory of The hyperfine Structure of Free Atoms*. Wiley-Interscience, New York.
- [Löhmansröben et al., 1990] Löhmansröben, H.-G., Bahatt, D., and Even, U. (1990). Spectroscopy of jet-cooled tetracene derivatives in the first excited singlet state. *J. Phys. Chem.*, 94 :4025–4039.
- [Lowell, 1998] Lowell, J. R. (1998). *Dipole-Dipole Interactions in a Frozen Rydberg Gas*. PhD thesis, University of Virginia.
- [Lucas-Leclin, 199] Lucas-Leclin, G. (199). *Importance des propriétés spectrales des lasers pour les performances des horloges atomiques à pompage optique*. PhD thesis, Université de Paris-sud — Orsay, Paris XI

- [Lukashenko and Pitatelev, 1985] Lukashenko, V. I. and Pitatelev, G. V. (1985). Formation of  $k_2$ ,  $rb_2$ , and  $cs_2$  molecules in the  $x^2\sigma^1$  state due to three-particle atom-atom recombination. *Opt. Spectrosc. (USSR)*, 59 :164–167.
- [MacAdam et al., 1992] MacAdam, K. B., Steinbach, A., and Weiman, C. (1992). A narrow-band tunable diode laser system with grating feedback, and saturated absorption spectrometer for  $cs$  and  $rb$ . *Am. J. Phys.*, 60 :1098–1111.
- [Magill et al., 1988] Magill, P. D., Stewart, B., Smith, N., and Pritchard, D. E. (1988). Dynamics of quasi-resonant vibration-rotation transfer in atom-diatom scattering. *Physical Review Letters*, 60 :1943–1946.
- [Magnier, 1993] Magnier, S. (1993). *Détermination des états électroniques excités des molécules  $Na_2$  et  $K_2$ . Application aux collisions entre atomes excités par laser*. PhD thesis, Université de Paris-sud — Orsay, Paris XI —.
- [Manakov et al., 1986] Manakov, N. L., Ovsiannikov, V., and Rapoport, L. P. (1986). Atoms in laser field. *Physics Reports*, 141 :319–433.
- [Margenau, 1939] Margenau, H. (1939). Van der waals forces. *Reviews of Modern Physics*, 11 :1–34.
- [Marinescu, 1994] Marinescu, M. (1994). Computation of the scattering length and effective range in molecular physics. *Physical Review A*, 50 :3177–3180.
- [Marinescu, 1997] Marinescu, M. (1997). Dispersion coefficients for the  $np - np$  asymptote of homonuclear alkali-metal dimers. *Physical Review A*, 56 :4764–4773.
- [Marinescu et al., 1994a] Marinescu, M., Badd, J. F., and Dalgarno, A. (1994a). Long range potentials, including retardation, for the interaction of two alkali-metal atoms. *Physical Review A*, 50 :3096–3104.
- [Marinescu and Dalgarno, 1994] Marinescu, M. and Dalgarno, A. (1994). Long-range diagonal adiabatic corrections for the ground state of alkali-metal dimers. *Physical Review A*, 57 :1821–1826.
- [Marinescu and Dalgarno, 1995] Marinescu, M. and Dalgarno, A. (1995). Dispersion forces and long-range electronic transition dipole moments of alkali-metal dimer excited states. *Physical Review A*, 52 :311–328.
- [Marinescu and Dalgarno, 1996] Marinescu, M. and Dalgarno, A. (1996). Analytical interaction potentials of the long range alkali-metal dimers. *Zeitschrift für physik D*, 36 :239–248.
- [Marinescu and Sadeghpour, 1994] Marinescu, M. and Sadeghpour, H. R. (1994). Long-range potentials for two-species alkali-metal atoms. *Physical Review A*, 57 :1821–1826.
- [Marinescu et al., 1994b] Marinescu, M., Sadeghpour, H. R., and Dalgarno, A. (1994b). Dispersion coefficients for alkali-metal dimers. *Physical Review A*, 49 :982–988.
- [Marinescu and Starace, 1997] Marinescu, M. and Starace, A. F. (1997). Dispersion coefficients for highly excited molecular states of  $k_2$ . *Physical Review A*, 59 :4321–4323.
- [Marinescu and You, 1999] Marinescu, M. and You, L. (1999). Casimir-polder long-range interaction potentials between alkali-metal atoms. *Physical Review A*, 59 :1936–1954.
- [Martin et al., 1997] Martin, F., Aubert-Frécon, M., Bacis, R., Crozet, P., Linton, C., Magnier, S., Ross, A. J., and Russier, I. (1997). General analytical form for the long-range potential of the  $(ns + np_j) 0_u^+$  states of the alkali dimers applied to  $^6Li_2$ . *Physical Review A*, 55 :3458–3464.
- [Mathieu et al., 1991] Mathieu, J. P., Kastler, A., and Fleury, P. (1991). *Dictionnaire de physique*. Masson (Eyrolles).
- [McAlexander et al., 1996] McAlexander, W. I., Abraham, E. R. I., and Hulet, R. G. (1996). Radiative lifetime of  $2p$  state of lithium. *Physical Review A*, 54 :R5–R8.
- [McAlexander et al., 1995] McAlexander, W. I., Abraham, E. R. I., Ritchie, N. W., William, C. J., Stoof, H. T. C., and Hulet, R. G. (1995). Precise atomic radiative lifetime via photoassociative spectroscopy of ultracold lithium. *Physical Review A*, 51 :R871–R874.
- [McDaniel and Mansky, 1994] McDaniel, E. W. and Mansky, E. J. (1994). Guide to bibliographies, books, reviews and compendia of data on atomic collisions. In *Advances in Atomic and Molecular Physics*, volume 33, pages 389–463.

- [Meath, 1968] Meath, W. J. (1968). Retarded interaction energies between like atoms in different energy states. *J. Chem. Phys.*, 48 :227–235.
- [Messiah, 1964] Messiah, A. (1964). *Mécanique quantique*. Dunod (réédité chez Ellipse), Paris.
- [Metcalf and van der Straten, 1994] Metcalf, H. and van der Straten, P. (1994). Cooling and trapping of neutral atoms. *Physics Reports*, 244 :203–286.
- [Mies, 1984a] Mies, F. H. (1984a). A multichannel quantum defect analysis of diatomic predissociation and inelastic atomic scattering. *J. Chem. Phys.*, 80 :2514–2525.
- [Mies, 1984b] Mies, F. H. (1984b). A multichannel quantum defect analysis of two-state couplings in diatomic molecules. *J. Chem. Phys.*, 80 :2526–2536.
- [Mies et al., 1996] Mies, F. H., Williams, C. J., Julienne, P. S., and Krauss, M. (1996). Estimating bounds on collisional relaxation rates of spin-polarized  $^8\text{Rb}$  atoms at ultracold temperatures. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 101 :521–535.
- [Miller, 1994] Miller (1994). *Photoassociation of Ultracold Rb Atoms in a Far Off-Resonance Optical Dipole Trap*. PhD thesis, University of Texas — Austin —.
- [Miller et al., 1993] Miller, J. D., Cline, R. A., and Heinzen, D. J. (1993). Photoassociation spectrum of ultracold Rb atoms. *Physical Review Letters*, 71 :2204–2207.
- [Mizushima, 1975] Mizushima, M. (1975). *The Theory of Rotating Diatomic Molecules*. John Wiley & Sons, New York.
- [Moerdijk et al., 1996] Moerdijk, A. J., Boesten, H. M. J. M., and Verhaar, B. J. (1996). Decay of trapped ultracold alkali atoms by recombination. *Physical Review A*, 53 :916–920.
- [Moerdijk et al., 1995] Moerdijk, A. J., Verhaar, B. J., and Axelsson, A. (1995). Resonances in ultracold collisions of  $^6\text{Li}$ ,  $^7\text{Li}$  and  $^{23}\text{Na}$ . *Physical Review A*, 51 :4852–4861.
- [Molenaar et al., 1996] Molenaar, P. A., van der Straten, P., and Heideman, H. G. M. (1996). Long-range predissociation in two-color photoassociation of ultracold Na atoms. *Physical Review Letters*, 77 :1460–1463.
- [Molski, 1994] Molski, M. (1994). Determination of internal potentials for diatomic molecules using the deformable body model and extended Dunham approach. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 168 :404–415.
- [Moore, 1971] Moore, C. E. (1971). *Atomic Energy Levels vol III*. Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. NSRDS-NBS 35.
- [Mosk et al., 1999] Mosk, A. P., Reynolds, M. W., and Hijmans, T. W. (1999). Photoassociation of spin-polarized hydrogen. *Physical Review Letters*, 82 :307–310.
- [Mott and Massey, 1965] Mott, N. F. and Massey, H. S. W. (1965). *The theory of Atomic Collisions*. Oxford University Press, London.
- [Mourachko, 1999] Mourachko, I. (1999). *Contribution Expérimentale et Théorique à l'Étude des Effets à N Corps dans un Gaz de Rydberg Gelé de Césium*. PhD thesis, Université de Paris-sud — Orsay, Paris XI —.
- [Movre and Pichler, 1977] Movre, M. and Pichler, G. (1977). Resonance interaction and self-broadening of alkali resonance lines i. adiabatic potential curves. *J. Phys. B : Atom. Molec. Phys.*, 13 :2631–2638.
- [Mulliken, 1940] Mulliken, R. S. (1940). Halogen molecule spectra. ii. interval relations and relative intensities in the long wave-length spectra. *Physical Review*, 57 :500–508.
- [Mungan and Gosnell, 1999] Mungan, C. E. and Gosnell, T. R. (1999). Laser cooling of solids. In *Advances in Atomic and Molecular Physics*, volume 40, pages 161–228.
- [Napolitano, 1997] Napolitano, R. (1997). A two-state model for controlling scattering lengths and photoassociation spectral line shapes of alkali-metal atoms by resonant light in the regime of finite ultracold temperature. *Brazilian Journal of Physics*, 27 :162–177. Disponible sur la Toile à l'adresse : <http://sbf.if.usp.br/>.



- [Napolitano et al., 1994] Napolitano, R., Weiner, J., Williams, C. J., and Julienne, P. S. (1994). Line shapes of high resolution photoassociation spectra of optically cooled atoms. *Physical Review Letters*, 73 :1352–1355.
- [Newbury, 1996] Newbury, N. R. (1996). Resource letter tna-1 : Trapping of neutral atoms. *Am. J. Phys.*, 64 :18–20.
- [Nielsen and Macek, 1999] Nielsen, E. and Macek, J. H. (1999). Low-energy recombination of identical bosons by three-body collisions. *Physical Review Letters*, 83 :1566–1569.
- [Nikitin, 1968] Nikitin, E. E. (1968). *Chemische Elementarprozesse*. Springer-Verlag, Berlin. Editor : Hermann Hartmann.
- [Nikitin, 1996] Nikitin, E. E. (1996). Adiabatic and diabatic collision process at low energy. In *Atomic, Molecular, & Optical Physics Handbook*, chapter 47. A.M.S.
- [Nikitin and Umanskii, 1984] Nikitin, E. E. and Umanskii, S. Y. (1984). *Theory of Slow Atomic Collisions*. Springer Series in Chemical Physics. Springer-Verlag, Berlin.
- [Nikitin and Zare, 1994] Nikitin, E. E. and Zare, R. N. (1994). Correlation diagrams for hund's coupling cases in diatomic molecules with high rotational angular momentum. *Molecular Physics*, 82 :85–100.
- [Nikolov et al., 1999] Nikolov, A. N., Eyler, E. E., Wang, X. T., Li, J., Wang, H., Stwalley, W. C., and Gould, P. L. (1999). Observation of ultracold ground-state potassium molecules. *Physical Review Letters*, 82 :703–706.
- [Noordam, 1998] Noordam, J. H. H. L. D. (1998). Rydberg atoms in far-infrared radiation fields. i. dipole matrix elements of h, li, and rb. *Physical Review A*, 57 :4533–4545.
- [Nosbaum, 1996] Nosbaum, P. (1996). *Contributions à l'étude des collisions et des interactions dans un gaz froid d'atomes de Rydberg de césium : entonnoir à atomes, spectroscopie de croisements évités, des collisions résonnantes au gaz de Rydberg gelé*. PhD thesis, Université de Paris-sud — Orsay, Paris XI —.
- [Nosbaum et al., 1995] Nosbaum, P., Bleton, A., Cabaret, L., Yu, J., Gallagher, T. F., and Pillet, P. (1995). Anticrossing spectroscopy of cs rydberg states. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 28 :1707–1713.
- [N.Spiess, 1989] N.Spiess (1989). Ph.D thesis, Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern.
- [Oien et al., 1997] Oien, A. M. L., McKinnie, I. T., Manson, P. J., Sandle, W. J., and Warrington, D. M. (1997). Cooling mechanisms in the sodium type-ii magneto-optical trap. *Physical Review A*, 55 :4621–4627.
- [O'Malley et al., 1962] O'Malley, T. F., Rosenberg, L., and Spruch, L. (1962). Low-energy scattering of a charged particle by a neutral polarizable system. *Physical Review*, 125 :1300–1310.
- [O'Malley et al., 1961] O'Malley, T. F., Spruch, L., and Rosenberg, L. (1961). Modification of effective-range theory in the presence of a long-range ( $r^{-4}$ ) potential. *Journal of Mathematical Physics*, 2 :491–498.
- [Orzel et al., 1999] Orzel, C., Walhout, M., Sterr, U., Julienne, P. S., and Rolston, S. L. (1999). Spin polarization and quantum-statistical effects in ultracold ionizing collisions. *Physical Review A*, 59 :1926–1935.
- [Osherov et al., 1998] Osherov, V. I., Ushakov, V. G., and Nakamura, H. (1998). Semiclassical theory of nonadiabatic transitions in a two-state exponential model. *Physical Review A*, 57 :2672–2682.
- [P. S. Julienne et al., 1997] P. S. Julienne, F. H. M., Tiesinga, E., and Williams, C. J. (1997). Collisional stability of double bose condensate. *Physical Review Letters*, 78 :1880–1883.
- [Patil, 1989] Patil, S. H. (1989). Asymptotic structure of atomic wavefunctions. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 22 :2051–2056.
- [Patil and Tang, 1997] Patil, S. H. and Tang, K. T. (1997). Multipolar polarizabilities and two- and three-body dispersion coefficients for alkali isoelectronic sequences. *Journal of Chemical Physics*, 106 :2298–2305.
- [Patil and Tang, 1999] Patil, S. H. and Tang, K. T. (1999). Polarizabilities and dispersion coefficients for alkali systems in second- and third-order perturbation. *Chemical Physics Letters*, 301 :64–72.
- [Paul, 1998] Paul, W. (1998). Electromagnetic traps for charged and neutral particles. *Reviews of Modern Physics*, 62 :531–540.

- [Pegarkov, 1993] Pegarkov, A. I. (1993). Adiabatic states of diatomic molecules in the presence of strong spin-orbit interaction. *Optical Spectroscopy*, 75 :425–431.
- [Peik, 1999] Peik, E. (1999). Electrodynamic trap for neutral atoms. *Eur. Phys. J. D*, 6 :179–183.
- [Percival and Richards, 1975] Percival, I. C. and Richards, D. (1975). The theory of collisions between charged particules and highly excited atoms. *Advances in atomic and molecular physics*, 11 :1–82.
- [Pérez, 1996] Pérez, J.-P. (1996). *Optique*. Masson, Paris.
- [Pérez et al., 1991] Pérez, J.-P., Carles, R., and Fleckinger, R. (1991). *Électromagnétisme. Vide et milieux matériels*. Masson, Paris.
- [Phillips, 1998] Phillips, W. D. (1998). Laser cooling and trapping of neutral atoms. *Reviews of Modern Physics*, 70 :721–741.
- [Pichler et al., 1983] Pichler, G., Milošević, S., Veža, D., and Beuc, R. (1983). Diffuse bands in the visible absorption spectra of dense alkali vapours. *J. Phys. B : Atom. Molec. Phys.*, 16 :4619–4631.
- [Pillet et al., 1997] Pillet, P., Crubellier, A., Bleton, A., Dulieu, O., Nosbaum, P., Mourachko, I., and Masnou-Seeuws, F. (1997). Photoassociation in a gas of cold alkali atoms : I. perturbative quantum approach. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 30 :2801–2820.
- [Pillet et al., 1987] Pillet, P., Kachru, R., Tran, N. H., Smith, W. W., and Gallagher, T. F. (1987). Radiative rydberg-atom-rydberg-atom collisions in the strong-field regime. *Physical Review A*, 36 :1132–1147.
- [Poirier, 1993] Poirier, M. (1993). Semi-empirical model for computing radial matrix elements in one-electron atoms and ions. *Z. Phys. D.*, 25 :117–125.
- [Power, 1967] Power, E. A. (1967). Very long-range (retardation effect) intermolecular forces. *Adv. Chem. Phys.*, 12 :167–224.
- [Pruvost et al., ] Pruvost, L., Serre, I., and Duong, H. T. Expansion and cooling of rubidium bright molasses. *Physical Review A*. A paraitre.
- [Rafac and Tanner, 1998] Rafac, R. J. and Tanner, C. E. (1998). Measurement of the ration of the cesium *d*-line transition strengths. *Physical Review A*, 58 :1087–1097.
- [Raizen, 1999] Raizen, M. G. (1999). Quantum chaos with cold atoms. In *Advances in Atomic and Molecular Physics*, volume 41, pages 43–81.
- [Ratliff et al., 1994] Ratliff, L. P., Wagshul, M. E., Lett, P. D., Rolston, S. L., and Phillips, W. D. (1994). Photoassociative spectroscopy of  $1_g, 0_u^+$ , and  $0_g^-$  states of  $na_2$ . *J. Chem. Phys.*, 101 :2638–2641.
- [Rivail, 1984] Rivail (1984). *Éléments de chimie quantique pour chimistes*. Interédition, Paris.
- [Roberts et al., 1998] Roberts, J. L., Claussen, N. R., James P. Burke, J., Greene, C. H., Cornell, E. A., and Weiman, C. E. (1998). Resonant magnetic field control of elastic scattering in cold  $^{85}rb$ . *Physical Review Letters*, 81 :5109–5112.
- [Rosencher and Vinter, 1998] Rosencher, E. and Vinter, B. (1998). *Optoélectronique*. Masson, Paris.
- [Ruprecht and Brandenberger, 1992] Ruprecht, P. A. and Brandenberger, J. R. (1992). Enhancing diode laser tuning with a short external cavity. *Opt. Commun.*, 93 :82.
- [Safinya et al., 1981] Safinya, K. A., Delpech, J. F., Gounand, F., Sandner, W., and Gallagher, T. F. (1981). Resonant rydberg-atom-rydberg-atom collisions. *Physical Review Letters*, 47 :405–408.
- [Samengo, 1998] Samengo, I. (1998). Classical momentum distributions of rydberg states. *Physical Review A*, 58 :2767–2776.
- [Sanchez-Villicana et al., 1996] Sanchez-Villicana, V., Gensemer, S. D., and Gould, P. L. (1996). Observation of flux enhancement in collisions between ultracold atoms. *Physical Review A*, 54 :R3730–R3733.
- [Sapirstein, 1996] Sapirstein, J. (1996). Mbpt transition rate. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 64 :280–299.
- [Sapirstein, 1998] Sapirstein, J. (1998). Theoretical methods for the relativistic atomic many-body problem. *Reviews of Modern Physics*, 70 :55–76.

- [Schlöder et al., 1999] Schlöder, U., Engler, H., Schünemann, U., Grimm, R., and Weidemüller, M. (1999). Cold inelastic collisions between lithium and cesium in a two-species magneto-optical trap. *Eur. Phys. J. D. À paraître*.
- [Schmidt et al., 1994] Schmidt, O., Knaak, K.-M., Wynands, R., and Meschede, D. (1994). Cesium saturation spectroscopy revisited : How to reverse peaks and observe narrow resonances. *Appl. Phys. B*, 59 :167–178.
- [Schünemann et al., 1999] Schünemann, U., Engler, H., Weidemüller, M., and Zielonkowski, M. (1999). Simple scheme for tunable frequency offset locking of two lasers. *Review of Scientific Instruments*, 70 :242–243.
- [Schwob et al., 1999] Schwob, C., Jozefowski, L., de Beauvoir, B., Hilico, L., Nez, F., Julien, L., Biraben, F., Aef, O., and Clairon, A. (1999). Optical frequency measurement of the 3s-12d transitions on hydrogen and deuterium : Rydberg constant and lamb shift determinations. *Physical Review Letters*, 82 :4960–4963.
- [SDL, ] SDL. *Laser Diode Operator's Manual & technical Notes*, sdl, inc edition. Manuel technique des diodes SDL.
- [Seideman, 1997] Seideman, T. (1997). Molecular optics in an intense laser field : A route to nanoscale material design. *Physical Review A*, 56 :R17–R20.
- [Sekatskii and Schmiedmayer, 1996] Sekatskii, S. K. and Schmiedmayer, J. (1996). Trapping polar molecules with a charged wire. *Europhysics Letters*, 36 :407–412.
- [Sengstock and Ertmer, 1995] Sengstock, K. and Ertmer, W. (1995). Laser manipulation of atoms. In *Advances in Atomic and Molecular Physics*, volume 35, pages 1–44.
- [Senn, 1995] Senn, P. (1995). The computation of rkr potential energy curves of diatomic molecules using mathematica. *Computers Chem.*, 19 :437–439.
- [Serre, 1997] Serre, I. (1997). *Interférométrie atomique de type Young : réalisation et caractérisation de la source d'atomes de rubidium froids et de la méthode d'imagerie intégrale*. PhD thesis, Université de Paris-sud — Orsay, Paris XI —.
- [Shaffer et al., 1999] Shaffer, J. P., Chalupczak, W., and Bigelow, N. P. (1999). Photoassociative ionization of heteronuclear molecules in a novel two-species magneto-optical trap. *Physical Review Letters*, 82 :1124–1127.
- [Shang and Metcalf, 1992] Shang, S.-Q. and Metcalf, H. J. (1992). Narrowband, high power light from diode laser. *Applied Optics*, 28 :1618–1623.
- [Shi-Hai-Dong et al., 1998] Shi-Hai-Dong, Hou, X.-W., and Ma, Z.-Q. (1998). Levinson's theorem for the schrödinger equation in two dimensions. *Physical Review A*, 58 :2790–2796.
- [Shimizu and Sasada, 1998] Shimizu, Y. and Sasada, H. (1998). Mechanical force in laser cooling and trapping. *Am. J. Phys.*, 66 :960–967.
- [Siegman, 1986] Siegman, A. E. (1986). *Lasers*. University Science Books, Mill Valey, California.
- [Sinclair et al., 1994] Sinclair, A. G., Riis, E., and Snadden, M. J. (1994). Improved trapping in a vapor-cell magneto-optical trap with multiple laser frequencies. *J. Opt. Soc. Am. B*, 11 :2333–2339.
- [Slater, 1960] Slater, J. C. (1960). *Quantum theory of atomic structure*. McGraw-Hill book company, Inc., New York.
- [Söding et al., 1998] Söding, J., Guéry-Odelin, D., Desbiolles, P., Ferrari, G., and Dalibard, J. (1998). Giant spin relaxation of an ultracold cesium gas. *Physical Review Letters*, 80 :1869–1872.
- [Spielfiedel, 1988] Spielfiedel, A. (1988). *Analyse spectroscopique d'un complexe collisionnel et redistribution du rayonnement*. PhD thesis, Université de Paris-sud — Orsay, Paris XI —.
- [Spruch, 1991] Spruch, L. (1991). Pedagogic notes on thomas-fermi theory (and some improvements) : atoms, stars, and the stability of bulk mater. *Reviews of Modern Physics*, 63 :151–208.
- [Spruch, 1993] Spruch, L. (1993). *Long-Range Casimir Forces*. Plenum Press, New York. Editor : Frank S. Levin and David A. Micha.

- [Stapelfeldt et al., 1997] Stapelfeldt, H., Sakai, H., Constant, E., and Corkum, P. B. (1997). Deflection of neutral molecules using the nonresonant dipole force. *Physical Review Letters*, 79 :2787.
- [Stebbing and Dunning, 1983] Stebbings, R. F. and Dunning, F. B. (1983). *Rydberg states of atoms and molecules*. Cambridge University Press, Cambridge.
- [Steck, 1999] Steck, D. A. (1999). Cesium  $d_2$  line data. <http://www.ph.utexas.edu/quantopt>, pages 1–16.
- [Stephen, 1964] Stephen, M. J. (1964). First-order dispersion forces. *Chemical Physics Letters*, 40 :669–673.
- [Stolzenberg et al., 1990] Stolzenberg, H., Becker, S., Bollen, G., Kern, F., Kluge, H.-J., Otto, T., Savard, G., Schxeikhard, L., Audi, G., and Moore, R. B. (1990). Accurate mass determination of short-lived isotopes by a tandem penning-trap mass spectrometer. *Physical Review Letters*, 65 :3104–3107.
- [Stoof et al., 1988] Stoof, H. T. C., Koelman, J. M. V. A., and Verharr, B. J. (1988). Spin-exchange and dipole relaxation rates in atomic hydrogen : Rigourous and simplified calculation. *Physical review B*, 38 :4688–4697.
- [Stwalley, 1973] Stwalley, W. C. (1973). Expectation values of the kinetic and potential energy of a diatomic molecule. *J. Chem. Phys.*, 58 :3867–3870.
- [Stwalley, 1978] Stwalley, W. C. (1978). Long-range molecules. *Contemp. Phys.*, 19 :65–80.
- [Stwalley et al., 1978] Stwalley, W. C., Uang, Y.-H., and Pichler, G. (1978). Pure long-range molecules. *Physical Review Letters*, 41 :1164–1167.
- [Stwalley and Wang, 1999] Stwalley, W. C. and Wang, H. (1999). Photoassociation of ultracold atoms : A new spectroscopic technique. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 195 :194–228.
- [Suominen, 1996] Suominen, K.-A. (1996). Theories for cold atomic collisions in light fields. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 29 :5981–6007.
- [Suominen et al., 1996] Suominen, K.-A., Burnett, K., Julienne, P. S., Walhout, M., Sterr, U., Orzel, C., Hoogerland, M., and Rolston, S. L. (1996). Ultracold collisions and optical shielding in metastable xenon. *Physical Review A*, 53 :1678–1689.
- [Surkus, 1992] Surkus, A. A. (1992). Long-range properties of the generalized potential energy function for diatomic molecules. application to the ground state of  $\text{SiF}^+$ . *Chemical Physics Letters*, 197 :530–536.
- [Szymtkowski, 1995] Szymtkowski, R. (1995). Analytical calculations of scattering lengths in atomic physics. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 28 :7333–7345.
- [Takekoshi et al., 1998] Takekoshi, T., Patterson, B. M., and Knize, R. J. (1998). Observation of optically trapped cold cesium molecules. *Physical Review Letters*, 81 :5105–5108.
- [Takekoshi et al., 1999] Takekoshi, T., Patterson, B. M., and Knize, R. J. (1999). Observation of cold ground-state cesium molecules produces in a magneto-optical trap. *Physical Review A*, 59 :R5–R7.
- [Tannor et al., 1997] Tannor, D. J., Koslov, R., and Bartana, A. (1997). Laser heating, cooling, and transparency of internal degrees of freedom of molecules. *Advances in Chemical Physics*, 101 :301.
- [Taylor, 1998] Taylor, B. (1998). Physical constants. *The European Physical Journal C*, 3(1–4) :69.
- [Telles et al., 1999] Telles, G. D., Marcassa, L. G., Muniz, S. R., Miranda, S. G., Antunes, A., Westbrook, C., and Bagnato, V. S. (1999). Inelastic cold collision of a na/rb mixture in a magneto-optical trap. *Physical Review A*, 59 :R23–R26.
- [Tellinghuisen, 1985] Tellinghuisen, J. (1985). The franck-condon principle in bound-free transitions. *Advances in Chemical Physics*, 60 :299–363.
- [Thorsheim et al., 1987] Thorsheim, H. R., Weiner, J., and Julienne, P. S. (1987). Laser-induced photoassociation of ultracold sodium atoms. *Physical Review Letters*, 58 :2420–2423.
- [Tiemann et al., 1996] Tiemann, E., Knöckel, H., and Richling, H. (1996). Long-range interaction at the asymptote  $3s + 3p$  of  $\text{Na}_2$ . *Z. Phys. D*, 37 :323–332.
- [Tiesinga et al., 1992] Tiesinga, E., Moerdijk, A. J., Verhaar, B. J., and Stoof, H. T. C. (1992). Condition for bose-einstein condensation in magnetically trapped atomic cesium. *Physical Review A*, 46 :R1167–R1170.

- [Tiesinga et al., 1998] Tiesinga, E., Williams, C. J., and Julienne, P. S. (1998). Photoassociative spectroscopy of highly excited vibrational levels of alkali-metal dimers : Green-function approach for eigenvalue solvers. *Physical Review A*, 57 :4257–4267.
- [Tiesinga et al., 1996] Tiesinga, E., Williams, C. J., Julienne, P. S., Jones, K. M., Lett, P. D., and Phillips, W. D. (1996). A spectroscopic determination of scattering lengths for sodium atom collisions. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 101 :505–520.
- [Tolra, 1998] Tolra, B. L. (1998). *Expériences de photoassociation dans un piège magnéto-optique de césium*. Rapport de stage de D.E.A. au laboratoire Aimé-Cotton.
- [Townsend, 1995] Townsend, C. G. (1995). *Laser Cooling and Trapping of Atoms*. PhD thesis, Merton College, Oxford.
- [Townsend et al., 1995] Townsend, C. G., Edwards, N. H., Cooper, C. J., Zetie, K. P., Foot, C. J., Steane, A. M., Szriftgiser, P., Perrin, H., and Dalibard, J. (1995). Phase-space density in the magneto-optical trap. *Physical Review A*, 52 :1423–1440.
- [Townsend et al., 1996] Townsend, C. G., Edwards, N. H., Zetie, K. P., Cooper, C. J., Rink, J., and Foot, C. J. (1996). High-density trapping of cesium atoms in a dark magneto-optical trap. *Physical Review A*, 53 :1702–1714.
- [Trost et al., 1998] Trost, J., Eltschka, C., and Freidrich, H. (1998). Quantization in molecular potential. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 31 :361–374.
- [Tsai et al., 1997] Tsai, C. C., Freeland, R. S., Vogels, J. M., Boesten, H. M. J. M., Verhaar, B. J., and Heinzen, D. J. (1997). Two-color photoassociation spectroscopy of ground state  $\text{rb}_2$ . *Physical Review Letters*, 79 :1245–1248.
- [Udem et al., 1999] Udem, T., Reichert, J., Holzwarth, R., and Hänsch, T. W. (1999). Absolute optical frequency measurement of the cesium  $d_1$  line with a mode-locked laser. *Physical Review Letters*, 82 :3568–3571.
- [Valentin, 1994] Valentin, C. (1994). *Manipulations non-cohérente et cohérente d'un jet atomique de césium par laser : Mélasses optiques dans un champ magnétique et transfert adiabatique de population*. PhD thesis, Université de Paris-sud — Orsay, Paris XI —.
- [Valiron et al., 1979] Valiron, P., Gayet, R., McCarroll, R., Masnou-Seeuws, F., and Philippe, M. (1979). Model-potential methods for the calculation of atom-rare-gas interactions : application to the h-he system. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.*, 12 :53–68.
- [van Abeelen et al., 1998] van Abeelen, F. A., Heinzen, D. J., and Verhaar, B. J. (1998). Photoassociation as a probe of feshbach resonances in cold-atom scattering. *Physical Review A*, 57 :R4102–R4105.
- [van Abeelen and Verhaar, 1999a] van Abeelen, F. A. and Verhaar, B. J. (1999a). Determination of collisional properties of cold na atoms from analysis of bound-state photoassociation and feshbach resonance field data. *Physical Review A*, 59 :578–584.
- [van Abeelen and Verhaar, 1999b] van Abeelen, F. A. and Verhaar, B. J. (1999b). Time-dependent feshbach resonance scattering and anomalous decay of a na bose-einstein condensate. *Physical Review Letters*, 83 :1550–1553.
- [van Linden van den Heuvell et al., 1985] van Linden van den Heuvell, H. B., Tran, N. H., Kachru, R., and Gallagher, T. F. (1985). Influence of thermal ions on the  $nd_{3/2} - nf_{5/2}$  and  $nd_{3/2} - ng_{7/2}$  microwave transition of sodium. *Journal of Applied Physics*, 57 :666–671.
- [Vardi et al., 1997] Vardi, A., Abrashkevich, D., Frishman, E., and Shapiro, M. (1997). Theory of radiative recombination with strong laser pulsed and the formation of ultracold molecules via stimulated photo-recombination of cold atoms. *J. Chem. Phys.*, 107 :6166–6174.
- [Varshalovich et al., 1989] Varshalovich, D. A., Moskalev, A. N., and Khersonskii, V. K. (1989). *Quantum Theory of Angular Momentum*. World Scientific, Singapore.
- [Vatasescu, 2000] Vatasescu, M. (2000). *A paraître*. PhD thesis, Université Paris XI Orsay.

- [Verhaar et al., 1993] Verhaar, B., Gibble, K., and Chu, S. (1993). Cold-collision properties derived from frequency shifts in a cesium fountain. *Physical Review A*, 48 :R3429–R3432.
- [Veza et al., 1998] Veza, D., Beuc, R., sević, S. M., and Pichler, G. (1998). Cusp satellite bands in the spectrum of  $\text{cs}_2$  molecule. *Eur. Phys. J. D.*, 2 :45–52.
- [Vigué, 1978] Vigué, J. (1978). *Application des méthodes du pompage optique aux molécules diatomiques. Mise en évidence des effets d'interférence entre prédissociations*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie — Paris VI —.
- [Vigué et al., 1991] Vigué, J., Gouédar, G., and Billy, N. (1991). Comment on : On the measurement of (predissociation) rates in frequency and time domain. *J. Chem. Phys.*, 94 :8634–8635.
- [Vitrant, 1982] Vitrant, G. (1982). *Mise en évidence expérimentale de quelques effets d'interaction de Van der Waals entre atomes de Rydberg*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie — Paris VI —.
- [Volz and Schmoranzner, 1996] Volz, U. and Schmoranzner, H. (1996). Precision lifetime measurement on alkali atoms and on helium by beam-gas-laser spectroscopy. *Physica Scripta*, T65 :48–56.
- [Vuletić et al., 1999a] Vuletić, V., Chin, C., Kerman, A. J., and Chu, S. (1999a). Suppression of atomic radiative collisions by tuning the ground state scattering length. *Physical Review Letters*, 83 :943–946.
- [Vuletić et al., 1999b] Vuletić, V., Kerman, A. J., Chin, C., and Chu, S. (1999b). Observation of low-field feshbach resonances in collisions of cesium atoms. *Physical Review Letters*, 81 :1406–1409.
- [Wagshul et al., 1993] Wagshul, M. E., Helmerson, K., Lett, P. D., Rolston, S. L., Phillips, W. D., Heather, R., and Julienne, P. S. (1993). Hyperfine effects on associative ionization of ultracold sodium. *Physical Review Letters*, 70 :2074–2077.
- [Walker et al., 1992] Walker, T., Feng, P., Hoffmann, D., and R. S. Williamson, I. (1992). Spin-polarized spontaneous-force atom trap. *Physical Review Letters*, 69 :2168–2172.
- [Wallis, 1995] Wallis, H. (1995). Quantum theory of atomic motion in laser light. *Physics Reports*, 255 :203–287.
- [Wang et al., 1996a] Wang, H., Gould, P. L., and Stwalley, W. C. (1996a). Photoassociative spectroscopy of pure long-range molecules. *Z. Phys. D*, 36 :317–323.
- [Wang et al., 1996b] Wang, H., Gould, P. L., and Stwalley, W. C. (1996b). Photoassociative spectroscopy of ultracold  $^{39}\text{K}$  atoms in a high-density vapor-cell magneto-optical trap. *Physical Review A*, 53 :R1216–R1219.
- [Wang et al., 1997a] Wang, H., Gould, P. L., and Stwalley, W. C. (1997a). Long-range interaction of the  $39\text{k}(4s) + ^39\text{k}(4p)$  asymptote by photoassociative spectroscopy. i. the  $0_g^-$  pure long-range state and the long-range potential constants. *J. Chem. Phys.*, 106 :7899–7912.
- [Wang et al., 1998a] Wang, H., Gould, P. L., and Stwalley, W. C. (1998a). Fine-structure predissociation of ultracold photoassociated  $^{39}\text{K}_2$  molecules observed by fragmentation spectroscopy. *Physical Review Letters*, 80 :476–479.
- [Wang et al., 1997b] Wang, H., Li, J., Wang, X. T., Williams, C. J., Gould, P. L., and Stwalley, W. C. (1997b). Precise determination of the dipole matrix element and radiative lifetime of the  $^{39}\text{K}(4p)$  state by photoassociative spectroscopy. *Physical Review A*, 55 :R1569–R1572.
- [Wang and Stwalley, 1998] Wang, H. and Stwalley, W. C. (1998). Ultracold photoassociation spectroscopy of heteronuclear alkali-metal diatomic molecules. *J. Chem. Phys.*, 108 :5767–5771.
- [Wang et al., 1997c] Wang, H., Wang, X. T., Gould, P. L., and Stwalley, W. C. (1997c). Optical-optical double resonance photoassociative spectroscopy of ultracold  $^{39}\text{K}$  atoms near highly excited asymptotes. *Physical Review Letters*, 78 :4173–4176.
- [Wang et al., 1998b] Wang, W., Wang, H., Gould, P. L., Stwalley, W. C., Tiesinga, E., and Julienne, P. S. (1998b). Observation of the pure long-range  $1_u$  state of an alkali-metal dimer by photoassociative spectroscopy. *Physical Review A*, 57 :4600–4603.
- [Weber and Sansonetti, 1987] Weber, K.-H. and Sansonetti, C. J. (1987). Accurate energies of  $ns$ ,  $np$ ,  $nd$ ,  $nf$ , and  $ng$  levels of neutral cesium. *Physical Review A*, 35 :4650–4660.

- [Weickenmeier et al., 1985] Weickenmeier, W., Diemer, U., Wahl, M., Raab, M., and Demtröder, W. (1985). Accurate ground state potential of  $\text{cs}_2$  up to the dissociation limit. *J. Chem. Phys.*, 82 :5354–5363.
- [Weimann et al., 1995] Weimann, C., Flowers, G., and Gilbert, S. (1995). Inexpensive laser cooling and trapping experiment for undergraduate laboratories. *Am. J. Phys.*, 63 :317–330.
- [Weiner et al., 1999] Weiner, J., Bagnato, V. S., Zilio, S., and Julienne, P. S. (1999). Experiments and theory in cold and ultracold collision. *Reviews of Modern Physics*, 71 :1–85.
- [Weinstein et al., 1998] Weinstein, J. D., deCarvalho, R., Guillet, T., Friedrich, B., and Doyle, J. (1998). Magnetic trapping of calcium monohydride molecules at millikelvin temperatures. *Nature*, 395 :148–150.
- [Weiss et al., 1994] Weiss, D. S., Young, B. C., and Chu, S. (1994). Precision measurement of  $\hbar/m_{\text{cs}}$  based on photon recoil using laser-cooled atoms and atomic interferometry. *Applied Physics B*, 59 :217–256.
- [Weissbluth, 1978] Weissbluth, M. (1978). *Atoms and molecules*. Academic Press, New York.
- [Wieman and Hollberg, 1991] Wieman, C. E. and Hollberg, L. (1991). Using diode lasers for atomic physics. *Rev. Sci. Instrum.*, 62 :1–20.
- [Williams and Julienne, 1994] Williams, C. J. and Julienne, P. S. (1994). Molecular hyperfine structure in the photoassociation spectroscopy of laser cooled atoms. *J. Chem. Phys.*, 101 :2634–2637.
- [Williams et al., 1996] Williams, C. J., Tiesinga, E., and Julienne, P. S. (1996). Hyperfine structure of the  $\text{na}_2 0_g^-$  long-range molecular state. *Physical Review A*, 53 :R1939–R1942.
- [Wing, 1980] Wing, W. H. (1980). Electrostatic trapping of neutral atomic particles. *Physical Review Letters*, 45 :631–634.
- [Woestenenk et al., 1999] Woestenenk, G. R., Thomsen, J. W., van der Straten, P., and Niehaus, A. (1999). First observation of vibrational levels in cold  $\text{he}^*$ . Les Houches, France. Cold Atomic collisions : Formation of cold molecules.
- [Xie and Zare, 1990] Xie, J. and Zare, R. N. (1990). Selection rules for the photoionisation of diatomic molecules. *J. Chem. Phys.*, 93 :3033–3038.
- [Yarkony, 1996] Yarkony, D. R. (1996). Molecular structure. In *Atomic, Molecular, & Optical Physics Handbook*, chapter 30. A.M.S.
- [Yu et al., 1992] Yu, J., Gagné, M.-C., Valentin, C., Yuan, R.-L., and Pillet, P. (1992). Narrowband frequency control of an injection-locked diode-laser battery. *J. Phys. III France*, 2 :1615–1622.
- [Yurovsky et al., 1999] Yurovsky, V. A., Ben-Reuven, A., Julienne, P. S., and Williams, C. J. (1999). Atom loss from bose-einstein condensates due to feshbach resonance. *Physical Review A*, 60 :R765–R768.
- [Zare, 1988] Zare, R. N. (1988). *Angular Momentum*. Wiley, New York.
- [Zhang et al., 1995] Zhang, T.-C., Poizat, J.-P., Grelu, P., Roch, J.-F., Grangier, P., Marin, F., Bramati, A., Jost, V., Levenson, M. D., and Giacobino, E. (1995). Quantum noise of free-running and external-stabilized laser diode. *Quantum and Semiclassical Optics*, 7 :601–613.
- [Zhu, 1996] Zhu, C. (1996). Unified semiclassical theory for the two-state system : Analytical solutions for scattering matrices. *J. Chem. Phys.*, 105 :4159–4172.
- [Zimmerman et al., 1979] Zimmerman, M. L., Littman, M. G., Kash, M. M., and Kleppner, D. (1979). Stark structure of the rydberg states of alkali-metal atoms. *Physical Review A*, 20 :2251–2275.
- [Zygelman et al., 1994a] Zygelman, B., Dalgarno, A., and Sharma, R. D. (1994a). Excitation of the  $^3p_{J=0,1,2}$  fine-structure levels of atomic oxygen in collisions with oxygen atoms. *Physical Review A*, 50 :3920–3928.
- [Zygelman et al., 1994b] Zygelman, B., Dalgarno, A., and Sharma, R. D. (1994b). Molecular theory of collision-induced fine-structure transitions in atomic oxygen. *Physical Review A*, 49 :2587–2606.

## Résumé en français :

Cette thèse porte sur l'étude expérimentale et l'interprétation théorique des processus de photoassociation et de formation de molécules froides de césium, ainsi que sur l'étude des forces dipolaires entre une paire d'atomes de césium froids excités.

La photoassociation moléculaire d'atomes froids de césium a été réalisée expérimentalement : deux atomes absorbent un photon pour former une molécule électroniquement excitée dans un état de rotation-vibration donné. L'expérience a permis la première observation de molécules translationnellement froides obtenues après désexcitation spontanée des molécules photoassociées. La forme en double puits des courbes de potentiel des états moléculaires  $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$  et  $1_u(6s + 6p_{3/2})$  du césium est la clé de l'efficacité du processus. Ces molécules froides formées sont détectées sélectivement par temps de vol après leur photoionisation en ions  $\text{Cs}_2^+$ . Des températures de 20 – 200  $\mu\text{K}$  ont été mesurées.

La photoassociation offre une méthode de spectroscopie à haute résolution qui permet d'atteindre des états moléculaires de grande élongation, donnant accès aux données asymptotiques. La spectroscopie du puits de potentiel externe de l'état  $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$  du césium a été effectuée et est analysée par une approche R.K.R.. Une théorie unifiée de la photoassociation en champ faible, vue comme une collision assistée par laser, est développée dans ce manuscrit.

Les expériences avec les atomes froids permettent l'étude des collisions entre deux atomes soumis à une interaction mutuelle à grande distance de type dipôle-dipôle. Deux systèmes physiques différents sont étudiés : une assemblée d'atomes de Rydberg et la photoassociation. La modification du mouvement d'une paire d'atomes offre la possibilité de "contrôler" les forces dipolaires et de "choisir" les vitesses relatives entre atomes.

## Résumé en anglais :

This thesis deals with the experimental study and the theoretical interpretation of the processes involved in photoassociation and the formation of cold caesium molecules. It also presents a study of the dipolar forces between a pair of cold excited caesium atoms.

We present here the first photoassociation experiment on cold caesium atoms : two cold atoms absorb a photon to form an excited electronically excited molecules in a rotation-vibration level. The first production of cold molecules which was realised experimentally, after the spontaneous desexcitation of the photoassociated molecules, is described, stressing the role of the potential well of the molecular states  $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$  or  $1_u(6s + 6p_{3/2})$  of caesium. The detection of the formed caesium molecules is based on a two-photons resonant ionisation that creates  $\text{Cs}_2^+$  ions, afterwards selectively detected. Temperatures around 20 – 200  $\mu\text{K}$  have been measured.

The photoassociative spectroscopy is described on the theoretical point of view : a detailed theoretical study allows to calculate precisely the asymptotic parts of the potential curves. On the experimental point of view, we present the spectroscopy of the extern potential well of the caesium state  $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$  and the construction of an effective potential curve of the RKR type. A unified theory of photoassociation in weak field, considered as a collision assisted by laser, is developed.

The cold atoms experiments allow to study and control the collision between two atoms whose mutual interaction is of the dipole-dipole type. Two different physical systems are studied : a sample of Rydberg atoms, and the photoassociation process which is a laser-assisted collision. A modification of the motion of one pair of atoms makes it possible to control the bipolar forces and to choose the atoms relative speeds.

## MOTS-CLÉS :

Refroidissement laser	Spectroscopie moléculaire	Molécules diatomiques	Atomes de Rydberg
Piège magnéto-optique	Haute résolution	Dimères d'alcalins	Temps de vol
Interaction à grande distance	R.K.R.	Photoassociation	Transition dipolaire
Molécules froides	Théories asymptotiques	Collisions froides	Césium
Lois de seuils	Forces à longues portées	Forces de Van der Waals	Équations couplées
Facteur de Franck-Condon	Interaction dipôle-dipôle	Effets de retard	Cas de Hund
États de grande élongation	Théorie de LeRoy-Bernstein	Symétries moléculaires	Born-Oppenheimer