



**HAL**  
open science

# Spectroscopie photoassociative des états moléculaires faiblement liés du rubidium : Analyse par la méthode de Lu-Fano. Étude de la réalisation d'une lentille à atomes.

Haikel Jelassi

## ► To cite this version:

Haikel Jelassi. Spectroscopie photoassociative des états moléculaires faiblement liés du rubidium : Analyse par la méthode de Lu-Fano. Étude de la réalisation d'une lentille à atomes.. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paris Sud - Paris XI, 2007. Français. NNT : . tel-00189099v2

**HAL Id: tel-00189099**

**<https://theses.hal.science/tel-00189099v2>**

Submitted on 21 Nov 2007

**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-SUD XI  
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

# THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD

présentée par

Haikel JELASSI

Sujet :

**Spectroscopie photoassociative des états moléculaires  
faiblement liés du rubidium :  
Analyse par la méthode de Lu-Fano.  
Étude de la réalisation d'une lentille à atomes.**

soutenue le vendredi 25 mai 2007 devant le jury composé de

Mme Zohra Ben Lakhdar	Membre invité
M. Patrice Cacciani	Rapporteur
M. Claude Fabre	Examineur
M. Pierre Pillet	Examineur
Mme Laurence Pruvost	Directrice de thèse
M. Matthias Weidemüller	Rapporteur
Mme Anne Zehnacker-Rentien	Examinatrice



# Remerciements

Bien que ce travail de thèse soit personnel, beaucoup de personnes y ont largement contribué que ce soit directement ou indirectement.

Ce travail s'est déroulé au Laboratoire Aimé Cotton, je tiens à remercier son directeur Monsieur Pierre Pillet pour m'y avoir accueillie. Je le remercie aussi incessamment d'avoir accepté d'être mon directeur de thèse pendant les deux premières années de ma thèse.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et ma profonde gratitude envers Laurence Pruvost, ma directrice de thèse. Elle a su diriger avec beaucoup de compétence et de patience les travaux de cette thèse. Je tiens à la remercier pour sa constante disponibilité, pour sa profonde rigueur scientifique, et pour son optimisme. J'ai beaucoup apprécié ses nombreux talents expérimentaux et théoriques ainsi que la richesse de ses idées scientifiques. Merci Laurence!

Je tiens également à remercier Monsieur Patrice Cacciani et Monsieur Matthias Weidemüller pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je leur demande pardon pour l'étroitesse du délai que je leur ai imposé ainsi que l'envoi du manuscrit en pièces détachées. Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Madame Anne Zehnacker-Rentien, Messieurs Claude Fabre et Pierre Pillet pour avoir accepté de faire partie du jury de ma soutenance. Je remercie vivement Madame Zohra Ben Lakhdar d'avoir accepté mon invitation à la soutenance.

Le travail de cette thèse est le fruit d'un travail d'équipe. J'ai eu la chance de travailler avec Bruno Viaris de Lesegno. J'ai particulièrement apprécié sa gentillesse, son savoir-faire et sa grande culture scientifique. Merci beaucoup Bruno! Travaillant sur un sujet différent, je n'ai malheureusement pas pu partager ma passion pour la recherche avec Michael Mestre. Je le remercie pour sa gentillesse et aussi d'avoir accepté mon invitation pour passer des vacances en Tunisie (Aout 2006). Je te souhaite une bonne continuation pour ta thèse Michael.

J'adresse également mes remerciements à Daniel Comparat qui a guidé mes premiers pas dans le monde de la recherche durant mon stage de DEA. J'ai apprécié sa bonne humeur et ses compétences scientifiques.

Je tiens à remercier tout particulièrement Olivier Dulieu. Grâce à lui j'ai pu participer au collège européen durant les trois années de ma thèse. Je le remercie aussi pour son soutien théorique. Je pense aussi à Louis Cabaret. Je le remercie pour ces nombreux interventions sur le laser Ti :Sa.

Mes remerciements vont aussi à Anne Crubellier et Maurice Raoult qui ont bien voulu relire mon manuscrit pour corriger les imprécisions et les fautes d'orthographe.

Je suis par ailleurs très reconnaissant à de nombreuses personnes au laboratoire, qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de ma thèse. J'exprime ma gratitude reconnaissance à tous les chercheurs pérennants et temporaire du laboratoire. Je pense notamment à l'atelier d'électronique, l'atelier de mécanique et le support informatique et administratif. Je tiens à remercier tout spécialement Benoit Lantin pour son soutien amical et pour son accueil chaleureux pour ma famille le jour de ma soutenance de thèse. J'ai une pensée particulière pour Sylvie Poumalet, qui m'a montré au quotidien sa bonne humeur.

J'aimerais remercier Luca Guidoni, Samuel Guibal, Thomas Coudreau, et Sebastien Removille avec lesquels j'ai pu travailler en temps que ATER. J'ai passé avec eux du monde des atomes froids au monde des ions froids. Merci pour leurs soutiens et leurs encouragements. Merci IPIQ!

Je ne pourrai pas terminer cette page sans remercier les copains thésards du laboratoire. Ils sont nombreux et j'espère que je n'oublierai personne. Je pense aux amies du bureau, Rachidi Ossen, Ali Meftah, Elodie Milhiet et Nicolas Saquet. Je pense aussi aux trois autres thésards avec lesquels on formait la promotion 2003-2006 : Vincent Crozatier, Walid Chaïbi et Thibaut Vogt. Je remercie aussi les anciens : Sihem Azizi, Aurélie Lando, Vincent Lavielle, Philippe Pellegrini, Fabienne Goldfarb, Carine Julien, Nicolas Vanhaecke et Kai Willner. Je n'oublie pas les plus jeunes : Fabienne Diry, Guillaume Stern, Pierre Feiden, Matthieu Viteau, Anne Louchet et Amodsen Chotia. Je souhaite à tous la bonne chance pour l'avenir.

J'adresse aussi toute ma gratitude et mes remerciements à mes compatriotes : Houaida Oueslati, Faouzi Gassem, Naceur Gaaloul et Mourad Telmini pour le soutien amical qui m'ont accordé tout au long de ma thèse. Je tiens tout particulièrement à témoigner toute ma sympathie à mes amis Abdelaziz Elmarzougui, Amine Lahiani, Marouane Rabaoui et Mehdi Souli ainsi que mes amis à Tunis Nizar Rezgui et Laassad Zidi, pour leur amitié et leur fidélité. Je leur souhaite la réussite et le bonheur.

Enfin, je tiens à remercier mes proches pour leur fidélité, leur compréhension et leur présence malgré la distance qui nous sépare depuis des années. Je pense en particulier à ma famille qui habite Bordeaux. Je dois beaucoup à mes parents Balha et M'barka pour leurs soutien de toujours et leur confiance. Je pense à mes deux petites sœurs Islam et

Maryem, merci et que Dieu vous protège pour moi. Je dois aussi énormément à ma tante Mounira avec laquelle j'ai vécu mon enfance ainsi que mon adolescence. Je pense à mon frère Anis à celui que j'apporte un amour particulier. Je voudrais le remercier pour sa compréhension, son soutien et sa gentillesse. Je lui souhaite toute la réussite dans la voie qu'il a choisie. Je veux aussi remercier mon ami intime, mon frère Mohamed Ali Gnaoua, pour tout son soutien et affection qu'il m'a procurés tout au long de ces longues années d'étude. Merci Dali ! C'est avec une grande affectation que je remercie ma fiancée Salma pour m'avoir apporté son soutien et son amour. Sa tendresse et son courage m'ont été indispensables surtout durant la période de rédaction du manuscrit. Cette thèse est en quelque sorte la leurs. J'espère avoir été digne de la confiance qu'ils ont su m'accorder.



*À mes parents*





# Table des matières

Introduction générale	15
<b>I OPTIQUE ATOMIQUE</b>	<b>21</b>
<b>1 Le dispositif expérimental</b>	<b>23</b>
1.1 Introduction	23
1.2 L'atome de $^{87}\text{Rb}$	25
1.3 Dispositif expérimental : la source d'atomes froids.	27
1.3.1 Le montage optique	27
1.3.2 Les champs magnétiques	32
1.3.3 L'enceinte à vide	33
1.4 Le système d'imagerie	34
1.4.1 La caméra CCD	34
1.4.2 L'optique d'imagerie	34
1.4.3 Détections transverse et longitudinale	36
1.5 Caractéristiques de la source d'atomes froids	38
1.5.1 Détermination de la température	38
1.5.2 Détermination du nombre d'atomes et de la densité	39
<b>2 Vers une lentille à atomes achromatique</b>	<b>41</b>
2.1 Introduction	41
2.2 L'interaction dipolaire	44
2.2.1 Approche semi-classique	45
2.2.2 Approche quantique : l'atome habillé	48
2.2.3 Autres expressions du potentiel dipolaire	51

2.3	Potentiel dipolaire pour un faisceau gaussien supposé parallèle . . . . .	52
2.4	Approximation harmonique . . . . .	54
2.5	Capture des atomes dans le guide parallèle . . . . .	57
2.6	Motivations et principe d'une lentille dipolaire achromatique . . . . .	57
2.7	Mouvements balistiques et harmoniques . . . . .	58
2.7.1	Évolution balistique . . . . .	59
2.7.2	Évolution avec la gravité . . . . .	59
2.7.3	Évolution harmonique . . . . .	60
2.7.4	Évolution harmonique avec la gravité . . . . .	60
2.8	Exemples de lentilles dipolaires . . . . .	60
2.8.1	Lentille "H" : potentiel harmonique entre $[0, t]$ . Analyse à l'instant $t$	61
2.8.2	Lentille "HB" : potentiel harmonique entre $[0, t_1]$ , balistique pendant $t_2$ . Analyse à l'instant $t_1 + t_2$ . . . . .	62
2.8.3	Lentille "BH" : balistique entre $[0, t_1]$ , potentiel harmonique pendant $t_2$ . Analyse à l'instant $t_1 + t_2$ . . . . .	66
2.8.4	Lentille "BHB" : balistique entre $[0, t_1]$ , potentiel harmonique pendant $t_2$ , balistique pendant $t_3$ . Analyse à l'instant $t_1 + t_2 + t_3$ . . . . .	69
2.9	Tentatives de la réalisation de l'expérience . . . . .	73
2.9.1	Outils . . . . .	73
2.9.2	Protocole de l'expérience . . . . .	74
2.9.3	Expériences de guidage . . . . .	76
2.9.4	Analyse des clichés . . . . .	78
2.10	Conclusion . . . . .	86

## II Photoassociation 87

### 3 L'histoire de la photoassociation 89

3.1	Introduction . . . . .	89
3.2	Éléments de physique moléculaire . . . . .	89
3.2.1	Approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	90
3.2.2	Hamiltonien d'un système à deux atomes identiques . . . . .	90
3.2.3	Symétries du système . . . . .	93
3.2.4	Énergies électroniques . . . . .	97

3.2.5	Application à la molécule $Rb_2$ : Courbes de potentiel . . . . .	101
3.3	Principe général de la photoassociation . . . . .	105
3.3.1	Schéma de réaction de la photoassociation . . . . .	105
3.3.2	Photoassociation : des molécules de grande élongation . . . . .	107
3.4	Expériences de photoassociation . . . . .	107
3.4.1	Les différentes méthodes de détection . . . . .	109
3.4.2	La photoassociation des molécules homonucléaires . . . . .	110
3.4.3	Les atomes non alcalins . . . . .	116
3.4.4	La photoassociation hétéronucléaire . . . . .	117
3.4.5	Un mot sur la formation de molécules froides . . . . .	119
3.5	Conclusion . . . . .	122
<b>4</b>	<b>Mise en œuvre expérimentale et résultats</b>	<b>123</b>
4.1	Introduction . . . . .	123
4.2	Réalisation de l'expérience . . . . .	124
4.2.1	Modification du montage expérimental . . . . .	124
4.2.2	Détection : Photoassociation et pertes d'atomes . . . . .	125
4.2.3	Le laser de photoassociation . . . . .	126
4.2.4	Acquisition des spectres de photoassociation . . . . .	129
4.2.5	Calibration en fréquence des spectres . . . . .	130
4.3	La spectroscopie de photoassociation . . . . .	130
4.3.1	Spectres de photoassociation obtenus . . . . .	130
4.3.2	États photoassociés et identification des raies sous $5s_{1/2} + 5p_{1/2}$ . . . . .	136
<b>5</b>	<b>Analyse des spectres : Utilisation du graphe Lu-Fano</b>	<b>139</b>
5.1	Introduction . . . . .	139
5.2	Les méthodes d'analyse souvent utilisées . . . . .	140
5.2.1	L'approche semi-classique B.K.W. . . . .	141
5.2.2	Les traitements semi-classiques . . . . .	143
5.3	Graphes de Lu-Fano . . . . .	154
5.3.1	Introduction . . . . .	154
5.3.2	Séries d'états de Rydberg et graphes de Lu-Fano . . . . .	155
5.3.3	Analogie atomes de Rydberg - molécules de grande élongation . . . . .	156
5.3.4	Extension de la méthode aux données moléculaires . . . . .	158

5.4	Analyse des états $0_g^-$ . . . . .	161
5.4.1	Niveaux observés . . . . .	161
5.4.2	Potentiel asymptotique . . . . .	162
5.4.3	Graphe de Lu-Fano : Problème à une voie . . . . .	164
5.4.4	Amélioration de la formule de LeRoy-Bernstein . . . . .	167
5.4.5	Connexion grande-courte distance internucléaire . . . . .	171
5.5	Analyse des états $0_u^+$ . . . . .	178
5.5.1	Niveaux observés . . . . .	178
5.5.2	Potentiel asymptotique . . . . .	178
5.5.3	Croisements évités - Structure fine moléculaire . . . . .	181
5.5.4	Théorie du couplage de deux voies . . . . .	185
5.5.5	Graphe de Lu-Fano expérimental de la série $0_u^+$ . . . . .	190
5.5.6	Spectroscopie vers le bleu de la première asymptote . . . . .	197
5.6	Analyse des états $1_g$ . . . . .	200
5.6.1	Structure hyperfine des molécules diatomiques . . . . .	200
5.6.2	Traitement perturbatif de l'interaction hyperfine dans la base atomique . . . . .	201
5.6.3	Niveaux observés . . . . .	201
5.6.4	Potentiel asymptotique . . . . .	205
5.6.5	Graphe de Lu-Fano pour $N_T = 0$ . . . . .	207
5.6.6	Deuxième amélioration de la formule de LeRoy-Bernstein . . . . .	208
5.6.7	Analyse des données par LRB 3-6 . . . . .	211
5.7	Conclusion . . . . .	214
	<b>Conclusion générale</b> . . . . .	<b>217</b>
<b>A</b>	<b>Modèles simples : caractérisation du potentiel moléculaire interne à partir des paramètres <math>\gamma</math> et <math>\delta_D</math></b> . . . . .	<b>221</b>
A.1	Introduction . . . . .	221
A.2	Modèle (i) . . . . .	221
A.3	Modèle (ii) . . . . .	223
A.4	Modèle (iii) . . . . .	226

---

<b>B Interaction hyperfine dans la molécule de grande élongation, calcul dans la base atomique</b>	<b>229</b>
B.1 La base . . . . .	229
B.2 Interaction hyperfine . . . . .	230
B.2.1 Éléments de matrice . . . . .	231
B.2.2 Éléments de matrice réduits . . . . .	232
B.2.3 Éléments de matrice réduits atomiques . . . . .	232
B.2.4 Énergie hyperfine . . . . .	233
B.2.5 Validité . . . . .	233
<b>C Liste des niveaux observés de l'état <math>(5s_{1/2} + 5p_{1/2})1_g</math></b>	<b>235</b>
<b>D Deuxième amélioration de la formule de LeRoy-Bernstein : effet du terme en <math>-c_6/R^6</math></b>	<b>239</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>244</b>



# Introduction générale

À partir des années 1980, le développement fantastique des techniques de piégeage et de refroidissement d'atomes par laser a permis des avancées marquantes dans le contrôle et la manipulation des atomes. Aujourd'hui, on dispose d'outils très nouveaux pour la physique atomique et moléculaire, comme des gaz d'atomes refroidis jusqu'au micro-Kelvin [1] (prix Nobel 1997 décerné à Claude Cohen-Tannoudji professeur du laboratoire Kastler Brossel (France), Steven Chu en Californie (USA) et William D. Phillips du NIST (USA)), ou les condensats de Bose-Einstein où on atteint même le régime des nano-Kelvin [2] [3] [4] (travaux récompensés par l'attribution du prix Nobel de Physique 2001 à Eric A. Cornell, Wolfgang Ketterle et Carl E. Wieman). À de telles températures très basses, l'aspect corpusculaire des atomes ne décrit plus leur comportement. En effet, leur longueur d'onde de de Broglie devient très grande comparée à leur extension spatiale. La nature de ces phénomènes est quantique et la description adéquate des atomes est alors ondulatoire. Aujourd'hui, plusieurs équipes de recherche à travers le monde utilisent ces sources d'atomes pour des expériences diverses et variées. Dans de tels dispositifs, on étudie la métrologie, l'optique quantique, l'optique atomique, la physique atomique, la physique moléculaire et les collisions ainsi que l'interaction entre atomes et la liste reste sûrement non exhaustive.

L'optique atomique étant l'activité de recherche de l'équipe, le sujet initial de ma thèse était de réaliser et de caractériser une lentille pour les atomes qui soit à la fois achromatique et à grandissement variable. Cette lentille doit utiliser la force dipolaire créée par un laser Ti : Sa désaccordé vers le rouge de la raie  $D_1$  du rubidium 87 et appliqué de façon impulsionnelle. Néanmoins, durant la grande majorité de la durée de ma thèse, j'ai abordé un deuxième sujet distinct du premier. Cette deuxième partie consiste en l'étude du processus de photoassociation des atomes froids de rubidium, en particulier l'utilisation de la méthode des graphes de Lu-Fano, souvent utilisée en physique atomique, pour analyser les données spectroscopiques. Les deux études sont complètement découplées. Le seul lien



qu'on peut en distinguer est que le deuxième phénomène représente le principal processus de pertes pour le premier.

Dans le domaine de l'optique atomique, les éléments sont fabriqués dans le but de manipuler les nuages d'atomes froids tout en préservant leurs propriétés, la cohérence par exemple. On peut définir le domaine de l'optique atomique comme étant le domaine qui doit permettre de faire avec les atomes ce qu'on sait déjà réaliser avec la lumière en optique photonique : guider, focaliser, réfléchir, diffracter et séparer un nuage d'atomes froids en deux ou plusieurs morceaux pour les faire interférer par la suite. Comme en l'optique photonique, on distingue deux grands domaines : l'optique atomique newtonienne et l'optique atomique ondulatoire. L'optique atomique newtonienne (ou géométrique) est le cadre dans lequel les atomes sont décrits comme des particules ponctuelles, localisées, dont on connaît à la fois la position et la vitesse déterminées par le principe fondamental de la dynamique. L'optique atomique, quant à elle, se réfère au cadre où les atomes ne sont plus considérés comme des particules localisées. La longueur d'onde de de Broglie  $\lambda_{dB} = \frac{h}{mv}$  de ces particules, où  $h$  est la constante de Planck,  $m$  la masse de l'atome et  $v$  sa vitesse, est du même ordre de grandeur que les dimensions des éléments optiques dans lequel ils évoluent ou de leurs variations.

Les atomes et les photons présentent plusieurs analogies. Néanmoins, on peut remarquer l'existence de deux propriétés qui ne sont pas les mêmes en passant du photon à l'atome : les atomes ont une masse qui les rend sensibles à la force de gravité et ils sont caractérisés par une structure interne compliquée, voire trop compliquée dans certains cas, qui est l'origine de phénomènes de dissipation de l'énergie. Selon l'axe vertical, les atomes acquièrent de l'énergie cinétique sous l'effet de la gravité. Leurs vitesses se voient augmenter au cours du temps. Contrairement aux grains de lumière qui se déplacent à une vitesse constante dans le vide, qui est la vitesse  $c$ . La structure interne de l'atome offre une véritable richesse. Plusieurs degrés de liberté sont disponibles. Les photons quant à eux ne peuvent être que dans deux états de polarisation transverses. Dans le cas des atomes, le nombre d'états de polarisation est souvent plus que deux. On peut aussi contrôler, pour des atomes, le volume de l'espace des phases en tenant profit de l'existence des phénomènes dissipatifs. Vu toutes ces propriétés intéressantes, l'atout que rapporte l'optique atomique est très intéressant.

Plusieurs expériences d'éléments d'optique pour les atomes ont déjà été réalisées dans les deux grands domaines de l'optique atomique. La majorité de ces réalisations utilisent

des champs extérieurs (magnétique ou électrique). On peut considérer l'expérience de Friedburg et Paul [5] comme étant la toute première expérience d'optique atomique. L'expérience utilise l'effet de Stern et Gerlach créé par des aimants permanents afin de focaliser des jets atomiques. La lentille magnétique est un champ hexapolaire créé par six aimants placés avec leurs pôles alternativement positif/négatif.

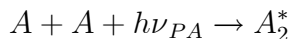
Avec l'arrivée des techniques de refroidissement et de piégeage des atomes, de nouvelles possibilités pour l'optique atomique se sont rajoutées à la liste des potentialités. D'abord, la vitesse est passée du kilomètre par seconde pour les jets atomiques, au centimètre par seconde dans le cas des atomes froids. La largeur de la distribution des vitesses a subi le même essor et elle a passé systématiquement de quelques centaines de mètre par seconde à un centimètre par seconde. De plus, les énergies cinétiques sont passées de  $100\text{ K}$  à  $10\ \mu\text{K}$ . Par conséquent, les champs nécessaires pour créer les éléments d'optique atomique sont moins forts.

On peut faire une revue des réalisations expérimentales d'éléments d'optique atomique qui illustre la diversité des expériences menées dans ce domaine en pleine évolution. Cependant, je préfère donner des références, sinon je risque de gêner le lecteur de ce manuscrit avec une introduction trop longue. On trouve nombreuses réalisations de lentilles, de miroirs, de lames séparatrices et aussi également des interféromètres dans les références [6], [7], [8], [9], [10] et [11].

Plusieurs phénomènes parasites peuvent affecter le rendement de ces éléments surtout lorsqu'on travaille avec des sources d'atomes froids. En particulier les collisions entre atomes froids qui ont lieu lorsqu'on veut les piéger ou bien, par exemple, les guider le long d'une direction. Les principaux types de collision sont celles qui se produisent entre atomes guidés et atomes à la température ambiante; les collisions entre atomes guidés. Mais il existe aussi des collisions entre atomes à longues distances accompagnées d'une absorption d'un photon du laser qui crée l'effet de l'élément d'optique atomique désiré. Dans le cas des alcalins, ce processus est d'autant plus important et conduit à des pertes considérables quand la fréquence du laser est proche de la transition atomique. De plus ce processus prend de l'ampleur lorsqu'on travaille avec des densités atomiques élevées comme le cas du cadre de ce manuscrit. Le phénomène dont on parle est la réaction de la photoassociation.

L'idée de la photoassociation moléculaire des atomes froids a été suggérée par H. R. Thorsheim, J. Weiner et P. S. Julienne en 1987 [12]. Il s'agit de l'absorption résonante

d'un photon par une paire d'atomes froids en collision. La paire subit une transition électronique pour donner une molécule excitée dans un état de rotation-vibration bien défini. On peut représenter ce processus par la réaction suivante :



où  $h\nu_{PA}$  est l'énergie du photon absorbé.

La spectroscopie moléculaire à très haute résolution par photoassociation est une application intéressante des atomes froids. Elle apporte des informations spectroscopiques originales, donnant des renseignements à la fois sur les atomes et sur les molécules. De plus, l'efficacité de la réaction de photoassociation est d'autant plus importante qu'on forme des molécules de très grande élongation. La spectroscopie photoassociative donne donc accès aux propriétés des molécules de grandes élongations. Les niveaux liés atteints via la photoassociation sont à priori de grande élongation. Ces niveaux sont difficilement atteignables par les méthodes de spectroscopies "habituelles". Dans le cas des dimères alcalins ( $Li_2$ ,  $Na_2$ ,  $K_2$ ,  $Rb_2$ ,  $Cs_2$ ), le potentiel d'interaction varie à longue distance principalement en  $-c_3/R^3$  (contrairement au potentiel fondamentale de type Van der Waals variant en  $-c_6/R^6$ ). Ce comportement asymptotique a pour conséquence l'existence de nombreux niveaux de rotation-vibration électroniquement excités de grande extension spatiale qu'on peut atteindre par la photoassociation.

### Plan de la thèse

Ce mémoire comporte deux sujets répartis sur cinq chapitres.

La premier thème porte sur les tentatives de réalisation de la lentille dipolaire à atomes et est présenté en deux chapitres. Dans le chapitre numéroté un, on donne une description détaillée du montage expérimental permettant la préparation de l'échantillon d'atomes froids de rubidium. On y décrit également, les différents moyens de détection permettant l'étude des effets des éléments d'optique atomique. Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de la faisabilité de la lentille dipolaire. La force dipolaire issue de l'interaction d'un atome avec un laser de fréquence différente de la fréquence atomique y est exposée selon deux approches : l'approche semi-classique et l'approche utilisant le modèle de l'atome habillé. Ensuite, on calcule le potentiel d'interaction de l'atome avec le laser, dans le cas d'un faisceau issu d'un laser de mode TEM<sub>00</sub>, de fréquence inférieure à la fréquence de la résonance atomique et supposé parallèle le long de l'axe vertical (indépendant de la coordonnée  $z$ ). On expose ensuite de façon détaillé le principe de la lentille en illustrant

avec quatre séquences temporelles possibles. Enfin, on décrit les tentatives de réalisation de l'expérience et on donne quelques clichés préliminaires.

La deuxième partie du manuscrit est intitulée "Photoassociation du rubidium sous la première limite excitée". Dans un premier chapitre numéroté 3, on rappelle les éléments de base de la physique moléculaire. Ensuite, on dresse un bilan des connaissances actuelles sur la photoassociation d'un point de vue surtout expérimental. Les chapitres 4 et 5 concernent les expériences de photoassociation sous la limite  $D_1$  du  $^{87}\text{Rb}$ . Les résultats exposés dans ces deux chapitres constituent le travail de ma thèse pour lequel j'ai consacré le plus de temps. Le chapitre 4 retrace les modifications reportées sur l'ensemble de l'expérience pour permettre la réalisation de la réaction de photoassociation ainsi que l'enregistrement des spectres. On y expose aussi à la fin les résultats obtenus, i.e. les spectres de photoassociation obtenu dans les conditions de l'expérience allant jusqu'à  $15\text{ cm}^{-1}$  sous la limite  $5s_{1/2} + 5p_{1/2}$ . Le chapitre 5, quant à lui, commence par exposer la majorité des méthodes habituellement utilisées dans les analyses des spectres de photoassociation. Puis, après un rappel sur les atomes de Rydberg et leur méthode d'analyse souvent utilisée et connu sous le nom "graphe de Lu-Fano", on montre que cette méthode peut être appliquée sur les données spectroscopiques moléculaires vu les grandes similitudes entre les deux systèmes. La méthode est appliquée sur nos données expérimentales. Dans le cadre d'une première application sur des données "expérimentales" issues de la spectroscopie photoassociative, la méthode a été pleinement utilisée pour traiter les données dont on dispose. L'application a touché les trois séries vibrationnelles atteintes par la photoassociation :  $(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_g^-$ ,  $(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_u^+$  et  $(5s_{1/2} + 5p_{1/2})1_g$ .



Première partie

**OPTIQUE ATOMIQUE**



# Chapitre 1

## Le dispositif expérimental

### 1.1 Introduction

Dans le présent chapitre, je décris le dispositif et ses variantes qui a permis la réalisation des expériences d'optique atomique (chapitre 2) et de photoassociation (chapitre 4). Notre dispositif expérimental consiste en un piège magnéto-optique de rubidium. Le principe de ce dispositif est donné sur la figure 1.1. Dans cette figure, sont représentées les trois paires de faisceaux contrepropageants et la paire de bobines en configuration anti-Helmholtz, qui forment le piège magnéto-optique. Ne sont pas représentés sur cette figure, l'enceinte à vide qui se situe entre les deux bobines ainsi que les pompes ioniques qui maintiennent le vide dans l'enceinte, ainsi que le système de détection composé d'une caméra CCD pour observation ou bien d'une photodiode qui collecte la fluorescence du piège.

Ce chapitre s'organise de la manière suivante. Dans la première partie, je présenterai l'atome de rubidium et je rappellerai brièvement la spectroscopie des premiers niveaux de cet atome avant de décrire les caractéristiques des éléments qui constituent le dispositif expérimental dans la deuxième partie. Je commencerai cette deuxième partie par décrire le montage optique permettant la réalisation de toutes les sources de lumière nécessaires pour produire l'effet de refroidissement sur les atomes. Je décrirai dans un deuxième temps les champs magnétiques de piégeage et de compensation utilisés. Puis, je décrirai l'enceinte à vide. Dans la troisième partie, je décrirai la partie du montage optique dédiée à la détection des atomes en propagation autrement dit le système d'imagerie. Enfin, je donnerai les caractéristiques de la source d'atomes froids de  $^{87}\text{Rb}$ .



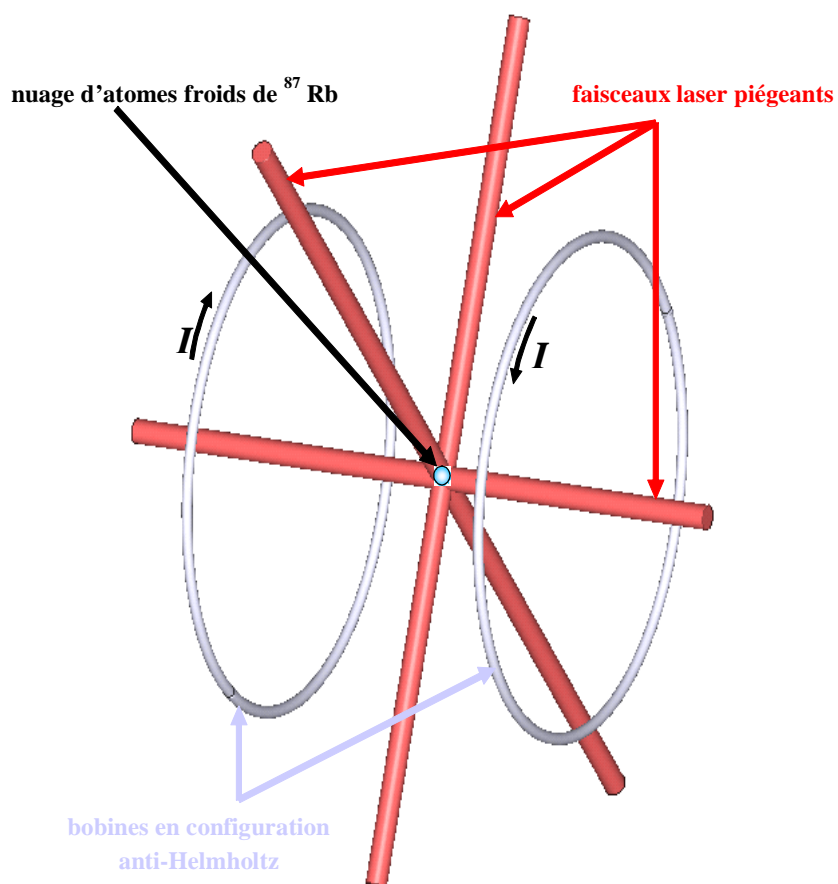


FIG. 1.1 – Schéma de principe du piège magnéto-optique. Chaque cylindre de lumière piégeante est composé de deux faisceaux laser contrapropageants et polarisés respectivement  $\sigma^+$  et  $\sigma^-$ . Les bobines en configuration anti-Helmholtz sont parcourues par deux courants de sens opposés.

## 1.2 L'atome de $^{87}\text{Rb}$

Sous sa forme naturelle, le rubidium (métal alcalin) se présente sous deux formes isotopiques toutes deux impaires :  $^{85}\text{Rb}$  (48 neutrons) dont l'abondance est d'environ 72% et  $^{87}\text{Rb}$  (50 neutrons) d'environ 28%.

Cet atome contient 37 électrons, l'électron de valence étant situé sur l'orbitale  $5s$ . Les électrons sont répartis suivant la configuration fondamentale  $KLM4s^24p^25s^1$ . L'interaction de spin-orbite est responsable de la structure fine du premier niveau excité  $5p$  et donne lieu aux deux transitions optiques  $5s - 5p$  intenses : les raies  $D_1$  et  $D_2$  associées aux transitions  $5^2S_{1/2} \rightarrow 5^2P_{1/2}$  et  $5^2S_{1/2} \rightarrow 5^2P_{3/2}$ . L'interaction entre le moment cinétique total  $\vec{J}$  et le moment cinétique nucléaire  $\vec{I}$  est à l'origine de la structure hyperfine, dont les états sont caractérisés par  $\vec{F}$ , moment angulaire total  $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$ . Les deux isotopes possédant des moments cinétiques nucléaires différents ( $I = 5/2$  pour le  $^{85}\text{Rb}$  et  $I = 3/2$  pour le  $^{87}\text{Rb}$ ), ils présentent des structures hyperfines différentes.

C'est le  $^{87}\text{Rb}$  qui a été choisi pour notre expérience. Ce choix est essentiellement technique. Malgré sa faible abondance, deux secondes nous suffisent pour charger  $10^7$  atomes dans notre piège magnéto-optique.

Sur le schéma de la figure 1.2, nous donnons la structure des niveaux  $5s$  et  $5p$  de l'atome  $^{87}\text{Rb}$ , y compris les structures fines et hyperfines ainsi que les transitions de la raie  $D_2$  servant à refroidir et piéger cet atome : la transition piégeante  $5^2S_{1/2}(F = 2) \rightarrow 5^2P_{3/2}(F' = 3)$  et la transition du repompeur  $5^2S_{1/2}(F = 1) \rightarrow 5^2P_{3/2}(F' = 2)$ . Tout à droite de la figure 1.2, nous représentons l'effet Zeeman de la structure hyperfine en présence d'un champ magnétique faible. Le tableau ci-dessous présente quelques caractéristiques physiques et spectroscopiques de l'atome de  $^{87}\text{Rb}$  qui apparaissent dans de nombreuses formules de ce manuscrit.

$^{87}\text{Rb}$			
Masse	$m$	$1,44316060 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$	
Transition		$D_1$	$D_2$
Longueur d'onde dans le vide	$\lambda$	$794,98 \text{ nm}$	$780,25 \text{ nm}$
largeur naturelle	$\Gamma/2\pi$	$5,746 \text{ MHz}$	$6,065 \text{ MHz}$
Intensité de saturation <sup>1</sup>	$I_s$	$4,484 \text{ mW/cm}^2$	$1,669 \text{ mW/cm}^2$

<sup>1</sup> Pour la transition  $D_1$ , la valeur est considérée pour une lumière polarisée  $\pi$ . Pour la transition  $D_2$ , la valeur est considérée pour une lumière polarisée  $\sigma^\pm$  (transition  $|F = 2, m_F = \pm 2\rangle \rightarrow |F = 3, m_F = \pm 3\rangle$ ).

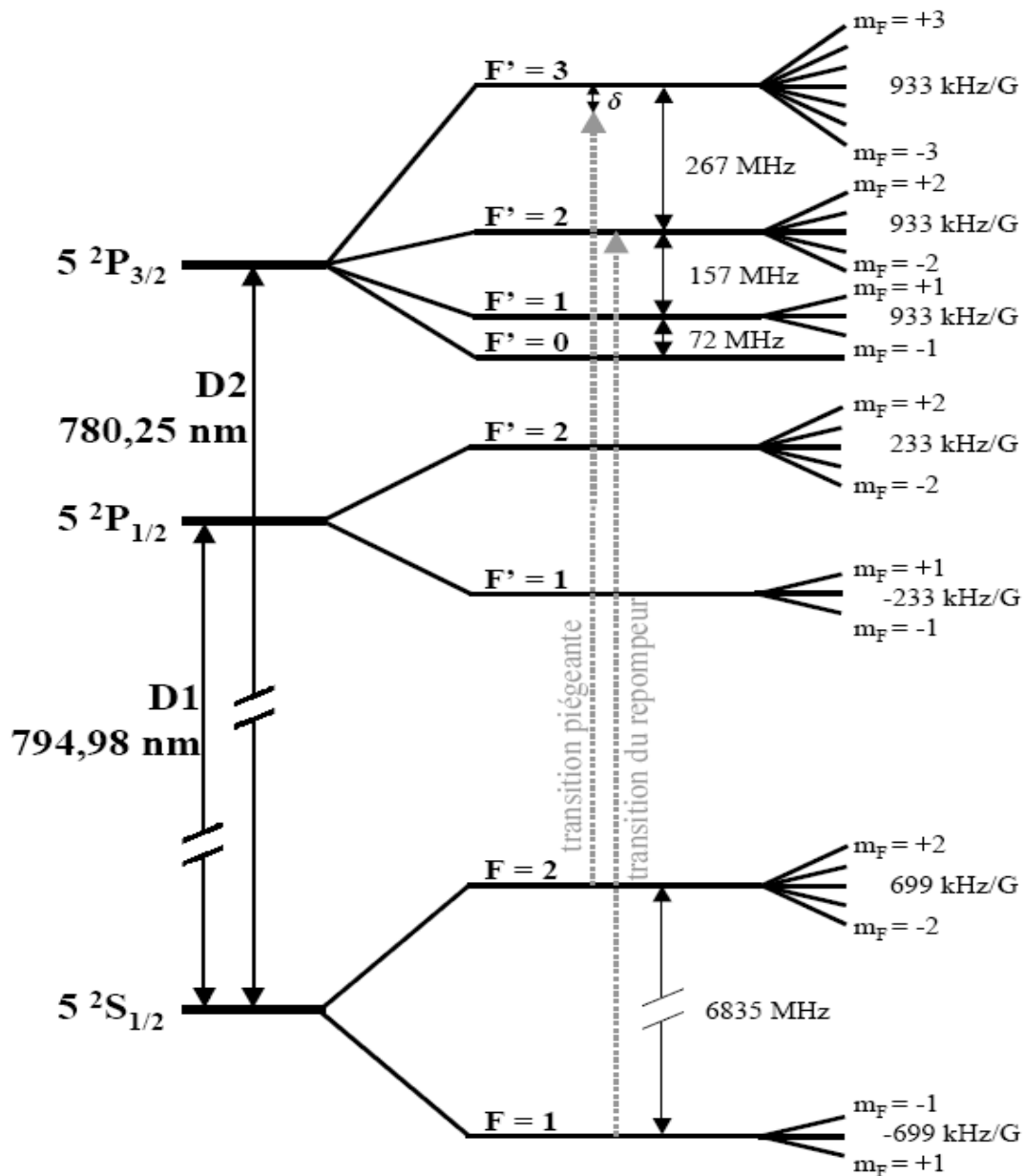


FIG. 1.2 – Premiers niveaux d'énergie de l'atome de  $^{87}\text{Rb}$ . Les transitions correspondant aux lasers piège et repompeur nécessaires à l'obtention du piège magnéto-optique sont représentés en gris.

## 1.3 Dispositif expérimental : la source d'atomes froids.

L'ensemble de l'expérience est monté sur une table optique (Newport RS 3000) asservie par pneumatiques. Une grande partie de cette table est occupée par le montage optique qui génère les différents faisceaux servant à refroidir. L'enceinte à vide, décrite plus tard dans cette section, est montée sur ce qui reste de la table. Cette partie comprend aussi les pompes ioniques qui réalisent le vide nécessaire dans l'enceinte. Les bobines servant à créer le gradient de champ magnétique du piège magnéto-optique (MOT) et les trois paires de bobines qui permettent la compensation des champs magnétiques environnants sont montées de telle façon qu'elles entourent l'enceinte. Des caméras, qui servent à observer le piège ou à détecter les atomes en chute libre, sont également installées autour de l'enceinte.

### 1.3.1 Le montage optique

La figure 1.2 illustre les transitions de la raie  $D_2$  de l'atome  $^{87}\text{Rb}$  utilisées pour la réalisation de l'échantillon d'atomes froids. Le schéma du montage optique permettant la génération des différents faisceaux du piège est présenté sur les figures 1.3 et 1.4. La figure 1.3 montre le bloc principal qui permet la création des faisceaux piégeants du MOT, ainsi que le faisceau sonde transverse. Le bloc secondaire de cette même figure réalise le faisceau repompeur.

#### 1.3.1.1 Réalisation du faisceau piégeant

Les faisceaux de piégeage proviennent de diodes laser montées en configuration maître-esclave. Le laser maître est une diode Yokagawa dont la largeur spectrale est de l'ordre de  $1\text{ MHz}$ , inférieure à la largeur naturelle de la résonance ( $\Gamma/(2\pi) \simeq 6\text{ MHz}$ ). Cette diode reçoit une alimentation régulée en courant. Elle délivre nominalelement une puissance de  $5\text{ mW}$  pour un courant de  $100\text{ mA}$ . Elle est aussi asservie en température. En effet, le boîtier dans lequel elle est insérée intègre une sonde de température et un module à effet Peltier qui permet de chauffer et de refroidir rapidement (faible masse à thermostatier). Cette diode est asservie en fréquence grâce à un montage d'absorption saturée [13] couplée à une détection synchrone. L'asservissement de la diode est fait en modulant son courant à une fréquence de  $2,5\text{ kHz}$  au voisinage d'une résonance de croisement. Notre asservissement garantit une précision de la fréquence au mégahertz près.

La spectroscopie par absorption saturée permet de s'affranchir de l'élargissement Doppler et donne accès à la largeur naturelle des transitions hyperfines. On montre sur la figure 1.5 le spectre d'absorption saturée obtenu. Ce spectre est obtenu en variant le courant de la diode sur quelques milliampères. On distingue quatre profils Doppler (environ 500  $MHz$  de large) qui correspondent aux transitions autorisées à partir de l'état fondamental pour les deux isotopes du rubidium :

- $5^2S_{1/2}(F = 1) \rightarrow 5^2P_{3/2}(F')$  et  $5^2S_{1/2}(F = 2) \rightarrow 5P_{3/2}(F')$  pour l'isotope 87.
- $5^2S_{1/2}(F = 2) \rightarrow 5^2P_{3/2}(F')$  et  $5^2S_{1/2}(F = 3) \rightarrow 5P_{3/2}(F')$  pour l'isotope 85.

Le spectre ne présente pas de résonances dues aux croisements des niveaux hyperfins fondamentaux car les écarts en fréquences entre ces derniers (6835  $MHz$  pour le  $^{87}Rb$  et 3036  $MHz$  pour  $^{85}Rb$ ) sont supérieurs à la largeur Doppler. Ceci n'est pas le cas pour les niveaux excités puisque les écarts entre les transitions sont inférieurs à la largeur Doppler. Nous avons détaillé sur la figure 1.2 les deux transitions qui nous intéressent, c'est-à-dire celles de  $^{87}Rb$ .

Dans le cas du  $^{87}Rb$ , la transition piégeante est la transition  $5S_{1/2}(F = 2) \rightarrow 5P_{3/2}(F' = 3)$ . La fréquence du laser maître est décalée en fréquence, vers le rouge de cette transition, grâce à un modulateur acousto-optique (Crystal Technology, modèle 3080) utilisé en double passage dans un montage en "œil de chat". Le temps de réponse du modulateur acousto-optique est de l'ordre de la microseconde. Ce montage présente l'avantage de garder constante la direction du faisceau, à la sortie, quand la fréquence du modulateur est variée. On peut donc faire varier la fréquence du laser maître sans perdre l'alignement géométrique nécessaire à l'injection de la diode esclave. Notre montage nous permet de décaler la fréquence du faisceau d'une valeur comprise entre 120  $MHz$  et 208  $MHz$ . Ceci correspond à un désaccord vers le rouge de la transition piégeante compris entre  $-13,6\Gamma$  et  $-0,7\Gamma$ . Ces valeurs limites sont imposées par le générateur de fréquence de type VCO<sup>2</sup>.

Nous avons choisi d'asservir la fréquence du laser maître sur la raie de croisement  $5S_{1/2}(F = 2) \rightarrow 5P_{3/2}(F' = 1) \times 5S_{1/2}(F = 2) \rightarrow 5P_{3/2}(F' = 3)$ , notée CO 1-3, sur la figure 1.5, qui est décalée vers le rouge de la transition piégeante de 212  $MHz$ . Après les passages dans le cristal acousto-optique, la fréquence du laser maître est proche de la fréquence de la transition piégeante et ceci d'une manière contrôlable.

À la sortie de l'acousto-optique, le laser maître ne possède plus que quelques 100  $\mu W$  de puissance mais elle est suffisante pour injecter le laser dit esclave. L'injection se fait via une

---

<sup>2</sup>Convertisseur tension-fréquence

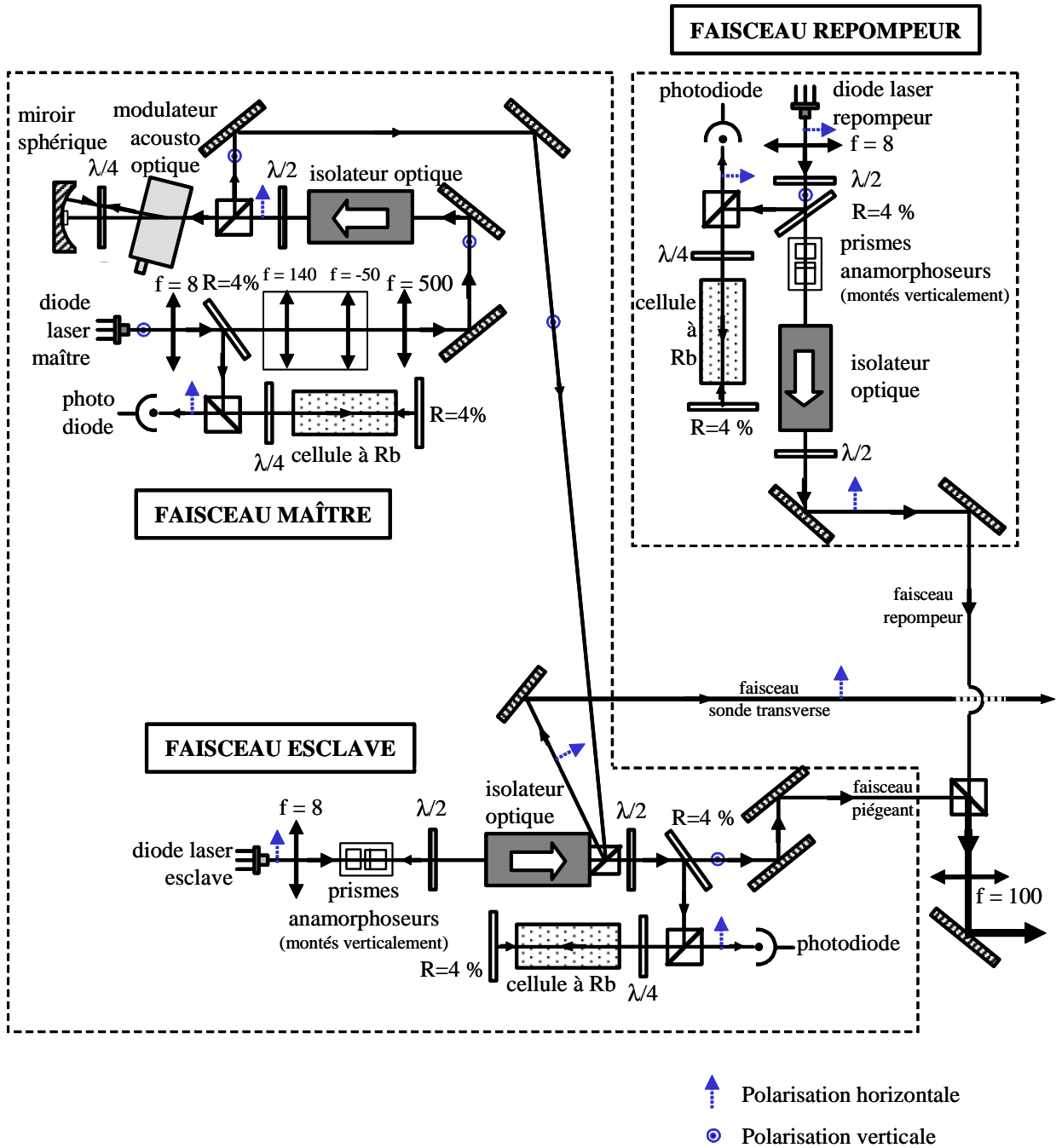


FIG. 1.3 – Le montage optique détaillé : le bloc principal montre le système d'injection de la diode esclave, qui génère le faisceau laser piégeant ainsi que le faisceau sonde transverse. Est montré aussi le bloc qui réalise le faisceau repompeur.

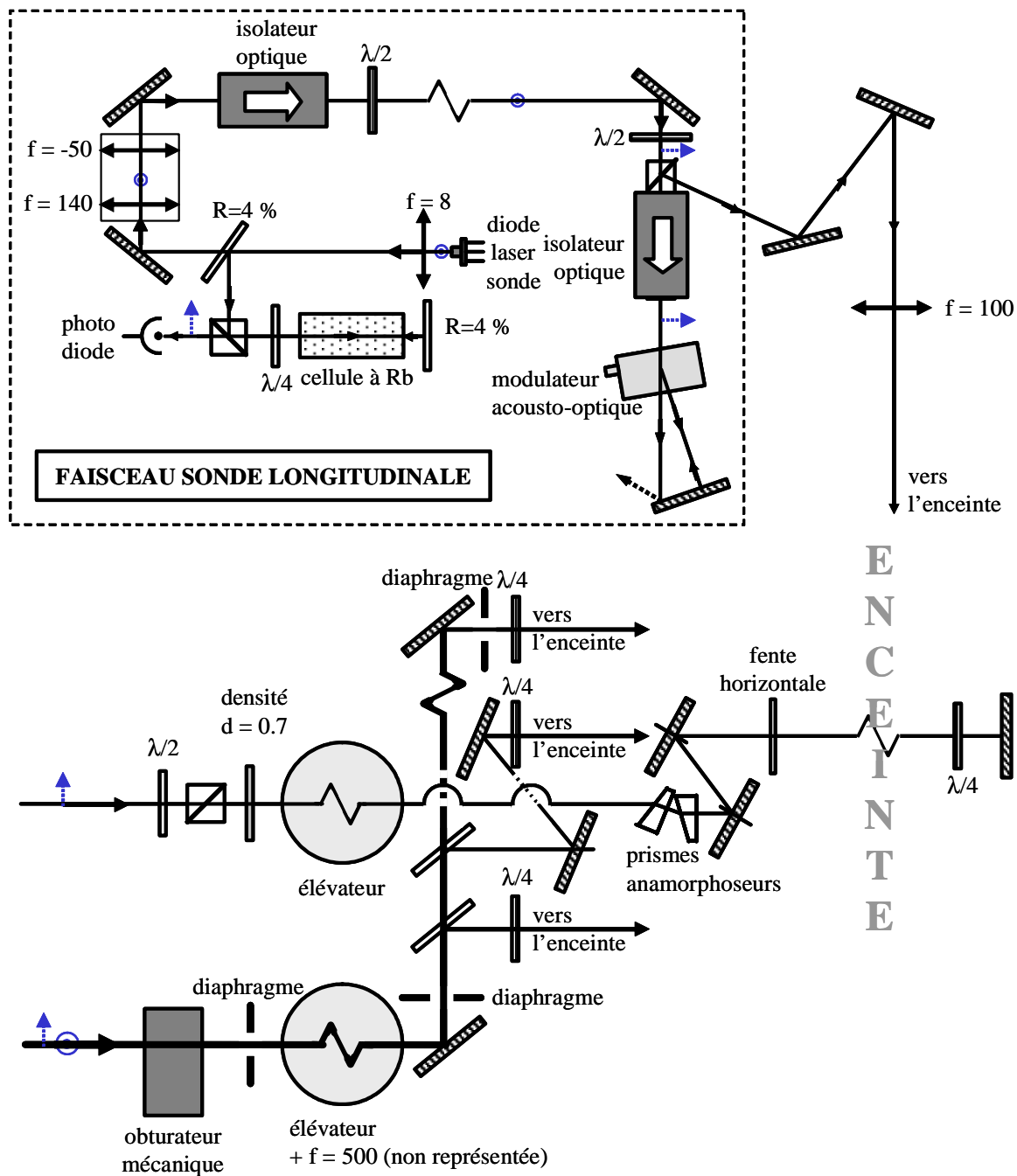


FIG. 1.4 – Seconde partie du montage optique : le montage qui sert à réaliser la détection longitudinale est représenté dans le bloc principal. La deuxième partie du montage permet la séparation du faisceau piégeant en trois bras ainsi que la mise en forme de ces trois faisceaux avant de les envoyer dans l'enceinte supérieure. On ne représente pas, sur ce montage, les retours de faisceaux rétro réfléchis du piège magnéto-optique. Les miroirs et les lames  $\lambda/4$  permettant leur réalisation ne sont pas aussi représentés.

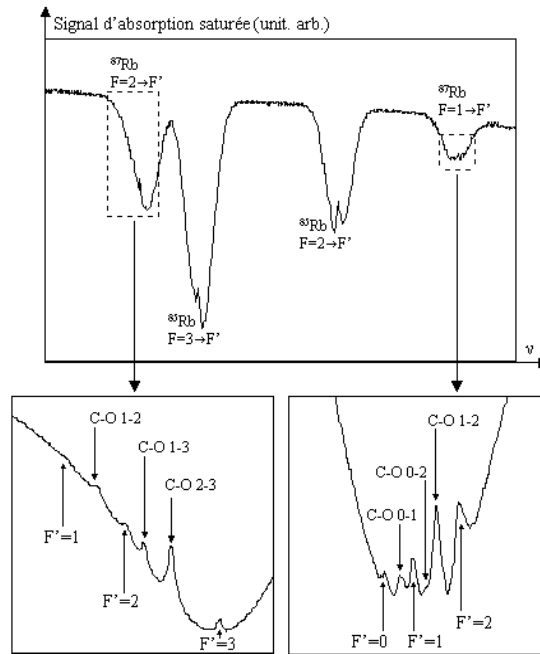


FIG. 1.5 – Spectre d'absorption saturée du rubidium. Sont détaillées les transitions qui servent pour le piégeage du  $^{87}\text{Rb}$ . C-O désigne les résonances de croisement.

des sorties de l'isolateur optique (Isowave 80) qui sert à protéger le laser esclave d'un retour de lumière. Une superposition parfaite entre le faisceau injecteur et le faisceau injecté doit évidemment être réalisée ainsi qu'une bonne adaptation des tailles et des longueurs de Rayleigh des faisceaux. Le schéma de montage est présenté sur la figure 1.3. La diode esclave est une diode laser de marque Hitachi modèle H7851G, de 50  $mW$  de puissance, dont la largeur spectrale est de l'ordre de 15  $MHz$ . Cette diode est aussi alimentée par une alimentation stabilisée en courant et asservie en température. Le point de fonctionnement de cette diode est choisi tel que sa fréquence d'émission se situe approximativement au centre de la plage des fréquences accessibles en variant la fréquence de l'acousto-optique. Une bonne superposition de deux faisceaux, permet une plage d'accrochage de l'injection de l'ordre de 1  $GHz$ . Cette valeur est suffisamment grande pour que le laser esclave suive les variations de fréquence imposées par l'acousto-optique. Grâce à l'injection, la largeur spectrale du laser esclave est de l'ordre de 1  $MHz$ .



### 1.3.1.2 Le repompeur

Pour réduire le pompage optique qui conduit les atomes à s'accumuler dans l'état  $|5S_{1/2}, F = 1\rangle$ , nous appliquons un faisceau repompeur. Le faisceau repompeur est une diode laser Hitachi H7851G de puissance d'environ 50 *mW*, possédant une largeur spectrale d'environ 15 *MHz*. La diode est alimentée par une alimentation stabilisée en courant et asservie en température. Elle est asservie en fréquence, grâce à un montage d'absorption saturée couplé à une détection synchrone, sur la transition  $5^2S_{1/2}(F = 1) \rightarrow 5^2P_{3/2}(F' = 2)$ . Le signal d'erreur de l'asservissement est appliqué sur l'alimentation en courant de la diode.

Les quelques dizaines de milliwatts du repompeur sont superposés au laser esclave au niveau d'un cube séparateur de polarisation. L'ensemble "esclave et repompeur" est séparé en trois bras indépendants réalisant le piège (figure 1.4). Les polarisations des faisceaux sont ajustées à l'entrée de l'enceinte par un jeu de lames quart d'onde et demi-onde.

## 1.3.2 Les champs magnétiques

### 1.3.2.1 Gradient de champ magnétique

Le gradient de champ magnétique est réalisé à l'aide de deux bobines en configuration anti-Helmoltz (le courant circule en sens inverse dans les deux bobines). Cette configuration engendre un champ magnétique nul au centre de symétrie des bobines et présentant une variation linéaire suivant les trois directions de l'espace. Suivant l'axe des bobines, le gradient vaut :  $b = (6,98.I) G/cm$  où  $I$  est le courant circulant dans les bobines. Sur les deux autres axes, le gradient est deux fois plus faible.

En pratique, pour réaliser le piège magnéto-optique, une alimentation 4A/50V (Delta, GPR-3060D) fait circuler  $I = 2A$  dans les bobines, ce qui assure un gradient de champ magnétique de :  $b = 14 G/cm$ . Un système de refroidissement à circulation d'eau évacue la chaleur produite par effet Joule dans les bobines, qui peut atteindre 100 Watts.

Nos bobines ont les caractéristiques suivantes :

Nombre de spires (N)	300
Rayon d'une bobine (R)	6.2 cm
Distance entre les centres de bobines (L)	9.7 cm

### 1.3.2.2 Compensation des autres champs magnétiques

Pour le bon fonctionnement du piège magnéto-optique, la compensation du champ magnétique résiduel dans le laboratoire est nécessaire. Ce champ est dû au champ magnétique terrestre et à divers éléments magnétisés. Cette compensation est réalisée au niveau de l'enceinte à l'aide de trois paires de bobines orthogonales en configuration Helmholtz. Le réglage du courant circulant dans ces bobines se fait, en pratique, en observant l'évolution spatiale d'une mélasse optique obtenue après coupure du gradient de champ magnétique. La direction de champ résiduel à compenser est indiquée par la direction de fuite des atomes. Les trois paires de bobines, possédant les mêmes caractéristiques géométriques (20 spires de rayon  $7,5\text{ cm}$ ), sont parcourues par des courants ajustables (3 alimentations HP  $2A/15V$ ). Cette compensation est réalisée à mieux que quelques milligauss près dans un volume de  $2 \times 2 \times 2\text{ cm}^3$  autour du centre du piège.

### 1.3.3 L'enceinte à vide

La source d'atomes froids est préparée dans une enceinte en acier inoxydable amagnétique (type 316N). Le schéma de l'enceinte à vide est donné sur la figure 1.6. L'enceinte est constituée de trois parties. Une partie supérieure, de forme octaédrique, comportant 8 hublots dont 6 servant à faire passer les faisceaux de piégeage, tandis que les deux autres fenêtres servent à collecter le signal de fluorescence du nuage ou à faire passer un faisceau laser. Un cube d'arête d'environ  $7\text{ cm}$ , possédant cinq fenêtres, forme la partie inférieure de l'enceinte. Les cinq facettes de ce cube sont utilisées pour le passage des faisceaux de détection ou pour l'observation. Les deux parties de l'enceinte (supérieure et inférieure) sont connectées entre elles par une colonne cylindrique d'environ  $20\text{ cm}$  de longueur. Un culot en verre, contenant du rubidium à l'état solide et à température ambiante, est séparé de la partie supérieure de l'enceinte par une vanne qui permet de régler la pression partielle résiduelle d'atomes dans la cellule supérieure.

La partie supérieure de l'enceinte est pompée par une pompe ionique Varian de  $20\text{ l/s}$ . Une deuxième pompe ionique, de  $30\text{ l/s}$ , sert à pomper la partie inférieure (cube + colonne verticale). Si nécessaire, une vanne qui sépare les deux parties (non représentée sur la figure 1.6) permet d'isoler les deux parties l'une de l'autre. Chacune des deux parties possède alors son propre système de pompage. La mesure du courant d'ionisation qui parcourt le filament de chaque pompe ionique nous donne une estimation du vide. Seule

une borne supérieure à la pression peut être donnée :  $4,8 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ .

## 1.4 Le système d'imagerie

Afin de caractériser notre nuage d'atomes froids ou de visualiser l'évolution de ce dernier, nous utilisons un système d'imagerie basé sur l'utilisation d'une caméra CCD couplée à une détection par fluorescence induite par laser.

### 1.4.1 La caméra CCD

Nous utilisons une caméra CCD de marque Princeton Instrument refroidie à l'azote liquide. Le capteur de cette caméra a une surface  $12,3 \times 12,3 \text{ mm}^2$ . Il est de type LN/CCD Tektronix  $512 \times 512$  D, et est constitué d'une matrice de  $512 \times 512 \text{ pixels}$ . Chaque pixel a la forme d'un carré de  $24 \text{ }\mu\text{m}$  de côté. L'efficacité quantique de détection est de 65%, i. e. 3 photons engendrent environ 2 électrons, pour ce capteur. Par ailleurs, pour engendrer 1 coup il nous faut 4 électrons. Le taux de conversion de ce capteur, égal au produit de l'efficacité quantique par le nombre d'électrons nécessaire pour donner un coup, vaut donc  $65\% \times \frac{1}{4} = 0.1625 \simeq \frac{1}{6}$ . Un obturateur mécanique, de diamètre  $25 \text{ mm}$ , est placé devant le capteur CCD. L'obturateur est ouvert seulement pendant la durée de l'acquisition de l'image. Nous communiquons avec la caméra par l'intermédiaire du logiciel Winview fourni avec la caméra. Ce logiciel permet le contrôle de divers paramètres de la caméra comme l'acquisition, l'affichage et le stockage des images. Il permet aussi de fixer d'ouverture de l'obturateur mécanique ainsi que sa fermeture.

### 1.4.2 L'optique d'imagerie

La fluorescence du nuage d'atomes froids est imagée sur le capteur CCD à l'aide d'une lentille de type doublet traitée anti-reflet de focale  $f = 60 \text{ mm}$  et de diamètre  $30 \text{ mm}$ . Cette lentille est placée en configuration  $2f - 2f$ , donc avec un grandissement  $G = -1$  (voir figure 1.7). Entre le doublet et la caméra, on place un filtre interférentiel (Ealing) pour éliminer toute lumière à une longueur d'onde différente de  $780 \text{ nm}$ . Ce filtre transmet 88% de la lumière autour de  $780 \text{ nm}$  ( $\pm 15 \text{ nm}$ ). Ce système d'imagerie a une profondeur de champ de  $4 \text{ mm}$ .

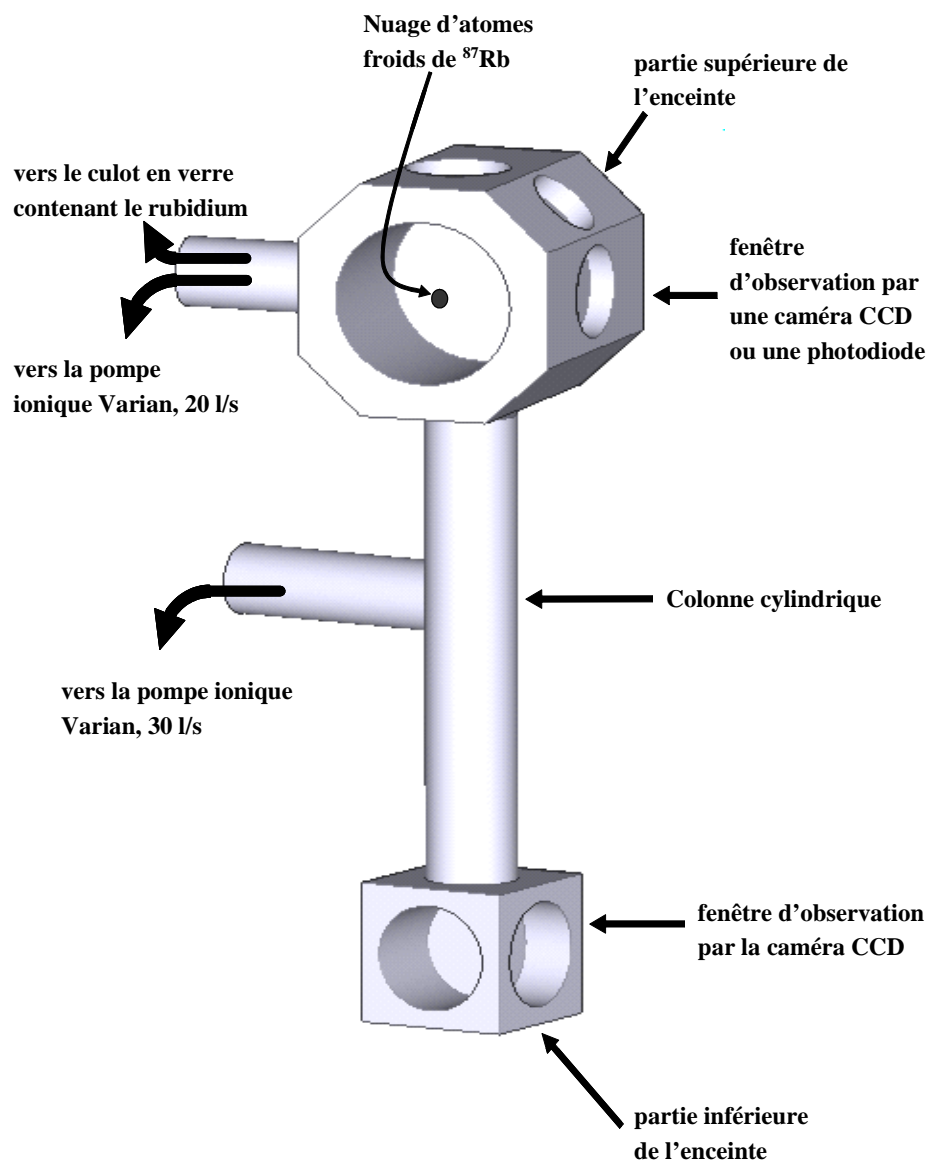


FIG. 1.6 – Schéma de l'enceinte à vide.

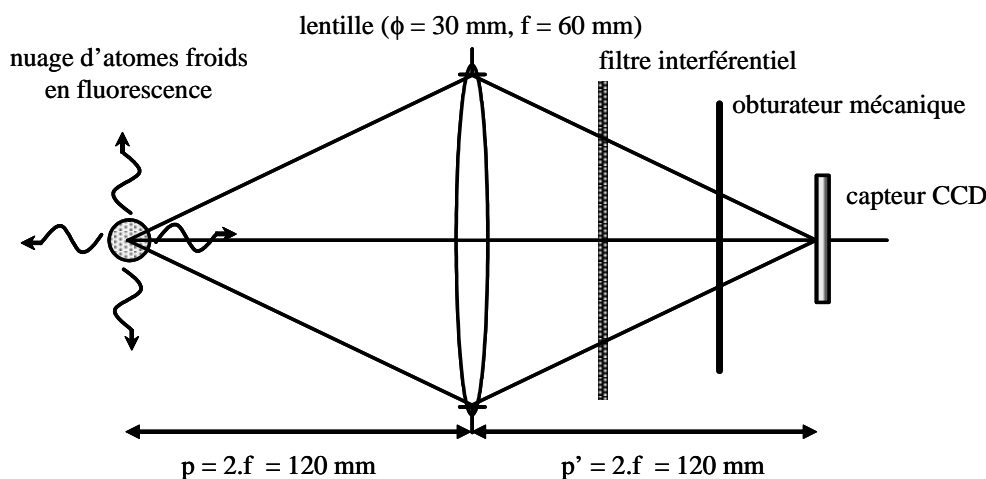


FIG. 1.7 – Détection par fluorescence. La configuration  $2f - 2f$  impose un grandissement égale à  $-1$ . Le faisceau sonde et la caméra CCD se trouvent respectivement au foyer objet et image de la lentille.

### 1.4.3 Détections transverse et longitudinale

L'expérience requiert plusieurs types de détection :

(i) l'imagerie du nuage d'atomes piégés qui donne la taille du piège, sa forme et le nombre d'atomes piégés.

(ii) l'imagerie du nuage en chute. En coupant les outils de piégeage, le nuage tombe sous l'effet de la gravité. Il évolue alors sans contrainte due aux lasers. En faisant une image du nuage pendant cette chute, et en la comparant à la précédente on peut déduire d'autres caractéristiques du piège, par exemple la température. Pour cela nous disposons de 2 systèmes de détection.

#### Détection transverse

À  $10\text{ mm}$  sous le piège est placé horizontalement un faisceau sonde. Ce faisceau est une nappe de lumière rétro-réfléchie, de polarisations  $lin \perp lin$ . C'est pour éviter un éventuel déplacement transverse du nuage durant la traversée de la nappe de lumière qu'on adopte cette configuration. En fait, avec une telle configuration, on réalise un effet de mélasse à une dimension à faible paramètre de saturation d'environ  $s = 0,1$ . Récupéré du laser esclave (voir la figure 1.3), avec des lentilles et des prismes anamorphoseurs, ce faisceau est rendu elliptique et permet de réaliser cette nappe de lumière de dimensions  $1 \times 10$

$mm^2$ . Dans ce cas, le signal de fluorescence est intégré longitudinalement lorsque le nuage d'atomes froids traverse la nappe.

La fréquence de ce faisceau est celle du laser esclave. Néanmoins, il faut veiller à ce que la fréquence de cette lumière soit la plus proche possible de la résonance de la transition atomique du rubidium  $5^2S_{1/2}(F = 2) \rightarrow 5P_{3/2}(F' = 3)$ , lorsque les atomes arrivent à la zone de détection. Le montage en double passage, utilisé pour décaler la fréquence du laser maître et par suite celle du laser esclave, permet de se rapprocher de cette transition à mieux que  $-0,7\Gamma$ . Par ailleurs, la puissance de ce laser est atténuée pour atteindre  $10 \mu W$ .

### Détection longitudinale (spatio-temporelle)

Ce faisceau sert plutôt à imager le nuage en chute, d'où le nom "détection spatio-temporelle". L'avantage de cette technique réside dans le fait qu'elle donne accès à l'évolution du nuage atomique dans l'espace et dans le temps. Cette détection utilise un laser résonnant sur la transition  $5^2S_{1/2}(F = 2) \rightarrow 5P_{3/2}(F' = 3)$  se propageant verticalement du bas vers le haut et qui éclaire les atomes pendant un laps de temps court, typiquement inférieur à la milliseconde. Ce laser est une diode DBR Yokogawa de  $5 mW$  de puissance. Sa largeur spectrale est de l'ordre de  $1 MHz$ . La diode est alimentée par une alimentation stabilisée en courant et asservie en température. Elle est asservie en fréquence sur la transition  $5^2S_{1/2}(F = 2) \rightarrow 5P_{3/2}(F' = 3)$  grâce à un montage d'absorption saturée couplé à une détection synchrone et un modulateur acousto-optique qui est inséré sur le trajet du faisceau pour contrôler l'aspect temporel du système de détection. Le modulateur acousto-optique (A.A optoélectronique, modèle MTS-1200) joue un rôle double : il est un interrupteur et il permet de mettre le faisceau sonde en résonance avec la transition indiquée plus haut. En réalité, la diode est asservie sur la résonance de croisement 2 – 3 (voir figure 1.5). Un double passage permet de gagner les  $133,5 MHz$  nécessaire pour atteindre la transition atomique. La partie supérieure de la figure 1.4 illustre ce montage.

Le faisceau est ensuite étendu pour atteindre un diamètre de  $20 mm$ . Il est utilisé comme un faisceau quasi-parallèle, d'intensité quasi-uniforme, dans la zone de détection. La puissance utilisée est de l'ordre de  $0,5 mW$  et garantit un paramètre de saturation inférieur à 0,1. Sa polarisation est linéaire.

## 1.5 Caractéristiques de la source d'atomes froids

Dans ce paragraphe nous décrivons succinctement les méthodes expérimentales qui nous permettent de caractériser notre nuage d'atomes froids. Le système de détection dont nous disposons nous permet d'avoir accès aux principales caractéristiques : température, nombre d'atomes et densité d'atomes froids.

### 1.5.1 Détermination de la température

#### Méthode expérimentale

Nous mesurons la température de l'échantillon d'atomes froids du MOT de façon "routinière" en imageant un temps de vol. Pour cela, nous lâchons le nuage d'atomes dans le champ de gravité et nous en faisons l'image avant et après son expansion balistique. On compare l'image prise à  $t = 0$  et l'image prise 1 cm sous le piège, soit pour  $t = 44$  ms.

Si  $\sigma_0$  est la taille du nuage à  $t = 0$ , on montre que ([14], [11]), sa taille à l'instant  $t$  est :

$$\sigma(t) = \sqrt{\sigma_0^2 + \sigma_v^2 t^2} \quad (1.1)$$

où  $\sigma_v$  est la largeur de la distribution des vitesses dans le piège.

On en déduit donc :

$$\sigma_v = \frac{\sqrt{\sigma^2(t) - \sigma_0^2}}{t} \quad (1.2)$$

En utilisant des distributions gaussiennes pour décrire les positions et les vitesses des atomes, on montre que la température est donnée par :

$$T = \frac{m \sigma_v^2}{k_B} \quad (1.3)$$

Ainsi, en mesurant les tailles  $\sigma_0$  et  $\sigma(t)$ , on en déduit la température :

$$T = \frac{m}{k_B t^2} (\sigma^2(t) - \sigma_0^2) \quad (1.4)$$

#### Détermination expérimentale de la température

En pratique, il suffit d'un seul cliché pour déterminer la température transverse du nuage d'atomes froids. La séquence temporelle utilisée consiste à éteindre le dispositif de piégeage à l'issue des phases de chargement (de  $\sim 3$  s) et de refroidissement (phase

de mélasse de  $\sim 20$  ms) et à laisser évoluer librement le nuage d'atomes. La phase de détection fait intervenir la détection transverse qui se trouve à 1 cm au dessous de la position initiale du piège magnéto-optique. On montre sur la figure 1.8 le cliché issu de l'expérience.

Nous avons développé des programmes qui permettent d'extraire l'information des clichés. L'analyse du cliché de la figure 1.8 donne  $T_x = 14,9 \pm 1 \mu K$ . Notons bien que cette température est obtenue dans le cas où on réalise un refroidissement sub-Doppler en phase de mélasse.

### 1.5.2 Détermination du nombre d'atomes et de la densité

Le même type de cliché de la figure 1.8 nous permet d'avoir une idée sur le nombre d'atomes que le MOT contient. Cette mesure n'est pas très précise car l'incertitude sur l'instant où commence l'exposition du nuage sur la caméra est de l'ordre de grandeur de la durée totale de son exposition. Nous utilisons donc l'autre direction de détection pour laquelle le temps d'exposition de 1 ms est très bien défini. L'analyse du cliché réalisé avec la détection longitudinale permet de déterminer un nombre total d'atomes dans le piège de  $N_{atomes} = 1,6.10^7$ . Cette mesure est déterminée à environ 20 % près. Nous pourrions donc retenir que le MOT contient typiquement  $10^7$  atomes.

L'utilisation de la caméra CCD nous permet aussi la visualisation du profil du piège. L'analyse effectuée sur le cliché nous donne donc accès aux caractéristiques géométriques du nuage. On suppose que le profil du piège est gaussien suivant les trois directions de l'espace. Nous pouvons déduire du cliché de la figure 1.8 les valeurs suivantes :

$$\omega_{0x} = 0,48 \text{ mm} \text{ et } \omega_{0y} = \omega_{0z} = 0,91 \text{ mm} \quad (1.5)$$

On en déduit alors la densité atomique au centre du piège de l'ordre de :

$$\rho = \frac{N_{atomes}}{(\frac{\pi}{2})^{3/2} \omega_{0x} \cdot \omega_{0y} \cdot \omega_{0z}} \simeq 10^{10} \text{ atomes/cm}^3 \quad (1.6)$$



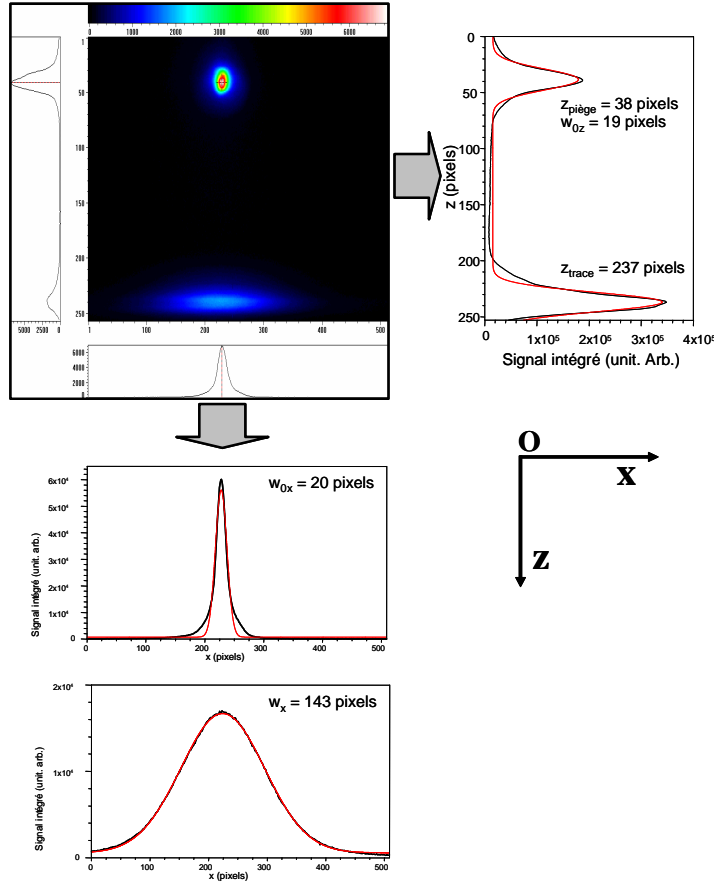


FIG. 1.8 – Cliché représentant une image de la mélasse (région d’au-dessus) et sa trace dans le faisceau sonde localisé à 1 cm en-dessous du piège magnéto-optique (région d’en-dessous). Selon les deux directions, les graduations sont en pixels, 1 pixel représente 25  $\mu\text{m}$  dans la direction horizontale ("binning" des pixels par deux dans cette direction) alors que 1 pixel représente 50  $\mu\text{m}$  dans l’autre direction. L’analyse des profils selon  $x$  donne  $T_x = 14,9 \pm 1 \mu\text{K}$ .

# Chapitre 2

## Vers une lentille à atomes achromatique

### 2.1 Introduction

Les lentilles atomiques constituent l'un des éléments de base de l'optique atomique. Assemblées avec d'autres éléments, comme les lames séparatrices et les miroirs, elles permettraient la mise en oeuvre de réalisations plus complexes. La réalisation des lentilles pour les atomes est donc une nécessité en optique atomique car elles représentent l'élément clé de nombreuses applications. Comme exemple d'application, un transfert efficace d'un nuage d'atomes froids à partir d'un piège magnéto-optique standard vers une région de l'espace séparée, où règne un vide plus poussé, est demandé afin de perfectionner les mesures utilisant les interféromètres atomiques. De plus, de tels transferts doivent garder la densité atomique constante. Le chargement efficace d'atomes dans des pièges miniaturisés (puces à atomes) ainsi que dans des guides d'onde de matière, est une autre illustration de la demande sur des lentilles qui focalisent un faisceau d'atomes. On peut citer aussi le domaine de lithographie qui nécessite une grande précision de focalisation des ondes de matière.

Si on étudie l'état d'art de ce composant, on trouve peu de démonstrations de lentille. La toute première réalisation d'une focalisation d'une onde de matière remonte au siècle précédent. En 1951, Freidburg et Paul ont focalisé des atomes en propagation [5]. La lentille utilisait un champ magnétique hexapolaire sur les atomes d'un jet thermique. En 1978, en utilisant la force dipolaire, un jet atomique de sodium a été dévié et focalisé

avec un faisceau laser focalisé [6]. L'utilisation d'une onde évanescente, modulée temporellement, a permis aux auteurs de la référence [15] d'accélérer des atomes de césium, de les focaliser et de leur faire subir un effet de "lentille multiple" qui les sépare spatialement selon leur vitesse. Récemment, la méthode utilisée dans la référence [6] a été appliquée à un jet moléculaire et a permis de défléchir et de focaliser transversalement un jet de molécules [16], [17], [18]. Le faisceau laser produisant l'effet de focalisation est perpendiculaire au jet, fonctionne en mode impulsionnel. Pour les jets d'atomes, on trouve seulement dans la littérature des propositions. Par exemple, dans la référence [19], les auteurs proposent l'utilisation de la force dipolaire pour focaliser un jet d'atomes. Le faisceau laser provient d'une réflexion sur un miroir conique qui produit un gradient d'intensité capable de focaliser les atomes en une seule tache. Dans le cas général, lorsque les molécules ou les atomes interagissent avec ce faisceau, ils voient un centre attractif. Les trajectoires des particules sont donc déviées et convergent en moyenne en un point après la zone d'interaction. L'effet est analogue à celui de la diffusion de Rutherford par un centre attractif avec un faible paramètre d'impact.

On peut aussi faire une lentille avec l'interaction magnétique. En 1999, les auteurs de la référence [20] ont utilisé l'interaction magnétique en mode impulsionnel pour focaliser un nuage d'atomes froids de césium suivant sa direction de propagation. La lentille est une bobine parcourue par un courant et placée en dessous de la région du piège à atomes froids. Avec ce système, ils ont observé une focalisation du nuage dans la direction longitudinale. Ce dispositif a été amélioré depuis, pour permettre une focalisation suivant les trois dimensions de l'espace [7]. Cette lentille a permis la reconstitution du nuage atomique initial. Dans la référence [21], D. Kadio et al. ont réalisé un miroir concave en utilisant le champ magnétique d'un quadrupôle en régime impulsionnel. Ils ont utilisé le champ magnétique quadrupolaire du piège magnéto-optique pour créer une cavité gravitationnelle. Les atomes sont lâchés dans le champ de gravité juste avant que le champ magnétique soit allumé. Parallèlement aux rebonds des atomes, plusieurs focalisations transverses, conduisant à une reformation périodique transverse du nuage, ont été observées.

Les propositions que je décris, dans ce chapitre, reposent sur les résultats antérieurs concernant le guidage d'atomes. Ce travail avait permis la réalisation d'un guide dipolaire [22] et une séparatrice à atomes [23]. Le guide dipolaire utilise la force dipolaire créée par un faisceau laser gaussien dont la fréquence est très inférieure de la transition atomique. Ce dispositif est un moyen de transport efficace d'un nuage d'atomes froids, de contrôle

de la taille de nuage atomique guidé et de sa température. Les atomes sont guidés sur de grandes distances, 30 *cm* dans le cas de l'expérience, sans introduire de pertes. En effet, l'émission spontanée constitue l'essentiel des pertes de ce type de guide. Dans les conditions de cette expérience, cet effet est complètement négligeable du fait du grand désaccord  $\delta$  de la longueur d'onde. Le guide réalisé a montré une bonne efficacité, environ 15% des atomes initialement présents dans le piège magnéto-optique ont été guidés. Ce guide est donc un moyen efficace et simple de transport des atomes, par exemple deux pièges situés dans deux régions séparées de pression différentes d'autant plus qu'il n'est pas nécessaire de polariser les atomes au début.

Plusieurs applications du guide dipolaire peuvent être envisagées. Une application, réalisée et décrite dans la référence [23], est la réalisation d'une lame séparatrice combinant deux faisceaux de guidage dipolaire, un premier faisceau verticalement et le second orienté suivant une direction oblique. La deuxième application, décrite ici, est la réalisation d'une lentille à atomes. Dans cette proposition, il ne s'agit pas de démontrer un effet de focalisation, comme dans les expériences de focalisation décrites avant, mais de réaliser une lentille de bonne qualité permettant d'imager le nuage d'atomes froids. Deux caractéristiques doivent être disponibles : l'achromaticité et un grandissement ajustable. De plus, on cherche à ce que ces deux caractéristiques ne soient pas déterminées par la lentille en soi, mais par son utilisation. En effet, expérimentalement, le point initial (position du MOT) et le point final (zone de détection) sont fixes. On sera donc obligé de bien choisir les paramètres de l'expérience afin de vérifier l'achromaticité de la lentille dipolaire et d'obtenir un grandissement ajustable tout en laissant invariante la distance "objet-image".

On propose dans ce qui suit l'utilisation d'un guide dipolaire quasi-parallèle en mode impulsif. De plus, la largeur du faisceau et la profondeur du puits dipolaire sont telles que les atomes du piège se trouvent, lorsqu'on allume le laser de guidage, au fond du puits. Ce choix assure un fond de potentiel qui peut être considéré, au premier ordre, comme harmonique. Avec cette configuration, on limite les pertes et on conserve le nombre d'atomes capturés initialement. Le faisceau lumineux que nous avons choisi d'utiliser est issu d'un laser Ti : Sa balayable en fréquence dans le domaine de l'infrarouge. Il délivre une puissance de 1W inférieure à celle délivrée par le laser Nd : YAG utilisé dans [23]. On verra dans la suite que la force dipolaire nécessaire pour confiner les atomes au milieu du faisceau dépend de la puissance mais inversement proportionnelle au décalage à la

résonance. On va donc compenser la puissance perdue par une fréquence plus proche de la transition atomique. Être proche de la transition atomique n'est pas en soi un avantage car il ne faut pas oublier que le taux d'émission spontanée est inversement proportionnel au carré du désaccord. On risque donc de chauffer les atomes et de les perdre. On montre que, dans les conditions de réalisation de l'expérience, le taux d'émission spontanée reste faible et peut être considéré comme négligeable.

Dans la première partie de ce chapitre, on rappelle les caractéristiques de l'interaction lumière-matière dans le cadre de deux approches : l'approche semi-classique et l'approche de l'atome habillé. Avec les deux approches, on introduit la force dipolaire. Dans une seconde partie, on introduit le principe de la lentille dipolaire et on donne des exemples de lentilles. Enfin, on analyse les résultats expérimentaux présentant les premières tentatives de réalisation de la lentille dipolaire.

## 2.2 L'interaction dipolaire

L'interaction d'un atome neutre et une onde électromagnétique (ou bien un champ laser) est à l'origine de deux forces : la force de pression de radiation et la force dipolaire. La première force est proportionnelle au taux d'émission spontanée. En effet, elle provient de la diffusion spontanée de la lumière et existe surtout dans le cas d'un champ laser uniforme et résonnant ([24],[25]). La force dipolaire, quant à elle, provient du processus d'émission stimulée de la lumière et n'existe que dans le cas d'un champ électrique non résonnant et inhomogène spatialement. Autrement dit, elle est nulle dans le cas où l'intensité du faisceau laser est homogène. De plus, elle dépend du signe du désaccord du laser à la résonance. Cette force a été démontrée expérimentalement pour la première fois en 1978 en focalisant un jet atomique de sodium se propageant colinéairement à un faisceau laser focalisé [6].

Ces deux forces coexistent, néanmoins, la force de pression de radiation peut être négligeable par rapport à la force dipolaire si on se place dans le cas où l'émission spontanée est faible, par exemple si la fréquence du laser  $\omega_L$  est très différente de celle de la résonance atomique  $\omega_e$ .

Plusieurs approches existent et permettent de décrire l'interaction entre atome-laser et par suite d'introduire la force dipolaire. J'en décris deux, l'approche semi-classique qui décrit classiquement le champ électromagnétique et quantiquement l'atome ([26],[27]) et

celle de l'atome habillé où l'atome et le champ sont décrits quantiquement.

### 2.2.1 Approche semi-classique

Lorsqu'un atome est plongé dans un faisceau laser désaccordé de la résonance atomique, il acquiert un moment dipolaire électrique induit  $\vec{d}(\vec{r}, t)$  proportionnel au champ laser appliqué  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  par la relation :

$$\vec{d}(\vec{r}, t) = \alpha \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (2.1)$$

$\alpha$  est la polarisabilité dynamique de l'atome. En conséquence, le dipôle oscille à la même fréquence que le champ,  $\omega_L$ .

On montre, par un calcul perturbatif au premier ordre [28], que la polarisabilité s'exprime en fonction de l'élément de matrice de la composante de l'opérateur dipolaire sur la polarisation  $\vec{u}$  du champ laser par :

$$\alpha_u(\omega_L) = \frac{2}{\hbar} \sum_e \frac{|\langle e | d_u | f \rangle|^2 \omega_e}{\omega_e - \omega_L - i\Gamma_{f,e}} \quad (2.2)$$

$|f\rangle$  et  $|e\rangle$  respectivement sont les états fondamental et excité de l'atome.  $\Gamma_{f,e}$  est la largeur naturelle de niveau excitée, qu'on note pour simplifier seulement avec  $\Gamma$  quand il s'agit d'un système à 2 niveaux.  $\omega_e$  représente la fréquence de la transition atomique de l'état excité considéré. L'indice  $u$  peut être selon la direction  $x$ ,  $y$  ou  $z$ .

Dans le cas où  $|\delta_L| = |\omega_L - \omega_e| \gg \Gamma$ , i.e. à grand désaccord, la partie réelle de la polarisabilité, responsable des effets dispersifs de l'interaction est importante alors que la partie imaginaire responsable des effets dissipatifs (émission spontanée, ...) devient négligeable. Si de plus, on a  $|\delta_L| \ll \omega_e$  comme dans beaucoup d'expériences, on peut appliquer l'approximation dite du champ tournant qui permet d'écrire  $\omega_L/\omega_e \approx 1$ . Dans le cas de notre expérience, pour une longueur d'onde du laser tel que  $\delta_L = -1 \text{ nm}$ , on a  $\frac{|\delta_L|}{2\pi} \approx 1 \text{ THz}$  et  $\frac{\omega_e}{2\pi} \approx 400 \text{ THz}$  où  $\omega_e$  est la pulsation de la raie  $D_1$  du rubidium 87.

Les parties réelle et imaginaire de la polarisabilité s'écrivent, après application de l'approximation du champ tournant, comme :

$$\begin{aligned} \text{Re}(\alpha) &= -\frac{1}{\hbar} \frac{|\langle e | d_u | f \rangle|^2}{\delta_L} \\ \text{Im}(\alpha) &= \frac{1}{2\hbar} \frac{|\langle e | d_u | f \rangle|^2}{\delta_L^2} \Gamma \end{aligned} \quad (2.3)$$

Les relations 2.3 montrent qu'à très grand désaccord, la partie imaginaire de la polarisabilité devient négligeable par rapport à la partie réelle ( $2\delta_L/\Gamma \gg 1$ ).

Le potentiel d'interaction du moment dipolaire induit  $\vec{d}$  avec le champ  $\vec{E}$  est donné par :

$$U_{dip}(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \langle \vec{d} \cdot \vec{E} \rangle = -Re(\alpha) \cdot \left| \tilde{E}(\vec{r}) \right|^2 \quad (2.4)$$

Le " $\langle \rangle$ " représente ici la moyenne temporelle sur les oscillations rapides et le facteur  $\frac{1}{2}$  prend en compte le fait que le moment dipolaire est induit et non permanent.  $\tilde{E}(\vec{r})$  est l'amplitude complexe du champ électrique. On relie l'intensité laser  $I(r)$  au champ par :

$$I(r) = 2\epsilon_0 c \cdot \left| \tilde{E}(\vec{r}) \right|^2 \quad (2.5)$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide et  $c$  est la célérité de la lumière.

On rappelle que  $\Gamma$  s'exprime, en fonction de l'élément de matrice dipolaire entre l'état fondamental  $|f\rangle$  et l'état excité  $|e\rangle$  par :

$$\Gamma = \frac{\omega_e^3}{3\pi\epsilon_0\hbar c^3} |\langle e|d|f\rangle|^2 \quad (2.6)$$

On peut maintenant réexprimer le potentiel dipolaire de l'équation 2.4 par l'expression suivante :

$$U_{dip}(r) = \frac{\hbar\Gamma}{2} \frac{I(r)/I_{sat}}{4\delta_L/\Gamma} \quad (2.7)$$

où  $I_{sat} = \frac{\pi\hbar c\Gamma}{3\lambda_e^3}$  est l'intensité de saturation de la transition atomique et  $\lambda_e$  est la longueur d'onde associée à la fréquence de la résonance atomique.

Le potentiel de l'équation 2.7 est proportionnel à l'intensité du champ laser et inversement proportionnel au désaccord du laser. Pour  $\delta_L = 0$ , où l'approximation de grand désaccord utilisé n'est plus applicable, l'expression du potentiel dipolaire 2.7 n'est pas valable. On montre, par une autre approche, que le potentiel dipolaire est nul à résonance.

La force dipolaire résulte de l'interaction dispersive du moment dipolaire induit avec le gradient d'intensité d'un champ lumineux. Cette force est conservative, elle dérive donc du potentiel dipolaire. On la note  $\vec{F}_{dip}$  et elle est donnée par :

$$\vec{F}_{dip}(r) = -\vec{\nabla} U_{dip}(r) = \frac{1}{2\epsilon_0 c} Re(\alpha) \vec{\nabla}(I(r)) = -\frac{\hbar\Gamma}{2} \frac{1}{4\delta_L/\Gamma} \vec{\nabla}(I(r)/I_{sat}) \quad (2.8)$$

Le signe du désaccord,  $\delta_L$ , indique si le potentiel est attractif ou répulsif. Vers le rouge de la transition atomique,  $\delta_L < 0$ , le potentiel dipolaire est négatif, la force dipolaire est positive, les atomes sont attirés vers les fortes intensités lumineuses. Par contre, pour un

décalage vers le bleu,  $\delta_L > 0$ , la force dipolaire attire les atomes vers les régions sombres. Elle s'annule à résonance.

Le phénomène d'absorption de photons du champ par l'atome est relié à la partie imaginaire de la polarisabilité complexe. La puissance absorbée est donnée par :

$$P_{dis} = \left\langle \frac{d}{dt} \vec{d} \cdot \vec{E} \right\rangle = \frac{\omega_L}{\epsilon_0 c} \text{Im}(\alpha) \cdot I(r) \quad (2.9)$$

Si l'on suppose le faisceau laser comme un flux de photons d'énergie  $\hbar\omega_L$ , l'absorption peut être interprétée en terme de cycles d'absorption-émission spontanée. Le taux de diffusion correspondant est donc :

$$\gamma_{sp} = \frac{P_{dis}}{\hbar\omega_L} = \frac{\Gamma I(r)/I_{sat}}{2 \cdot 4(\delta_L/\Gamma)^2} \quad (2.10)$$

On remarque que le potentiel donné par 2.7 varie en  $I/\delta_L$ . Le taux de diffusion  $\gamma_{sp}$ , quant à lui, varie comme  $I/\delta_L^2$ .

La force dipolaire présente un grand intérêt pour l'optique atomique, conservative, elle permet de manipuler les atomes sans les chauffer. Cependant, elle s'accompagne toujours de la force de pression de radiation qui chauffe les atomes avec un taux :  $\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{1}{k_B} \frac{(\hbar k)^2}{m} \gamma_{sp}$  où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $m$  est la masse de l'atome et  $\hbar k$  est l'impulsion d'un photon de lumière. Pour pouvoir préserver au mieux l'aspect conservatif de l'interaction entre l'atome et le faisceau laser, il est donc nécessaire de s'éloigner autant que possible de la résonance.

A grand désaccord,  $I(r)/I_{sat} \ll 4(\delta_L/\Gamma)^2$ , le taux de diffusion devient négligeable. Afin de maintenir constantes les caractéristiques du potentiel crée par le laser, il est commode d'utiliser une forte intensité et un grand désaccord. Le faisceau employé doit donc être suffisamment décalé de la résonance pour limiter les effets de chauffage mais suffisamment puissant pour pouvoir créer un puits de potentiel dont la profondeur répond aux besoins de l'expérience. Si on prend 1 W comme puissance laser et un waist de 1 mm, on obtient  $I = 10^5 \text{ mW/cm}^2$ . On prend aussi  $\delta_L/\Gamma = -6 \times 10^4$  (pour  $\delta_L = -0.7 \text{ nm}$ ),  $\Gamma = 5.746 \text{ MHz}$  et  $I_{sat} = 4,484 \text{ mW/cm}^2$ , on obtient un taux de diffusion de l'ordre de 1.4 *photon/s*. Dans les expériences de la lentille, on estime la durée de l'interaction entre le laser et un atome à une dizaine de millisecondes. Dans ces conditions, un atome émet 0.03 *photon*. Les effets de chauffage dans le nuage sont donc négligeables. Avec les valeurs numériques prises précédemment, la quantité  $\frac{\Delta T}{\Delta t}$  est de l'ordre de 0.5  $\mu\text{K/s}$ . Cette valeur est encourageante car elle représente une variation de 5 % de la température qu'on peut atteindre si on passe à la phase mélasse (de l'ordre de 10  $\mu\text{K}$  pour le rubidium).



## 2.2.2 Approche quantique : l'atome habillé

La méthode consiste à prendre comme système l'ensemble "atome+champ laser". Une description détaillée de cette méthode est donnée dans les références [29] et [30].

L'interaction entre un atome et une lumière laser proche de la transition atomique ne conduit pas seulement à une transition entre les niveaux d'énergie atomique mais aussi à un déplacement d'énergie appelé le déplacement lumineux. On commence dans cette section par rappeler l'approche de l'atome habillé. On utilisera ensuite les résultats pour calculer le déplacement lumineux, puis la force dipolaire.

### 2.2.2.1 Déplacement lumineux

On considère un atome à deux niveaux, avec un état fondamental  $|f\rangle$  et un état excité  $|e\rangle$ , et un champ laser monomode de fréquence  $\omega_L$ .

Le hamiltonien de l'atome est noté  $H_A$  et peut être décrit par :

$$H_A = \hbar\omega_e |e\rangle \langle e| \quad (2.11)$$

$H_A$  a pour états propres  $|f\rangle$  et  $|e\rangle$  d'énergie respectives 0 et  $\hbar\omega_e$  avec  $\omega_e$  la fréquence de la transition  $|f\rangle \rightarrow |e\rangle$ .

Quant au champ lumineux, il est quantifié. Ses niveaux d'énergies sont notés  $\{..., |N-1\rangle, |N\rangle, |N+1\rangle, \dots\}$  selon le nombre de photons dans le mode du champ. On écrit le hamiltonien  $H_L$  du mode laser comme :

$$H_L = \hbar\omega_L \left( \hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \quad (2.12)$$

où  $\hat{a}^+$  et  $\hat{a}$  sont respectivement les opérateurs de création et d'annihilation des photons du laser. Les états propres  $|N\rangle$  du hamiltonien  $H_L$  satisfont l'équation aux valeurs propres

$$H_L |N\rangle = \hbar \left( N + \frac{1}{2} \right) |N\rangle \quad (2.13)$$

et décrivent l'état du champ avec  $N$  photons dans le mode.

Si on étudie maintenant le système global {atome +champ}, on travaille alors dans la base couplée. S'il n'y a aucune interaction entre l'atome et le champ, les états propres du système global, décrit par  $H_L + H_A$ , sont caractérisés par les états atomique ( $f$  ou  $e$ ) et le nombre  $N$  de photons dans le champ. Les énergies des états couplés sont donc la somme d'énergie de l'atome et celle du champ (base non couplée). Les niveaux d'énergie forment

des multiplicités séparées par  $\hbar\omega_L$ , chacune contenant deux états de la forme  $|f, N + 1\rangle$  et  $|e, N\rangle$ , distants de  $\hbar\delta_L$  (on suppose  $\delta_L \ll \omega_e$  et  $\omega_L$ ).

On écrit le hamiltonien d'interaction  $V_{AL}$  comme :

$$V_{AL} = -\hat{d} \cdot \hat{E}(\vec{r}) \quad (2.14)$$

où  $\hat{d}$  est l'opérateur moment dipolaire électrique de l'atome et  $\hat{E}(\vec{r})$  est l'opérateur champ électrique du laser, pris au point où se trouve l'atome.

Si on suppose nul le couplage entre les états de deux multiplicités différentes, alors l'interaction ne couple que les états à l'intérieur d'une même multiplicité avec l'élément de matrice :

$$\langle e, N | V_{AL} | f, N + 1 \rangle = \frac{\hbar\Omega_R(\vec{r})}{2} \quad (2.15)$$

où  $\Omega_R(\vec{r}) = \frac{\langle e | \hat{d} \cdot \hat{E}(\vec{r}) | f \rangle}{\hbar}$  est la fréquence de Rabi qui caractérise l'intensité du couplage entre l'atome et le champ laser.

Le système  $|e, N\rangle |f, N + 1\rangle$  avec le couplage admet comme vecteurs propres  $|1(N)\rangle$  et  $|2(N)\rangle$  que l'on appelle les états habillés. Par convention, l'état  $|1(N)\rangle$  est celui de plus haute énergie, de sorte que les états propres  $|1(N)\rangle$  et  $|2(N)\rangle$  s'écrivent :

$$|1(N)\rangle = \sin\theta |f, N + 1\rangle + \cos\theta |e, N\rangle \quad (2.16)$$

$$|2(N)\rangle = \cos\theta |f, N + 1\rangle - \sin\theta |e, N\rangle \quad (2.17)$$

où  $\theta$  est défini par  $\cotan 2\theta = -\delta_L / \Omega_R(\vec{r})$  avec  $0 \leq 2\theta < \pi$ .

Pour  $\delta_L < 0$ , ces niveaux vont se déplacer d'autant plus que leur couplage est important. Ils sont disposés symétriquement par rapport aux niveaux non perturbés et sont séparés par un intervalle d'énergie :

$$\hbar\Omega(\vec{r}) = \hbar\sqrt{\delta_L^2 + \Omega_R^2(\vec{r})} \quad (2.18)$$

où  $\Omega(\vec{r})$  est la fréquence de Rabi généralisée.

Cette modification des niveaux d'énergie atomique induite par l'interaction atome-laser est appelée déplacement lumineux. On écrit l'énergie des états habillés :

$$E_{1N} = \hbar\omega_L(N + 1) - \frac{\hbar\delta_L}{2} + \frac{\hbar\Omega(\vec{r})}{2} \quad (2.19)$$

$$E_{2N} = \hbar\omega_L(N + 1) - \frac{\hbar\delta_L}{2} - \frac{\hbar\Omega(\vec{r})}{2}$$

### 2.2.2.2 Potentiel et force dipolaires

On considère maintenant un champ laser variant dans l'espace. Dans le traitement de l'atome habillé, la fréquence de Rabi  $\Omega(\vec{r})$ , vue par l'atome et qui dépend de la position  $\vec{r}$ , variera elle aussi dans l'espace. De même, l'écart entre les deux états habillés au sein d'une même multiplicité varie spatialement, tout comme l'énergie des niveaux habillés.

Sous la condition que l'émission spontanée puisse être négligée, les courbes d'énergie des niveaux  $|1(N)\rangle$  et  $|2(N)\rangle$ , dans lesquelles peut se trouver un atome, apparaissent comme des courbes d'énergie potentielle de l'atome dans un champ laser. La force dipolaire provenant de cette variation d'énergie des niveaux habillés est donc :

$$\vec{F}_1 = -\frac{\hbar \vec{\nabla} \Omega(\vec{r})}{2} \quad (2.20)$$

pour un atome dans le niveau  $|1(N)\rangle$  et

$$\vec{F}_2 = \frac{\hbar \vec{\nabla} \Omega(\vec{r})}{2} \quad (2.21)$$

pour un atome dans le niveau  $|2(N)\rangle$ .

Pour prendre en compte les différentes transitions possibles qui peuvent avoir lieu entre les états d'une même multiplicité ou bien entre états appartenant à des multiplicités différentes, on tient compte de la valeur moyenne des forces  $\vec{F}_1$  et  $\vec{F}_2$  pondérées par les populations réduites stationnaires respectives  $\pi_1^{st}$  et  $\pi_2^{st}$  relatives aux états habillés [29] :

$$\langle \vec{F}_{dip} \rangle = \pi_1^{st} \vec{F}_1 + \pi_2^{st} \vec{F}_2 = (\pi_1^{st} - \pi_2^{st}) \vec{F}_1 \quad (2.22)$$

où  $\pi_1^{st} = \frac{s^4}{c^4+s^4}$  et  $\pi_2^{st} = \frac{c^4}{c^4+s^4}$  avec  $c = \cos \theta$  et  $s = \sin \theta$ .

Pour un grand désaccord,  $\delta_L \gg \Omega_R(\vec{r}) \gg \Gamma$ , l'angle  $\theta \simeq -\frac{\Omega_R(\vec{r})}{2\delta_L}$  est petit et le développement limité de la quantité  $\pi_1^{st} - \pi_2^{st}$  et de  $\Omega(\vec{r})$  donne :

$$\langle \vec{F}_{dip} \rangle = -\frac{\hbar \vec{\nabla} \Omega_R^2(\vec{r})}{4\delta_L} \quad (2.23)$$

Cette force dipolaire, qui présente la force subie par un atome dans un champ laser inhomogène spatialement et très désaccordé de la transition atomique, dérive d'un potentiel dipolaire d'interaction  $U_{dip}$  de l'atome avec le champ laser :

$$U_{dip} = \frac{\hbar \Omega_R^2(\vec{r})}{4\delta_L} \quad (2.24)$$

Afin de décrire l'effet de la force dipolaire sur l'atome, on introduit la relation qui exprime la fréquence de Rabi en fonction de l'intensité du champ laser  $I(\vec{r})$  :

$$\Omega_R(\vec{r}) = \Gamma \sqrt{\frac{I(\vec{r})}{2I_{sat}}} \quad (2.25)$$

où  $I_{sat}$  est l'intensité de saturation de la transition qui dépend de la largeur naturelle de la transition  $\Gamma$  et de sa longueur d'onde  $\lambda_e$ .

Le potentiel dipolaire s'écrit en fonction de  $I(\vec{r})$  comme :

$$U_{dip} = \frac{\hbar\Gamma}{2} \frac{I(\vec{r})/I_{sat}}{4\delta_L/\Gamma} \quad (2.26)$$

et la force dipolaire est donc :

$$\langle \vec{F}_{dip} \rangle = -\frac{\hbar\Gamma}{2} \frac{\vec{\nabla}(I(\vec{r})/I_{sat})}{4\delta_L/\Gamma} \quad (2.27)$$

On trouve exactement les mêmes expressions trouvées dans le cas de l'approche classique. L'équation 2.27 permet de faire la discussion suivante : pour un désaccord du laser vers le rouge ( $\delta_L < 0$ ), le potentiel a tendance à attirer les atomes vers les régions de fortes intensité. Par contre, un désaccord vers le bleu ( $\delta_L > 0$ ), fait que l'atome est expulsé des zones de haute intensité vers les zones de faible intensité.

### 2.2.3 Autres expressions du potentiel dipolaire

On trouve dans la littérature d'autres expressions de  $U_{dip}$  [31]. Celle par exemple qui fait intervenir le paramètre de saturation  $s$  donné par :

$$s = \frac{2\Omega_R^2/\Gamma^2}{1 + 4\delta_L^2/\Gamma^2} = \frac{I/I_{sat}}{1 + 4\delta_L^2/\Gamma^2} \quad (2.28)$$

Le potentiel dipolaire s'écrit :

$$U_{dip} = \frac{\hbar\delta_L}{2} \frac{s}{1 + s} \quad (2.29)$$

On trouve aussi l'expression donnée dans la référence [32], pour un atome à deux niveaux ( $\omega_e$ ) éclairé par un laser de pulsation  $\omega_L$  :

$$U_{dip} = -\frac{3\pi c^2}{2\omega_e^3} \left[ \frac{\Gamma}{\omega_e - \omega_L} + \frac{\Gamma}{\omega_e + \omega_L} \right] I \quad (2.30)$$

Dans l'expression 2.30, le terme proportionnel à la quantité  $\frac{\Gamma}{\omega_e + \omega_L}$  vient du fait que l'approximation du champ tournant n'a pas été appliquée ici.

Pour un laser pas trop désaccordé de la résonance on a  $\frac{\Gamma}{\omega_e - \omega_L} \gg \frac{\Gamma}{\omega_e + \omega_L}$ . On a alors (avec  $\delta_L = \omega_L - \omega_e$ ) :

$$U_{dip} = \frac{3\pi c^2}{2\omega_e^3} \frac{I}{\delta_L/\Gamma} \quad (2.31)$$

Avec la définition usuelle de l'intensité de saturation :  $I_{sat} = \frac{\pi c \hbar \Gamma}{3\lambda_e^3}$  on retrouve les formules précédentes.

## 2.3 Potentiel dipolaire pour un faisceau gaussien supposé parallèle

Le faisceau laser utilisé pour nos expériences provient d'un laser monomode. Une description complète de ce laser est donné dans la section 4.2.3. Ce laser émet un mode fondamental  $TEM_{00}$  polarisé linéairement, d'une puissance pouvant atteindre  $P_L = 1W$  à une longueur d'onde dans le domaine infrarouge ( $\lambda \simeq 800 \text{ nm}$ ). La longueur d'onde du laser est choisie de telle sorte qu'elle soit supérieure (vers le rouge) à celle de la résonance atomique  $5s_{1/2} \rightarrow 5p_{1/2}$  (raie  $D_1$ ) c'est-à-dire  $795 \text{ nm}$ .

Le faisceau est mis en forme grâce à un jeu de lentilles. Une lentille de focale  $1000 \text{ mm}$  est installée à la sortie du laser pour assurer un faisceau laser parallèle. Avec cette configuration le waist du laser est situé à  $70 \text{ cm}$  au-delà du piège magnéto-optique. Comme c'est le cas des anciennes expériences d'optique atomique faites dans l'équipe, nous avons opté pour la configuration géométrique la plus simple compatible avec la méthode de propagation des atomes, en fixant le faisceau verticalement et de manière à ce qu'il présente le meilleur recouvrement avec le nuage d'atomes froids.

Le laser fonctionne dans son mode fondamental. Si  $Oz$  est l'axe de propagation, la répartition d'intensité suit les lois de propagation des faisceaux gaussiens. Elle est donnée par :

$$I_L(\rho, z) = \frac{P_L}{\frac{\pi}{2}w^2(z)} \exp\left[-2\frac{\rho^2}{w^2(z)}\right] \quad (2.32)$$

où  $\rho$  est la coordonnée radiale telle que  $\rho^2 = x^2 + y^2$  et  $z$  est la coordonnée longitudinale.

$P_L$  est la puissance du faisceau laser et  $w(z)$  est son rayon à  $1/e^2$  et vaut :

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \frac{(z - z_0)^2}{z_R^2}} \quad (2.33)$$

$w_0$  est le rayon minimum est appelé col (ou waist) du faisceau. On rappelle que  $z_R = \frac{\pi w_0^2}{M^2 \lambda_L}$  est la moitié de la longueur de la zone de Rayleigh avec  $M^2$  un facteur qui caractérise la qualité du laser. La zone de Rayleigh donne la dimension longitudinale du faisceau sur laquelle le faisceau peut être considéré comme étant parallèle (surfaces d'ondes planes).

Le facteur  $M^2$  traduit l'écart à la propagation gaussienne. Il est égal à 1 dans le cas d'un faisceau parfaitement gaussien. Si  $M^2 \gg 1$ , la propagation suit les lois de l'optique géométrique.

Au voisinage du col, le faisceau laser peut être considéré comme parallèle. Pour la suite, on pose  $w(z) = w$  et on a :

$$I_L(x, y) = \frac{P_L}{\frac{\pi}{2} w^2} \exp\left[-2 \frac{x^2 + y^2}{w^2}\right] \quad (2.34)$$

Ainsi le potentiel dipolaire créé par ce laser ne dépend pas de la coordonnée  $z$  et s'écrit :

$$U_{dip}(x, y) = \frac{\hbar \Gamma}{2} \frac{1}{4 \delta_L / \Gamma} \frac{P_L}{\frac{\pi}{2} w^2 I_{sat}} \exp\left[-2 \frac{x^2 + y^2}{w^2}\right] \quad (2.35)$$

où la profondeur du puits de potentiel vaut :

$$U_0 = -\frac{\hbar \Gamma}{2} \frac{1}{4 \delta_L / \Gamma} \frac{P_L}{\frac{\pi}{2} w^2 I_{sat}} \quad (2.36)$$

Avec l'origine des énergies prise en  $\rho = 0$ , on écrira le potentiel :

$$U_{dip}(x, y) = U_0 [1 - \exp\left[-2 \frac{x^2 + y^2}{w^2}\right]] \quad (2.37)$$

L'unité qu'on utilise pour définir la profondeur du puits est le micro-Kelvin ( $\mu K$ ) qui s'exprime comme  $10^6 \times \frac{\text{Joule}}{k_B}$ , avec  $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$  Joule/K la constante de Boltzmann. À titre d'exemple, pour  $w = 1 \text{ mm}$ ,  $P_L = 1 \text{ W}$  et  $\delta_L = -1 \text{ nm}$  ( $\sim -15 \text{ cm}^{-1}$ ), on trouve  $U_0 = 15 \mu K$ .

Puisque le potentiel est indépendant de  $z$ , les forces qui dérivent du potentiel n'agissent que dans les directions perpendiculaires à l'axe du faisceau laser. L'expression de la force selon  $Ox$  s'obtient en dérivant l'équation 2.37 :

$$F_x(x, y) = -U_0 \frac{4x}{w^2} \exp\left[-2 \frac{x^2 + y^2}{w^2}\right] \equiv x \cdot F_m \exp\left[-2 \frac{x^2 + y^2}{w^2}\right] \quad (2.38)$$

$$\text{où } F_m = \frac{\hbar\Gamma}{2} \frac{1}{\delta/\Gamma} \frac{P_L}{\frac{\pi}{2}w^4 I_{sat}}.$$

Une expression analogue à l'équation 2.38 est à trouvée en permutant le rôle de  $x$  et  $y$ .

## 2.4 Approximation harmonique

Au fond du puits ( $\rho \ll w$ ), le potentiel est harmonique et s'exprime comme :

$$U_{dip}(x, y) \sim U_0 \frac{2(x^2 + y^2)}{w^2} \quad (2.39)$$

La pulsation radiale  $\omega_H$  est déduite en posant  $U_{dip}(x, y) \sim \frac{1}{2}m\omega_H^2\rho^2$ , alors :

$$m\omega_H^2 = \frac{4U_0}{w^2} \quad (2.40)$$

Ce qui donne la pulsation :

$$\omega_H = \frac{2}{w} \sqrt{\frac{U_0}{m}} \quad (2.41)$$

On représente sur le graphe 2.1 le potentiel dipolaire créé par le faisceau gaussien et son approximation harmonique. Vue la variation de la fonction exponentielle, l'approximation harmonique est vraie à 10 % pour  $|x| \leq \frac{w}{4}$  et à 20 % pour  $|x| \leq \frac{w}{2}$ . En conséquence, si on désire que l'approximation reste valable à 20 %, dans l'expérience on devra satisfaire la condition :

$$\text{taille du nuage} < w/2 \quad (2.42)$$

La taille du nuage au départ (i.e. à  $t = 0$ ) dans la direction  $x$  est donnée de l'ordre de  $\omega_{0x} = 0,48 \text{ mm}$ . Ceci nous imposera une valeur du waist que l'on choisit :  $w = 1 \text{ mm}$ . On veillera aussi à ce qu'au cours de la propagation dans le guide, la taille du nuage vérifie toujours la condition 2.42.

Dans la suite, on propose quelques configuration de réalisation d'une lentille qui soit achromatique et à grandissement modulable. On verra que la plus simple de ces lentilles impose une condition qui relie la pulsation radiale  $\omega_H = \omega$  à la durée d'une expérience  $t$  :  $t = \pi/2\omega$ . Le système d'imagerie qu'on utilise ne permet que l'étude de la propagation des atomes sur une distance de 1 cm ou 30 cm au dessous du piège magnéto-optique. En premier lieu, on a l'étude de la faisabilité de la lentille sur une distance de 1 cm (l'étude de la lentille sur une distance de 30 cm sera l'étape d'après). Par conséquence, au delà de cette altitude la détection de la fluorescence du nuage suite à une excitation

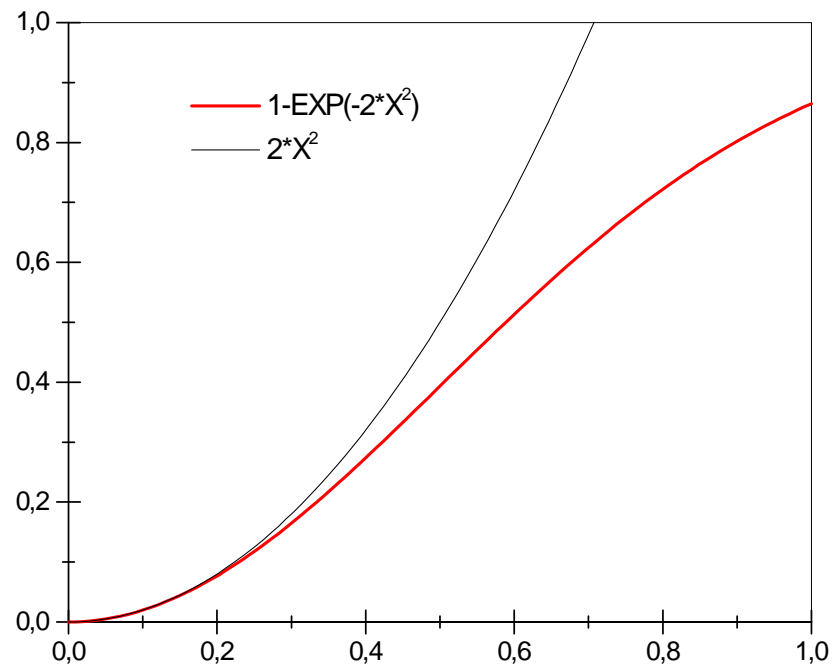


FIG. 2.1 – Tracé des deux fonctions  $1 - \exp(-2 * X^2)$  et  $2 * X^2$ .



laser est impossible. Il faut une durée de l'ordre de 40  $ms$  pour qu'un atome se déplace verticalement sur 1  $cm$  et quitte ainsi la zone de détection. On a choisi de travailler avec la valeur  $\omega = 100 \text{ rad/s}$ .

On retient pour nos applications les valeurs suivantes : pour  $w = 1 \text{ mm}$ ,  $\delta_L = -0.7 \text{ nm}$ ,  $P_L = 1 \text{ W}$ , on a  $\delta_L/\Gamma \simeq -6 \times 10^4$ ,  $U_0 = 25 \text{ } \mu\text{K}$  et  $\omega = 100 \text{ rad/s}$ .

Sur la figure 2.2, on représente le puits de potentiel transverse indépendant de  $z$  que crée le laser Ti : Sa pour les mêmes valeurs numériques prises dans l'application numérique vue plus haut. Le puits est gaussien, de largeur 1  $mm$  à  $1/\sqrt{e}$  et de profondeur  $U_0 = 25 \text{ } \mu\text{K}$ .

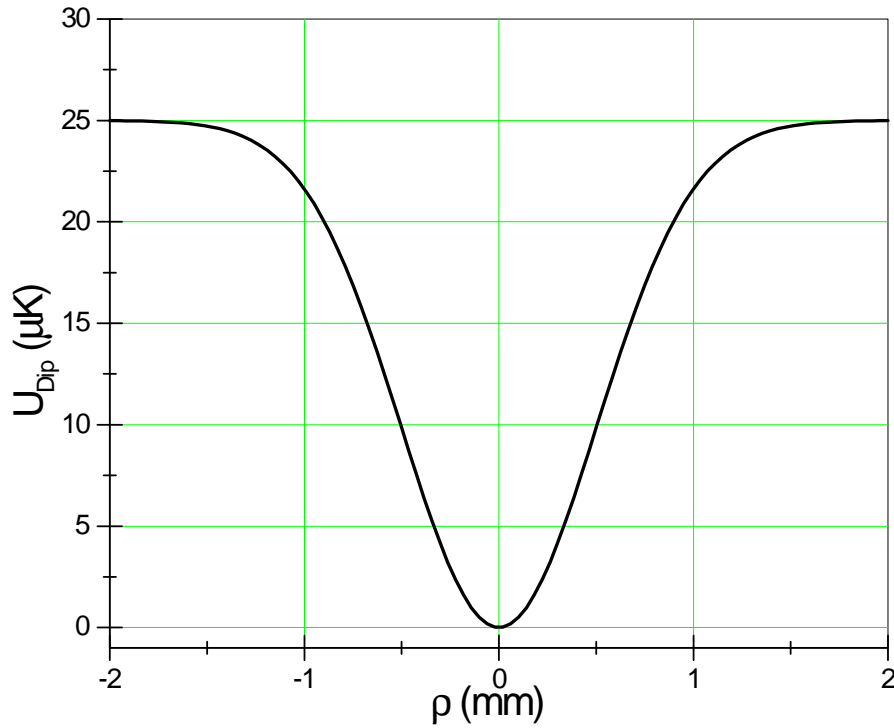


FIG. 2.2 – Tracé du puits de potentiel dipolaire transverse pour  $w = 1\text{mm}$ ,  $\delta_L = -0.7 \text{ nm}$  par rapport à la transition  $D_1$  et  $U_0 = 25\mu\text{K}$ .

## 2.5 Capture des atomes dans le guide parallèle

Dans le cas de la lentille dipolaire, le faisceau laser est considéré parallèle, la taille  $w$  du faisceau ne dépend pas de  $z$  et reste donc constante. La profondeur finie du puits de potentiel dipolaire appliqué impose une condition sur l'énergie initiale de l'atome capturé dans le guide. En effet, celle-ci doit être inférieure à la profondeur du puits. Sinon, le mouvement de l'atome n'est pas confiné transversalement.

Un atome dans le puits dipolaire ne peut être guidé que si son énergie  $E_{\perp}$  dans le plan  $xOy$  est inférieure à la profondeur  $U_0$  du puits. La condition énergétique est donnée par :

$$E_{\perp} = E_c^{\perp} + U_{dip}(x, y) \leq U_0 \quad (2.43)$$

où  $E_c^{\perp}$  désigne la composante transverse (dans le plan  $xOy$ ) de l'énergie cinétique de l'atome.  $U_{dip}(x, y)$  est donné par l'expression 2.37.

Autrement dit, l'atome doit se trouver dans le volume de l'espace des phases délimité par le guide. On écrit cette condition comme :

$$E_c^{\perp} \leq U_0 \exp\left[-2\frac{x^2 + y^2}{w^2}\right] \quad (2.44)$$

Cette condition traduit qu'un atome est guidé si son énergie cinétique transverse est inférieure à la hauteur du potentiel dipolaire à la position  $\rho$  de l'atome dans le puits.

Pour donner une idée sur l'efficacité de la capture du piège dipolaire, on prend, par exemple,  $U_0 = 25 \mu K$ . L'énergie cinétique d'un atome situé au centre du faisceau vérifie  $E_c^{\perp} \leq 25 \mu K$ . Par contre, l'énergie cinétique d'un atome situé au bord du piège vérifie  $E_c^{\perp} \leq U_0 \exp\left[-2\frac{\sigma^2}{w^2}\right]$  où  $\sigma$  est la taille du piège magnéto-optique. Pour  $U_0 = 25 \mu K$ ,  $w = 1 \text{ mm}$  et  $\sigma = 0.5 \text{ mm}$ , on a  $E_c^{\perp} \leq 9 \mu K$ . Ces valeurs sont rassurantes. En effet, si on travaille avec une mélasse optique ( $E_c^{\perp} \simeq 10 \mu K$ ), on est sûr que le puits dipolaire capte un maximum d'atomes.

## 2.6 Motivations et principe d'une lentille dipolaire achromatique

Dans l'introduction de ce chapitre, on a fait un état d'art des réalisations de focalisations d'atomes existantes. Les différentes expériences réalisées, utilisant l'interaction avec un laser ou bien encore l'interaction magnétique, cherchaient toujours à focaliser sinon à

collimater les atomes (ou les molécules) suivant une voire trois directions. De plus, aucune importance n'a été accordée au caractère achromatique de la reconstitution de "l'objet de départ". La motivation qu'on porte sur la lentille dipolaire est différente. On cherche à réaliser une lentille qui image le nuage d'atomes froids. Une comparaison analogique avec l'optique des photons va nous permettre d'en dégager les principales caractéristiques sur lesquelles il faudrait focaliser. En effet, l'optique géométrique est surtout utilisée dans la conception d'instruments d'optique d'imagerie. Un système d'imagerie optique est considérée de bonne qualité si : *i*) il collecte la majorité de la lumière diffusée par l'objet. *ii*) à chaque point objet correspond un point image. *iii*) l'image est une reproduction fidèle de l'objet.

En optique atomique, il est important d'imager un nuage d'atomes froids vues les applications. L'imagerie de la source d'atomes doit être accompagnée d'un parfait contrôle du grandissement, d'un minimum d'effets d'achromaticité ainsi qu'une conservation de la densité atomique de départ. Les effets d'achromaticité qu'on peut rencontrer dans une expérience d'imagerie sont surtout chromatiques et géométriques. Les aberrations chromatiques, produisant une image floue, sont présentes aussi dans des systèmes d'imagerie atomique. En effet, bien que la source d'atomes froids possède une distribution de vitesses étroite ( $\sim 50 \text{ mm/s}$ ), ces aberrations existent. Par ailleurs, la qualité d'une imagerie peut être améliorée en utilisant un ensemble d'éléments d'optique. Cette amélioration peut être étendue sur les atomes en utilisant plus qu'une fois l'interaction atome-champs extérieur.

Le principe que l'on propose consiste, à alterner dans le temps, des périodes pendant lesquelles on applique le potentiel dipolaire et des périodes pendant lesquelles le mouvement transverse est balistique. La lentille la plus simple consiste à appliquer  $U_{dip}$  au système pendant une durée  $t$ . L'interaction a lieu pendant  $\Delta t$  et on observe le système à l'instant  $t + \Delta t$ .

## 2.7 Mouvements balistiques et harmoniques

L'évolution du nuage d'atomes froids dans un puits de potentiel considéré comme harmonique présente des propriétés intéressantes. On suppose que le puits créé est assez profond ( $U_0 \gg k_B T$ ) pour que le potentiel dipolaire subi par les atomes soit harmonique. On choisit en plus un waist du laser qui soit plus grand que la taille du nuage d'atomes froids. Le potentiel total auquel sont soumis les atomes est la gravité  $V_g = -mgz$  quand

le guide est éteint, et  $U = -mgz + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 + \frac{1}{2}m\omega^2y^2$  quand le guide est allumé. Quand le puits n'est pas appliqué le mouvement sera balistique selon  $x$  et  $y$ , balistique avec gravité selon l'axe  $Oz$ .

### 2.7.1 Évolution balistique

Dans le cas de l'évolution balistique aucune force n'est appliquée. Pour traiter cette évolution, on considère un atome qui possède, à l'instant  $t = 0$ , la position  $x_0$  et la vitesse  $v_0$ . Après une évolution balistique libre  $t$ , l'intégration de l'équation du mouvement donne :

$$\begin{aligned}x(t) &= x_0 + v_0t \\v(t) &= v_0\end{aligned}\tag{2.45}$$

Ce résultat peut s'écrire sous forme matricielle pour le vecteur position-vitesse  $\vec{\varphi}(t)$  défini par :  $\vec{\varphi}(t) = \begin{bmatrix} x(t) \\ v(t) \end{bmatrix}$  soit :

$$\begin{aligned}\vec{\varphi}(t) &= B(t)\vec{\varphi}(0) \\ \text{avec } B(t) &= \begin{bmatrix} 1 & t \\ 0 & 1 \end{bmatrix}\end{aligned}\tag{2.46}$$

### 2.7.2 Évolution avec la gravité

La force de gravité a pour direction l'axe  $Oz$ . Si la force appliquée s'écrit sous la forme  $mg$ , alors il suffit de résoudre l'équation différentielle du mouvement :  $\partial^2z/\partial t^2 = g$ . La solution générale de cette équation est :

$$\begin{aligned}z(t) &= z_0 + v_{0z}t + \frac{1}{2}gt^2 \\v_z(t) &= v_{0z} + gt\end{aligned}\tag{2.47}$$

On peut aussi décrire le système d'équations 2.47 de façon matricielle par :

$$\begin{aligned}\vec{\varphi}_z(t) &= B(t)\vec{\varphi}_z(0) + G(t) \\ \text{avec } B(t) &= \begin{bmatrix} 1 & t \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \text{ et } G(t) = g \begin{bmatrix} \frac{1}{2}t^2 \\ t \end{bmatrix}\end{aligned}\tag{2.48}$$

### 2.7.3 Évolution harmonique

Sous l'action du potentiel harmonique  $\frac{1}{2}m\omega^2x^2$ , l'équation de mouvement à résoudre devient :  $\partial^2x/\partial t^2 + \omega^2x = 0$ . La position et la vitesse à l'instant  $t$  sont données par :

$$\begin{aligned}x(t) &= x_0 \cos(\omega t) + \frac{v_0}{\omega} \sin(\omega t) \\v(t) &= -x_0\omega \sin(\omega t) + v_0 \cos(\omega t)\end{aligned}\quad (2.49)$$

Le vecteur position-vitesse est régi par :

$$\begin{aligned}\vec{\varphi}(t) &= H(\omega, t)\vec{\varphi}(0) \\ \text{avec } H(\omega, t) &= \begin{bmatrix} \cos(\omega t) & \frac{\sin(\omega t)}{\omega} \\ -\omega \sin(\omega t) & \cos(\omega t) \end{bmatrix}\end{aligned}\quad (2.50)$$

### 2.7.4 Évolution harmonique avec la gravité

Si l'atome est soumis à un potentiel harmonique et à la gravité, le potentiel appliqué s'écrit  $-mgz + \frac{1}{2}m\omega^2z^2$ . L'équation du mouvement à résoudre sera :  $\partial^2z/\partial t^2 + \omega^2z = g$ . La solution générale est :

$$\begin{aligned}z(t) &= \frac{g}{\omega^2} + (z_0 - \frac{g}{\omega^2}) \cos(\omega t) + \frac{v_0}{\omega} \sin(\omega t) \\v(t) &= -(z_0 - \frac{g}{\omega^2})\omega \sin(\omega t) + v_0 \cos(\omega t)\end{aligned}\quad (2.51)$$

Dans ce cas, le vecteur position-vitesse évolue selon la loi :

$$\begin{aligned}\vec{\varphi}(t) &= M(\omega, t)\vec{\varphi}(0) + G(\omega, t) \\ \text{avec } M(\omega, t) &= \begin{bmatrix} \cos(\omega t) & \frac{\sin(\omega t)}{\omega} \\ -\omega \sin(\omega t) & \cos(\omega t) \end{bmatrix} \text{ et } G(\omega, t) = \frac{g}{\omega^2} \begin{bmatrix} 1 - \cos(\omega t) \\ \omega \sin(\omega t) \end{bmatrix}\end{aligned}\quad (2.52)$$

## 2.8 Exemples de lentilles dipolaires

On va maintenant proposer des séquences simples afin d'obtenir des lentilles achromatiques avec un grandissement variable. La condition d'achromaticité est obtenue lorsque le grandissement est indépendant de la vitesse. Pour chacune des lentilles proposées, on donne l'expression de la position et la vitesse finale selon une direction transverse ainsi que la condition pour que le grandissement de la lentille soit indépendant de la vitesse au départ. On discutera ensuite la réalisation expérimentale.

### 2.8.1 Lentille "H" : potentiel harmonique entre $[0, t]$ . Analyse à l'instant $t$

Le cas le plus simple consiste à appliquer le potentiel dipolaire pendant l'intervalle  $[0, t]$ , et à observer le nuage à  $t$ . Selon la direction  $x$ , le potentiel est supposé harmonique, et vaut  $\frac{1}{2}m\omega^2x^2$ . À l'instant  $t$ , le vecteur position-vitesse est :

$$\begin{aligned}\vec{\varphi}_x(t) &= M(\omega, t)\vec{\varphi}_x(0) \\ \text{avec } H(\omega, t) &= \begin{bmatrix} \cos(\omega t) & \frac{\sin(\omega t)}{\omega} \\ -\omega \sin(\omega t) & \cos(\omega t) \end{bmatrix}\end{aligned}\quad (2.53)$$

et selon la direction longitudinale  $z$  :

$$\begin{aligned}\vec{\varphi}_z(t) &= B(t)\vec{\varphi}_z(0) + G(t) \\ \text{avec } B(t) &= \begin{bmatrix} 1 & t \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \text{ et } G(t) = g \begin{bmatrix} \frac{1}{2}t^2 \\ t \end{bmatrix}\end{aligned}\quad (2.54)$$

Selon  $x$ , puisque  $x(t) = x_0 \cos(\omega t) + v_0/\omega \sin(\omega t)$ , la position d'un atome est indépendante de sa vitesse initiale si  $\sin(\omega t) = 0$ , soit pour  $t = t_L = \pi/\omega + p\pi/\omega$ . Dans ce cas, le grandissement, défini par le rapport  $x(t)/x_0$ , est  $-1$  ou  $1$ . La lentille est parfaitement achromatique selon l'axe  $x$  et  $H(\omega, t = \pi/\omega + p\pi/\omega) = \begin{bmatrix} \mp 1 & 0 \\ 0 & \mp 1 \end{bmatrix}$ . L'image sera placée à l'altitude  $z = \frac{1}{2}g(\pi/\omega + p\pi/\omega)^2$ . Pour une distribution initiale d'atomes de position moyenne et de vitesse moyenne nulles ( $\langle x_0 \rangle = 0$ ,  $\langle v_0 \rangle = 0$ ) au voisinage de  $t = t_L$ , la quantité  $\langle x(t)^2 \rangle$  présente un extremum.

Le résultat présuppose que le puits soit harmonique, c'est-à-dire que la taille du nuage reste toujours inférieure à la zone harmonique du fond du puits. Définissons cette condition dans le cas réel.

A l'instant  $t$ , la taille du nuage est donnée par :

$$\sigma = \sqrt{\sigma_0^2 \cos^2(\omega t) + \sigma_v^2 \frac{\sin^2(\omega t)}{\omega^2}}\quad (2.55)$$

Avec  $\sigma_0$  la taille initiale du nuage et  $\sigma_v$  la largeur de la distribution des vitesses. Cette condition sera donc vérifiée, si la taille du puits  $\sigma_P$  est telle que  $\sigma_P > \text{Sup}(\sigma_0, \frac{\sigma_v}{\omega})$ .

#### Ordres de grandeur

On prend  $\sigma_0 = 0.4 \text{ mm}$ ,  $\sigma_v = 50 \text{ mm/s}$ . On trace sur la figure 2.3 la condition 2.55. Le grandissement égal à l'unité est obtenue pour un  $t_L \simeq \pi/\omega \simeq 31 \text{ ms}$ .

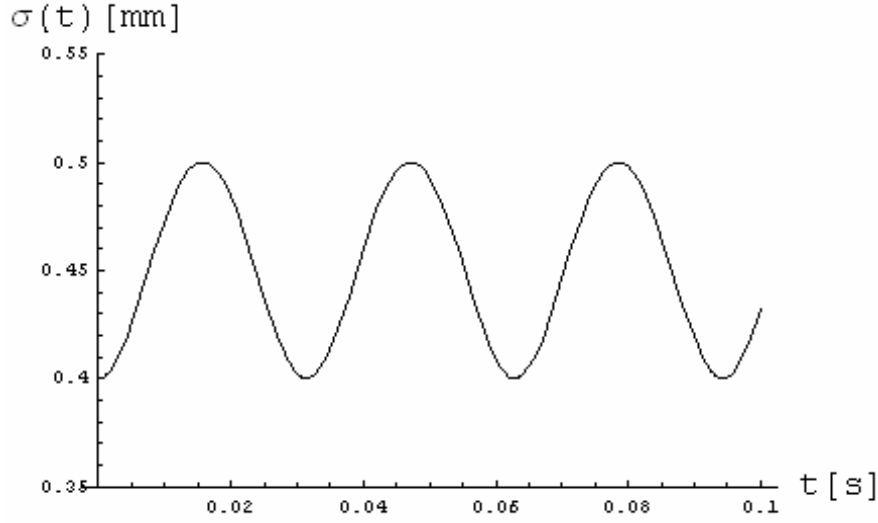


FIG. 2.3 – La taille du nuage en fonction du temps pour  $\sigma_0 = 0.4$  mm,  $\sigma_v = 50$  mm/s et  $\omega = 100$  rad/s.  $\sigma$  oscille entre les deux valeurs  $\sigma_0$  et  $\sigma_v/\omega$ . À  $t \simeq 31$  ms, la taille du nuage est égale à  $\sigma_0$ , le grandissement est en valeur absolue égale à 1.

### 2.8.2 Lentille "HB" : potentiel harmonique entre $[0, t_1]$ , balistique pendant $t_2$ . Analyse à l'instant $t_1 + t_2$

Le potentiel harmonique est appliqué pendant l'intervalle  $[0, t_1]$  puis, on laisse le nuage évoluer balistiquement pendant l'intervalle  $[t_1, t_1 + t_2]$ . En utilisant 2.46 et 2.50 on a le vecteur position-phase selon  $x$  :

$$\begin{aligned} \vec{\varphi}_x(t_1 + t_2) &= B(t_2)H(\omega, t_1)\vec{\varphi}_x(0) \\ \text{avec } H(\omega, t_1) &= \begin{bmatrix} \cos(\omega t_1) & \frac{\sin(\omega t_1)}{\omega} \\ -\omega \sin(\omega t_1) & \cos(\omega t_1) \end{bmatrix} \text{ et } B(t_2) = \begin{bmatrix} 1 & t_2 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2.56)$$

et selon l'axe  $z$  :

$$\begin{aligned} \vec{\varphi}_z(t_1 + t_2) &= B(t_1 + t_2)\vec{\varphi}_z(0) + G(t_1 + t_2) \\ \text{avec } B(t_1 + t_2) &= \begin{bmatrix} 1 & t_1 + t_2 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \text{ et } G(t_1 + t_2) = g \begin{bmatrix} \frac{1}{2}(t_1 + t_2)^2 \\ t_1 + t_2 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2.57)$$

Les produits des matrices donne :

$$B(t_2)H(\omega, t_1) = \begin{bmatrix} \cos(\omega t_1) - \omega t_2 \sin(\omega t_1) & \frac{\sin(\omega t_1)}{\omega} + t_2 \cos(\omega t_1) \\ -\omega \sin(\omega t_1) & \cos(\omega t_1) \end{bmatrix} \quad (2.58)$$

L'achromaticité est satisfaite si  $\frac{\sin(\omega t_1)}{\omega} + t_2 \cos(\omega t_1) = 0$ . Cette condition donne la valeur  $t_2 = -\frac{\tan \omega t_1}{\omega}$ . Puisque les temps sont des quantités positives, la condition n'est vérifiée que si  $t_1$  satisfait la relation :  $\pi/2 < \omega t_1 < \pi$ . La pulsation étant en général fixée il est commode d'étudier les quantités sans dimension  $\omega t_2$  et  $\omega t_1$ , et de tracer  $\omega t_2$  en fonction de  $\omega t_1$  (voir figure 2.4). On tracera donc la condition :

$$\omega t_2 = -\tan \omega t_1 \quad (2.59)$$

Le grandissement est donné par  $G = \cos(\omega t_1) - \omega t_2 \sin(\omega t_1)$  et s'exprime aussi, compte tenu de l'équation 2.59 par :

$$G = 1/\cos(\omega t_1) \quad (2.60)$$

Comme  $\pi/2 < \omega t_1 < \pi$ , le grandissement, en valeur absolue, est supérieur à 1, comme le montre la figure 2.4.

La taille du nuage à l'instant  $t_2 + t_1$  est donnée par :

$$\sigma(t_2 + t_1) = \sqrt{\sigma_0^2 [\cos(\omega t_1) - \omega t_2 \sin(\omega t_1)]^2 + \sigma_v^2 \frac{[\sin(\omega t_1) + \omega t_2 \cos(\omega t_1)]^2}{\omega^2}} \quad (2.61)$$

Pour des distributions initiales de position et de vitesse centrées sur zéro, c'est-à-dire nulles,  $\langle x_0 \rangle = 0$  et  $\langle v_0 \rangle = 0$ . La quantité  $\sigma(t_2 + t_1)$  est une fonction monotone croissante de  $t_2$  et oscille avec  $t_1$ . Elle présente un extremum quand on varie  $t_1$  au voisinage de la valeur  $t_1 = -\arctan(-\omega t_2)/\omega$ .

### Ordres de grandeur

On donne dans le tableau suivant quelques ordres de grandeur pour  $\omega = 100 \text{ rad/s}$  :

$\omega$	$G$	$t_1(ms)$	$t_2(ms)$	altitude du nuage : $z (mm)$
100 rad/s	-2	21	17	7
	-5	18	49	22
	-10	17	99	66

On trace, sur la figure 2.5,  $\sigma$  en fonction du temps pour  $G = -2$ . La durée  $t_1$  est fixée à 21 ms. Pour  $t > t_1$ , l'évolution balistique commence. Pour  $t = t_1 + 17 \text{ ms} \simeq 38 \text{ ms}$ , la taille du nuage est égale à deux fois la taille initiale  $\sigma_0$ . De plus, à cet instant, la condition d'achromaticité est satisfaite.



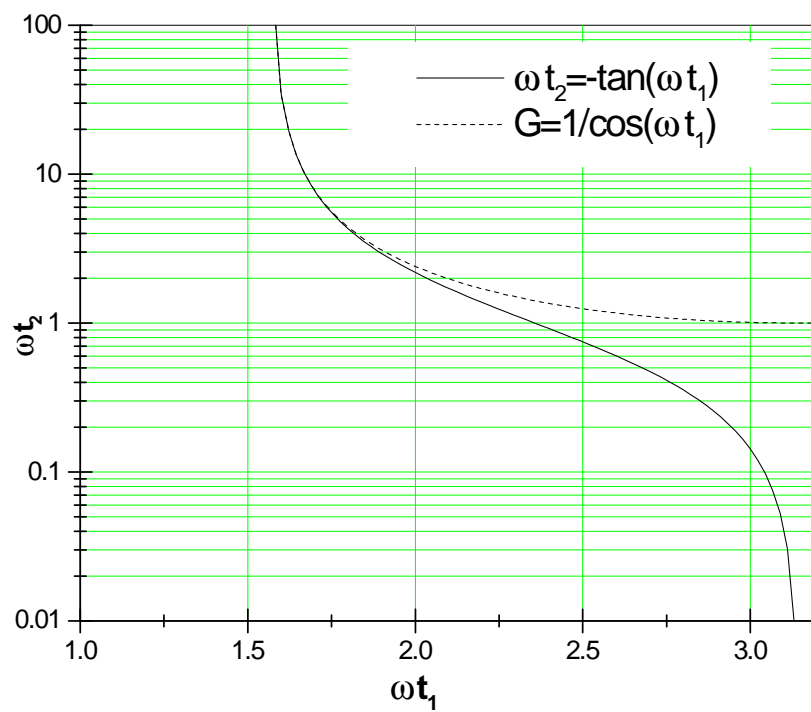


FIG. 2.4 – Lentille 2 : condition d'achromaticité (trait plein) et grandissement exprimés en fonction de  $\omega t_1$  (pointillés). L'échelle verticale est logarithmique.

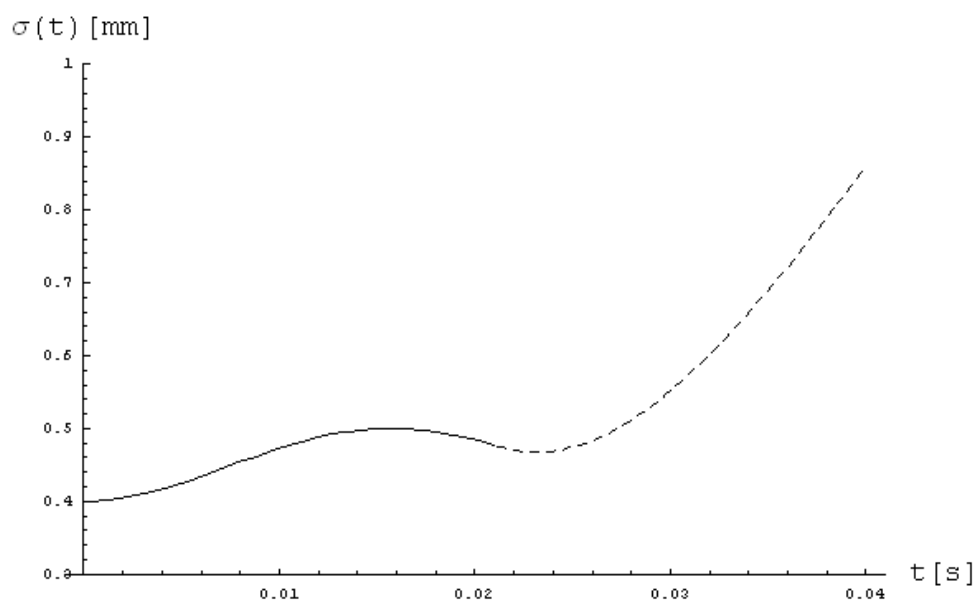


FIG. 2.5 – Taille du nuage en fonction du temps pour  $\sigma_0 = 0.4$  mm,  $\sigma_v = 50$  mm/s,  $\omega = 100$  rad/s et  $t_1 = 21$  ms. Le grandissement  $G = -2$  est obtenu pour  $t = 21 + 17 = 38$  ms. On voit que  $\sigma$  oscille entre les deux valeurs  $\sigma_0$  et  $\sigma_v/\omega$  pour  $t$  compris entre 0 et  $t_1$  fixé à 21 ms. À  $t \simeq 21$  ms, l'évolution balistique commence. À  $t = t_1 + t_2 \simeq 38$  ms, la taille du nuage est la double de celle du nuage à  $t = 0$ . À cet instant, la lentille est achromatique.

### 2.8.3 Lentille "BH" : balistique entre $[0, t_1]$ , potentiel harmonique pendant $t_2$ . Analyse à l'instant $t_1 + t_2$

Pour réaliser un système achromatique de grandissement inférieur à 1, on propose le schéma suivant : laisser l'évolution balistique pendant un intervalle  $[0, t_1]$  puis, appliquer le potentiel harmonique entre  $t_1$  et  $t_1 + t_2$ .

À l'instant  $t_1 + t_2$ , on a selon  $x$  :

$$\begin{aligned} \vec{\varphi}_x(t_1 + t_2) &= H(\omega, t)B(t_1)\vec{\varphi}_x(0) \\ \text{avec } H(\omega, t_2) &= \begin{bmatrix} \cos(\omega t_2) & \frac{\sin(\omega t_2)}{\omega} \\ -\omega \sin(\omega t_2) & \cos(\omega t_2) \end{bmatrix} \text{ et } B(t_1) = \begin{bmatrix} 1 & t_1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2.62)$$

Selon l'axe  $z$  :

$$\begin{aligned} \vec{\varphi}_z(t_1 + t_2) &= B(t_1 + t_2)\vec{\varphi}_z(0) + G(t_1 + t_2) \\ \text{avec } B(t_1 + t_2) &= \begin{bmatrix} 1 & t_1 + t_2 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \text{ et } G(t_1 + t_2) = g \begin{bmatrix} \frac{1}{2}(t_1 + t_2)^2 \\ t_1 + t_2 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2.63)$$

Le produit des matrices donne :

$$H(\omega, t_2)B(t_1) = \begin{bmatrix} \cos(\omega t_2) & \frac{\sin(\omega t_2)}{\omega} + t_1 \cos(\omega t_2) \\ -\omega \sin(\omega t_2) & \cos(\omega t_2) - \omega t_1 \sin(\omega t_2) \end{bmatrix} \quad (2.64)$$

L'achromaticité est obtenu si :

$$\frac{\sin(\omega t_2)}{\omega} + t_1 \cos(\omega t_2) = 0 \quad (2.65)$$

soit encore :

$$\tan(\omega t_2) = -\omega t_1 \quad (2.66)$$

Le grandissement associé est égal à :

$$G = \cos(\omega t_2) = \cos(\tan^{-1}(-\omega t_1)) \quad (2.67)$$

La première condition (équation 2.66) n'est valable que lorsque  $\pi/2 < \omega t_2 < \pi$ . Le grandissement (en valeur absolue) est inférieur à 1.

La figure 2.6 représente graphiquement la condition d'achromaticité et le grandissement associé, exprimés en fonction de  $\omega t_1$ .

La relation matricielle 2.62 permet également de déterminer l'évolution de la taille du nuage au cours du temps. En moyennant sur les positions et les vitesses des atomes du

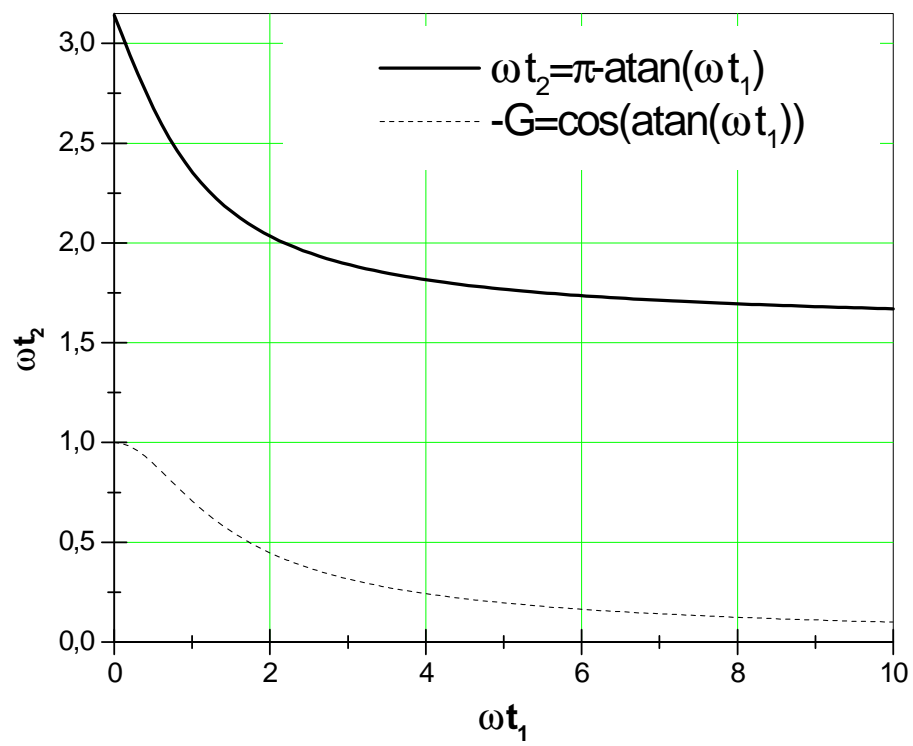


FIG. 2.6 – Lentille 3 : condition d'achromaticité (trait plein) et grandissement exprimés en fonction de  $\omega t_1$  (pointillés).

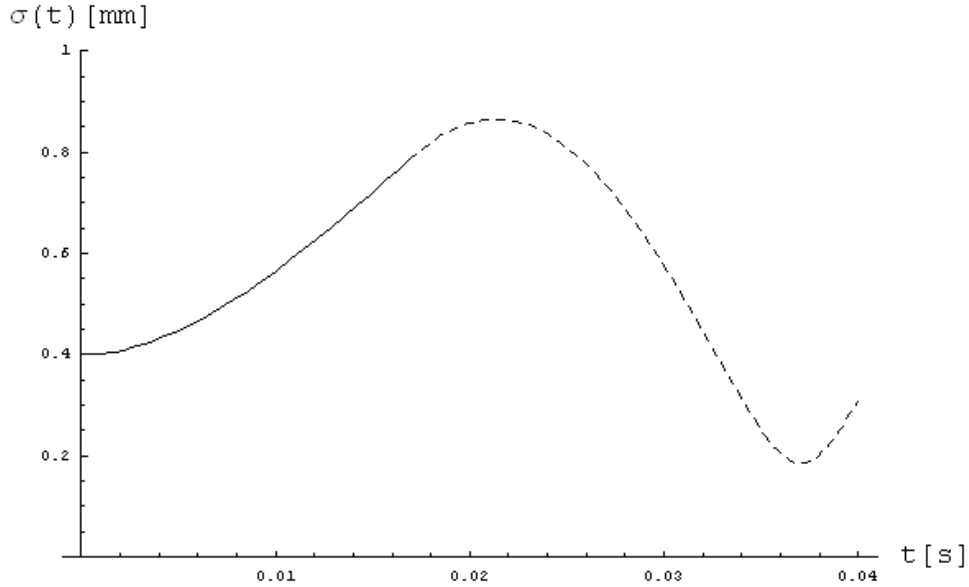


FIG. 2.7 – Taille du nuage en fonction du temps pour  $\sigma_0 = 0.4$  mm,  $\sigma_v = 40$  mm/s,  $\omega = 100$  rad/s et  $t_1 = 17$  ms. Le grandissement  $G = -0.5$  est obtenu à  $t = 17 + 21 = 38$  ms. Entre 0 et  $t_1 = 17$  ms, l'évolution est balistique. À partir de l'instant  $t_1$ , on applique le potentiel harmonique. À  $t = t_1 + t_2 \simeq 38$  ms, la taille du nuage est égale à la moitié de celle du nuage à  $t = 0$ . À cet instant, la lentille est achromatique.

nuage, caractérisées à l'origine des temps par des distributions gaussiennes de largeurs respectives  $\sigma_0$  et  $\sigma_v$ , on trouve, à l'instant  $t_1 + t_2$  :

$$\sigma(t_1 + t_2) = \sqrt{\sigma_0^2 \cos^2(\omega t_2) + \sigma_v^2 \frac{[\sin(\omega t_2) + \omega t_1 \cos(\omega t_2)]^2}{\omega^2}} \quad (2.68)$$

### Ordres de grandeur

On donne dans le tableau suivant quelques ordres de grandeur pour  $\omega = 100$  rad/s :

$\omega$	$G$	$t_1$ (ms)	$t_2$ (ms)	altitude du nuage : $z$ (mm)
100 rad/s	-0.5	17	21	7
	-0.2	49	18	22
	-0.1	99	17	66

Sur la figure 2.7, on trace la taille  $\sigma$  en fonction du temps pour  $G = -0.5$ . La durée  $t_1$  est fixée à 17 ms. Pour  $t > t_1$ , l'évolution dans le potentiel harmonique commence. Pour

$t = t_1 + 21 \text{ ms} \simeq 38 \text{ ms}$ , la condition d'achromaticité est assurée avec une taille du nuage égale à la moitié de la taille initiale  $\sigma_0$  soit 0.2. L'allure de  $\sigma(t)$  représente un minimum pour  $t \simeq 38 \text{ ms}$ . Ce minimum permet, en pratique, de régler l'expérience. On discutera le réglage de l'expérience dans la section 2.9.2.

#### 2.8.4 Lentille "BHB" : balistique entre $[0, t_1]$ , potentiel harmonique pendant $t_2$ , balistique pendant $t_3$ . Analyse à l'instant $t_1 + t_2 + t_3$

Le principe de la lentille BH peut être amélioré en laissant évoluer librement le système pendant une durée bien définie après l'impulsion laser. L'expérience est certainement plus compliquée mais on s'attend à gagner en flexibilité sur le grandissement. On laisse donc le système évoluer balistiquement entre  $[0, t_1]$ , ensuite on applique le potentiel dipolaire durant  $t_2$  et enfin le système est à nouveau en évolution libre pendant  $t_3$ . L'analyse se fait à l'instant  $t_1 + t_2 + t_3$ .

On a alors :

$$\vec{\varphi}_x(t_1 + t_2 + t_3) = B(t_3)H(\omega, t_2)B(t_1)\vec{\varphi}_x(0) \quad (2.69)$$

$$\text{avec } B(t_3)H(\omega, t_2)B(t_1) =$$

$$\begin{bmatrix} \cos(\omega t_2) - \omega t_3 \sin(\omega t_2) & (1 - \omega t_1 \omega t_3) \frac{\sin(\omega t_2)}{\omega} + (t_1 + t_3) \cos(\omega t_2) \\ -\omega \sin(\omega t_2) & \cos(\omega t_2) - \omega t_1 \sin(\omega t_2) \end{bmatrix} \quad (2.70)$$

L'effet de la lentille achromatique est obtenu si  $(1 - \omega t_1 \omega t_3) \frac{\sin(\omega t_2)}{\omega} + (t_1 + t_3) \cos(\omega t_2) = 0$ , soit  $\tan(\omega t_2) = -\omega(t_1 + t_3)/(1 - \omega t_1 \omega t_3)$ , ou encore :

$$\omega t_3 = -\frac{\omega t_1 \cos(\omega t_2) + \sin(\omega t_2)}{\cos(\omega t_2) - \omega t_1 \sin(\omega t_2)} \quad (2.71)$$

Le grandissement quant à lui est donné par  $G = \cos(\omega t_2) - \omega t_3 \sin(\omega t_2)$ . La relation précédente conduit à :

$$G = \frac{1}{\cos(\omega t_2) - \omega t_1 \sin(\omega t_2)} \quad (2.72)$$

L'intérêt de cette proposition réside dans la possibilité de travailler avec un grandissement variable, soit supérieur, soit inférieur à un.

En écrivant la condition d'achromaticité 2.71 sous la forme :

$$\frac{1}{\omega t_3} = -\frac{\cos(\omega t_2) - \omega t_1 \sin(\omega t_2)}{\omega t_1 \cos(\omega t_2) + \sin(\omega t_2)} \quad (2.73)$$

On vérifie que, si  $\omega t_2 \ll 1$  et  $t_2 \ll t_1$ , on a la formule :

$$\frac{1}{\omega t_3} = -\frac{1}{\omega t_1} + \omega t_2 \quad (2.74)$$

qui s'écrit aussi :

$$\frac{1}{t_3} = -\frac{1}{t_1} + \frac{1}{\tau} \quad (2.75)$$

si l'on pose  $\tau = 1/(\omega^2 t_2)$ .

On reconnaît la formule des lentilles minces en optique donnée dans la référence [7] :

$$\frac{1}{p'} + \frac{1}{p} = \frac{1}{f} \quad \text{si } p' = t_3, \quad p = t_1, \quad f = \tau \quad (2.76)$$

### Ordres de grandeur

Les relations 2.71 et 2.72 sont représentées à deux dimensions sur les figures 2.8 et 2.9.

Une large gamme de valeurs de  $\omega t_1$  et  $\omega t_2$  peut être utilisée.

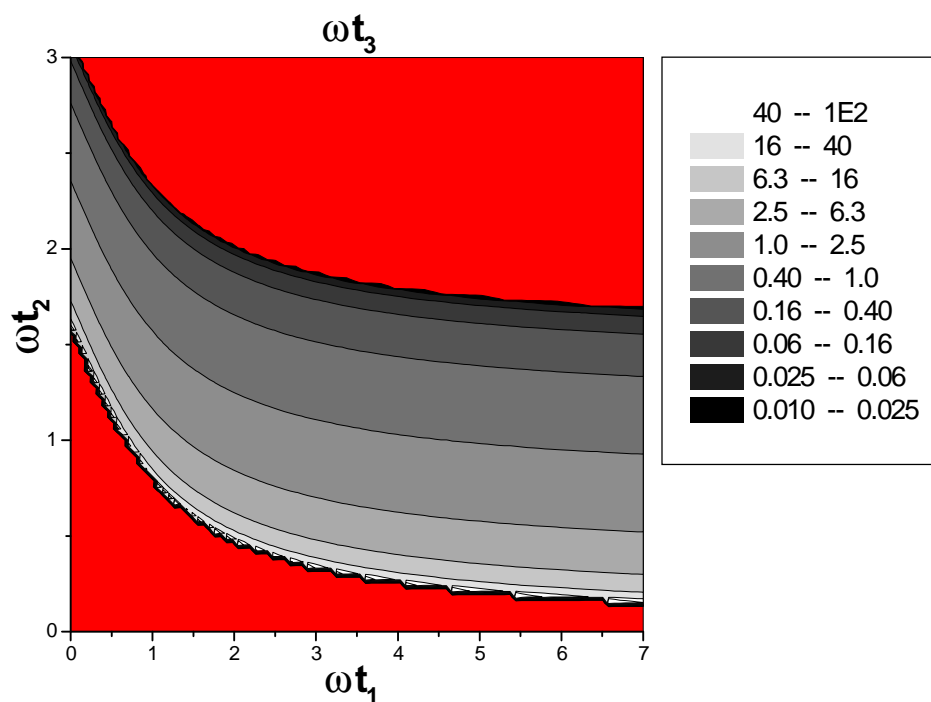


FIG. 2.8 – Condition d'achromaticité exprimé en fonction de  $(\omega t_1, \omega t_2)$ . La couleur rouge correspond aux couples  $(\omega t_1, \omega t_2)$  ne permettant pas de satisfaire la condition d'achromaticité.



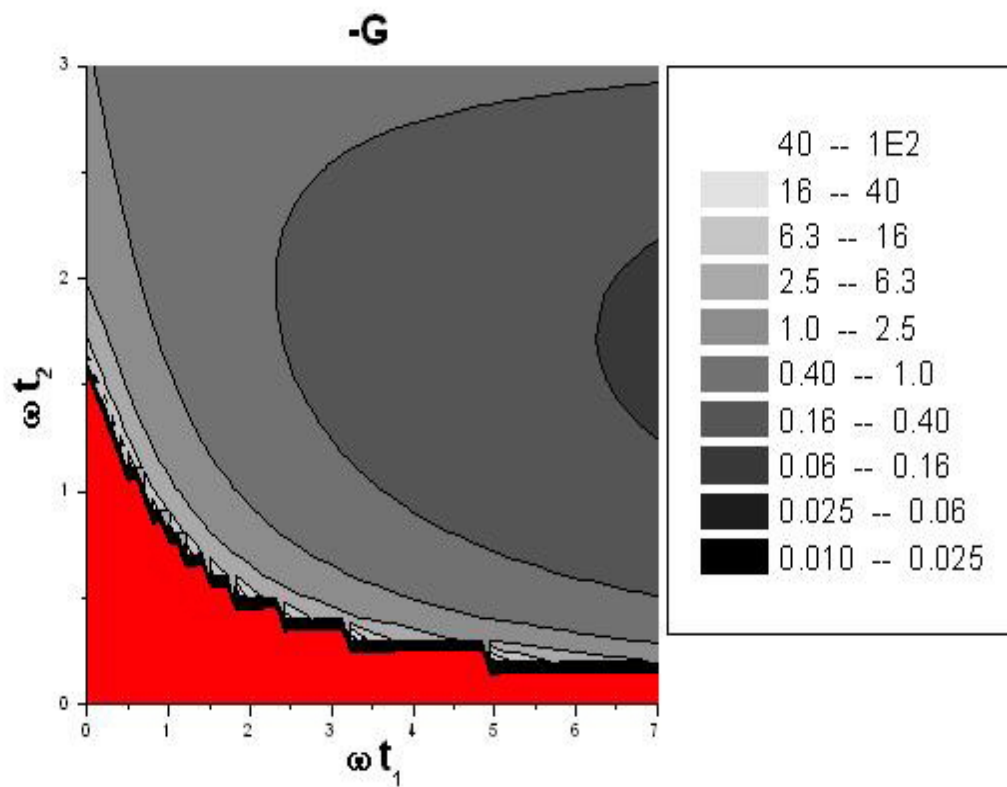


FIG. 2.9 – Grandissement exprimé en fonction de  $(\omega t_1, \omega t_2)$ . La couleur rouge correspond aux couples  $(\omega t_1, \omega t_2)$  incompatibles avec la condition d'achromaticité.

## 2.9 Tentatives de la réalisation de l'expérience

### 2.9.1 Outils

Dans le chapitre 1, on a décrit la source d'atomes froids. On dispose d'une **source d'atomes** ( $^{87}\text{Rb}$ ) contenant  $10^7$  atomes, avec une température de l'ordre de  $10 \mu\text{K}$ . La taille du nuage est de  $0.48 \text{ mm}$ . Cette source est en fait une mélasse optique. La température de la mélasse est en effet plus basse que celle du piège magnéto-optique. L'obtention d'une mélasse nécessite les étapes suivantes :

(i) Chargement du MOT avec quelques  $10^7$  atomes à  $30 \mu\text{K}$  pendant  $2 \text{ s}$  : on utilise un gradient de champ magnétique de  $14 \text{ Gauss/cm}$ , un décalage en fréquence des faisceaux laser piégeants fixé à  $-2\Gamma$ , et une intensité de l'ordre de  $5 \text{ mW/cm}^2$ .

(ii) Refroidissement de l'échantillon en décalant la fréquence du laser piégeant de  $-2\Gamma$  à  $-14.5\Gamma$  : cette procédure permet de diminuer l'émission spontanée dans le nuage et par conséquent favoriser l'effet Sisyphe. Le décalage en fréquence s'effectue en  $15 \text{ ms}$  via une rampe de tension appliquée sur le VCO. En ce stade, la température est de l'ordre de  $15 \mu\text{K}$ .

(iii) Passage en mélasse optique : la coupure du courant qui alimente les bobines de piégeage magnétique coupe le gradient de champ magnétique, on réduit ainsi l'interaction magnéto-optique. La température passe à  $10 \mu\text{K}$ .

Le deuxième ingrédient important dans nos expériences est la **détection**. Elle est décrite aussi dans le chapitre 1. La réalisation d'une lentille nécessite une détection spatio-temporelle. On utilise donc la détection longitudinale. Néanmoins, on proposera quelques expériences d'imagerie qui utilise la détection transverse.

Le laser qui sert à créer le puits dipolaire est un laser Ti : Sa qui délivre  $1 \text{ W}$ . La taille du faisceau dans l'enceinte à vide est fixée à  $1 \text{ mm}$ . Afin de créer un puits dipolaire de profondeur  $U_0 = 25 \mu\text{K}$ , on décale la longueur d'onde du laser de  $\delta_L = -0.7 \text{ nm}$  soit  $\delta_L/\Gamma \simeq -6 \times 10^4$ .

Dans les expériences, on applique des **séquences temporelles**, qui sont gérées par deux ordinateurs. Le premier sert à synchroniser la totalité de l'expérience en générant tous les signaux TTL nécessaires. Ces signaux servent à activer ou désactiver les différentes composantes par exemple les modulateurs acousto-optiques ou la mise en route ou l'extinction des champs magnétiques. Le contrôle informatique de ces signaux se fait via une carte A/D couplée à un programme de gestion écrit en langage C. Le deuxième

ordinateur, quant à lui, sert à l'acquisition et le stockage des images fournies par la caméra CCD. Le logiciel commercial Winview, développé par Princeton Instrument, gère l'acquisition et le stockage des clichés.

### 2.9.2 Protocole de l'expérience

La mise au point d'une image est un concept fondamental de l'imagerie. En optique photonique, cette opération consiste à régler la netteté de l'image qu'on veut obtenir. L'image la plus nette est obtenue parfaitement pour une taille minimum ou bien pour un contraste élevé du bord de l'image. En prenant l'exemple simple d'une imagerie à travers une lentille convergente, on trouve que le réglage de la netteté de l'image se fait à travers deux paramètres qui caractérisent le montage optique : distance lentille-objet et distance lentille-détecteur. La mise au point de l'image se fait en modifiant l'un tout en fixant l'autre ou bien en modifiant les deux à la fois. On propose d'étendre la méthode sur nos expériences d'imagerie atomique. La notion de netteté dans le cas d'un nuage d'atomes n'est pas évidente car il est difficile de distinguer le bord de la distribution du nuage même si on dispose d'un contraste élevé. On choisit donc l'étude de la taille du nuage en fonction du temps afin de faire la mise au point de l'imagerie atomique. On cherchera un minimum de taille autour duquel on optimisera les durées de séquences utilisées dans les expériences.

Pour illustrer, on prend l'exemple de la lentille "BH", qui représente un minimum de taille à la fin des deux séquences (figure 2.7). Pour cet exemple, on peut jouer sur trois paramètres :  $t_1$ ,  $t_2$  et la détection (longitudinale ou transversale). Par conséquent, plusieurs protocoles sont possibles. On va les partager sur deux catégories. La catégorie dans laquelle on utilise la détection transversale et une deuxième où on utilise la détection longitudinale.

#### Deux protocoles utilisant la détection transversale :

Ce cas de figure est représenté schématiquement sur la figure 2.12 a). La quantité  $t_1 + t_2$  étant égale à  $T$  est fixe. L'instant  $T$  représente l'instant où on détecte. Il est pris égal à 40 ms qui représente le temps nécessaire au atome pour réaliser une chute de  $\sim 10$  mm et traverser la détection transverse. En conséquence, si on varie  $t_1$ , alors  $t_2$  est donné par  $t_2 = T - t_1$  et la taille du nuage à l'instant  $t_1 + t_2 = T$  est donnée par 2.68 :

$$\sigma^2(T) = \sigma_0^2 \cos^2(\omega(T - t_1)) + \sigma_v^2 \frac{[\sin(\omega(T - t_1)) + \omega t_1 \cos(\omega(T - t_1))]^2}{\omega^2} \quad (2.77)$$

En traçant cette fonction (voir figure 2.10), en fonction de  $t_1$ , on observe qu'elle présente un minimum pour  $t_1 \simeq 21 \text{ ms}$ , c'est-à-dire pour la condition 2.66 :  $\omega t_1 = -\tan(\omega(T-t_1))$ .

Le protocole expérimental consiste donc à faire varier  $t_1$ , mesurer la taille du nuage à l'instant  $T$ , tracer  $\sigma(T)$  en fonction de  $t_1$  et déterminer l'instant qui minimise  $\sigma(T)$ . À cet instant, l'effet de la lentille doit être achromatique pour un potentiel harmonique.

Si l'on varie  $t_2$  alors  $t_1$  est donné par  $T - t_2$  et la taille du nuage à l'instant  $T$  est donné par l'expression :

$$\sigma^2(T) = \sigma_0^2 \cos^2(\omega t_2) + \sigma_v^2 \frac{[\sin(\omega t_2) + \omega(T - t_2) \cos(\omega t_2)]^2}{\omega^2} \quad (2.78)$$

qui est une fonction oscillante de  $t_2$ .

Son tracé en fonction de  $t_2$  (voir figure 2.11) montre un minimum au voisinage de  $t_2 \simeq 19 \text{ ms}$ , c'est-à-dire pour  $\tan(\omega t_2) = -\omega(T - t_2)$ . Le protocole expérimental est le même que celui exposé dans le cas où on fait l'étude de la taille en fonction de  $t_1$ .

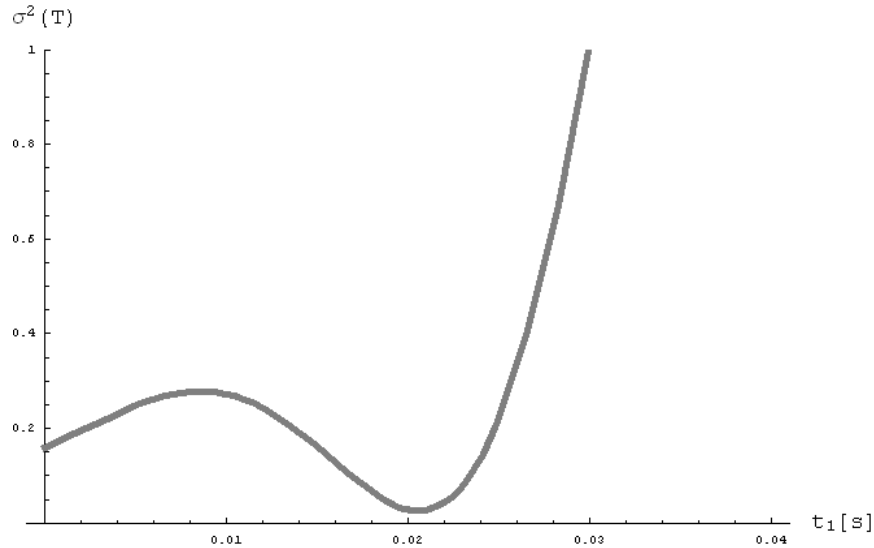


FIG. 2.10 – Allure de  $\sigma^2(T)$  (équation 2.77) en fonction de  $t_1$  pour  $\sigma_0 = 0.4 \text{ mm}$ ,  $\sigma_v = 40 \text{ mm/s}$ ,  $\omega = 100 \text{ rad/s}$  et  $T = 40 \text{ ms}$ . La courbe représente un minimum pour  $t_1 \simeq 21 \text{ ms}$ .

### Deux protocoles utilisant la détection longitudinale :

L'instant de détection est toujours égal  $t_1 + t_2$ . En faisant varier  $t_1$  ou  $t_2$ , l'instant de détection  $T$  varie. On peut donc faire varier  $t_1$  tout en laissant fixe la durée  $t_2$ . L'instant

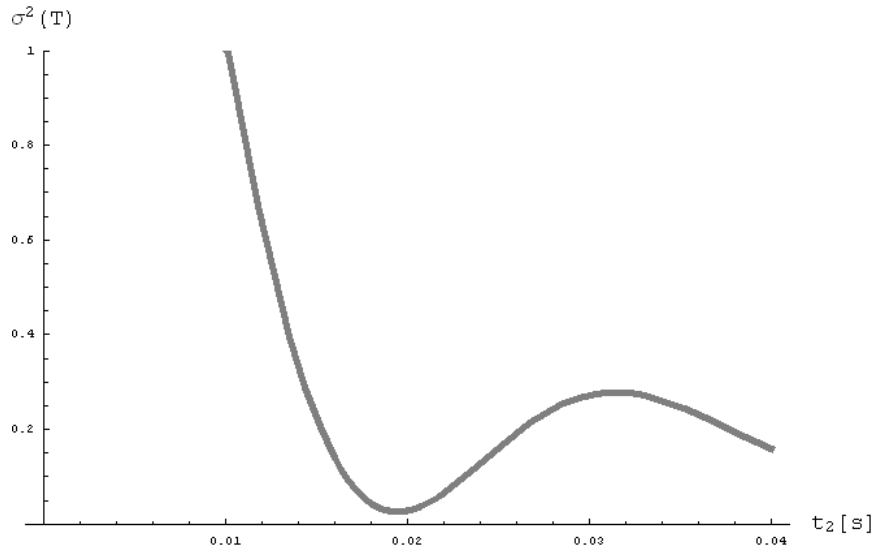


FIG. 2.11 – Allure de  $\sigma^2(T)$  (équation 2.78) en fonction de  $t_2$  pour  $\sigma_0 = 0.4 \text{ mm}$ ,  $\sigma_v = 40 \text{ mm/s}$ ,  $\omega = 100 \text{ rad/s}$  et  $T = 40 \text{ ms}$ . La courbe représente un minimum pour  $t_2 \simeq 19 \text{ ms}$ .

de détection  $T$  varie donc avec  $t_1$ . En revanche, l'autre protocole consiste à fixer  $t_1$  et à faire varier  $t_2$ . Les deux séquences sont représentées sur la figure 2.12 b).

### 2.9.3 Expériences de guidage

#### 2.9.3.1 Mise en œuvre

Au début, on a cherché à reproduire l'effet du guidage sur la mélasse et ceci au moins sur le premier centimètre de sa chute. La mise en œuvre de cette expérience est la même que celle donnée dans la référence [22]. Les étapes sont résumées dans le tableau 2.1.

La séquence temporelle est essentiellement constituée des étapes permettant la réalisation de l'échantillon d'atomes froids. Les caractéristiques de l'échantillon obtenu sont données dans le chapitre 1. On remarque que le guide dipolaire est allumé  $1 \text{ ms}$  avant la fin de la phase de mélasse optique. Le piège magnéto-optique est éteint à la fin de la phase de refroidissement en mélasse et le nuage entre alors en propagation libre sous l'effet de la gravité. On utilise la détection longitudinale pour imager le nuage après  $40 \text{ ms}$  de chute. On note que cette expérience de guidage représente aussi un essai de réalisation de la lentille H.

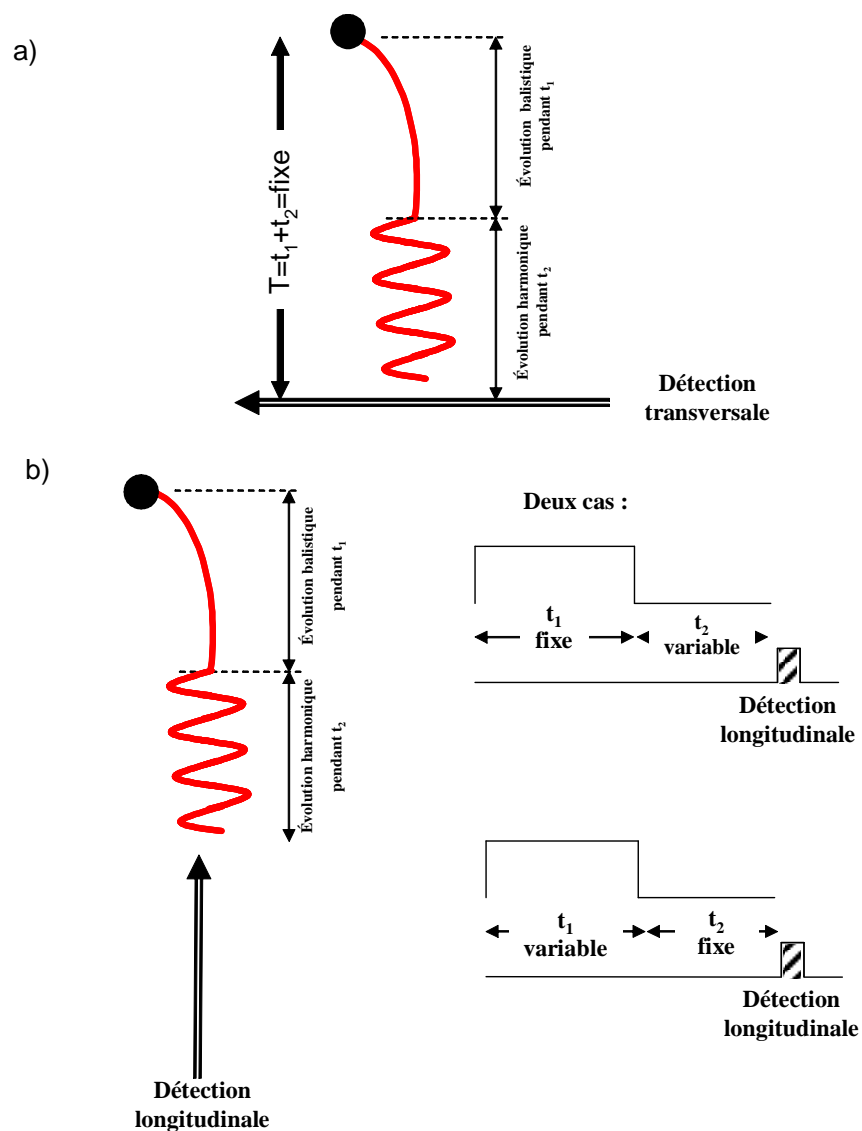


FIG. 2.12 – Protocoles proposés pour la réalisation de la mise au point de l'image du nuage d'atomes froids après une évolution dans la lentille "BH". Les détails sont dans le texte.

Temps ( <i>ms</i> )	Description
0 – 2985	Chargement du MOT avant le passage en mélasse : $\delta = -2\Gamma$ , $b = 14 \text{ G/cm}$
2985 – 3000	Phase de refroidissement du PMO : le laser du piège est désaccordé de $-14.5\Gamma$
2990–	Phase de mélasse : le gradient de champ magnétique est atteint
3000–	Extinction du laser piège. Le nuage entre en propagation
2999 – 3040	Faisceau Ti : Sa allumé
3000–	Exposition de la caméra CCD
3040 – 3041	Détection verticale

TAB. 2.1 – Séquence temporelle de l'expérience de guidage

### 2.9.3.2 Clichés obtenus

La figure 2.13 **a)** présente l'image de la mélasse (partie supérieure du cliché) juste avant l'extinction des faisceaux de refroidissement ainsi que la fluorescence des atomes dans le faisceau de détection (partie inférieure du cliché). Ce cliché est réalisé avec un nuage d'atomes en propagation libre, en absence du laser guide. Pour obtenir deux images sur le même cliché, on a pris soin d'ouvrir l'obturateur de la caméra CCD avant l'arrêt de la mélasse et de le fermer après le passage des atomes dans le faisceau sonde. Le cliché **a)** de la figure 2.13 montre l'expansion transverse subite par le nuage au cours de sa propagation libre sous l'effet de sa température.

La figure 2.13 **b)** montre quant à elle une propagation guidée. On observe sur ce cliché une densité moins élevée au centre du signal de la trace alors qu'on s'attendait à une densité plus élevée au centre en présence du laser de guide. De plus, le signal a baissé de 50 % au centre de la trace de détection.

### 2.9.4 Analyse des clichés

Dans cette partie, nous présentons l'analyse que nous avons menée sur les clichés de la figure 2.13 afin de déterminer l'efficacité du guidage. Chaque cliché contient deux images : l'image du haut est celle de la mélasse et l'image du bas est celle de la fluorescence des atomes lorsqu'ils traversent le faisceau de détection après 40 *ms* de chute. Comme on l'a

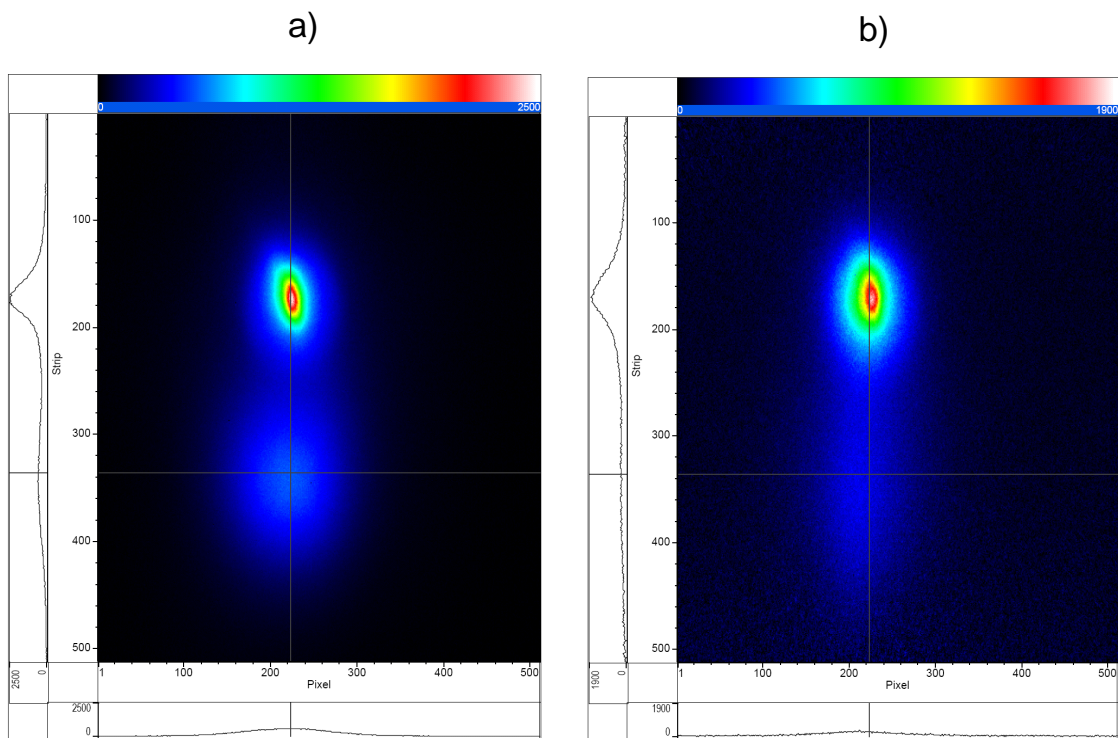


FIG. 2.13 – Cliché représentant une image de la mélasse et sa trace dans le faisceau sonde longitudinale après une chute de 40 ms. Les clichés sont pris au monocoup en absence du guide **a)** et en présence du guide **b)**.



vu dans le chapitre 1, l'analyse du cliché **a**) donne les caractéristiques de la mélasse (taille, nombre d'atomes et température). La partie supérieure du cliché **b**), permet de vérifier que la taille et le nombre d'atomes n'ont pas changé. La partie inférieure va nous permettre d'analyser le guidage. On ne s'intéresse pas dans cette analyse à la partie supérieure des deux clichés. On analysera la trace du nuage dans le laser de détection. On réalisera deux types d'analyse : une analyse ne prenant pas en compte le déplacement lumineux créé par le laser Ti : Sa et une analyse qui tient compte de cet effet. La procédure d'analyse est la suivante : pour chaque image, on intègre numériquement le signal sur 10 lignes suivant la verticale, autour de sa région d'intensité maximum. On obtient ainsi pour chaque cliché, le profil d'émission des atomes soumis au faisceau sonde de détection. Ces profils transverses représentent le nombre de coups reçus par le détecteur suivant une direction donnée. L'aire de ce profil, quant à elle, donne le nombre total de coups reçus par cette tranche sur le capteur CCD. Dans le cas du cliché **a**), le profil est proportionnel à la densité atomique car le taux de fluorescence induite des atomes soumis au faisceau sonde est indépendant de leur position. Dans l'autre cas, c'est-à-dire en présence du laser guide, le profil n'est pas proportionnel à la densité atomique. En effet, à cause du déplacement lumineux, le taux de fluorescence induit dépend de la position de l'atome dans le faisceau de guidage. Il est donc important d'évaluer cet effet.

#### 2.9.4.1 Analyse ne tenant pas compte du déplacement lumineux

Les profils obtenus après l'intégration sont présentés sur la figure 2.14. Les parties **a**) et **b**) de cette figure représentent respectivement les profils d'émission des atomes obtenus en absence et en présence du guide. Le profil **a**) qui résulte de l'expansion balistique libre du nuage, présente un profil gaussien. L'ajustement du profil a été fait par une fonction gaussienne :

$$G(x) = \frac{A}{\sqrt{\frac{\pi}{2}}w} \exp\left[-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}\right] \quad (2.79)$$

$A$  représente l'aire de la gaussienne,  $w$  sa largeur à  $1/\sqrt{e}$  et  $x_c$  son centre. L'ajustement donne  $A = 6.9 \times 10^4$  coups et  $w = 2.5$  mm.

Le profil **b**) a été ajusté à l'aide de deux gaussiennes indépendantes [22] :

$$\frac{A_g}{\sqrt{\frac{\pi}{2}}w_g} \exp\left[-2\frac{(x-x_c)^2}{w_g^2}\right] + \frac{A_{ng}}{\sqrt{\frac{\pi}{2}}w_{ng}} \exp\left[-2\frac{(x-x_c)^2}{w_{ng}^2}\right] \quad (2.80)$$

Une première étroite qui sert pour décrire les atomes guidés (le pic central), et une autre

plus large pour décrire les atomes non guidés (les ailes de la distribution). Sur la figure 2.14 b), on représente en vert les deux gaussiennes qui ont servi pour l'ajustement du profil ainsi que la courbe somme des deux, en rouge. Un tel ajustement donne deux largeurs  $w_{ng} = 3.3 \text{ mm}$  et  $w_g = 1.5 \text{ mm}$ . L'inégalité  $w_{ng} > w = 2.5 \text{ mm}$  laisse penser que les atomes des ailes, qui ne sont pas touchés par le laser de guide, sont peut être chauffés. La raison pourra être l'émission spontanée ou bien le processus de photoassociation. La valeur de  $w_g = 1.5 \text{ mm}$  est bien du même ordre de grandeur que la taille du laser qui a été choisie  $\sim 1 \text{ mm}$ .

Dans l'hypothèse où la fluorescence est proportionnelle au nombre d'atomes, les quantités  $A_g$  et  $A_{ng}$  permettent de déduire l'efficacité de guidage valant  $\eta = \frac{A_g}{A_g + A_{ng}} = \frac{0.98}{1.9 + 0.98} = 34\%$ . Cette valeur est correcte si on suppose que le facteur de proportionnalité entre le nombre de coups reçus par le détecteur et le nombre d'atomes est identique pour les atomes guidés et non guidés, c'est-à-dire on néglige l'effet du déplacement lumineux.

Comme on l'avait remarqué précédemment, le signal montre une forte diminution. En effet la somme  $A_g + A_{ng} = 3 \times 10^4$  est bien inférieure à  $A = 6.9 \times 10^4$ . Dans l'hypothèse où on considère que le nombre de coups reçus sur le détecteur est proportionnel au nombre d'atomes, ces nombres indiquent une perte du nombre de coups de  $\frac{A - (A_g + A_{ng})}{A} \simeq 59\%$ .

Deux origines à ces pertes sont proposées :

- ★ il manque  $\sim 4 \times 10^4$  coups et le fait d'appliquer le laser de guidage a induit des pertes d'atomes ( $> 50\%$ ).

- ★ la présence du laser de guidage a changé la fluorescence (pas le nombre d'atomes) à cause du déplacement lumineux et donc le nombre de coups détectés.

- ★ les deux à la fois.

D'après ce que l'on a vu dans les expériences précédentes [22], on peut s'interroger sur l'effet du déplacement lumineux sur le signal de fluorescence. Reprenons le modèle exposé dans la thèse de O. Houde [33] qui tient compte de cet effet. Nous allons dans le paragraphe suivant en tenir compte du déplacement lumineux dans l'ajustement.

#### 2.9.4.2 Analyse en tenant compte du déplacement lumineux

Pour une analyse plus précise, il faut considérer l'effet du déplacement lumineux sur la fluorescence surtout que la longueur d'onde du laser Ti : Sa est fixée à  $795.1 \text{ nm}$  ( $\delta = -0.13 \text{ nm}$  de la résonance  $D_1$ ) dans cette expérience. De plus, la détection du nuage a été faite en présence du faisceau de guidage.

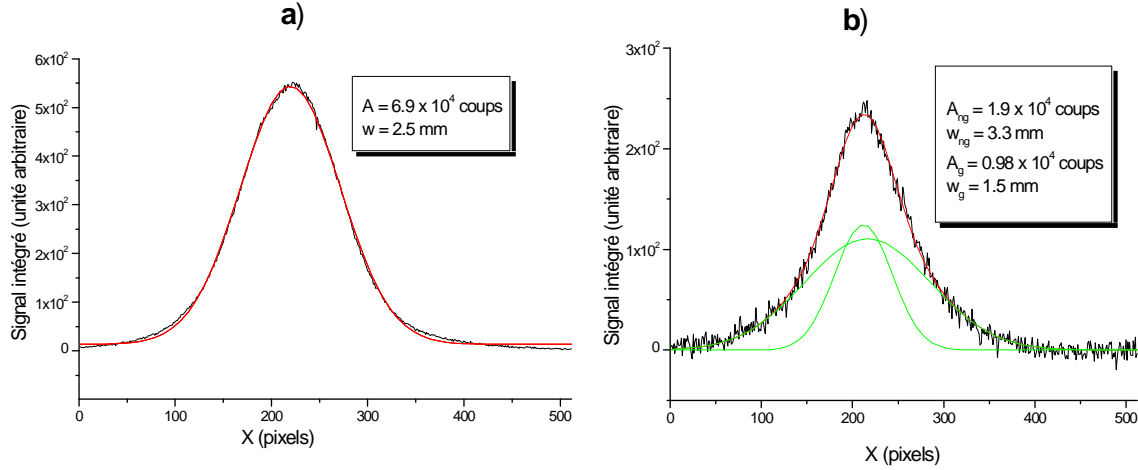


FIG. 2.14 – *Signal intégré numériquement sur 10 lignes autour du maximum de l'intensité de l'image de fluorescence, en absence de guide a) et en présence de guide b).*

Dans le modèle de l'atome à deux niveaux, lorsque le faisceau de guidage est allumé, on montre que l'énergie du niveau fondamental et du niveau excité se déplacent respectivement de la quantité  $-U_0 \exp[-2\frac{\rho^2}{w^2}]$  et  $+U_0 \exp[-2\frac{\rho^2}{w^2}]$ ,  $U_0 > 0$  [30]. La pulsation de la transition est modulée spatialement et vaut  $\omega_0(\rho) = \omega_0 + \frac{2U_0}{\hbar} \exp[-2\frac{\rho^2}{w^2}]$ . Au centre du faisceau, la pulsation vaut  $\omega_0 + \frac{2U_0}{\hbar}$  et tend vers sa valeur en l'absence du guide, loin du centre.

Lorsque le laser de guidage est éteint, le désaccord  $\delta_s$  de la sonde est égal à  $\delta_{sonde}$  son désaccord à résonance. Le taux de fluorescence de l'atome éclairé par le laser sonde d'intensité  $I_{sonde}$  vaut :

$$\gamma_{sp} = \frac{\Gamma}{2} \frac{I_{sonde}/I_{sat}}{1 + I_{sonde}/I_{sat} + 4\delta_{sonde}^2/\Gamma^2} \quad (2.81)$$

avec l'intensité du faisceau sonde valant  $0.5 \text{ mW/cm}^2$  et  $\delta_{sonde} = -0.7 \Gamma$ .

Lorsque le guide est allumé, à cause du déplacement lumineux, le désaccord à résonance du faisceau sonde est augmenté et vaut  $\delta_s = \delta_{sonde} - \delta(\rho)$  avec  $\delta(\rho) = \frac{2U_0}{\hbar} \exp[-2\frac{\rho^2}{w^2}]$ . On remarque que le désaccord est plus important au centre du guide que sur les bords. Dans ce cas, le taux de fluorescence vaut :

$$\gamma_{sp}(\rho) = \frac{\Gamma}{2} \frac{I_{sonde}/I_{sat}}{1 + I_{sonde}/I_{sat} + 4(\delta_{sonde} - \delta(\rho))^2/\Gamma^2} \quad (2.82)$$

Le développement du dénominateur de l'équation 2.82 donne cinq termes :

$$\begin{aligned} 1 + 4(\delta_{sonde} - \delta(\rho))^2/\Gamma^2 &= 1 + 4(\delta_{sonde} - d \exp[-2\frac{\rho^2}{w^2}])^2/\Gamma^2 \\ &= 1 + I_{sonde}/I_{sat} + 4 \times \frac{\delta_{sonde}^2}{\Gamma^2} - 8 \times \frac{\delta_{sonde} \times d}{\Gamma^2} \exp[-2\frac{\rho^2}{w^2}] + 4 \times \frac{d^2}{\Gamma^2} \exp[-4\frac{\rho^2}{w^2}] \end{aligned}$$

où  $d = \frac{2U_0}{\hbar}$  et  $w$  est le waist du faisceau laser Ti : Sa.

Pour  $\delta = -0.13 \text{ nm}$ , la profondeur du puits de potentiel est de  $U_0 \simeq 10 \mu K$ . On en déduit  $d \simeq 0.07 \Gamma$ . Avec  $\delta_{sonde} = -0.7 \Gamma$  et  $I_{sonde}/I_{sat} \simeq 0.3$ , on peut évaluer la valeur de chacun de ces quatre termes. On trouve que le cinquième terme peut être négligé devant les autres.

On retient donc pour le dénominateur l'expression :  $1 + 4(\delta_{sonde} - \delta(\rho))^2/\Gamma^2 \simeq 3.26 + 0.392 \exp[-2\frac{\rho^2}{w^2}]$

Le taux de fluorescence dépend de la position de l'atome dans le puits. Le profil d'émission des atomes dans le puits s'écrit donc  $\gamma_{sp}(\rho) \times n(\rho)$  où  $n(\rho)$  est la densité atomique.

On l'exprime comme :

$$\left( \frac{A_g}{\sqrt{\frac{\pi}{2}}w_g} \exp[-2\frac{(x-x_g)^2}{w_g^2}] + \frac{A_{ng}}{\sqrt{\frac{\pi}{2}}w_{ng}} \exp[-2\frac{(x-x_{ng})^2}{w_{ng}^2}] \right) \times \frac{F_{norm}}{3.26 + 0.392 \exp[-2\frac{(x-x_0)^2}{w^2}]} \quad (2.83)$$

Les constantes  $A_g, A_{ng}, w_g, w_{ng}$  sont définies plus haut. Le facteur  $F_{norm}$  est un facteur de normalisation du signal et vaut  $F_{norm} = 1 + I_{sonde}/I_{sat} + 4 \times \delta_{sonde}^2/\Gamma^2 \simeq 3.26$ .

Pour faire une analyse qui tient compte de l'effet du déplacement lumineux, on va ajuster le profil 2.14 b) par la forme :

$$\left( \frac{A_g}{\sqrt{\frac{\pi}{2}}w_g} \exp[-2\frac{(x-x_g)^2}{w_g^2}] + \frac{A_{ng}}{\sqrt{\frac{\pi}{2}}w_{ng}} \exp[-2\frac{(x-x_{ng})^2}{w_{ng}^2}] \right) \times \frac{3.26}{3.26 + 0.392 \exp[-2\frac{(x-x_0)^2}{w^2}]} \quad (2.84)$$

Pour ajuster le profil avec la formule 2.84, nous avons fixé quelques paramètres d'ajustement. En particulier, on a pris  $x_g = x_{ng} = x_0 = 212 \text{ pixels}$ . Cette valeur est déduite de l'ajustement fait dans le paragraphe 2.9.4.1. La largeur du laser étant connue, on a fixé  $w$  à  $1 \text{ mm}$  soit  $40 \text{ pixels}$ . L'ajustement est montré sur la figure 2.15. L'ajustement est montré sur la figure 2.15.

La procédure de l'ajustement donne :  $A_{ng} = 2.0 \times 10^4$  coups et  $A_g = 0.98 \times 10^4$  coups. Ces valeurs n'ont pas changé par rapport à celles déduites de l'ajustement précédent. Malgré l'effet du déplacement lumineux qui corrige l'ajustement, les pertes persistent et

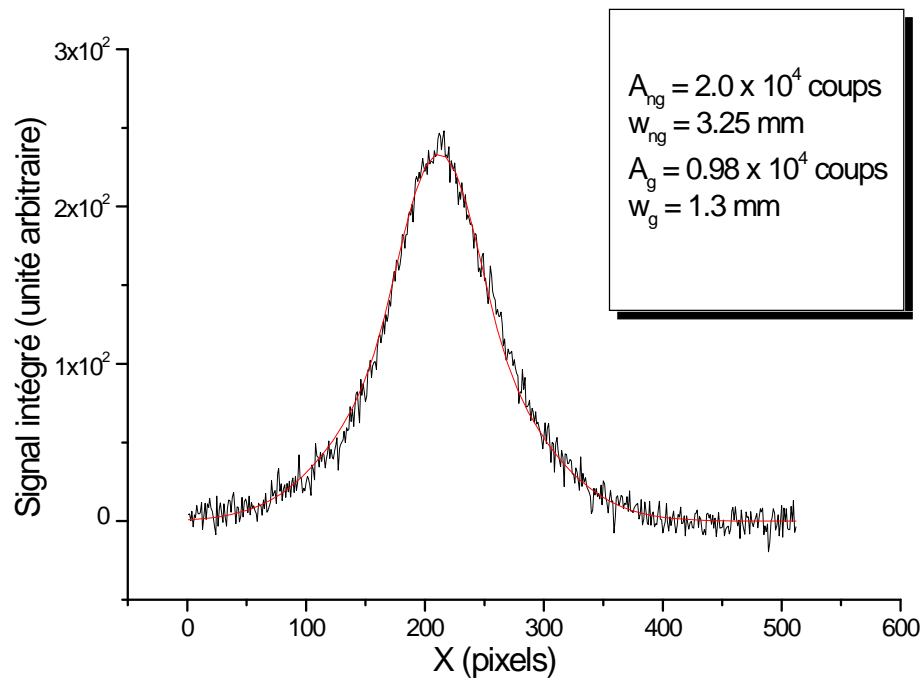


FIG. 2.15 – Profil d'émission des atomes dans le laser guide. La courbe en rouge représente l'ajustement de ce profil par la fonction 2.83, qui tient compte du déplacement lumineux causé par le faisceau de guidage.

elles sont du même ordre de grandeur des pertes déjà estimées. Le nombre de coups a diminué de  $\frac{A_g + A_{ng}}{A} \simeq 42\%$  soit des pertes de l'ordre de 58% .

Le déplacement lumineux n'explique pas donc les pertes qu'on observe au cours de l'expérience. D'autres mécanismes sont susceptibles d'être à l'origine des pertes au cours de la propagation. Il existe plusieurs effets conduisant à ces pertes, les principaux sont : les collisions, l'émission spontanée et la photoassociation.

★ Les collisions des atomes guidés avec les atomes à température ambiante de la vapeur résiduelle de rubidium présente dans l'enceinte à vide peuvent conduire à des pertes. On considère ces effets négligeables car on travaille avec une faible pression de cette vapeur, de l'ordre de  $10^{-9}$  *mbar*. Cette valeur entraîne un taux de collision de l'ordre de  $0.3$   $s^{-1}$ . Ce taux de collision n'inclut pas les collisions entre les atomes guidés qui devraient être négligeables vu la faible densité dans le nuage initial, de l'ordre de  $10^{11}$  *atomes/cm<sup>3</sup>*. Ces effets de collision peuvent donc être négligés.

★ Durant la chute, l'émission spontanée génère des effets de chauffage. Dans le paragraphe 2.2.1, nous avons donné un ordre de grandeur du nombre de photons émis durant une expérience de lentille, de l'ordre de 0.06 *photon* pour une durée de l'ordre de 40 *ms* et pour un décalage  $\delta = -0.7$  *nm*. Le chauffage dû à l'émission spontanée des atomes guidés est donc négligeable.

★ Le processus de photoassociation qui existe en cas de densité importante d'atomes conduisant à la formation de molécules excitées de grande élongation qui ne sont pas piégées dans le guide. Ce phénomène est très favorable surtout lorsqu'on décale la longueur d'onde du laser de guidage très proche de la résonance  $D_1$  (quelques *nm* soit  $\sim 30$   $cm^{-1}$ ). Les conditions de l'expérience de la lentille (puissance et longueur d'onde du laser Ti : Sa, densité et température atomique, pression dans l'enceinte) sont donc bonnes pour que les molécules de  $Rb_2$  se forment. En plus, une fois formées, ces molécules créent des collisions avec le reste des atomes et les font sortir du piège dipolaire.

Dans la zone de longueur d'onde du laser Ti : Sa où on a essayé de réaliser la lentille dipolaire (typiquement jusqu'à 2 *nm* vers le rouge de la raie  $D_1$  soit 30  $cm^{-1}$ ), près de l'asymptote  $5s_{1/2} + 5p_{1/2}$  en langage moléculaire, ils existent beaucoup de niveaux vibrationnels moléculaires. Autrement dit, la densité d'états moléculaires est très élevée. Elle est même quasi-continue surtout pour des faibles décalages (à partir de 0.5 *nm*). Les pertes détectées sur le cliché 2.13 sont donc, en grande partie, causées par le processus de photoassociation.

## 2.10 Conclusion

Nous avons donné dans ce chapitre tous les outils nécessaires pour la réalisation d'une lentille achromatique à atomes utilisant la force dipolaire, créée par un laser dont la longueur d'onde est décalée vers le rouge de la raie  $D_1$ . Les études théoriques faites montrent que, avec des séquences simples, on peut imager le nuage d'atomes froids de façon achromatique et avec des grossissements ajustables. Nous avons aussi proposé plusieurs protocoles de détection afin de faire la mise au point de la lentille. Au début, nous nous sommes focalisées sur des expériences de guidage. Ces expériences sont équivalentes à des expériences de lentille utilisant une seule impulsion laser. Les premières tentatives ont montré que nous perdions la moitié des atomes initialement piégés dans le PMO. Les analyses des clichés, faisant ou pas intervenir les effets du déplacement lumineux créé par le laser de guidage, ont montré que ces pertes sont bien existantes. Le grand pourcentage de pertes et les conditions de la réalisation de ces expériences attribuent ces pertes au phénomène de photoassociation. Les spectres de photoassociation du  $^{87}\text{Rb}$  sous la raie  $D_1$  étant inexistants dans la littérature. Étant donné que toutes les conditions expérimentales sont favorables, nous avons décidé de réaliser des expériences de spectroscopie photoassociative. Les résultats de ces expériences ainsi que les analyses sont décrites dans la deuxième partie de ce manuscrit. Ils représentent la majorité du travail réalisé dans cette thèse.

# Deuxième partie

## Photoassociation

La deuxième partie du manuscrit est consacrée à la photoassociation, plus précisément à la spectroscopie photoassociative du rubidium sous la limite de dissociation  $5p_{1/2}$ .

Cette partie est divisée en 3 chapitres. Le chapitre 3 décrit le processus de photoassociation et pose les bases de physique moléculaire nécessaires à la description de nos travaux. Le chapitre 4 décrit l'expérience et les résultats expérimentaux que nous avons obtenus. Le chapitre 5 présente l'analyse des résultats.





# Chapitre 3

## L'histoire de la photoassociation

### 3.1 Introduction

En 1987, dès les premières réalisations d'échantillons d'atomes froids, la photoassociation a été proposée pour la première fois par Thorsheim et al.[12]. Les premières réalisations expérimentales ont vu le jour en 1993. La photoassociation dans un nuage d'atomes froids de sodium fut la première démonstration du processus [34], suivie dans la même année par des expériences sur le rubidium [35]. La photoassociation fut ensuite réalisée sur les autres alcalins, Li [36], K [37], Cs [38], et H [39]. La méthode a enfin été étendue à l'hélium métastable  $\text{He}^*$  ([40], [41]) et, récemment, à quelques éléments alcalino-terreux, Ca [42], Sr [43], et à un élément terre rare, Yb [44].

Dans ce chapitre, je présente des rappels de physique moléculaire qui peuvent être utiles pour la compréhension des expériences de photoassociation. J'expose ensuite le principe de la photoassociation. Je présente également, sans entrer dans les détails, les différentes expériences de photoassociation réalisées avec des atomes froids. Enfin, je décris brièvement l'un des intérêts majeurs de la photoassociation, à savoir la formation des molécules froides.

### 3.2 Éléments de physique moléculaire

Dans ce paragraphe, nous donnons des rappels de physique moléculaire en nous limitant aux molécules diatomiques homonucléaires. Ces éléments nous seront utiles pour décrire les états excités que nous formions par photoassociation. Après avoir exposé l'idée

de base de la physique moléculaire qui est l'approximation de Born-Oppenheimer, nous établissons le hamiltonien non relativiste du système diatomique. Nous étudions aussi les termes électroniques, c'est-à-dire les solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour les électrons. Nous passons en revue les symétries moléculaires. Nous illustrons notre propos avec la molécule  $Rb_2$ . Nous donnons pour cela les expressions des courbes de potentiel.

Je tiens à souligner que j'ai cherché à donner une vision synthétique de ces rappels. Pour une étude plus complète, on pourra se référer aux thèses ([45], [46]), ou bien consulter des livres de mécanique quantique comme ceux de L. Landau et E. Lifchitz [47] et de C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë [28]. Les rappels de physique moléculaire peuvent être trouvés dans le livre de G. Herzberg [48] et le livre de H. Lefebvre-Brion et R. W. Field [49].

### 3.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer apporte une simplification importante dans la résolution de l'équation de Schrödinger relative au hamiltonien d'un système moléculaire en particulier un système diatomique. Elle est basée sur le fait qu'en raison de la grande différence de masse entre les noyaux des atomes et les électrons, la dynamique de ces derniers est beaucoup plus rapide que celle des noyaux. Autrement dit, les électrons étant plus légers que les noyaux, ils s'adaptent adiabatiquement à la position relative des deux noyaux. Ainsi, la distance internucléaire est considérée comme un paramètre et les énergies propres électroniques peuvent être tracées en fonction de cette dernière. On procède de la façon suivante : on résout l'équation de Schrödinger électronique pour une position internucléaire  $R$  fixée,  $R$  étant considéré comme un paramètre pour le mouvement des électrons. On calcule les valeurs propres de l'énergie et on en déduit le potentiel dans lequel les noyaux se déplacent. On résout ensuite l'équation de Schrödinger pour le mouvement des noyaux dans ce potentiel.

### 3.2.2 Hamiltonien d'un système à deux atomes identiques

On considère un système moléculaire diatomique composé par deux noyaux,  $a$  et  $b$ , de charge  $Z_a$  et  $Z_b$  et de masse  $m_a$  et  $m_b$ , et comportant chacun  $n = Z$  électrons indicés par  $i$ . La masse et la charge du  $i^{\text{ème}}$  électron sont notées respectivement  $m_i = m_e$  et

$q_i$ . On définit le référentiel du laboratoire par ses axes  $(\vec{e}_X, \vec{e}_Y, \vec{e}_Z)$  et par son centre  $G$ , centre de masse du système (voir la figure 3.1). Ce repère est considéré comme fixe. Un deuxième repère tournant, lié aux noyaux, a aussi pour centre  $G$  mais pour système d'axes  $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$  avec  $\vec{e}_z$  dirigé de  $b$  vers  $a$  (voir figure 3.1).

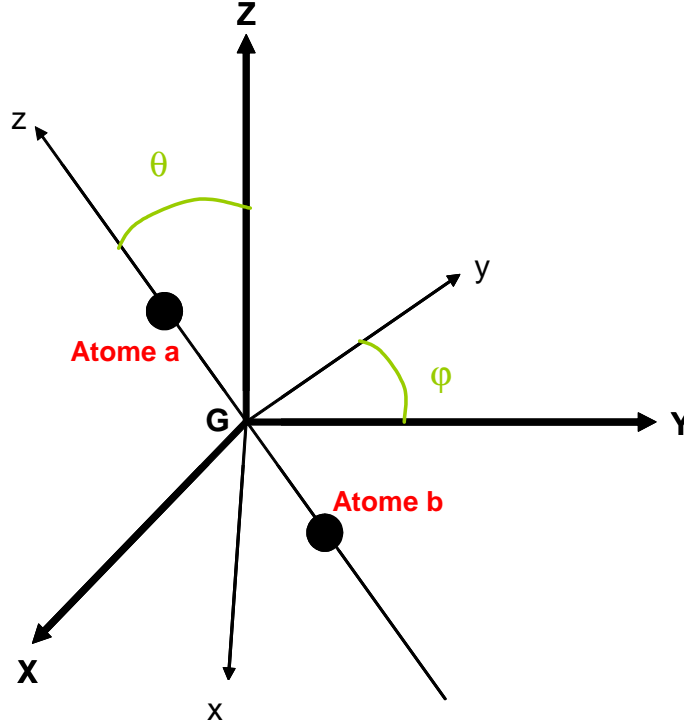


FIG. 3.1 – Repérage des particules dans le repère du laboratoire et le repère tournant lié à la molécule.

On note donc les coordonnées des noyaux  $a$ ,  $b$  et du  $i^{\text{ème}}$  électron dans le repère fixe par  $\vec{R}_a(X_a, Y_a, Z_a)$ ,  $\vec{R}_b(X_b, Y_b, Z_b)$  et  $\vec{R}_i(X_i, Y_i, Z_i)$ . On définit aussi  $r_{ij}$  comme étant la distance entre deux électrons  $i$  et  $j$ , et  $r_{ia}$  ou  $r_{ib}$  la distance entre le  $i^{\text{ème}}$  électron et le noyau  $a$  ou  $b$ . On note aussi  $R$  la distance entre  $a$  et  $b$  donnée par  $\vec{R} = \vec{R}_a - \vec{R}_b$ .

En tenant compte de la répulsion coulombienne entre les noyaux, de l'interaction attractive entre un des électrons et les noyaux et de la répulsion entre électrons, nous écrivons le potentiel d'interaction  $V(R, \vec{r}_i)$ , avec  $e = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$ , sous la forme :

$$V(R, \vec{r}_i) = -\sum_i \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} - \sum_i \frac{Z_b e^2}{r_{ib}} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{Z_a Z_b e^2}{R} \quad (3.1)$$

Le Hamiltonien non-relativiste du système dans le repère du laboratoire s'écrit donc :

$$H^{non\ relativiste} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2m_a} \nabla_a^2 - \frac{\hbar^2}{2m_b} \nabla_b^2 + V(R, \vec{r}_i) \quad (3.2)$$

où par exemple

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial X_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_i^2} \quad (3.3)$$

Le fait que  $m_e \ll m_a = m_b = m$ , nous permet de considérer que le centre de masse du système est confondu avec le milieu du segment qui joint les noyaux. Nous allons ainsi éliminer le mouvement du centre de masse. Les particules sont maintenant repérées par rapport au centre de masse des noyaux et on étudie le mouvement des noyaux en coordonnées réduites. On définit  $\mu = \frac{m}{2}$  et  $M = 2m$ . L'énergie cinétique des noyaux dans le repère fixe devient alors  $T_N = \frac{\vec{P}_G^2}{2M} + \frac{\vec{P}^2}{2\mu}$  où  $\vec{P}_G$  est l'impulsion totale du système qui concerne le mouvement de translation de la molécule qui ne nous intéresse pas ici. Le vecteur  $\vec{P}$  représente l'impulsion relative de la particule fictive équivalente. On introduit les coordonnées sphériques  $(R, \theta, \varphi)$  pour repérer la particule équivalente. Les angles  $\theta$  et  $\varphi$  sont définis par  $\varphi = \widehat{(e_Y, e_y)}$  et  $\theta = \widehat{(e_Z, e_z)}$ . L'expression de l'énergie cinétique des noyaux devient :

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\vec{l}^2}{2\mu R^2} \quad (3.4)$$

où  $\vec{l}$  est l'opérateur moment cinétique de rotation des noyaux.

Afin de simplifier l'étude de la molécule, on va utiliser les propriétés de symétries du système. On choisit l'axe internucléaire comme axe de quantification. Les électrons sont maintenant repérés dans le repère tournant lié à la molécule. Les coordonnées cartésiennes du  $i^{\text{ème}}$  électron sont  $\vec{r}_i(x_i, y_i, z_i)$ . Un traitement perturbatif à l'ordre 0 en  $\frac{m_e}{m}$  de l'hamiltonien 3.2 donne, après changement de coordonnées, l'expression de l'hamiltonien dans le repère lié à la molécule :

$$H_{REP. MOL}^{non\ relativiste} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\vec{l}^2}{2\mu R^2} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_{\vec{r}_i}^2}_{H_{e,relat}} + V(R, \vec{r}_i) \quad (3.5)$$

La solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps relative à l'hamiltonien 3.5 est la fonction d'onde totale de la molécule,  $\Psi^{Moléc}(R, \theta, \varphi, \vec{r}_i)$ . Nous souhaitons résoudre l'équation :

$$H_{REP. MOL}^{non\ relativiste} \Psi^{Moléc}(R, \theta, \varphi, \vec{r}_i) = E \Psi^{Moléc}(R, \theta, \varphi, \vec{r}_i) \quad (3.6)$$

On note pour simplifier  $\Psi^{Moléc}(R, \theta, \varphi, r_i) = \Psi(\vec{R}, r_i)$ . Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, nous découplons les mouvements nucléaire et électronique en écrivant :

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}_i) = \Psi_{elec}(R, \vec{r}_i) \times \Psi_{nucl}(\vec{R}) \quad (3.7)$$

$\Psi_{elec}(R, \vec{r}_i)$  représente la fonction d'onde électronique paramétrisée par  $R$ . Elle est solution propre du hamiltonien

$$H^{e, non\ relat} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_{\vec{r}_i}^2 + V(R, \vec{r}_i) \quad (3.8)$$

dont les valeurs propres sont notées  $V_e(R)$ .

$\Psi_{nucl}(\vec{R})$  est la fonction d'onde relative au mouvement de noyaux. Elle est solution propre du hamiltonien

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \langle \Psi_{elec} | \frac{\vec{l}^2}{2\mu R^2} | \Psi_{elec} \rangle + V_e(R) \quad (3.9)$$

### 3.2.3 Symétries du système

Les symétries jouent un rôle très important en physique moléculaire. En effet, leur identification simplifie considérablement la résolution de l'équation de Schrödinger 3.6. En plus, elles permettent la classification des états et la symétrisation des fonctions d'onde. Les symétries sont importantes aussi pour établir les règles de sélection qui régissent les couplages entre différents états moléculaires. Nous allons donc passer en revue les symétries moléculaires. Nous ne traitons ici que du cas d'un ensemble diatomique, puisque le dimère étudié ici est le  $Rb_2$ . Tout d'abord nous allons définir tous les moments angulaires qui interviennent dans la description des états moléculaires.

#### 3.2.3.1 Moments angulaires du système

Plusieurs moments angulaires interviennent pour une molécule constituée de deux atomes  $a$  et  $b$ . Nous allons simplifier le problème en ne considérant que les moments "totaux", c'est-à-dire ceux relatifs à la molécule. Toutes les notations, que nous utiliserons dans la suite, sont celles du livre de Herzberg [48].

Dans un système diatomique, le moment orbital électronique total  $\vec{L}$ , n'incluant ni les spins ni la rotation de la molécule, n'est pas une constante de mouvement. En effet,

dans une molécule diatomique, le champ électrique dans lequel les électrons se déplacent possède une symétrie axiale autour de l'axe internucléaire (supposé fixe). Dans ce champ, seule  $M_L$ , projection de  $\vec{L}$  sur l'axe internucléaire, est conservée. La précession de  $\vec{L}$  autour de l'axe moléculaire se fait avec une composante constante égale à  $M_L(h/2\pi)$ , où  $M_L$  ne peut prendre que les valeurs  $L, L - 1, L - 2, \dots, -L$ .

En plus, dans un champ électrique, l'énergie du système reste invariante lors de l'inversion des coordonnées de tous les électrons, qui change  $M_L$  en  $-M_L$ . Autrement dit, deux niveaux d'énergie qui se distinguent uniquement par le signe de  $M_L$  sont dégénérés en énergie. Il est donc judicieux de caractériser les états électroniques d'une molécule diatomique par la valeur absolue de  $M_L$ . On introduit donc le nombre quantique  $\Lambda = |M_L|$  qui peut prendre les valeurs entières comprises entre 0 et  $L$ . Chaque valeur est dégénérée deux fois ( $\pm\Lambda$ ) sauf si  $\Lambda = 0$ .

Le deuxième moment angulaire important, dans un système à deux atomes, est le moment cinétique de spin total des électrons. On le désigne par  $\vec{S}$  dans toute la suite de ce manuscrit. Ce moment prend son importance lorsqu'on veut introduire le spin des électrons dans la description moléculaire. En effet, le mouvement des électrons de moment cinétique orbital  $\vec{L}$  produit un champ magnétique non nul le long de l'axe moléculaire, et  $\vec{S}$  acquiert un mouvement de précession autour de cet axe. La projection de  $\vec{S}$  sur cet axe est notée  $\Sigma$  et peut prendre toutes les valeurs entre  $-S$  et  $S$ . Notons que ceci est vrai pour tous les états moléculaires tels que  $\Lambda \neq 0$ . Dans le cas où  $\Lambda = 0$ , l'axe internucléaire ne présente pas d'intérêt pour  $\vec{S}$  et la projection  $\Sigma$  n'est pas un nombre quantique pertinent.

Comme on l'a mentionné plus haut, on note  $\vec{l}$  le moment cinétique des noyaux. On définit le moment angulaire total, hors spins nucléaires, par  $\vec{J} = \vec{S} + \vec{L} + \vec{l}$ . On introduira aussi le spin nucléaire total désigné par  $\vec{I}$  et enfin le moment angulaire total  $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$ .

### 3.2.3.2 Symétries du hamiltonien total

On cherche les opérateurs qui commutent avec le hamiltonien  $H_{REP. MOL}^{non relativiste}$  (cf. équation 3.5). Les valeurs propres de ces opérateurs sont des bons nombres quantiques et les vecteurs propres de ces opérateurs sont des vecteurs propres de  $H_{REP. MOL}^{non relativiste}$ .

Deux symétries laissent invariant le hamiltonien non relativiste :

⊗ L'opération de permutation de deux noyaux identiques, dont l'opérateur est noté

$P^N$ .

⊗ La rotation de l'ensemble de la molécule autour d'un axe fixe. Cette propriété implique que le moment total de la molécule  $\vec{F}$  est une constante de mouvement car  $[\vec{F}, H_{REP. MOL}^{non relativiste}] = 0$ .

### 3.2.3.3 Symétries électroniques

Nous allons maintenant discuter les opérations de symétrie qui concernent la partie "électronique" du système. On établit ces symétries électroniques en cherchant les opérateurs qui commutent avec le hamiltonien de l'équation 3.8. Ceci nous permet de simplifier la résolution de l'équation aux valeurs propres liée au hamiltonien électronique  $H^{e,relat}$ .

Pour simplifier, on va considérer le cas où les effets du spin électronique sont négligeables et on va prendre comme axe internucléaire l'axe  $Oz$  (voir figure 3.1). On peut distinguer trois sortes d'opérations qui laissent le hamiltonien électronique invariant :

⊗ Les rotations  $\mathbf{R}$  autour de l'axe internucléaire  $Oz$ . En effet, la molécule présente une symétrie de révolution cylindrique autour de cet axe et la rotation des électrons autour de ce dernier n'affecte pas la symétrie du système. La projection  $L_z$  du moment cinétique électronique total sur cet axe se conserve et est donc un bon nombre quantique. Par suite,  $[L_z, H^{e, non relat}] = 0$ . On note la valeur propre de  $L_z$  comme  $\pm\hbar\Lambda$  (avec  $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ ).

⊗ L'inversion  $I$  ou symétrie centrale par rapport au barycentre des deux noyaux. Cette opération laisse  $H^{e, non relat}$  invariant. Comme  $I^2 = 1$ , les valeurs propres de  $I$  sont  $\omega = \pm 1$ . On obtiendra donc les états dits  $g$  ou  $u$  (gerade ou ungerade) selon la valeur 1 ou  $-1$  de  $\omega$ . Notons que, comme  $I$  et  $H^{e, non relat}$  commutent, alors l'inversion  $I$  et la rotation  $\mathbf{R}$  commutent aussi. Le commutateur  $[L_z, I]$  est nul et les deux opérateurs forment un ensemble d'observables qui commutent.  $\omega$  et  $\Lambda$  sont donc de bons nombres quantiques.

⊗ Les réflexions notées  $\sigma$  par rapport à un plan contenant l'axe moléculaire  $Oz$ . Les valeurs propres de  $\sigma$  sont  $\pm 1$  car  $\sigma^2 = 1$ . Cependant  $\sigma$  et  $L_z$  ne commutent pas généralement. Ils ne commutent que dans le cas où  $\Lambda = 0$ .  $\sigma$  est alors un bon nombre quantique, et appelé parité de *Krönig*. Dans la notation moléculaire, on désigne les valeurs propres de  $\sigma$ ,  $+1$  et  $-1$ , par  $+$  et  $-$  respectivement.

### 3.2.3.4 États propres électroniques dans les cas de Hund

La discussion du dernier paragraphe sur les symétries du système moléculaire nous a permis d'avoir une idée des "bons" nombres quantiques. On pourra maintenant décrire



les différents cas de **Hund** qui représentent des cas limites où un couplage domine au détriment des autres. Selon les cas, les bons nombres quantiques ne sont pas les mêmes et par suite les états propres de l'hamiltonien électronique correspondant ne sont pas non plus les mêmes. On ne s'intéresse dans ce manuscrit qu'à deux cas de **Hund** qui sont les cas **a** et **c**. On pourra consulter le livre de Herzberg [48] pour une description complète des différents cas.

### Cas (a) de Hund

Une description utilisant le cas **a** de Hund est bien adaptée au problème où le moment cinétique orbital électronique  $\vec{L}$  est faiblement couplé aux autres moments cinétiques,  $\vec{S}$  via l'interaction de *structure fine*, ou  $\vec{l}$  via la rotation de noyaux. Dans ce cas, la dynamique des électrons est essentiellement gouvernée par le champ électrique des noyaux. On dit que  $\vec{L}$  est fortement couplé à l'axe internucléaire. Pour des faibles distances entre les noyaux, l'énergie due à l'interaction spin-orbite est négligeable devant les autres énergies comme l'énergie électrostatique et l'énergie due à l'interaction dite d'échange. Par exemple, du fait de l'interaction d'échange, la levée de dégénérescence donne les deux états triplet et singulet du fondamental.

Le spin total des électrons  $S$  est un bon nombre quantique et sa projection sur l'axe internucléaire, notée  $\Sigma$ , engendre  $2S + 1$  valeurs permises. Le nombre quantique  $\Lambda$  est aussi un bon nombre quantique dans ce cas. Au total, les nombres quantiques retenus pour décrire ce cas sont  $\Lambda$ ,  $\omega$  (i.e.  $u$  ou  $g$ ),  $2S + 1$ , et éventuellement, lorsque  $\Lambda = 0$ ,  $\sigma$  (i.e.  $+$  ou  $-$ ). La notation traditionnelle pour désigner ces états moléculaires est  $^{2S+1}|\Lambda|_{u/g}^{\pm}$ .  $\Lambda$  peut prendre les valeurs  $0, 1, 2, \dots$  qui sont représentées par les lettres  $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$

### Cas (c) de Hund

Dans ce cas de figure, l'interaction spin-orbite n'est plus négligeable. Au contraire, l'effet du spin devient plus important que le couplage de  $\vec{L}$  à l'axe moléculaire, c'est-à-dire à la rotation des noyaux  $\vec{l}$ . Les projections de  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  ne sont plus des bons nombres quantiques.

Le hamiltonien électronique non relativiste  $H^{e, non\ relat}$  contient alors un terme  $H_{SO}$ , dû au couplage spin-orbite, important :

$$H_{SO} = A_{SO}(R) \vec{L} \cdot \vec{S} = A_{SO}(R) (L_z S_z + \frac{L^+ S^- + L^- S^+}{2}) \quad (3.10)$$

La deuxième partie de l'équation 3.10, qui est écrite dans le repère lié à la molécule, prouve que l'opérateur  $J_z = L_z + S_z$  commute avec  $H_{SO}$ <sup>1</sup>. Par conséquent,  $J_z$  commute avec  $H^{e, non\ relat}$ . On note ses valeurs propres  $\hbar\Omega$ . Le nombre  $\Omega = \Lambda + \Sigma$  est alors un bon nombre quantique. Il existe une dégénérescence en énergie entre deux états de valeurs opposées de  $\Omega$  et on ne retient donc que sa valeur absolue. Dans le cas **c** de Hund, les niveaux électroniques sont caractérisés par  $\Omega$  et  $\omega$  (i.e.  $u$  ou  $g$ ), excepté dans le cas  $\Omega = 0$  où on ajoute le nombre quantique  $\sigma = +$  ou  $-$  afin de séparer les deux états non dégénérés. Les états moléculaires sont notés  $|\Omega|_{u/g}^{\pm}$ , et  $\Omega$  peut prendre les valeurs  $0, 1, 2, \dots$

Le cas **c** de Hund est particulièrement intéressant dans les conditions de nos expériences. Comme nous le verrons après, nous formons par photoassociation essentiellement des dimères de grande élongation. Ces états correspondent à des niveaux situés en énergie à quelques dizaines de  $cm^{-1}$  au dessous de la limite de dissociation. Dans ces zones, où la distance entre les noyaux est de l'ordre de  $100 a_0$ , où  $a_0$  est le rayon de Bohr, le couplage spin-orbite est généralement plus important que les interactions électrostatiques. Pour cette raison, on décrit ces molécules par le cas **c** de Hund.

### Connexion cas a-cas c

Chaque élément de la base du cas **c** de **Hund** peut être exprimé en fonction des vecteurs de la base du cas **a** de **Hund**. Un état  $|\Omega|_{u/g}^{\pm}$  est une combinaison linéaire d'états  $^{2S+1}|\Lambda|_{u/g}^{\pm}$  de même symétrie  $\omega$  ( $u$  ou  $g$ ), car  $I$  commute avec  $H_{SO}$ , et de même valeur de  $\Omega$ , car  $J_z$  commute avec  $H_{SO}$ .

### 3.2.4 Énergies électroniques

Afin de trouver les énergies électroniques du système, il faut résoudre l'équation aux valeurs propres  $H^{e, non\ relat} \Psi_{elec}(R, \vec{r}_i) = V_e(R) \Psi_{elec}(R, \vec{r}_i)$  dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. L'étude des symétries électroniques réalisée précédemment nous a permis de recenser les opérateurs qui commutent avec  $H^{e, non\ relat}$ . Nous connaissons donc les bons nombres quantiques mis en jeu, qui sont valeurs propres d'opérateurs commutant entre eux ainsi qu'avec  $H^{e, non\ relat}$ . La dépendance des énergies électroniques en fonction de la distance internucléaire est très importante. C'est pour cette raison que la connaissance de la valeur des énergies propres du système se fait en fonction de cette dis-

<sup>1</sup>Les termes  $L^+S^-$  et  $L^-S^+$  décrivent un échange de quanta de rotation entre le moment orbital et le moment de spin.

tance. Le problème général du calcul des énergies électroniques du système est par ailleurs un problème de chimie quantique qui sort complètement du cadre de ce manuscrit. On peut distinguer toutefois deux zones dans lesquelles les interactions prépondérantes sont différentes. Ces deux zones dépendent fondamentalement de la distance qui sépare les deux noyaux. On nomme ces deux domaines : "**domaines des courtes et des longues distances internucléaires**". Dans le cadre de cette thèse, le deuxième domaine nous intéresse plus particulièrement car c'est précisément le domaine où la photoassociation est beaucoup plus efficace. Néanmoins, le domaine des courtes distances internucléaires est très important car il définit les potentiels fondamentaux qui sont les potentiels de "**départ**" pour la photoassociation. Dans les deux situations, la méthode LCAO s'avère efficace. Dans cette méthode, pour déterminer les états électroniques d'une molécule, les fonctions électroniques moléculaires sont construites à partir de celles des atomes séparés. On appelle cette méthode Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (LCAO en anglais). C'est une méthode couramment utilisée en chimie quantique. La méthode est aussi bien adaptée à la situation des grandes élongations. La base de fonctions d'onde électroniques utilisée est celle de deux atomes initialement éloignés et indépendants. Une description de la méthode et une illustration de cette dernière sur le cas de l'ion moléculaire  $H_2^+$  se trouvent dans le complément  $G_{XI}$  de la référence [28].

### 3.2.4.1 Énergies électroniques à courte distance internucléaire

Dans le cas où une distance de quelques rayons de Bohr (entre  $20 a_0$  et  $30 a_0$  pour le  $Rb_2$ ) sépare les deux noyaux, le calcul de l'énergie électronique fait apparaître des termes dus à l'interaction de Coulomb, à l'interaction d'échange c'est-à-dire au recouvrement des fonctions d'onde des deux électrons, à une intégrale de recouvrement entre deux orbitales atomiques et enfin à une intégrale de résonance<sup>2</sup>. Ce sont les deux premières interactions qui ont plus d'importance. L'interaction de Coulomb est la signature de la répulsion coulombienne s'exerçant entre les deux noyaux lorsque ces derniers se rapprochent. Les potentiels électroniques présentent une très grande barrière répulsive à courte distance internucléaire à cause de cette interaction. On n'oublie pas non plus que cette interaction comporte d'autres types d'interaction électrostatique comme, par exemple, l'interaction d'un noyau avec l'électron de l'autre noyau. On peut donc définir l'énergie de Coulomb

---

<sup>2</sup>C'est un phénomène de résonance quantique où l'électron oscille au cours du temps entre les deux protons (voir complément  $G_{XI}$  de la référence[28]).

comme la valeur moyenne des interactions électrostatiques qui peuvent avoir lieu dans le système. Reste à signaler que la contribution de cette énergie décroît exponentiellement en fonction de la distance internucléaire. L'interaction d'échange, responsable de la liaison chimique, varie aussi comme une fonction exponentielle qui décroît lorsque son argument  $R$  croît. Nous pouvons exprimer cette énergie comme  $\Delta E_{Ech} = AR^\alpha e^{-\beta R}$  où les paramètres  $A$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  dépendent de l'état électronique considéré. Il s'agit d'une interaction répulsive liée essentiellement au recouvrement spatial entre les deux fonctions d'ondes des électrons de valence de chaque atome. À titre d'illustration, les états triplet  $a^3\Sigma_u^+$  et singulet  $X^1\Sigma_g^+$  corrélés à la limite  $5S + 5S$  du rubidium correspondent à une levée de dégénérescence due à l'interaction d'échange.

### 3.2.4.2 À grande distance internucléaire : le développement multipolaire

À grande distance internucléaire, l'allure des phénomènes change complètement car les fonctions d'ondes électroniques ne se recouvrent plus. En effet, les électrons ne peuvent plus passer d'un atome à l'autre car la probabilité d'un tel processus décroît exponentiellement avec la distance, de même que le recouvrement entre les fonctions d'onde. L'énergie d'échange  $\Delta E_{Ech}$  devient donc négligeable et l'interaction principale est l'interaction électrostatique entre les moments dipolaires électriques des atomes neutres dont le terme dominant est *l'interaction dipôle-dipôle*.

Ce genre de force est du type *force de Van der Waals* qui sont de même nature que les forces assurant les liaisons chimiques. Dans le complément  $C_{XI}$  de la référence [28], nous trouvons une étude complète sur les forces de Van der Waals, en utilisant la théorie des perturbations stationnaires et en se limitant, pour simplifier, au cas de deux atomes d'hydrogène isolés. On exprime l'interaction dipôle-dipôle entre deux atomes  $a$  et  $b$  comme :

$$V_{dd} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} (\vec{d}_a \cdot \vec{d}_b - 3(\vec{d}_a \cdot \vec{n})(\vec{d}_b \cdot \vec{n})) \quad (3.11)$$

où on désigne par  $\vec{d}_a = q\vec{r}_a$  et  $\vec{d}_b = q\vec{r}_b$  les moments dipolaires électriques des deux atomes,  $q$  est la charge de l'électron et  $\vec{r}_a$  est le vecteur position par rapport à l'atome  $a$  de l'électron attaché à cet atome.  $\vec{n}$  est le vecteur unitaire de la droite reliant les deux atomes.

Notons que, en plus de l'interaction dipôle-dipôle, d'autres types d'interaction d'ordre supérieur peuvent être prises en compte dans le calcul. Ces termes sont généralement

plus petits que le terme dû à l'interaction dipôle-dipôle. Je cite par exemple l'interaction *dipôle-quadrupôle* et *quadrupôle-quadrupôle*.

Le calcul perturbatif montre qu'on peut mettre l'énergie électronique sous forme d'un développement en puissances inverses de la distance internucléaire. Si on effectue le calcul pour des ordres élevés en considérant tous les termes du développement multipolaire, l'énergie s'écrit :

$$E_{dd} = - \sum_n \frac{c_n}{R^n} \quad (3.12)$$

Les coefficients  $c_n$  sont des coefficients multipolaires qui regroupent toutes les constantes du calcul et dépendent de l'état électronique considéré.

Comme application, on va considérer le cas des potentiels fondamentaux, qui sont notés dans le cas **a** de Hund  $^1\Sigma_g^+$  et  $^3\Sigma_u^+$ . Les deux atomes sont dans l'état  $5s$ . Ils n'ont pas de dipôle permanent. Au premier ordre de perturbations, l'interaction dipôle-dipôle est nulle. À l'ordre 2, l'énergie qui domine est l'interaction dipôle-induit, dipôle-induit :

$$E(^1\Sigma_g^+, ^3\Sigma_u^+) = - \frac{c_6}{R^6} \quad (3.13)$$

Si on tient compte des autres interactions (dipôle-quadrupôle, quadrupôle-quadrupôle, etc.....), d'autres termes interviennent et l'énergie s'écrit :

$$E(^1\Sigma_g^+, ^3\Sigma_u^+) = - \frac{c_6}{R^6} - \frac{c_8}{R^8} - \dots \quad (3.14)$$

Comme deuxième application et dans le cas **c** de Hund, nous nous intéressons aux états moléculaires qui convergent asymptotiquement vers la limite de dissociation  $5s + 5p$ . À des distances internucléaires élevées, le terme dominant est l'interaction spin-orbite. L'interaction électrostatique est, quant à elle, dominée par l'interaction *dipôle-dipôle induit* puisque l'un des atomes a un dipôle permanent (celui qui est dans l'état  $5p$ ). La valeur de l'énergie n'est donc pas nulle à l'ordre 1 et s'écrit :

$$E = - \frac{c_3}{R^3} - \frac{c_6}{R^6} - \frac{c_8}{R^8} - \dots \quad (3.15)$$

### 3.2.4.3 Effet de la structure hyperfine

Généralement, l'effet des interactions hyperfines est faible devant celui de l'interaction électronique et l'interaction fine. Cependant, à grande distance internucléaire, l'effet de la structure hyperfine n'est plus négligeable. L'expression du hamiltonien hyperfin moléculaire est complexe. Elle fait intervenir les termes d'interaction entre chaque noyau et

son électron de valence, qu'on note ici  $H_{shf}(a)$  et  $H_{shf}(b)$ , ainsi que le terme d'interaction "croisé" entre les deux noyaux, noté  $H_{shf}(a, b)$ . En effet, ce sont les interactions du type moments multipolaires électriques et magnétiques d'un noyau avec les champs électriques et magnétiques d'un autre noyau ou des électrons qui génèrent ce hamiltonien. Si l'on ne considère que l'électron de valence, le hamiltonien hyperfin non relativiste atomique s'écrit :

$$H_{shf}(a) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left\{ \underbrace{\frac{\vec{l} \cdot \vec{I}_a}{r^3}}_{H_I} + \underbrace{\frac{1}{r^3} \left[ 3 \frac{(\vec{s} \cdot \vec{r})(\vec{I}_a \cdot \vec{r})}{r^2} - \vec{s} \cdot \vec{I}_a \right]}_{H_{II}} + \underbrace{\frac{8\pi}{3} \vec{I}_a \cdot \vec{s} \delta(r)}_{H_{III}} \right\} \quad (3.16)$$

où  $r$  est la distance qui sépare l'électron au noyau.

L'hamiltonien de l'équation 3.16 est composé de trois parties. Le premier terme noté  $H_I$  représente l'interaction du moment magnétique nucléaire proportionnel à  $\vec{I}_a$  avec le champ magnétique créé par le mouvement de rotation électronique. Le deuxième terme représente quant à lui l'interaction du type dipôle-dipôle entre les moments magnétiques de spin électronique et de spin nucléaire. Enfin, le troisième terme  $H_{III}$  a la même origine que le deuxième terme  $H_{II}$  mais correspond au cas où la probabilité de présence de l'électron n'est pas nulle tout près du noyau. En effet, le champ magnétique ne s'écrit pas de la même manière si l'on considère la région externe au noyau ou la région interne.

### 3.2.5 Application à la molécule $Rb_2$ : Courbes de potentiel

Nous avons déjà discuté la structure électronique des alcalins d'une manière générale. Je présente dans ce paragraphe les courbes moléculaires pour  $Rb_2$ . Ces courbes sont le résultat d'un calcul ab-initio effectué par M. Aymar et O. Dulieu au Laboratoire Aimé Cotton.

J'ai souligné dans le rappel sur la physique moléculaire, qu'à courte distance, ce sont les interactions coulombiennes ainsi que l'interaction d'échange qui l'emportent. Le système est donc décrit dans le cadre du cas **a** du Hund. Les deux potentiels fondamentaux, triplet  $a^3\Sigma_u^+$  et singulet  $X^1\Sigma_g^+$ , corrélés à la limite  $5s + 5s$  sont décrits dans cette base. Sur la figure 3.2 sont représentés ces deux potentiels de la molécule  $Rb_2$ . Ces courbes de potentiel ont été calculées selon la méthode décrite dans les références [50], [51].

On a représenté sur la figure 3.3 les courbes de potentiel corrélées à la limite de dissociation  $5s + 5p$ , dans la base du cas **a** de Hund. On trouve sur cette figure, en bas, les

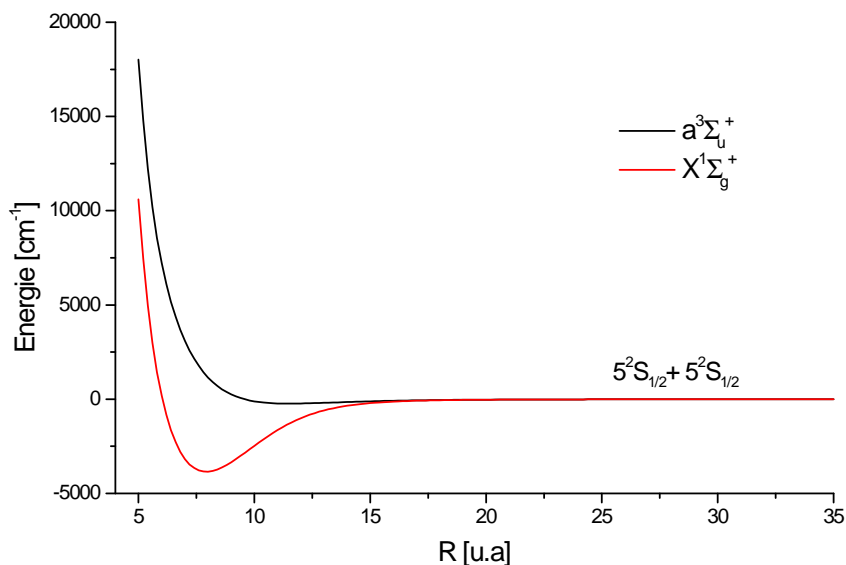


FIG. 3.2 – Courbes de potentiel triplet et singulet de l'état fondamental  $5s_{1/2} + 5s_{1/2}$  du rubidium, sans structure fine.

potentiels moléculaires des états de symétrie  $u$  et en haut ceux de symétrie  $g$ . Ces courbes sont aussi extraites de la référence [50].

Les courbes moléculaires du cas **c** sont obtenues en introduisant l'interaction spin-orbite atomique. On a représenté sur la figure 3.4 les courbes corrélées aux limites asymptotiques  $5s_{1/2} + 5p_{1/2}$  et  $5s_{1/2} + 5p_{3/2}$ . Notons que les courbes de potentiels telles que  $\Omega = 2$ , reliées asymptotiquement à la limite  $5s_{1/2} + 5p_{3/2}$ , n'ont pas été tracées. Car, même si, par exemple, l'état  $2_u$  est un état attractif, la transition dipolaire électrique vers cet état est interdite.

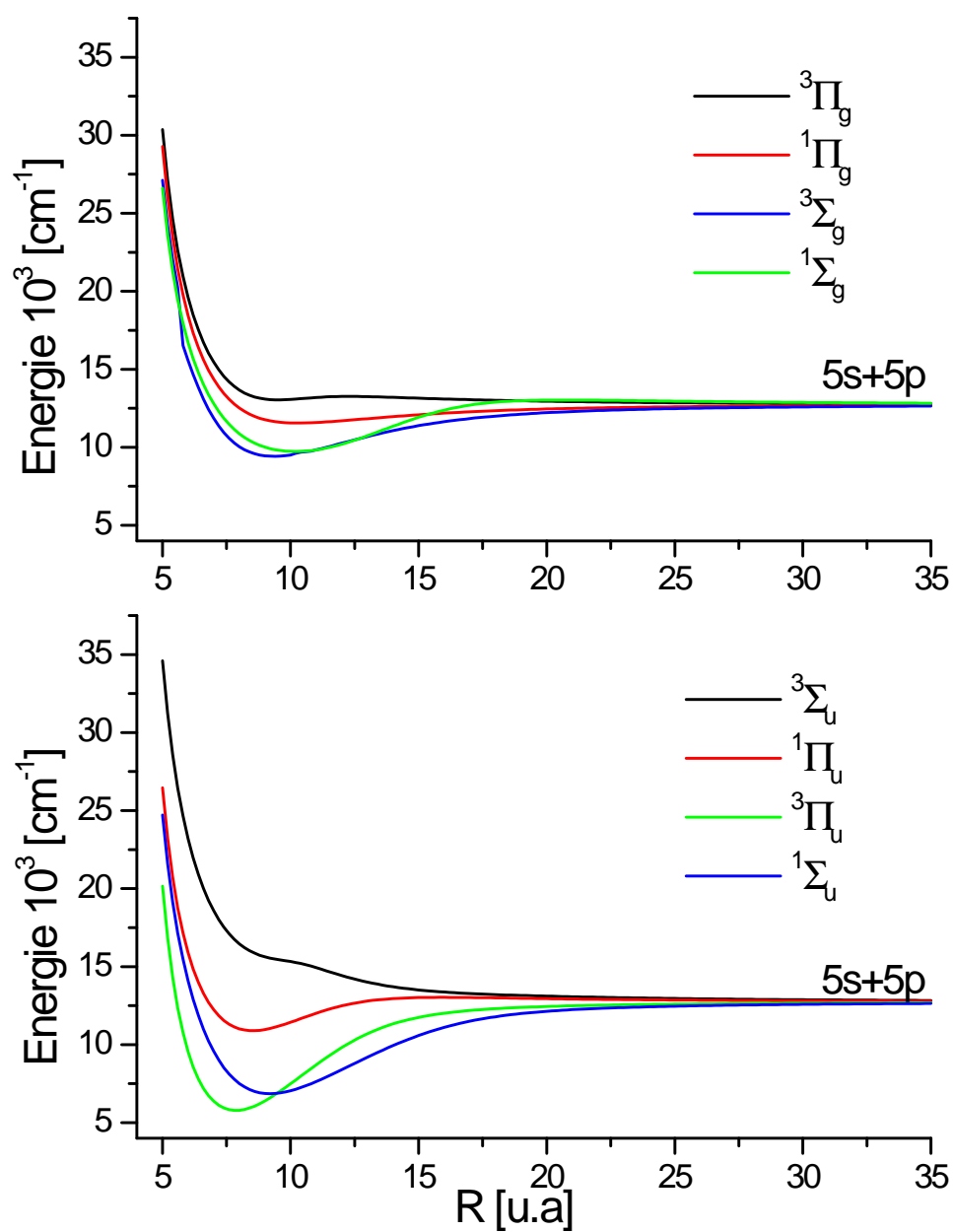


FIG. 3.3 – Potentiels moléculaires des états corrélés à la limite de dissociation  $5s + 5p$ . En haut, états de symétrie  $g$ . En bas, états de symétrie  $u$ . L'origine des énergies est prise au niveau de l'état fondamental  $5s + 5s$ .



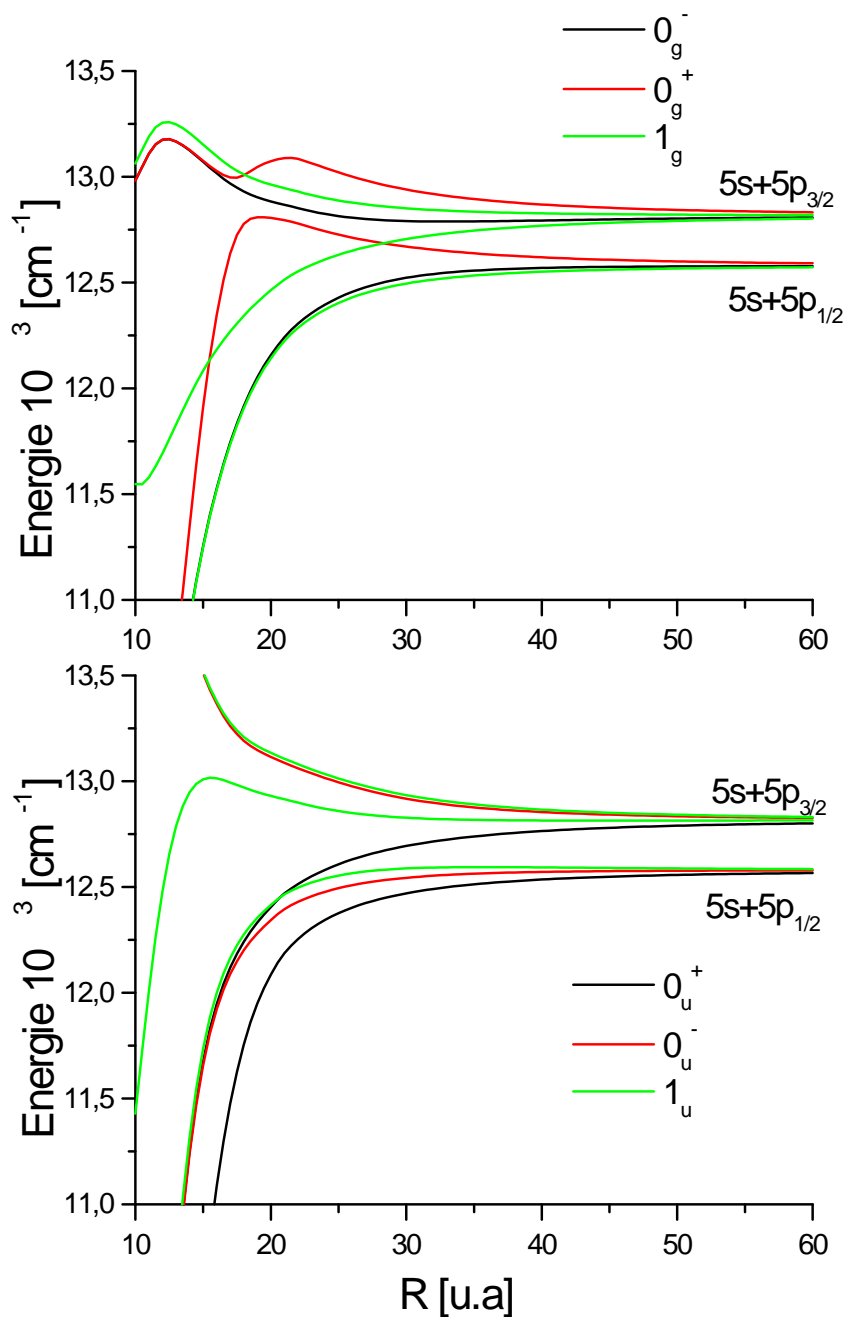


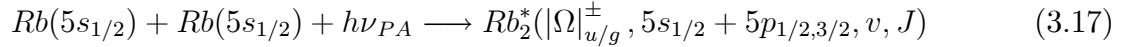
FIG. 3.4 – Représentation graphique des différentes courbes de potentiel corrélées asymptotiquement aux limites  $5s+5p_{1/2,3/2}$ . L'interaction spin-orbite est ici clairement dominante. Les états sont donc nommés dans le cas  $c$  de Hund. En haut et en bas sont représentés les états de symétrie  $g$  et ceux de symétrie  $u$  respectivement. La structure hyperfine est ici négligée. Ces courbes proviennent de la référence [52]

### 3.3 Principe général de la photoassociation

Nous avons présenté dans la section précédente un bref résumé du cadre théorique nécessaire à la compréhension des expériences de photoassociation. Nous pouvons donc, dans la présente section, exposer les principes d'une telle réaction.

#### 3.3.1 Schéma de réaction de la photoassociation

La figure 3.5 illustre le principe de la photoassociation. La photoassociation est une réaction de *photochimie*, au cours de laquelle une paire d'atomes en collision, dans leur état fondamental, absorbe de façon résonnante un photon. La paire d'atomes se transforme en une molécule électroniquement excitée dans un niveau de rotation-vibration d'un état moléculaire attractif corrélé à l'une des limites de dissociation  $5s_{1/2} + 5p_{1/2}$  ou  $5s_{1/2} + 5p_{3/2}$ . On caractérise généralement le niveau de rotation-vibration atteint par le couple de nombre quantique  $(v, J)$ . La réaction peut s'écrire sous la forme :



pour la photoassociation de deux atomes de rubidium, où  $|\Omega_{|u/g}^\pm$  est la symétrie de l'état moléculaire électroniquement excité et  $\nu_{PA}$  est la fréquence du laser de photoassociation.

On peut aussi décrire ce processus d'un point de vue complètement moléculaire. C'est une transition du type *continuum*  $\longrightarrow$  *discret* dans laquelle le photon de fréquence  $\nu_{PA}$ , absorbé par la paire d'atomes, permet l'excitation d'un état du continuum du potentiel fondamental moléculaire vers un état lié d'un potentiel excité. Élargies par la distribution thermique des atomes, ces transitions ont été observées depuis longtemps sous forme de *bandes diffuses* avec des largeurs de plusieurs dizaines de nanomètres. On peut consulter, par exemple, la référence [53], où les auteurs ont effectuées des mesures de fluorescence dans une vapeur de rubidium. Les bandes observées correspondent à un très grand nombre de transitions. Depuis que l'on sait produire des échantillons d'atomes ultrafroids, dans la gamme du milli-Kelvin voire de quelques dizaines de micro-Kelvin, l'étroitesse de la distribution énergétique de l'état initial a ouvert un domaine de très haute résolution spectroscopique. La paire d'atomes est initialement dans un état du continuum du potentiel fondamental de la molécule, corrélé à la limite asymptotique  $5s_{1/2} + 5s_{1/2}$ , pour le rubidium. L'énergie de collision des atomes dans un piège magnéto-optique, dans le cas du rubidium, est de l'ordre de  $E = k_B \times 30 \mu K \approx h \times 0.6 MHz$ . La largeur de

la bande d'états peuplés du continuum est donc typiquement de l'ordre du  $MHz$ . Cette valeur est si faible qu'elle est de l'ordre de grandeur de la largeur naturelle des niveaux moléculaires accessibles par photoassociation. C'est pourquoi, on peut réaliser une spectroscopie de très haute résolution des niveaux moléculaires des potentiels excités, chose que la spectroscopie moléculaire classique ne permet pas.

Nous avons aussi représenté, sur la figure 3.5, la fonction d'onde radiale,  $\Psi_f$ , de l'état excité du niveau de rotation-vibration atteint par la photoassociation et la fonction d'onde radiale initiale des atomes en collision notée  $\Psi_i$ . Le calcul de la probabilité de transition radiative entre ces deux états fait intervenir des termes de la forme  $|\langle v_i | v_f \rangle|^2$ , qui est le carré du recouvrement des fonctions d'ondes vibrationnelles de l'état initial et de l'état final. Il s'ensuit que l'intensité de la photoassociation est proportionnelle à ce facteur appelé facteur de Franck-Condon. L'efficacité de la photoassociation dépend donc du carré du module de l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde radiales initiale et finale. L'excitation a lieu à grande distance, là où le recouvrement des fonctions d'onde radiales initiale et finale est le plus important (principe de Franck-Condon). Autrement dit, les transitions seront d'autant plus probables qu'elles auront lieu dans des régions correspondant à des amplitudes radiales importantes. La figure 3.5 illustre ce propos : le produit des deux fonctions représentées (en bas  $\Psi_i$ ; en haut  $\Psi_f$ ) oscille rapidement pour de faibles distances internucléaires, et seul le lobe de la fonction  $\Psi_f$  au voisinage du point de Condon contribue à l'intégrale de recouvrement. Le point de Condon coïncide approximativement au point tournant externe  $R = R_c^{ext}$  du niveau moléculaire excité.

Les molécules ainsi formées ont de très faibles chances de se désexciter spontanément vers un état lié de l'état fondamental pour donner une molécule stable. Au contraire, du fait de leur mouvement très localisé au voisinage de  $R_c^{ext}$ , de telles molécules se désexcitent de manière préférentielle à grande distance. Le potentiel fondamental corrélé à la limite  $s + s$ , dont la forme varie asymptotiquement en  $c_6/R^6$ , ne possède pas de niveau dont le point de Condon externe se trouve à de telles distances. La désexcitation se fait alors vers un état du continuum. De même que la probabilité d'excitation, la probabilité de désexcitation est liée aux facteurs de recouvrement entre la fonction d'onde excitée et les fonctions d'onde du continuum. L'intégrale de recouvrement est plus grande pour un état libre ayant un recouvrement plus important avec la fonction d'onde excitée. De plus, si les périodes d'oscillations des deux fonctions d'onde sont du même ordre de grandeur, la valeur de l'intégrale devient plus importante. Ces états libres se trouvent généralement

au-dessus de la bande d'énergie  $\epsilon = k_B T$  (trait interrompu de la figure 3.5). Les molécules se dés excitent donc vers le continuum du potentiel fondamental et donnent lieu, par dissociation, à deux atomes libres plus chauds que les atomes du piège. La durée de vie de ces molécules est en tout cas liée à l'émission spontanée ; pour les états qui nous intéressent, elle est de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes.

### 3.3.2 Photoassociation : des molécules de grande élongation

Comme je viens de le dire, une particularité de la spectroscopie photoassociative réside dans la nature des niveaux accessibles. En effet, contrairement à la spectroscopie traditionnelle qui concerne plutôt des transitions se produisant à courte distance internucléaire, la photoassociation autorise l'excitation des niveaux moléculaires proches de la limite  $S + P$ , c'est-à-dire dont le point de Condon se trouve à grande distance internucléaire. De plus, dans un piège magnéto-optique où la densité est typiquement de  $10^{11}$  *atomes/cm*<sup>3</sup>, la densité de paires d'atomes proches séparés d'une distance  $R$  varie comme  $R^2$ . L'efficacité de la photoassociation est attendue variant donc en fonction de cette distance. En d'autres termes, la probabilité d'excitation de la paire d'atomes en collision est plus favorable pour des distances "entre atomes" élevées.

Les molécules créées par photoassociation sont donc des molécules de grande élongation. Les deux atomes formant la molécule excitée sont la plupart du temps situés à grande distance l'un de l'autre. L'interaction entre ces deux atomes n'est pas du type force de Van der Waals ( $-c_6/R^6$ ), force qui réalise la liaison de valence, mais fait intervenir des forces électrostatiques (dipôle-dipôle). Ce comportement en  $-c_3/R^3$  permet l'existence des molécules excitées de grande élongation. De tels systèmes se situent à la frontière entre le domaine atomique et le domaine moléculaire.

## 3.4 Expériences de photoassociation

Dans cette section, nous présentons brièvement et sans entrer dans les détails quelques expériences de photoassociation réalisées sur les dimères d'alcalins, et nous passerons en revue des expériences de photoassociation d'atomes non alcalins. Nous présentons ensuite les expériences de photoassociation hétéronucléaire.

Dans le premier paragraphe, on rappelle les différents processus mis en jeu dans ces expériences et les méthodes de détection des états photoassociés.

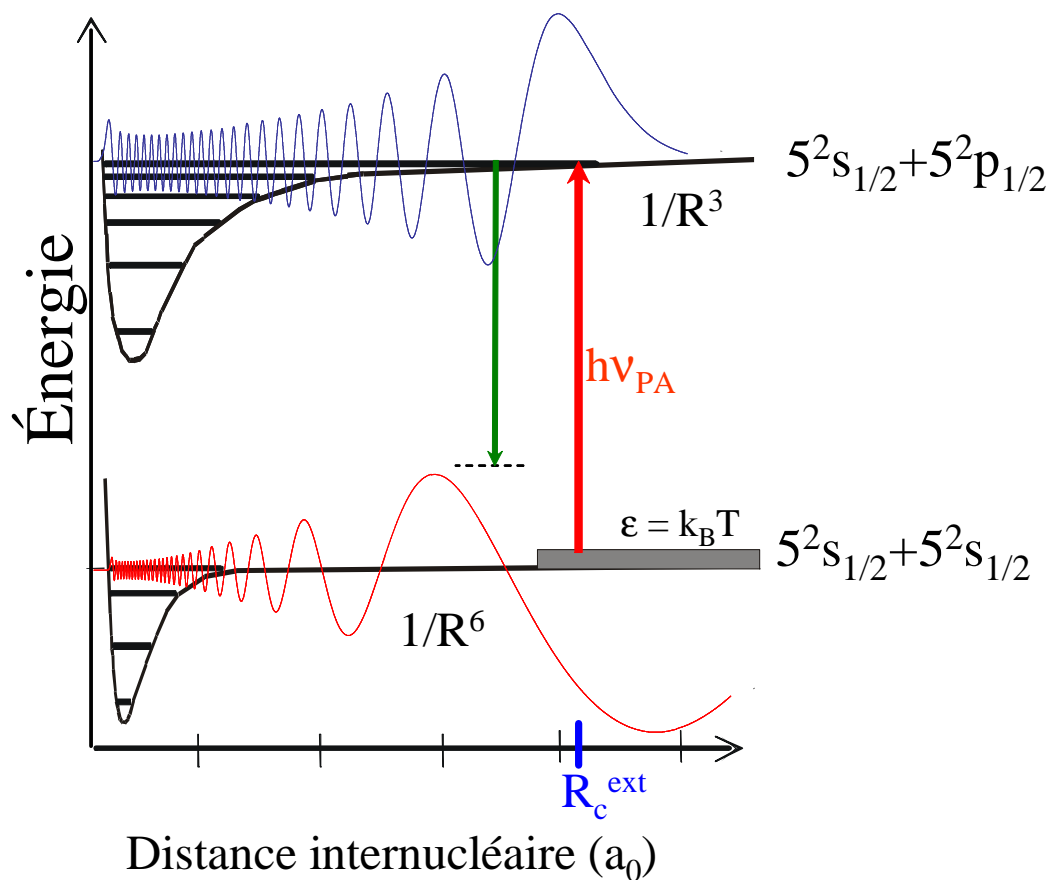
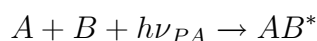


FIG. 3.5 – Schéma de principe de la photoassociation. Illustration du cas du rubidium. Nous avons représenté la partie radiale des fonctions d'ondes dans l'état initial des atomes en collision et dans un état final excité (état vibrationnel). Une paire d'atomes en collision absorbe un photon pour former une molécule dans un état du potentiel excité. La fonction d'onde de l'état excité est localisée en grande partie à grande distance interatomique, si bien que le recouvrement entre les deux fonctions d'onde fondamentale et excitée se construit principalement à grande distance. L'excitation se fait au point tournant classique externe  $R_c^{ext}$  là où le recouvrement est maximal. La désexcitation (flèche en vert) de la molécule excitée formée se fait aussi à grande distance interatomique.

### 3.4.1 Les différentes méthodes de détection

Différentes méthodes de détection ont été utilisées pour enregistrer "des spectres de photoassociation".

L'absorption d'un photon résonnant de fréquence  $\nu_{PA}$  par une paire d'atomes en collision permet d'atteindre un niveau de rotation-vibration d'un état moléculaire excité. On schématise le processus par :



La durée de vie de la molécule excitée  $AB^*$  est en général de quelques dizaines de nanosecondes. Après l'émission spontanée d'un photon, deux situations sont possibles : **(i)** la transition radiative cause la restitution de deux atomes libres **(ii)** la molécule se désexcite vers un état ro-vibrationnel du potentiel fondamental. Dans le cas **(i)**, l'énergie cinétique acquise par ces atomes est suffisante pour que ces derniers quittent le piège. Pour mesurer ces pertes à résonance, il suffit donc de compter le nombre d'atomes du piège. On peut le faire en collectant la lumière de fluorescence que les atomes émettent sous l'effet de l'excitation par les faisceaux piégeants. La situation **(ii)** présente elle aussi une perte dans le piège magnéto-optique car les molécules formées ne sont pas piégées par le MOT. Au bilan, les situations **(i)** et **(ii)** génèrent des pertes d'atomes, 2 atomes pour une molécule formée. La méthode consiste à mesurer ces pertes. Elle s'appelle méthode de *détection par pertes* ou en anglais "*Trap Loss*". Nous revenons en détail sur cette méthode dans le chapitre 4 parce que c'est celle que nous utilisons.

Bien qu'il soit rare et qu'il dépende de la forme du potentiel excité atteint [38], le processus de formation des molécules froides par photoassociation est possible. Ceci se produit, quand la molécule excitée  $AB^*$  se désexcite, par une nouvelle transition électronique, vers un état lié du potentiel moléculaire fondamental. Schématiquement, le processus s'écrit :



Pour détecter les molécules  $AB$ , on peut utiliser la photoionisation : un second laser photoionise  $AB$  en ion  $AB^+$  et un électron. L'ion produit est alors détecté par une méthode de temps de vol.

D'autres méthodes de détection ont montré leurs performances. Nous en donnons la liste dans ce qui suit :

◊ Autoionisation moléculaire (A.I.) : c'est un processus qui a été observée dans le cas du sodium [34]. La molécule  $AB^*$  est excitée par un second laser vers un état moléculaire situé au delà de la limite  $P + P$ . Cet état est autoionisant et donne spontanément un ion excité  $AB^{**}$  et un électron. La détection consiste à compter ces ions.

◊ Photoionisation directe (P.I.) : dans ce cas de figure, les deux atomes froids sont excités, à grande distance, dans un état lié d'un potentiel moléculaire excité. Les atomes s'accélèrent l'un vers l'autre et atteignent la région des courtes distances internucléaires où un ou plusieurs photons permettent l'ionisation du système dimère. Cette procédure a été utilisée par plusieurs groupes sur le sodium [54] [55], sur le potassium [56] et sur le rubidium [57].

◊ L'absorption du laser de photoassociation : cette méthode n'a été mise en évidence que dans le cas de la photoassociation dans un nuage d'hydrogène [39]. En effet, les atomes piégés possèdent une très forte densité qui est estimée à  $10^{16} \text{ atomes/cm}^3$  dans le piège. Les auteurs ont aussi observé la fluorescence induite par le piège.

◊ La détection directe des états résultant de la prédissociation : ce phénomène n'a été mis en évidence que dans le cas du potassium par l'ajout d'un nouveau photon ([58] et [59]). On parle de détection de fragments de prédissociation.

◊ Observation du changement de taux d'ionisation : cette méthode a permis de mettre en évidence la photoassociation de l'hélium métastable [41]. En effet, lors de la résonance du laser avec un état moléculaire, on observe un changement du taux d'ionisation Penning (qui produit un atome dans l'état fondamental, un ion et un électron) ainsi que du taux d'ionisation associative (qui produit un ion moléculaire). Pour le même atome, une autre équipe a réalisé une détection via les pertes d'atomes, mais mesurées par imagerie d'absorption [60].

### 3.4.2 La photoassociation des molécules homonucléaires

#### Hydrogène

La photoassociation de l'hydrogène a été réalisée en 1999 à Amsterdam [39] par le groupe de J. Walraven. L'échantillon d'atomes froids d'hydrogène, à une température de  $0.15 \text{ K}$ , est obtenu par thermalisation avec deux gaz tampons d'hélium, à  $0.3 \text{ K}$  et  $0.1 \text{ K}$ . Le piégeage de l'état  $|f = 1, M_f = 1\rangle$  est ensuite assuré par un fort champ magnétique. L'échantillon ainsi obtenu est de très haute densité ( $10^{16} \text{ atomes/cm}^3$ ). La méthode de

détection de la photoassociation, pour cet atome, était la détection par absorption du faisceau de photoassociation décrite dans le paragraphe précédent.

### Lithium

Les deux isotopes du lithium, le fermion  ${}^6\text{Li}$  et le boson  ${}^7\text{Li}$ , ont été photoassociés [36] [61]. La réalisation de ces expériences s'est déroulée dans l'équipe de R. G. Hulet à Houston. Les spectres enregistrés, en détectant les pertes d'atomes dans le piège magnéto-optique, montraient une progression rovibrationnelle des états excités  $1^3\Sigma_g^+$  et  $A^1\Sigma_u^+$  corrélés à la première limite excitée  $2s_{1/2} + 2p_{1/2}$ . L'analyse des données spectroscopiques a permis la déduction de la durée de vie atomique de l'état excité  $2P_{1/2}$ .

D'autres expériences de spectroscopie des états  $1^3\Sigma_g^+$  et  $A^1\Sigma_u^+$ , résolvant la structure hyperfine, ont été reprises par le même groupe [62]. La spectroscopie à deux photons appliquée au  ${}^7\text{Li}$ , sondant un niveau profond du potentiel fondamental  ${}^3\Sigma_u^+(v = 10)$ , donnait accès à la longueur de diffusion de cet état triplet [63]. Le signe négatif de cette longueur montrait clairement l'impossibilité d'obtenir un condensat de Bose-Einstein dans l'état  $|f = 2, M_f = 2\rangle$ . Récemment, une étude de la photoassociation dans un condensat de Bose-Einstein de  $\text{Li}$  a quantifié le déplacement lumineux des raies de photoassociation induit par le laser de photoassociation [64].

### Sodium

En 1993, le sodium a été le premier alcalin photoassocié par deux équipes : l'une au NIST [34] et l'autre à l'université du Maryland [65].

La première expérience consistait à alterner les lasers piégeants du piège magnéto-optique et le laser de photoassociation, ce dernier étant balayé en fréquence. Le laser de photoassociation réalise également l'ionisation directe (ionisation photoassociative) de la molécule excitée. Le traitement des données spectroscopiques, dans le cadre de la théorie de LeRoy-Bernstein, a permis d'extraire le coefficient multipolaire  $c_3$ . Pour la seconde équipe, il s'agissait d'une expérience de photoionisation associative à deux couleurs. Les raies observées n'ont pas été analysées dans le détail, mais elles ont été attribuées à des transitions vers l'état moléculaire  $0_g^-$ .

Un an plus tard, un piège magnéto-optique en configuration de dark-spot, qui garantit une densité d'atomes plus élevée, a permis à l'équipe de W. D. Phillips la réalisation d'une spectroscopie à une couleur des états moléculaires à longue distance  $1_g, 0_u^+$  et  $0_g^-$  [55]. La détection s'effectue à la fois par le signal d'ions et par pertes d'atomes dans le



piège. En 2002, les membres de l'équipe de P. D. Lett et W. D. Phillips [66] réalisent la photoassociation dans un condensat de Bose-Einstein de sodium. La grande efficacité de photoassociation, due à la forte densité des atomes, a permis une étude précise de l'élargissement des raies de photoassociation, dûe à l'intensité laser, ainsi que des déplacements lumineux.

### Potassium

Toutes les expériences de photoassociation sur le potassium ont été réalisées dans l'équipe de P.L. Gould et W.C. Stwalley à l'université du Connecticut à Storrs. Les premiers spectres datent de 1995. Les expériences ont été menées dans un piège magnéto-optique en configuration de dark-spot. Un spectre est réalisé, en détectant les pertes dans le piège. Le laser est balayé sur une dizaine de  $cm^{-1}$  sous la limite de dissociation  $4s_{1/2} + 4p_{3/2}$ . Les trois progressions vibrationnelles observées ont été attribuées aux potentiels  $1_g$ ,  $0_u^+$  et  $0_g^-$  [37]. L'étude du potentiel  $0_g^-$  a été reprise par Wang et al. [67]. La détection, effectuée par ionisation à deux couleurs via un état moléculaire corrélé à l'asymptote  $4s + 5d$ , a permis de sonder les niveaux les plus bas de ce potentiel. La durée de vie de l'état atomique  $4p$  a été extraite avec une précision dix fois plus élevée que la précision d'une détermination atomique. Cet état ( $0_g^-$ ) a joué par la suite le rôle d'état relais pour des expériences de type spectroscopie à deux couleurs [68]. Ainsi, des niveaux ont été détectés sous les asymptotes  $4s + 4d$ ,  $5d$ ,  $6s$ ,  $6d$  et  $7s$ .

La reprise de l'étude des états  $1_g$  et  $0_u^+$ , corrélés à la limite de dissociation  $4s_{1/2} + 4p_{3/2}$ , met en évidence le phénomène de prédissociation de la molécule excitée [58]. Cette mise en évidence a nécessité l'introduction de la technique de spectroscopie de fragmentation (citée plus haut). Cette dernière consiste à détecter le fragment atomique  $4p_{1/2}$ .

L'état  $1_u$  corrélé à l'asymptote  $4s_{1/2} + 4p_{3/2}$ , dont le potentiel est purement une interaction à longue distance, est expérimentalement observé pour la première fois [69]. C'est d'ailleurs la première observation de cette symétrie pour un alcalin. Les positions des huit premiers niveaux de ce potentiel sont mesurées.

### Rubidium

Pour cet atome, qui nous intéresse particulièrement dans ce manuscrit, nous entrons plus dans les détails des expériences faites jusqu'aujourd'hui.

Les expériences de photoassociation sur le rubidium ont été entreprises pour l'essentiel par l'équipe de D. J. Heinzen à Austin au Texas. Cette équipe travaille sur les deux isotopes

$^{85}\text{Rb}$  et  $^{87}\text{Rb}$  et bénéficie du soutien théorique du groupe de B. J. Verhaar, à Eindhoven.

La première mise en évidence de la photoassociation dans le cas de  $\text{Rb}_2$  date de 1993. La référence [35] décrit la première expérience de spectroscopie photoassociative du  $^{85}\text{Rb}$ , obtenue dans un piège dipolaire de type FORT (Far-Off Resonance optical Trap). Les atomes proviennent d'un piège magnéto-optique classique. Le laser utilisé pour le piège dipolaire joue aussi le rôle du laser de photoassociation. Il est balayé sur  $1000\text{ cm}^{-1}$  sous la limite  $5^2s_{1/2} + 5^2p_{1/2}$ . Il excite, à longue distance internucléaire, la paire d'atomes en collision vers des états liés moléculaires. La détection se fait en mesurant le nombre d'atomes restant dans le piège FORT, après une phase de photoassociation qui dure 100 *ms*. Des séries de niveaux vibrationnels appartenant aux états moléculaires, décrites dans le cas **c** de Hund,  $1_g$  et  $0_g^-$  sont clairement identifiées. Une autre série de raies a été observée. Ces raies supplémentaires sont compatibles avec l'état  $0_u^+$ , mais elles ne peuvent pas encore être identifiées avec certitude car elles sont trop peu nombreuses.

Cette étude permet aussi de mieux comprendre les pertes d'atomes du piège FORT dues essentiellement à la photoassociation. Le laser de piégeage FORT a pour largeur spectrale  $0.4\text{ cm}^{-1}$ . Pour cette raison, le spectre devient continu sur  $100\text{ cm}^{-1}$  sous la limite de dissociation. Cette continuité du spectre est due aussi au fait que la densité moléculaire augmente lorsque la fréquence du laser de photoassociation se rapproche de la limite de dissociation. Ceci explique le fait que la photoassociation est responsable des pertes dans le piège FORT tout en restant quasi-indépendante de la longueur d'onde du laser de piège dans cette gamme de longueur d'onde.

Connaissant les fréquences pour lesquelles ils observent la photoassociation, la même équipe a fait de nouvelles expériences dans un piège FORT. L'amélioration apportée à l'expérience est l'utilisation de deux lasers différents pour le piège et pour la réaction de photoassociation. La fréquence du laser FORT est fixée entre deux raies de photoassociation, tandis que le deuxième laser, possédant une largeur spectrale de  $1\text{ MHz}$ , est balayé. Le spectre réalisé sur  $35\text{ cm}^{-1}$  sous la limite  $5^2s_{1/2} + 5^2p_{3/2}$  est publié dans l'article [70]. Ce spectre révèle des oscillations dans les intensités des raies de photoassociation, pour l'état  $0_g^-$ , dues à la structure nodale de la fonction d'onde de collision de la paire d'atomes. Les deux états moléculaires,  $1_g$  et  $0_u^+$ , ont aussi été observés sur ce spectre. L'état  $1_g$  présente une structure hyperfine importante à l'origine de l'élargissement des raies, tandis que les raies menant à l'état  $0_u^+$  sont élargies par le processus de prédissociation résultant du couplage spin-orbite avec le continuum associé avec la limite  $5^2s_{1/2} + 5^2p_{1/2}$ . En plus,

un ajustement des différents potentiels excités à longue distance, en utilisant la formule de LeRoy-Bernstein [71], a donné accès au coefficient  $c_3$  de l'interaction dipôle-dipôle. La précision sur la mesure est de l'ordre de  $10^{-2}$ .

En 1995, Gardner et al. ont réalisé la première expérience de photoassociation sur des atomes froids polarisés [72]. Les atomes en collision sont donc des bosons indiscernables dans le même état quantique. Dans ce cas, seules les ondes partielles de collision *paires* peuvent contribuer au processus. Les auteurs s'intéressent à l'état photoassocié  $0_g^-(5^2s_{1/2} + 5^2p_{1/2})$ . Dans les conditions de l'expérience, cet état est un cas **e** de Hund [48]. L'amplitude des raies reproduit la contribution de chaque onde partielle dans la collision ( $J = l$ ). L'analyse théorique de ces raies de photoassociation a abouti à la détermination de la longueur de diffusion de l'état fondamental du  $^{85}\text{Rb}$ . La détermination du signe de la longueur de diffusion de cet isotope a prouvé clairement l'impossibilité d'obtenir un condensat de Bose-Einstein stable à grand nombre d'atomes. Par une comparaison simple (facteur d'échelle isotopique) entre les deux isotopes, un signe positif de la longueur de diffusion de  $^{87}\text{Rb}$  a été prévu, donnant une conclusion favorable pour la condensation de  $^{87}\text{Rb}$  [73].

Avec des atomes de  $^{85}\text{Rb}$  polarisés, cette même équipe observe un élargissement et une saturation de la raie  $J = 4$  d'un état vibrationnel de  $0_g^-(5^2s_{1/2} + 5^2p_{1/2})$  [74]. La distance internucléaire pour laquelle la photoassociation a lieu est de l'ordre de  $40 a_0$ , c'est-à-dire à l'intérieur de la barrière centrifuge des ondes partielles de collision  $d$  et  $g$ . C'est la signature d'une résonance de forme pour l'onde  $g$ . L'observation de cette résonance a nécessité l'utilisation de deux lasers de photoassociation en mode pulsé. L'utilisation de la position et la largeur de cette résonance en onde  $g$  pour plusieurs niveaux vibrationnels, et d'un modèle à plusieurs voies couplées, a permis une estimation de la longueur de diffusion de l'état triplet ainsi que du coefficient de Van der Waals  $c_6$  [74] [75]. Le même type de résonance est également observée et étudiée par photoassociation d'atomes polarisés de  $^{87}\text{Rb}$  dans la référence [76]. Cette résonance concerne la collision dans l'onde partielle  $d$ . De même, et sans avoir recours à aucun calcul *ab initio*, la longueur de diffusion de l'état triplet de  $^{87}\text{Rb}$  a été calculée et trouvée en accord avec celle de la référence [72].

Dans la référence [77], un autre type de résonance, une résonance de Feshbach, est observée par le groupe de D. J. Heinzen. L'expérience est réalisée dans un piège FORT de  $^{85}\text{Rb}$  polarisés dans l'état  $|f = 2, M_f = -2\rangle$ . Le principe consiste à déplacer, grâce à un champ magnétique, la position relative d'un état de collision et d'un état lié du

fondamental. La position et la largeur de la résonance sont déterminées grâce au signal de photoassociation. Au voisinage d'un champ magnétique de l'ordre de  $B = 164 G$ , on peut modifier de façon très importante la longueur de diffusion de l'état de collision de plus basse énergie (état  $|f = 2, M_f = -2\rangle$ ) et même son signe peut être choisi.

Une expérience de spectroscopie photoassociative à deux couleurs de l'état fondamental de  $^{85}\text{Rb}_2$  est rapportée dans l'article [78]. L'état  $0_g^-(5^2s_{1/2} + 5^2p_{1/2})$  joue dans ces expériences le rôle d'un état relais et la détection se fait dans un piège FORT par détection de pertes d'atomes. L'analyse de ces spectres a permis à Vogels et al en 2000 de déduire le coefficient  $c_6$ , ainsi que les nombres quantiques vibrationnels à la limite de dissociation et les longueurs de diffusion des états triplet et singlet [79].

L'équipe de C. Gabbanini à Pise a réalisé, elle aussi, des expériences de photoassociation sur le rubidium, pour les deux isotopes [80]. Une étude spectroscopique a été faite sur l'état  $0_g^-(5^2s_{1/2} + 5^2p_{3/2})$ . L'analyse de données est basée sur l'utilisation de l'approche semi-classique R.K.R. Ce travail, réalisé en collaboration avec l'équipe théorique du laboratoire Aimé Cotton, a déterminé les données spectroscopiques de l'état  $0_g^-$ . Il a permis aussi la construction de la courbe du potentiel de cet état.

### Césium

Les premières expériences de photoassociation sur le césium ont été réalisées au laboratoire Aimé Cotton dans l'équipe de P. Pillet. La photoassociation du césium, sous les deux asymptotes  $6s_{1/2} + 6p_{1/2}$  et  $6s_{1/2} + 6p_{3/2}$ , est détectée dans un piège magnéto-optique, en mesurant la perte d'atomes via le signal de fluorescence mais aussi par la détection d'ions moléculaires.

La photoassociation dans le cas du césium a permis la première observation de formation de molécules froides stables [38]. Ces molécules sont créées via l'état  $0_g^-(6s_{1/2} + 6p_{3/2})$  qui possède la particularité d'être associé à un potentiel qui présente une structure en double puits. Cette structure en double puits résulte de croisements évités dus à la structure fine atomique. Ce potentiel a été étudié en détail dans une analyse de type R.K.R. par A. Fioretti et al dans [81].

Photoassocié, l'état  $1_u(6s_{1/2} + 6p_{3/2})$  mène aussi à la création des molécules froides dans l'état triplet du fondamental. Ce potentiel possède, pour les mêmes raisons que  $0_g^-$ , une structure en double puits. La seule différence est que le minimum du puits extérieur se situe à une distance encore plus grande. Il s'agit donc de molécules géantes. La structure vibrationnelle de l'état  $1_u$  a été étudiée en détail dans [82] et l'étude montre un couplage

fort entre la rotation de la molécule et la structure hyperfine atomique.

L'état  $0_g^-$  corrélé à la limite  $6s_{1/2} + 6p_{1/2}$  a aussi été obtenu par photoassociation. Cet état dont le potentiel est attractif et varie comme  $1/R^6$ , montre des similitudes avec des états excités des dimères hétéronucléaires.

Dans le spectre de photoassociation, couvrant  $80 \text{ cm}^{-1}$  en dessous de la limite  $6s_{1/2} + 6p_{3/2}$  publié dans la référence [81], on remarque des oscillations de l'intensité des raies. Ces oscillations permettent d'extraire la position des nœuds de la fonction d'onde de collision. De ces positions, C. Drag et al. ont pu déduire la longueur de diffusion pour des collisions d'atomes polarisés dans l'état  $|f = 4, M_f = 4\rangle$  ainsi que le coefficient de Van der Waals du potentiel fondamental  $c_6$  [83].

Dans une expérience à deux photons, N. Vanhaecke et al. ont étudié les formes de raies de cette spectroscopie, présentant des profils de Fano [84] [85]. L'analyse théorique de leurs données a permis de déterminer le coefficient de Van der Waals avec une excellente précision (de l'ordre de  $10^{-3}$ ), ainsi qu'une valeur expérimentale de l'amplitude de l'interaction d'échange.

En 2003, l'équipe de W.C. Stwalley a repris la photoassociation sous les deux limites  $6s_{1/2} + 6p_{1/2}$  [86] et  $6s_{1/2} + 6p_{3/2}$  [87]. Sous la limite  $6s_{1/2} + 6p_{1/2}$ , les spectres réalisés s'étendent sur un domaine d'énergie plus large que celui de l'équipe de P. Pillet. L'analyse des données utilisant la formule de LeRoy-Bernstein donne accès aux coefficients  $c_3$  pour les potentiels des états  $1_g$  et  $0_u^+$  et au coefficient  $c_6$  pour  $0_g^-$ , concernant la limite  $6s_{1/2} + 6p_{1/2}$ . Sous la limite  $6s_{1/2} + 6p_{3/2}$ , les trois coefficients  $c_3$  pour les trois états ont été extraits. Les coefficients sont déterminés avec une précision de l'ordre de  $10^{-3}$ .

### 3.4.3 Les atomes non alcalins

#### Hélium métastable

L'hélium métastable  $\text{He}^* (2^3S_1)$  est photoassocié, pour la première fois, en 1999. En fait, deux mises en évidence de la photoassociation de l'hélium métastable sous l'asymptote  $2^3S_1 + 2^3P_1$  étaient produites simultanément ([40], [41]). L'identification des raies de photoassociation obtenues n'est pas évidente, comme dans le cas des alcalins, où la structure hyperfine permet souvent de déterminer la symétrie de l'état photoassocié. Le travail effectué par Herschbach et al. ne conclut pas, de manière définitive, sur la symétrie des états observés ( $0_g^+$  ou  $1_g$ ). En 2003, l'équipe de M. Leduc à l'ENS a réalisé des expériences

de photoassociation de l'hélium métastable proche de la transition BEC [88] [60]. Cinq raies vibrationnelles ont été observées dans le potentiel à grande distance  $0_u^+$  sous la limite  $2^3S_1 + 2^3P_0$ . La méthode de détection est originale. Elle consiste à enregistrer le signal de perte d'atomes mesurée par absorption.

### Calcium

En 2000, la première expérience de photoassociation d'atomes de calcium a été réalisée en Allemagne dans l'équipe de F. Riehle, en collaboration avec E. Tiemann [42]. La photoassociation est effectuée sous l'asymptote  $5^1S_0 + 5^1P_1$ , et on mesure par fluorescence la perte d'atomes dans le piège magnéto-optique. La température de l'échantillon est relativement élevée par rapport aux barrières centrifuges. Ce qui a permis de mettre en évidence la contribution de plusieurs ondes partielles de collision allant jusqu'à  $l = 6$ . Un traitement de type WKB permet d'extraire le coefficient de dispersion  $c_3$  à  $10^{-3}$  près, ainsi que la durée de vie atomique de l'état  $5^1P_1$  à  $10^{-3}$  près.

### Strontium

S. B. Nagel et al.[43] ont réalisé la spectroscopie photoassociative d'atomes froids de  $^{88}Sr$  dans un piège magnéto-optique. Les transitions photoassociatives sont obtenues avec un laser décalé vers le rouge de la transition atomique  $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$  à  $461 \text{ nm}$ . Le laser est balayé entre  $600$  et  $2400 \text{ MHz}$ . À partir des données expérimentales, les auteurs ont pu déterminer la durée de vie atomique de l'état  $^1P_1$  avec une précision de l'ordre de  $10^{-2}$ .

### Ytterbium

Y. Takasu et al. [44] ont réalisé, quant à eux, la photoassociation d'atomes froids de  $^{174}Yb$  dans un piège optique. La photoassociation est effectuée sous l'asymptote  $^1S_0 + ^1P_1$ , et la détection se fait en mesurant la perte d'atomes dans le piège de type FORT. Comme dans le cas du strontium, ils ont pu déterminer la durée de vie radiative de l'état  $(6s6p)^1P_1$ . Ils ont pu observer plus de 90 niveaux vibrationnels de l'état  $^1\Sigma_u^+$ .

#### 3.4.4 La photoassociation hétéronucléaire

La photoassociation d'atomes différents, conduisant à des molécules hétéronucléaires, a déjà connu plusieurs succès mais tarde à se généraliser. On peut attribuer ce retard à deux raisons :

◊ La première, sans doute la raison principale, est expérimentale. En effet, il faut disposer de deux sources d'atomes froids de deux espèces différentes, piégés au même

endroit, de manière homogène et avec des densités importantes.

◊ La deuxième est due à la forme des potentiels excités corrélés aux asymptotes  $s + p$ , qui varie comme  $1/R^6$ . Par conséquent, plusieurs niveaux vibrationnels sont très proches de la résonance atomique. La fréquence du laser à utiliser est proche de la résonance atomique et l'effet principal du laser est de vider le piège magnéto-optique.

### ${}^6\text{Li}{}^7\text{Li}$

La photoassociation hétéronucléaire du lithium a été réalisée à Tübingen dans l'équipe de T. D. C. Zimmermann. Les deux isotopes de lithium,  ${}^6\text{Li}$  et  ${}^7\text{Li}$ , sont piégés dans un piège magnéto-optique mixte. La détection se fait en regardant l'absorption d'un faisceau laser par les atomes de  ${}^7\text{Li}$ . Ces derniers, avec un bon choix de la fréquence du laser piégeant, ressentent une densité constante d'atomes  ${}^6\text{Li}$ . On observe un spectre de photoassociation de  ${}^6\text{Li}{}^7\text{Li}$  superposé au spectre de  ${}^7\text{Li}_2$  [89]. Notons que cette molécule est considérée comme hétéronucléaire et que les potentiels excités, dus à l'interaction dipôle-dipôle, ont un comportement à longue distance en  $1/R^6$  et non en  $1/R^3$ .

### $\text{NaCs}$

Ces expériences, réalisées dans un piège magnéto-optique mixte de sodium et de césium, sont extrêmement similaires aux expériences de la première heure sur le sodium [34]. Dans la référence [90], l'équipe de N. Biglow a observé, en détectant la formation d'ions moléculaires  $\text{NaCs}^+$ , des molécules  $\text{NaCs}$  excitées. Deux types de molécules sont observées :  $\text{NaCs}^*$  et  $\text{Na}^*\text{Cs}$ , suivant la longueur d'onde du laser de photoassociation.

### $\text{RbCs}$

Plus récemment encore, la photoassociation hétéronucléaire liant le rubidium au césium a été observée [91] [92]. Les expériences sont similaires à celles de  $\text{NaCs}$ . Les atomes de  ${}^{85}\text{Rb}$  et  ${}^{133}\text{Cs}$  utilisés pour la réaction de photoassociation sont refroidis dans un piège magnéto-optique mixte. Les deux espèces sont à la même température, estimée à  $T = 100 \mu\text{K}$ . Les densités atomiques ainsi que le nombre d'atomes sont mesurés en utilisant une absorption à deux couleurs dans deux directions orthogonales. Les densités typiques utilisées sont  $n_{\text{Cs}} = 3.10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ,  $n_{\text{Rb}} = 7.10^{11} \text{ cm}^{-3}$  et les nombres d'atomes  $N_{\text{Cs}} = 3.10^8$  et  $N_{\text{Rb}} = 4.10^8$ .

Les deux atomes en collision sont excités dans des niveaux rovibrationnels  $\text{RbCs}^*$  pour un désaccord du laser de photoassociation vers le rouge par rapport à la plus basse asymptote corrélée à  $\text{Rb}(5S_{1/2}) + \text{Cs}(6P_{1/2})$ . Le choix de cette limite est le plus favorable

puisque ces niveaux ne se prédissocient pas. Les paires excitées se désexcitent vers des niveaux vibrationnels de l'état fondamental  $X^1\Sigma^+$ .

### KRb

Dernièrement, l'équipe de W. C. Stwalley [93] à Storrs, a mené des expériences de photoassociation hétéronucléaire d'atomes ultrafroids de  $^{39}K$  et de  $^{85}Rb$ . Dans cette expérience, un piège MOT mixte contenant les deux espèces a été utilisé. La formation des molécules débute avec une paire d'atomes libres dans l'état fondamental  $K(4s) + Rb(5s)$ . Après une absorption quasi-résonante, la paire est excitée vers des niveaux rovibrationnels d'un potentiel corrélé à une asymptote correspondant à un atome dans l'état fondamental et à un atome dans l'état excité. Un spectre couvrant jusqu'à  $91\text{ cm}^{-1}$  au dessous de la limite de dissociation  $K(4s) + Rb(5p_{1/2})$  a été enregistré. Dans cette région, les huit potentiels attractifs possibles, dans une description du cas **c** de Hund, ont été observés. Les molécules électroniquement excitées  $KRb^*$ , formées par photoassociation, se désexcitent par émission radiative pour donner des molécules froides stables dans les états fondamentaux  $X^1\Sigma^+$  et  $a^3\Sigma^+$ . La détection de ces molécules se fait à l'aide d'une photoionisation à deux photons suivie d'une spectroscopie de temps de vol. Un piégeage magnétique a été appliqué sur les molécules dans l'état fondamental triplet.

### L'enjeu des molécules froides hétéronucléaires est leur moment dipolaire permanent.

Comme nous l'avons vu plus haut, la photoassociation de molécules hétéronucléaires a été observée en 2004. Outre le fait d'élargir la classe de molécules froides pouvant être formées par photoassociation, l'intérêt de ces systèmes est qu'ils possèdent un moment dipolaire électrique permanent qui les rend très efficacement manipulables par un champ électrique. Beaucoup d'applications de ces systèmes sont actuellement en cours d'étude. Nous citons par exemple la proposition d'un dispositif de calcul quantique constitué d'un ensemble de molécules polaires piégées dans un réseau optique [94]. Une autre application prévue consiste à utiliser de tels systèmes pour mesurer le moment dipolaire de l'électron.

#### 3.4.5 Un mot sur la formation de molécules froides

Le nombre de degrés de liberté internes d'une molécule est beaucoup plus important que celui d'un atome. Ce qui explique la difficulté d'étendre les techniques du refroidissement par laser aux molécules. Afin de remédier à ce problème, d'autres techniques



permettant d'obtenir un échantillon de molécules froides ont été proposées et réalisées. Il existe deux types de techniques pour créer des molécules froides :

□ Les techniques indirectes, qui consistent à former les molécules à partir d'atomes préalablement refroidis. Deux techniques bien connues appartiennent à cette catégorie, la photoassociation puis l'utilisation de résonances de Feshbach. La différence entre ces deux méthodes réside dans le fait que la photoassociation passe par un état excité alors que l'utilisation de résonance de Feshbach part d'un état fondamental.

□ Les techniques directes, qui consistent à refroidir des molécules déjà formées. Nous exposons trois techniques directes à savoir le refroidissement par gaz tampon, l'utilisation d'un ralentisseur Stark et la formation de molécules froides par transition Raman.

### Photoassociation

La première formation de molécules froides dans un état fondamental électronique a été réalisée via la photoassociation des états  $0_g^-$  et  $1_u$  corrélés à l'asymptote  $6s_{1/2} + 6p_{3/2}$  du césium [38].

Nous avons vu dans le paragraphe 3.3.1 que les molécules, de grande élongation produites par réaction de photoassociation à grande distance internucléaire, ont une très faible probabilité de se désexciter de façon radiative dans l'un des niveaux liés du potentiel du fondamental (singulet ou triplet). En effet, cette molécule excitée, en raison de son mouvement localisé au alentours du point tournant extérieur  $R_c^{ext}$ , se désexcite de manière privilégiée à grande distance. À ces distances, les potentiels corrélés à la limite asymptotique  $ns + ns$  varient en  $1/R^6$ . Comme on l'a vu plus haut, le recouvrement des fonctions d'onde liées de l'état fondamental et de l'état excité est donc négligeable. Ainsi en raison du principe de Franck-Condon, il est peu probable que la transition entre états liés se produit. Pour produire des molécules froides, il faut donc trouver le moyen d'augmenter la densité de probabilité de la molécule excitée dans la zone interne de façon à avoir des recouvrements vers les niveaux fondamentaux importants. Ceci est possible si les potentiels corrélés à la limite  $ns + np$  ont des formes particulières. Par exemple, si les potentiels ont une structure à double puits. Le puits dit extérieur est intéressant car, localisé à longue distance, il donne la possibilité de former des états rovibrationnels pour des grandes valeurs de la distance internucléaire et d'obtenir ainsi des états moléculaires purement longue distance. Le puits à courte distance permet un recouvrement avec un état lié de l'état fondamental et par conséquent une probabilité de formation de molécule non nulle.

Cette technique permet la formation de molécules à des températures identiques à celles des atomes de départ. Par contre, ces molécules sont dans des états vibrationnellement excités des puits de potentiel fondamentaux et ne sont donc froides que translationnellement.

### Résonances de Feshbach

On peut créer des molécules froides sans passer par un état moléculaire électronique excité. En effet, on peut tirer parti du phénomène de résonance de Feshbach dans les états électroniques fondamentaux pour augmenter l'amplitude de la fonction d'onde de collision à courte distance, en faisant varier le champ magnétique. Dans une vision atomique, une collision entre atomes ultra-froids est décrite par la longueur de diffusion, très sensible au potentiel d'interaction moléculaire. Il est possible de déplacer le puits de potentiel moléculaire à l'aide d'un champ magnétique. Une résonance de Feshbach apparaît lorsque l'énergie de collision correspond à celle d'un état lié moléculaire. En traversant une résonance (en balayant le champ magnétique), le système passe d'un état de collision dans un état moléculaire lié.

Cette méthode a montré sa puissance pour la première fois dans un condensat de Bose-Einstein de sodium [95]. Comme première illustration pour les molécules, l'équipe de R. Grimm à Innsbruck a réussi à obtenir des molécules de  $Cs_2$  par résonance de Feshbach [96].

### Ralentisseur Stark

Cette technique n'a été appliquée que récemment, en 1999, par le groupe de G. Meijer [97]. L'idée est de soumettre les molécules polaires d'un jet à une modulation spatio-temporelle bien calculée de champs électriques inhomogènes. L'interaction entre le champ électrique et les molécules modifie l'énergie potentielle de ces dernières et, par conséquent, leur énergie cinétique. Autrement dit, l'énergie potentielle est augmentée à chaque étage, et ainsi la vitesse des atomes est de plus en plus faible. Le premier ralentisseur fut réalisé avec 63 étages de décélération pour refroidir des molécules de CO.

### Refroidissement par gaz tampon

Cette technique consiste à tirer profit des collisions élastiques qui ont lieu si on fait cohabiter deux gaz. Elle permet d'atteindre une température aux alentours de quelques centaines de millikelvins et ceci pour n'importe quel type de molécules ou d'atomes. Le gaz tampon qui thermalise est de l'hélium. La pression de ce gaz tampon détermine

la température qu'on peut atteindre. Cette technique a été proposée et utilisée pour la première fois dans l'équipe de J. Doyle en 1997 [98].

### Par transition Raman

Avec des lasers peu intenses, l'équipe de D. Heinzen [99] a effectué une photoassociation à deux couleurs dans un condensat de  $^{87}\text{Rb}$ , réalisant ainsi une transition Raman stimulée des états à deux atomes vers un niveau vibrationnel de l'état fondamental.

## 3.5 Conclusion

J'ai introduit dans ce chapitre les outils théoriques de physique moléculaire permettant d'interpréter les expériences réalisées. J'ai aussi passé en revue les travaux expérimentaux faits jusqu'aujourd'hui sur la photoassociation. Dans cette revue, j'ai décrit les informations extraites de chacune des expériences. On remarque la richesse des expériences de spectroscopie photoassociative. Elle permet une très grande précision sur les durées de vie atomique. Elle permet également de connaître précisément le comportement des potentiels fondamentaux à grande distance internucléaire.

# Chapitre 4

## Mise en œuvre expérimentale et résultats

### 4.1 Introduction

L'expérience, sur laquelle j'ai commencé ma thèse, était conçue pour réaliser et caractériser des éléments d'optique atomique (voir [22], [23], [21]). Pour mettre en évidence le processus de photoassociation, des modifications ont été apportées. Elles ont touché principalement la détection et l'acquisition de données. Par contre, la partie qui génère l'échantillon d'atomes froids (MOT) a conservé son fonctionnement normal.

L'objet des paragraphes qui suivent est donc de détailler la mise en œuvre de l'expérience de photoassociation ainsi que l'analyse des spectres de photoassociation obtenus. La photoassociation consiste en une excitation d'une paire d'atomes froids au cours de leur collision, pour former une molécule électroniquement excitée. Je commence par donner une description du nouveau montage expérimental puis je rappelle le principe de détection par pertes qui représente notre méthode d'observation des résonances de photoassociation. Je décris ensuite le laser utilisé pour réaliser le processus de photoassociation ainsi que les moyens informatiques qui nous ont permis d'enregistrer les spectres. Enfin, je présente les spectres de photoassociation enregistrés à des fréquences proches de la limite asymptotiques  $5s_{1/2} + 5p_{1/2}$  sur lesquels nous pouvons identifier toutes les séries théoriquement accessibles.

## 4.2 Réalisation de l'expérience

### 4.2.1 Modification du montage expérimental

Le piège magnéto-optique de  $^{87}\text{Rb}$  n'a pas subi de changement. Un miroir de renvoi, installé après le passage du laser de PA dans l'enceinte, a été ajouté afin de recycler le faisceau et d'augmenter la puissance du laser de photoassociation vue par les atomes. Avant le renvoi dans l'enceinte, quelques pourcents du laser PA sont couplés dans une fibre monomode. La sortie de la fibre est reliée à un mesureur de longueur d'onde (voir figure 4.1).

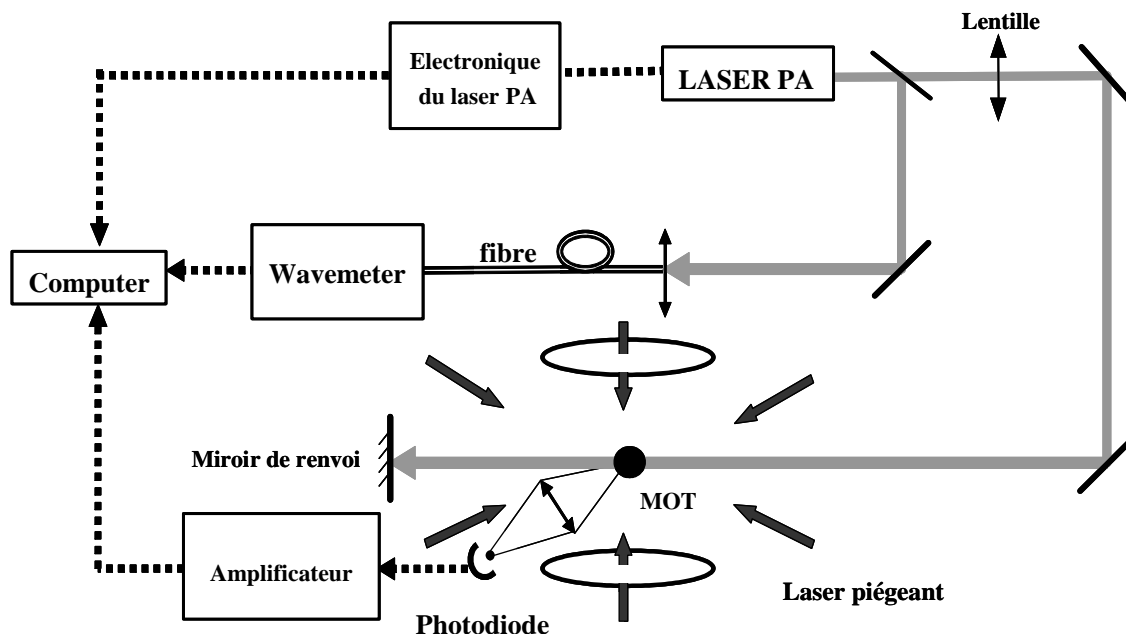


FIG. 4.1 – Schéma de l'expérience de photoassociation.

La figure 4.2 présente la configuration de la détection. La caméra CCD décrite dans le premier chapitre et qui servait à imager le nuage d'atomes froids dans les expériences d'optique atomique a été remplacée par une photodiode (voir figure 4.1). Cette photodiode va constituer le dispositif de détection du processus de photoassociation. Le système optique d'imagerie qui sert à collecter sur la photodiode les photons de fluorescence de la source d'atomes froids est le même que celui utilisé avec la caméra CCD (voir figure

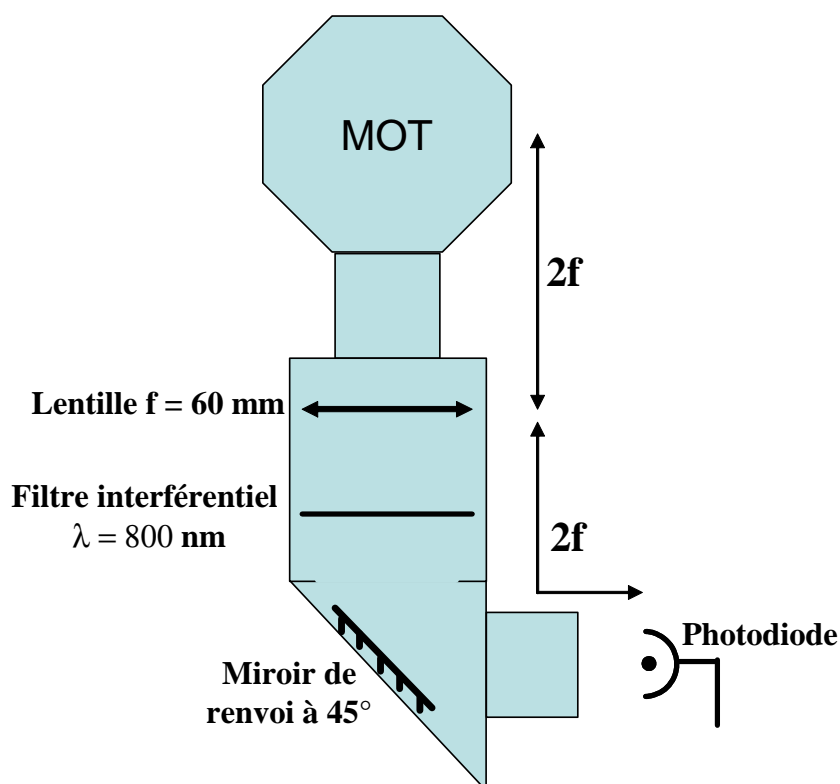


FIG. 4.2 – *Système optique de la détection par fluorescence. Une photodiode est installée à la fin de la chaîne optique et servira à observer la réaction de photoassociation.*

4.2). Comme le capteur de la photodiode n'a pas les mêmes dimensions que la caméra, nous avons ajouté un miroir qui permet l'optimisation du couplage avec la photodiode de dimensions réduites. Nous avons conservé la lentille de focale  $f = 60 \text{ mm}$  et de diamètre  $30 \text{ mm}$  ainsi que le filtre interférentiel. La lentille est placée en configuration  $2f - 2f$  assurant un grandissement égal à l'unité. Pour ne pas avoir de lumière parasite, nous veillons à bien calfeutrer l'espace aux alentours de la photodiode. La figure 4.2 donne le schéma de la détection.

#### 4.2.2 Détection : Photoassociation et pertes d'atomes

Le dispositif de détection, utilisant une photodiode, va permettre de mesurer en continu le nombre d'atomes du piège magnéto-optique. En effet, une fois formées, les molécules photoassociées ne sont pas stables. Le temps de vie de ces molécules est typiquement de quelques nanosecondes. Elles se désexcitent de manière radiative par émission spon-

tanée. Le photon émis peut conduire à la production de molécules stables, dans un état de rotation-vibration de l'état fondamental singulet ou métastable triplet. Ce processus est généralement peu favorisé. Le processus le plus probable est la désexcitation à grande distance internucléaire. Ce phénomène provoque la dissociation du dimère excité et donne naissance à un photon plus rouge que celui qui a été utilisé dans le processus de photoassociation. Comme au cours d'un tel processus, l'énergie se conserve, les deux atomes produits ont plus d'énergie cinétique qu'au départ, et ont suffisamment d'énergie cinétique pour quitter le piège magnéto-optique. Dans tous les cas, les espèces formées ne sont plus piégées par le piège magnéto-optique.

Suite aux deux processus décrits ci-dessus, le nombre d'atomes dans le piège baisse lorsqu'un laser de photoassociation produit des molécules excitées. En collectant en permanence la fluorescence du piège, les variations du signal de la photodiode visualisent les pertes dans le piège. Dès que la fréquence du laser de photoassociation est en résonance avec une raie de photoassociation, on observe une décroissance de la fluorescence du piège magnéto-optique. On parle de baisse de fluorescence du piège. On dit aussi "Trap-Loss" en anglais. La méthode de détection de photoassociation par pertes consiste donc à enregistrer la fluorescence du piège alors que la fréquence du laser de photoassociation est balayée.

Avec cette méthode, il est important de vérifier que le signal de fluorescence est constant lorsque le laser de photoassociation est éteint. Le piège magnéto-optique doit être stable et le nombre d'atomes ne doit pas fluctuer au cours du temps, au moins pendant les dix minutes d'acquisition d'un balayage. Ces conditions sont atteintes avec un bon réglage de l'asservissement en fréquence des sources lasers (piégeant et repompeur). Ordinairement, nous observons des fluctuations de la fluorescence de moins de 5%.

### 4.2.3 Le laser de photoassociation

#### 4.2.3.1 Le laser utilisé

Pour la réaction de photoassociation d'atomes froids, nous utilisons un laser Titane-Saphir (Coherent MBR 110) continu monomode qui permet de balayer, avec un jeu de miroirs appropriés, toutes les longueurs d'onde entre 700 *nm* et 900 *nm*, et nous permet d'atteindre les deux premières limites asymptotiques du Rubidium  $5s_{1/2} + 5p_{1/2}$  (795 *nm*) et  $5s_{1/2} + 5p_{3/2}$  (780 *nm*). Ce laser est une cavité en anneau avec un cristal pompé par

un laser Nd : YAG doublé. Le rendement du pompage est de l'ordre de 10 %. Pour une puissance de 10 W, nous obtenons environ 1W à la sortie de la cavité pour une longueur d'onde de 780 nm. Après asservissement, la largeur spectrale de ce laser est de l'ordre de 100 kHz.

Un filtre de Lyot fixe la longueur d'onde, et un étalon Fabry-Pérot d'intervalle spectral libre de 225 GHz permet de sélectionner un mode. Deux lames galvanométriques montées à l'angle de Brewster sont alors tournées par un dispositif électronique, ce qui permet de modifier en continu la longueur de la cavité; on peut ainsi effectuer des balayages en fréquence de ce laser pouvant aller jusqu'à 40 GHz sans saut de mode <sup>1</sup>. Une partie du faisceau est envoyé, à l'aide d'une lame séparatrice, dans une cavité Fabry-Pérot<sup>2</sup> thermalisée, pour asservir le balayage. Une modulation à quelques kHz est appliquée à une cale piézo-électrique sur laquelle est fixé un miroir de la cavité, permettant ainsi l'asservissement.

L'eau est indispensable pour refroidir ces lasers. Le laser de pompe est refroidi par un circuit d'eau avec un réfrigérateur qui en règle la température du cristal Nd : YVO<sub>4</sub>. Le cristal Ti : Sa est, quant à lui, refroidi avec un faible débit d'eau.

#### 4.2.3.2 Mesure de la fréquence du laser PA

Nous disposons d'un lambdamètre (Burleigh WA 1100). Approprié pour des mesures sur des faisceaux continus, ce lambdamètre nous donne une bonne connaissance de la fréquence absolue de notre laser Ti : Sa. Capable de mesurer des longueurs d'onde entre 700 nm et 1700 nm, il nous permet de connaître la fréquence absolue du Ti : Sa avec une résolution de 500 MHz ( $\sim 0,01 \text{ cm}^{-1}$ ). Son principe de fonctionnement repose sur une interférométrie obtenue à l'aide d'un interféromètre de Michelson. L'appareil compte simultanément les franges d'interférences produites par le laser à mesurer dans l'interféromètre de Michelson balayé ainsi que les franges d'un laser de référence (Laser à He-Ne). Le rapport entre le nombre de franges du laser injecté et le laser à He-Ne de référence fournit la longueur d'onde du laser injecté dans l'appareil. En plus de l'affichage direct, le résultat de la mesure est transmis par liaison GPIB ou RS-232 à un ordinateur.

---

<sup>1</sup> 30 GHz  $\simeq 1 \text{ cm}^{-1}$

<sup>2</sup> Cavité de référence



### 4.2.3.3 Taille du faisceau au niveau du MOT

Au cours des expériences de photoassociation, nous n'avons pas cherché à focaliser le laser de photoassociation sur le piège. En effet, nous avons conservé la configuration initiale proposée pour réaliser les expériences de lentille atomique. Afin de mesurer la taille de ce faisceau au niveau du piège, nous en déterminons le profil spatial. Nous utilisons une fente montée sur une vis micrométrique et nous mesurons, pour toute position axiale de la fente, la puissance relative du laser reçue sur une photodiode. Le profil du Ti : Sa étant gaussien, on peut relier aisément la taille du faisceau à la distribution transverse d'intensité. Le faisceau est focalisé à environ 70 *cm* au delà du piège. Nous déduisons la taille du faisceau (1 *mm*) au niveau du piège. Le laser Ti : Sa permet d'atteindre des intensités laser avoisinant 100 *W/cm*<sup>2</sup> au centre du piège magnéto-optique. Le signal de photoassociation sature, à priori, à une intensité largement supérieure à cette intensité laser. L'étude faite par S. D. Kraft et al. [100] montre que l'intensité de saturation "moléculaire" pour *Cs*<sub>2</sub> est de l'ordre de 400 *W/cm*<sup>2</sup>. Le calcul de cette quantité fait intervenir les intensités de saturation atomique ainsi que des recouvrements entre fonctions d'ondes radiales et des facteurs angulaires. Les deux dernières quantités ne dépendent pas de l'atome considéré. Connaissant les valeurs des intensités de saturation pour le rubidium et le césium, nous estimons l'intensité de saturation moléculaire du rubidium à environ 500 *W/cm*<sup>2</sup>.

### 4.2.3.4 Procédure d'alignement

Afin d'optimiser la photoassociation, nous devons procéder à un réglage qui consiste à bien superposer le laser PA sur le piège magnéto-optique.

L'alignement du faisceau laser avec le piège se fait en fixant la fréquence du laser de PA à celle d'une transition atomique. Généralement, on utilise la transition *D1* du rubidium, c'est-à-dire  $5S_{1/2} \rightarrow 5P_{1/2}$  à 795 *nm*. À résonance, l'ensemble des atomes du piège subit une force de pression de radiation capable de les chasser du piège. Ainsi, le nuage se vide et on observe un zéro de signal de fluorescence sur la photodiode. Pour améliorer encore l'alignement, nous décalons la fréquence du laser de part et d'autre de la transition atomique et nous tâchons de vider le piège pour des désaccords allant à quelques gigahertz.

#### 4.2.3.5 Balayage en fréquence du laser PA

Notre source laser Ti : Sa est accordable. Elle permet des balayages continus, sans saut de mode, de  $30\text{ GHz}$ . La durée du balayage peut varier entre 5 et 4000 secondes. En pratique, on fixe la durée du balayage à 600 s. J'expliquerai ce choix dans le paragraphe suivant. L'électronique de commande de ce laser propose plusieurs autres options. Deux modes de déclenchement du balayage sont disponibles, interne ou externe. En effet, le début du balayage en mode interne est donné juste en appuyant de manière manuelle sur un bouton alors que le balayage en mode externe nécessite un signal analogique TTL externe. On peut procéder aussi à des balayages simples ou multiples. Enfin, on dispose d'un mode de balayage manuel. Ce mode est pratique pour des opérations d'alignement du faisceau laser sur le piège magnéto-optique. Au cours d'un balayage, la boîte électronique du laser fournit un "Scan Output". Ce signal est compris entre  $-10\text{ V}$  et  $10\text{ V}$  et correspond à la position relative du balayage. La position du départ correspond à  $-10\text{ V}$  alors que la fin du balayage est indiquée par une tension de  $10\text{ V}$ . Ces valeurs sont indépendantes de la durée ainsi que de la largeur du balayage. Ce signal permet aussi le contrôle de la continuité du balayage. Un saut brutal de la valeur de la tension de sortie est la signature d'un saut de mode.

#### 4.2.4 Acquisition des spectres de photoassociation

Comme le montre la figure 4.1, l'acquisition des données spectroscopiques se fait à l'aide d'un ordinateur. Une prise de données se déroule comme suit : les atomes sont piégés dans le MOT. Tandis que le laser de photoassociation est balayé sur typiquement  $1\text{ cm}^{-1}$ , la fluorescence du piège est collectée par la photodiode, amplifiée, convertie numériquement et enregistrée dans l'ordinateur. En parallèle, la longueur d'onde du laser est mesurée et enregistrée elle aussi dans l'ordinateur.

Nous utilisons deux cartes couplées à un programme de gestion écrit en langage C<sup>++</sup>. La première est une carte National Instrument A/D. Elle fait l'acquisition et le stockage de deux signaux à la fois, le signal venant de la fluorescence du piège ainsi que le signal analogique (dénomé Scan Output) du balayage du laser de photoassociation. La fréquence d'acquisition de la carte A/D est de  $1000\text{ mesures/s}$  pour chacune des voies d'enregistrement. La moyenne sur les deux signaux se fait sur 50 mesures. On s'attend donc à 20 mesures par seconde pour chaque voie. La deuxième carte est reliée avec le mesureur

de longueur d'onde via une connexion du type GPIB. Un programme en C++ contrôle les deux cartes et enregistre les données avec un taux de répétition de l'ordre de  $4\text{ Hz}$ . Cette valeur est inférieure à celle estimée ( $20\text{ Hz}$ ). Cela vient du fait que le programme de contrôle prend quelques centaines de millisecondes pour interroger les deux cartes, l'une après l'autre, puis écrire le contenu de leurs mémoires dans un fichier. Au bilan, pour  $600\text{ s}$  de balayage nous avons environ  $2400$  points.

Le déclenchement d'un balayage se fait de manière manuelle. Il faut un enregistrement pour couvrir  $1\text{ cm}^{-1}$ . Ce domaine spectral est balayé approximativement en  $600\text{ s}$ . Une vitesse de balayage lente est pratique car ceci permet au piège magnéto-optique de se recharger une fois qu'il a été vidé lors d'un passage sur une résonance de photoassociation.

### 4.2.5 Calibration en fréquence des spectres

Afin de connaître précisément la longueur d'onde du laser de photoassociation, nous calibrons en fréquence nos spectres numériquement en utilisant une interpolation. Pour cela, on trace, pour chaque longueur d'onde enregistrée, le désaccord du laser à résonance en fonction du numéro de mesure. Le choix de l'axe des  $x$  est complètement arbitraire dans ce cas. Un exemple de graphe obtenu est illustré sur la figure 4.3.

L'exemple du graphe donné sur la figure 4.3 est un exemple de balayage au alentours de  $-11.5\text{ cm}^{-1}$  au dessous de la limite  $5s_{1/2} + 5p_{1/2}$ . Comme je l'ai mentionné auparavant, le balayage en longueur d'onde se fait par rotation de deux lames galvanométriques montées à Brewster. Comme on le remarque sur la figure 4.3, le balayage n'est pas tout à fait linéaire à cause du galvanomètre qui déplace les lames dans la cavité laser. L'ajustement du graphe représenté sur la figure 4.3 se fait donc à l'aide d'une fonction du type  $a + bx + cx^2$ . L'interpolation polynomiale de cette courbe nous permet de générer une nouvelle colonne contenant de nouvelles valeurs de longueur d'onde. On trace alors le signal de la photodiode en fonction de la longueur d'onde.

## 4.3 La spectroscopie de photoassociation

### 4.3.1 Spectres de photoassociation obtenus

Nous avons réalisé des expériences de spectroscopie de photoassociation en balayant la longueur d'onde du laser de photoassociation sous les deux limites de photoassociation :

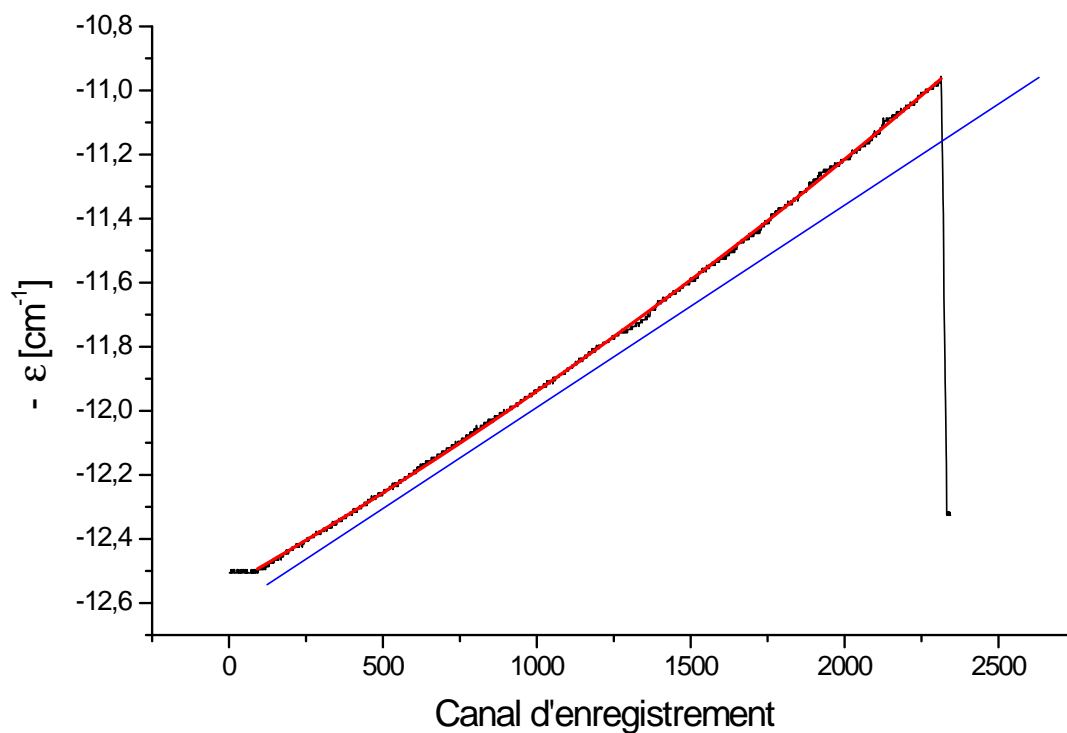


FIG. 4.3 – Illustration graphique d'un balayage de la longueur d'onde du laser au voisinage d'un désaccord par rapport à la raie  $D_1$  de l'ordre de  $11.5 \text{ cm}^{-1}$ . L'interpolation des longueurs d'onde se fait à l'aide d'une fonction polynomiale du type  $a + bx + cx^2$  (courbe en rouge). La droite en bleue permet de visualiser la non-linéarité du balayage.

$5s + 5p_{1/2}$  et  $5s + 5p_{3/2}$ . Le but initial était de sonder principalement les derniers niveaux liés des états moléculaires sous la limite  $D_1$  du rubidium (*i. e.* la limite  $5s + 5p_{1/2}$ ). Malgré cela, nous avons commencé par la spectroscopie sous la limite  $5s + 5p_{3/2}$ . Ceci nous a permis de tester la faisabilité des expériences de photoassociation sur notre montage et de nous assurer que nous enregistrons des spectres semblables à ceux enregistrés par l'équipe de C. Gabbanini [80]. Nous avons aussi comparé nos premiers spectres sous la raie  $D_2$  aux spectres publiés par le groupe de Heinzen [70] pour l'isotope 85 du rubidium.

Comme nous l'avons expliqué plus haut, nous disposons d'une seule méthode de détection qui consiste à enregistrer la diminution de fluorescence du piège magnéto-optique. Les spectres enregistrés sont réalisés au sein d'un piège magnéto-optique, dont le nombre d'atomes est de l'ordre de 20 millions d'atomes, la densité moyenne de l'ordre de  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  et la température de  $30 \text{ } \mu\text{K}$ . Le laser Ti : Sa est balayé sur des tranches de  $1 \text{ cm}^{-1}$ . L'intensité laser est de l'ordre de  $25 \text{ W/cm}^2$ . La cadence d'acquisition est de  $4 \text{ Hz}$ .

#### a) Spectres sous la limite de dissociation $5s_{1/2} + 5p_{3/2}$

Dans ce cas de figure, le processus de photoassociation s'écrit :



où  $|\Omega|_{u/g}^\pm$  est la symétrie de l'état moléculaire électroniquement excité atteint après la réaction et  $\nu_{PA}$  est la fréquence du laser de photoassociation.

Les expériences de photoassociation sous la deuxième limite excitée du rubidium ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles décrites dans le paragraphe précédent. La figure 4.4 représente le spectre en fluorescence sous la limite  $5s_{1/2} + 5p_{3/2}$ . C'est un spectre de pertes d'atomes du piège qui s'étend sur  $8 \text{ cm}^{-1}$ . Après calibration de chacun des enregistrements, on raccorde les différents spectres. Normalement, nous devons observer tous les états qui présentent des puits de potentiels attractifs, accessibles par photoassociation, corrélés sous la limite  $5s_{1/2} + 5p_{3/2}$ . Le spectre est calibré en longueur d'onde par rapport à la transition atomique  $5s_{1/2}(F = 2) \rightarrow 5p_{3/2}(F' = 3)$  à  $12816.47 \text{ cm}^{-1}$ . Quatre états attractifs, décrites dans le cas **c** de **Hund**, peuvent être peuplés par photoassociation,  $0_u^+$ ,  $0_g^-$ ,  $1_g$  et  $1_u$ . La transition vers l'état de symétrie  $2_u$  est interdite par transition dipolaire électrique.

Afin de comparer le spectre, qui va jusqu'à  $-28 \text{ cm}^{-1}$  au-dessous de la limite de dissociation  $5s + 5p_{3/2}$  publié dans la référence [80], et notre spectre, nous nous sommes intéressés à l'état  $0_g^-$ . Cet état présente un potentiel ayant une structure à double puits.

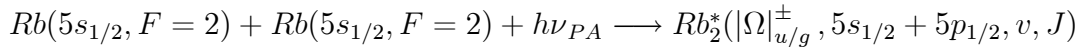
Les niveaux vibrationnels marqués sur le spectre à détection d'ions de la figure 4.5 par des points sont les niveaux du puits externe. 57 niveaux avaient été identifiés sur ce spectre. Les niveaux manquants sont des niveaux ayant une énergie de liaison comprise entre  $-0.4 \text{ cm}^{-1}$  et la limite de dissociation. Dans cette zone, les niveaux se resserrent beaucoup et la distinction entre les différentes symétries devient de plus en plus difficile.

Nous avons identifié la progression des raies vibrationnelles de cet état sur nos enregistrements (figure 4.4). L'identification a été faite en s'aidant des identifications rapportées sur le spectre de la figure 4.5. Entre  $-7.5 \text{ cm}^{-1}$  et  $-1.5 \text{ cm}^{-1}$ , 27 niveaux vibrationnels ont été identifiés et marqués sur le spectre. Leurs énergies de liaison sont en bon accord avec ceux de la référence [80].

Cette comparaison avec des travaux effectués auparavant nous a permis de tester la faisabilité des expériences de photoassociation sur notre montage. Nous avons ensuite modifié la longueur d'onde du laser de photoassociation afin qu'il soit décalé vers le rouge de la transition atomique  $5s + 5p_{1/2}$ .

#### b) Spectres sous la limite de dissociation $5s_{1/2} + 5p_{1/2}$

Dans ce cas, la réaction de photoassociation correspond à :



Nous avons réalisé la spectroscopie des états moléculaires attractifs asymptotiquement liés à l'asymptote  $5s_{1/2} + 5p_{1/2}$  sur environ  $15 \text{ cm}^{-1}$ . Le spectre correspondant est montré sur la figure 4.6. Il est constitué d'un ensemble de balayages successifs de largeur spectrale égale à un nombre d'onde. Les spectres enregistrés sont étalonnés et raccordés en fréquence. Nous avons toujours veillé à enregistrer des spectres qui se chevauchent afin de bien les raccorder par la suite. En ordonnée, on porte le taux de pertes, c'est-à-dire l'opposé du signal de photodiode. Ainsi, chaque pic positif indique un état moléculaire photoassocié. De plus, cette situation est plus commode pour l'analyse des données spectroscopiques contenues dans ce spectre.

Pour des décalages plus grands que  $20 \text{ cm}^{-1}$ , le taux de photoassociation devient trop faible, si bien qu'on ne détecte plus la baisse de fluorescence dans le piège magnéto-optique. La baisse de fluorescence atteint typiquement 10 à 30 % pour des décalages à résonance inférieurs à  $15 \text{ cm}^{-1}$ .

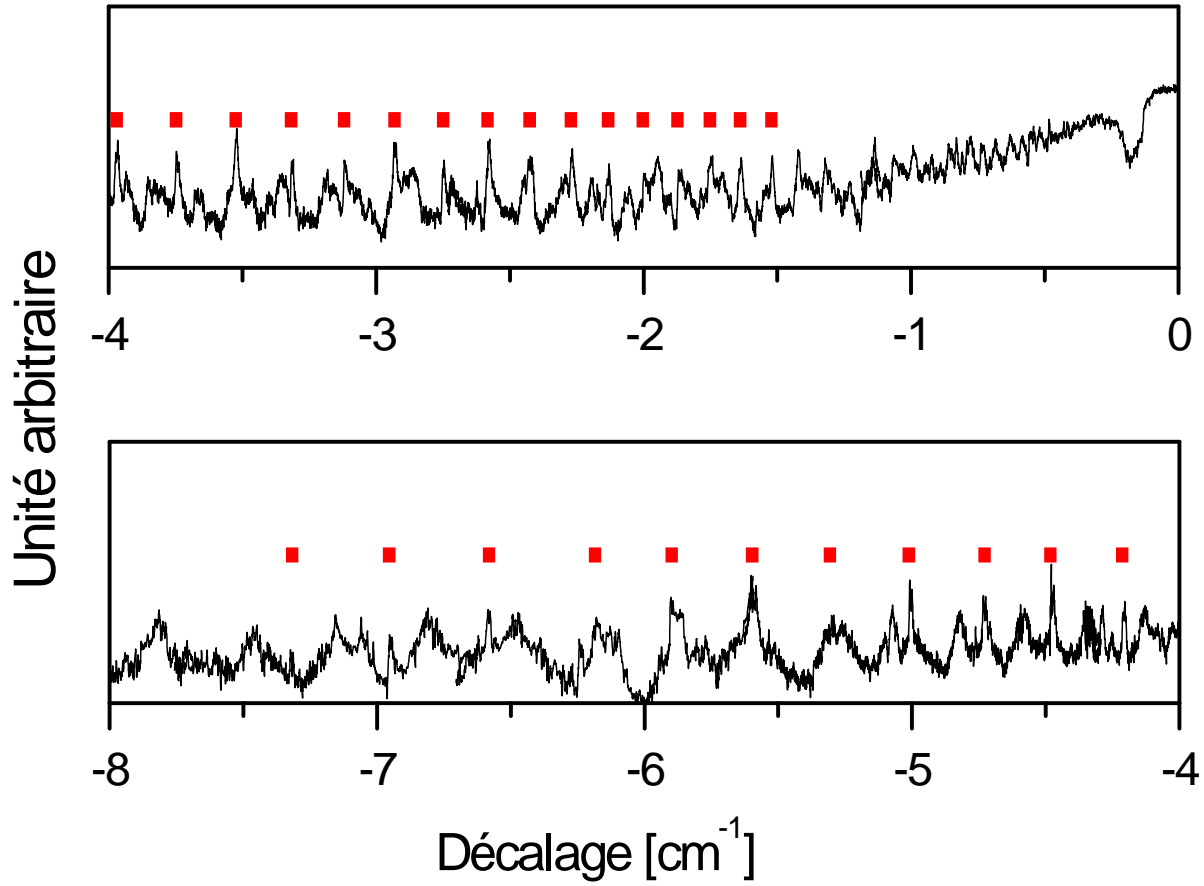


FIG. 4.4 – Spectre en pertes d’atomes (inversé) sous la limite  $5s_{1/2} + 5p_{3/2}$ . La progression vibrationnelle du potentiel  $0_g^-$  entre  $-1$  et  $-8$   $\text{cm}^{-1}$  est indiqué par les points de couleur rouge. Ce spectre est calibré par rapport à la transition atomique  $5s_{1/2}(F = 2) \rightarrow 5p_{3/2}(F' = 3)$  à  $12816.47$   $\text{cm}^{-1}$ .

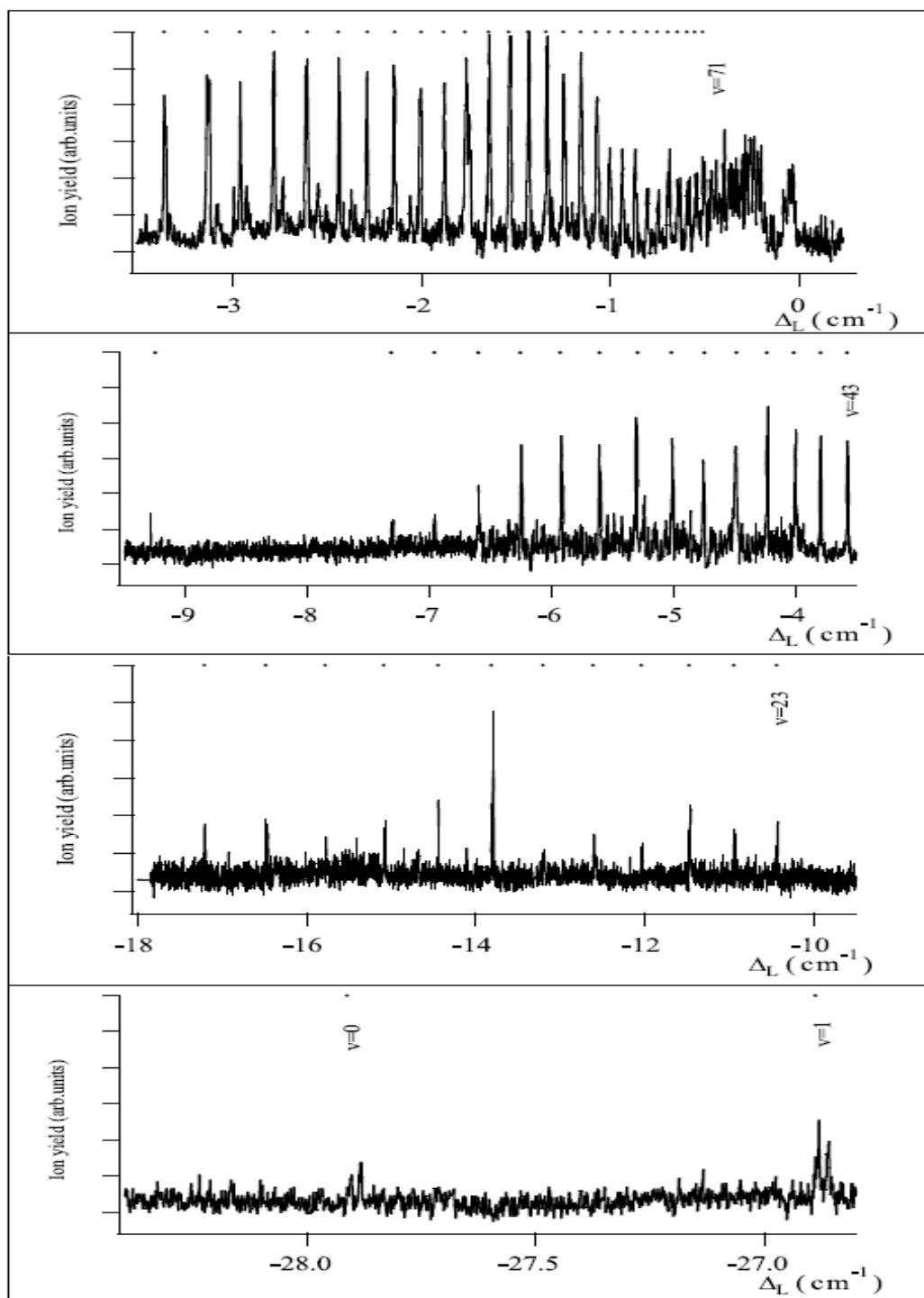


FIG. 4.5 – Spectre de photoassociation à détection d'ions de  $^{87}\text{Rb}^+$  vers le rouge de la transition atomique  $5s_{1/2}(F=2) \rightarrow 5p_{3/2}(F'=3)$  à  $12816.47 \text{ cm}^{-1}$ . Les points montrent la progression vibrationnelle de l'état  $0_g^-$ . Ce spectre est extrait de la référence [80].



### 4.3.2 États photoassociés et identification des raies sous $5s_{1/2}+5p_{1/2}$

Nous avons observé tous les états attractifs qu'on peut atteindre par photoassociation sous la limite  $5s_{1/2} + 5p_{1/2}$  :  $0_u^+$ ,  $0_g^-$  et  $1_g$ . Les différentes progressions vibrationnelles sont identifiées en comparant les largeurs des raies de photoassociation pour les différents états. Du fait de la structure hyperfine, les raies ont différentes largeurs suivant l'état. Par exemple, l'état  $1_g$  est caractérisé par une forte interaction hyperfine. Nous estimons la largeur d'une raie de photoassociation associée à cette symétrie à  $2 \text{ GHz}$ . Pour les deux états  $0_u^+$  et  $0_g^-$ , la largeur des raies de photoassociation déterminée par la structure hyperfine est de l'ordre de  $300 \text{ MHz}$ . Ces valeurs sont données pour des énergies de liaison de l'ordre de  $8 \text{ cm}^{-1}$ . La forme des potentiels contribue elle aussi à l'identification des séries observées expérimentalement. On rappelle que, à grandes distances internucléaires, les puits de potentiel s'écrivent sous la forme :  $-\sum_n \frac{c_n}{R^n}$ . Par exemple, nous avons identifié tout d'abord la progression des niveaux vibrationnels de l'état  $0_g^-(p_{1/2})$  dont la variation asymptotique du potentiel au premier ordre est particulière, en  $-c_6/R^6$ . Du fait de ce premier terme attractif, ce potentiel varie plus lentement (mais "plonge" plus rapidement) que les deux autres (leur premier terme asymptotique varie en  $-c_3/R^3$ ). Le nombre de niveaux vibrationnels détectés doit donc être plus petit. De plus, ces niveaux sont moins serrés.

Signalons aussi, que pour ces potentiels que nous explorons asymptotiquement, la densité des niveaux vibrationnels par  $\text{cm}^{-1}$  est très élevée. Surtout à des décalages proches des limites asymptotiques où le "mélange" entre niveaux des différents potentiels rend l'identification des raies plus difficile. De plus, la force de pression de radiation exercée par le laser de photoassociation perturbe le signal dans les régions spectrales proches de la résonance atomique.

Le tableau suivant résume les données spectroscopiques à notre disposition, portant sur les séries vibrationnelles d'états photoassociés.

Etats attractifs du cas <b>c</b> de <b>Hund</b>	Niveaux observés
$0_g^-$	12
$0_u^+$	50
$1_g$	38

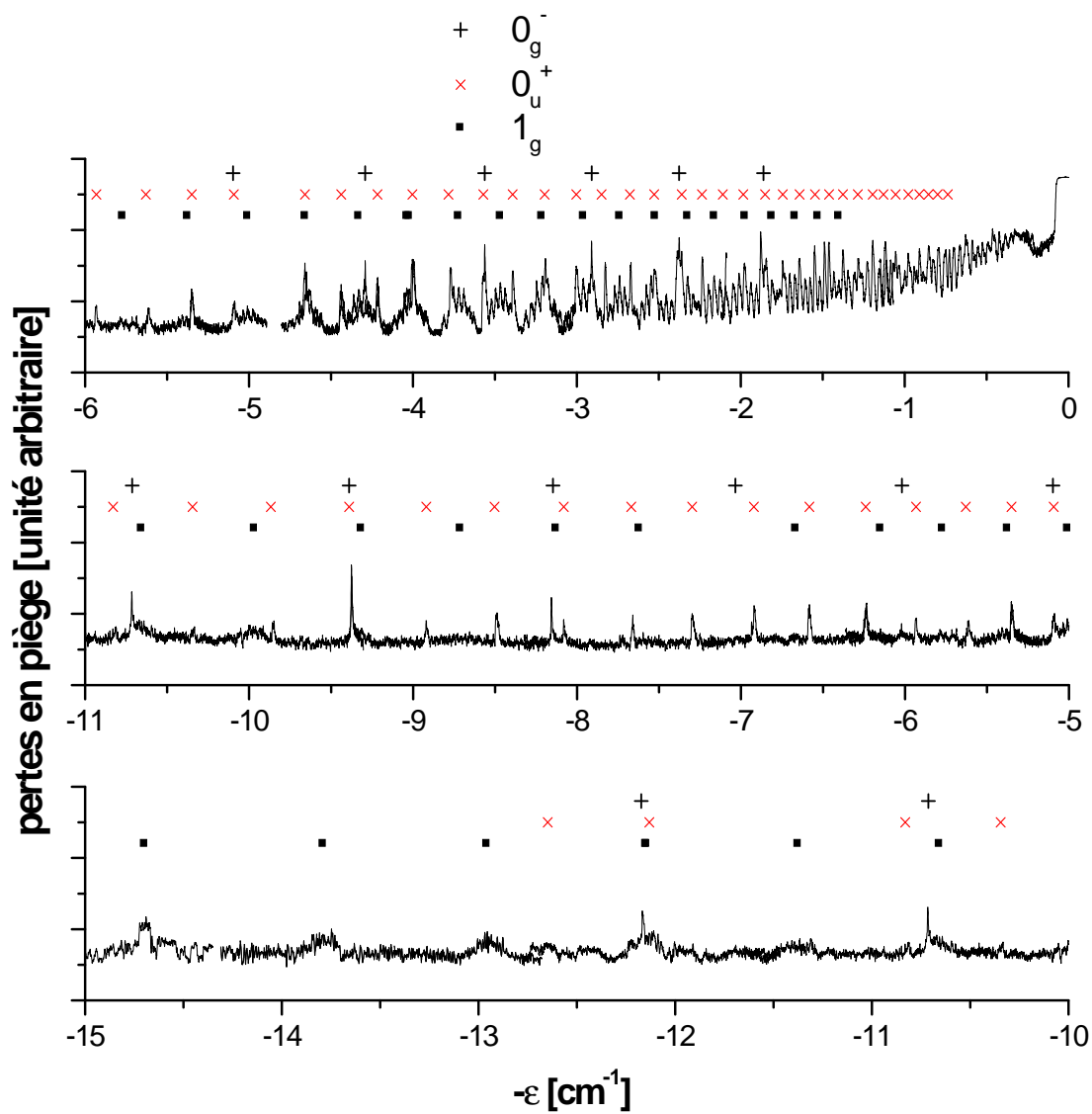


FIG. 4.6 – Spectre de photoassociation en pertes de piège sous la limite de dissociation  $5s_{1/2} + 5p_{1/2}$ .



# Chapitre 5

## Analyse des spectres : Utilisation du graphe Lu-Fano

### 5.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'interprétation des données spectroscopiques issues de l'expérience de photoassociation. Ces données couvrent  $15 \text{ cm}^{-1}$  au dessous de la première asymptote du rubidium 87. L'identification et l'attribution des séries photoassociées sous cette limite ont été exposées dans le chapitre précédent. Dans ce chapitre, on interprète le spectre de la figure 4.6, de manière détaillée, avec un outil qui a servi longtemps pour analyser les données de spectroscopie atomique. La méthode des graphes de Lu-Fano va être appliquée sur les données moléculaires dont on dispose (i.e. les trois séries  $(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_g^-$ ,  $(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_u^+$  et  $(5s_{1/2} + 5p_{1/2})1_g$ ).

Traditionnellement, les données venant d'une expérience de spectroscopie de photoassociation à un photon d'atomes alcalins sont, la plupart du temps, analysées par des méthodes basées sur l'approximation semi-classique B.K.W. On trouve essentiellement deux grandes méthodes citées dans la littérature : la formule de **LeRoy-Bernstein** et la méthode **R.K.R.** Ces deux méthodes ont montré une très grande efficacité. Comme la spectroscopie photoassociative donne accès aux propriétés des molécules de grande élongation, la méthode **R.K.R.** a permis l'étude des états vibrationnels très excités de plusieurs dimères alcalins. Une fois que le potentiel d'une symétrie donnée est connu, on peut en extraire beaucoup d'informations, telles que les constantes rotationnelles et la profondeur du puits de potentiel. La formule de **LeRoy-Bernstein**, quant à elle, a été

plus souvent utilisée quand on ne dispose pas de toutes les positions énergétiques des différents niveaux vibrationnels d'un potentiel donné. Aussi, contrairement à la méthode **R.K.R.**, cette méthode n'exige pas la résolution rotationnelle pour chaque niveau vibrationnel. En l'appliquant, cette formule simple donne accès aux coefficients multipolaires, à la position de la limite de dissociation, ainsi qu'au nombre de niveaux vibrationnels du puits de potentiel. À remarquer que de tels moyens d'analyse ne donnent aucune information, même qualitative, sur le potentiel à courte distance comme par exemple la position du mur répulsif ou bien l'effet de déphasage qu'ajoutent le fond et la partie interne du potentiel à la phase de la fonction d'onde à grande distance internucléaire. Une autre approximation, adoptée par ces méthodes, consiste à négliger les couplages entre les différents états. De plus, on néglige l'interaction hyperfine qui devient considérablement importante dans la région asymptotique. Tous ces effets négligés, ne sont pas considérés dans ce type d'analyse. Ils causent un très faible déplacement énergétique des niveaux de vibration. Ce déplacement est de l'ordre d'une fraction de l'unité comparé à 1 qui représente le saut du nombre quantique de vibration  $v$ , entre deux niveaux consécutifs. Il est donc important de trouver une autre façon d'analyse qui permet une détection efficace de ces petits déplacements et qui puisse incorporer toute éventuelle interaction avec d'autres états, et meilleure connaissance des effets du potentiel à courtes distances internucléaires. Cette méthode va donc exploiter au mieux les données spectroscopiques pour donner, à la fois, des informations sur le potentiel dans la région asymptotique et une idée grossière sur le comportement du puits de potentiel dans la région interne. De plus, on s'attend à caractériser localement le couplage entre deux puits de potentiel de même symétrie.

L'idée "originale" qu'on propose est d'interpréter les données moléculaires avec des graphes de type Lu-Fano. L'extension aux systèmes moléculaires d'une méthode initialement dédiée à la physique des atomes de Rydberg est justifiée par la grande ressemblance entre les deux systèmes.

## 5.2 Les méthodes d'analyse souvent utilisées

À partir des spectres expérimentaux, on a mesuré la position en énergie des niveaux vibrationnels (voire ro-vibrationnels). Il existe plusieurs modèles permettant d'exploiter ces données spectroscopiques. Plusieurs de ces méthodes d'analyse spectroscopique se basent sur l'approche semi-classique B. K.W. (ou bien W.K.B.), qui permet une résolution

approchée de l'équation de Schrödinger.

### 5.2.1 L'approche semi-classique B.K.W.

Cette théorie a été développée en 1926 par Wentzel, Kramers et Brillouin. On peut consulter le livre de L. Landau et E. Lifchitz [47] et celui de A. Messiah [101] pour une description plus complète de cette méthode. La méthode consiste à introduire un développement en puissance de  $\hbar$  dans la fonction d'onde  $\Psi(R)$  solution de l'équation de Schrödinger stationnaire d'une particule de masse  $\mu$  se déplaçant dans un potentiel à une dimension, qu'on note  $V(R)$ <sup>1</sup>. L'idée de base est de retrouver la limite classique de l'équation de Schrödinger en faisant  $\hbar \rightarrow 0$ . L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V(R)\right]\Psi(R) = E\Psi(R) \quad (5.1)$$

En ne prenant en compte que l'ordre 1, on trouve la fonction d'onde de l'approximation B.K.W., qu'on appelle aussi l'approximation semi-classique. Cette approximation consiste à négliger les termes d'ordre supérieur ou égal à  $\hbar^2$ . La fonction d'onde, qu'on note  $\Psi^{WKB}(R)$ , est donnée par :

$$\Psi^{WKB}(R) = \frac{Cte_1}{\sqrt{|p(R)|}} \exp \frac{i}{\hbar} \int p(R) dR + \frac{Cte_2}{\sqrt{|p(R)|}} \exp -\frac{i}{\hbar} \int p(R) dR \quad (5.2)$$

où  $p(R)$  est l'impulsion locale de la particule :

$$p(R) = \sqrt{2\mu(E - V(R))} \quad (5.3)$$

On distingue deux régions selon le signe de  $E - V(R)$  :

⊗ la région classiquement permise pour laquelle  $p$  est réel ( $E - V(R) > 0$ ). La probabilité de présence de la particule dans un segment  $dR$  varie comme l'inverse de son impulsion.

⊗ la région classiquement interdite pour laquelle  $p$  est imaginaire pur ( $E - V(R) < 0$ ). La probabilité de présence  $|\Psi^{WKB}|^2$  est donc exponentiellement décroissante.

Notons que les conditions de validité de l'approximation B.K.W. imposent une condition à l'impulsion  $p(R)$ . En effet, cette quantité ne doit pas être trop faible. Cette condition

---

<sup>1</sup>Pour les applications qui nous intéressent, ce potentiel pourrait aussi contenir par exemple le terme centrifuge  $\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu R^2}$ .

s'écrit :

$$\left| \frac{d\Lambda_{dB}}{dR} \right| \ll 1 \quad (5.4)$$

où  $\Lambda_{dB}$  est la longueur d'onde de de Broglie et est égale à  $\hbar/p(R)$ .

On peut interpréter la condition 5.4 comme le fait que le potentiel  $V$  doit changer lentement sur des distances comparables à  $\Lambda_{dB}$ .

### Condition de raccordement aux points tournants classiques

Il est clair que la condition 5.4 n'est plus valide lorsque  $p(R) = 0$ . On appelle les points pour lesquels l'impulsion locale est nulle, les points tournants classiques. Au voisinage de ces points, la vitesse atteint zéro et la particule fait "demi-tour". On peut définir ces points, autrement, comme étant ceux où l'énergie  $E$  est égale à  $V(R)$ . On note  $R_c$  la distance associée à l'un de ces points tournants. Après un développement du potentiel  $V(R)$  au voisinage de  $R_c$ , la solution est :

$$\Psi(R) = Cte_3 \text{ Airy}[(R - R_c)(\frac{2\mu F_c}{\hbar^2})^{1/3}] \quad (5.5)$$

où *Airy* est la fonction d'Airy et  $F_c = F(R = R_c)$ , avec  $F(R) = -\frac{dV}{dR}$ , la force à laquelle la particule est soumise. On trouve une définition de la fonction d'Airy dans l'annexe mathématique **b** du livre de Landau et Lifchitz [47].

La détermination des constantes  $Cte_1$ ,  $Cte_2$  et  $Cte_3$  se fait en raccordant les deux solutions 5.2 et 5.5. Le système de trois équations nécessaires pour déterminer les constantes contient une équation décrivant la continuité de  $\Psi$ , une deuxième équation décrivant la continuité de  $d\Psi/dR$ , et une dernière traduisant le fait que la norme doit être égale à 1.

### Étude des niveaux d'énergies liés d'un puits de potentiel

Comme application, nous considérons le cas d'un puits de potentiel  $V(R)$ . On note  $R_-$  et  $R_+$  les deux points tournant interne et externe respectivement pour un niveau lié d'énergie notée  $E$ . Signalons que les deux points  $R_-$  et  $R_+$  limitent la région du mouvement classique. Connaissant les solutions dans chaque région d'après l'équation 5.2, il reste à raccorder les zones classiquement permises et interdites. Le but de ces rappels n'étant pas calculatoire, je renvoie le lecteur au chapitre *VI*, p 210, du livre de mécanique quantique de Messiah [101]. Je me contente de donner le résultat final qui est très important. Ce résultat est la condition de quantification de Bohr et Sommerfeld du mouvement dans un puits de potentiel. Cette condition s'écrit :

$$\frac{1}{\pi\hbar} \int_{R_-}^{R_+} p(R) dR = n + \frac{1}{2} \quad (5.6)$$

où  $n$  est le nombre de zéros de la fonction d'onde  $\Psi$ . En physique moléculaire, on le note plutôt  $v$ , ce que je ferai dorénavant.

La fonction d'onde semi-classique dans l'approximation B.K.W. s'écrit quant à elle :

$$\Psi_{puits}^{B.K.W.}(R) = \sqrt{\frac{2\omega\mu}{\pi p(R)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{R_-}^R p(R') dR' - \frac{\pi}{4}\right) \quad (5.7)$$

où  $\mu$  est la masse réduite.

On définit la pulsation  $\omega$  et la période  $T$  du mouvement classique par :

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi}{\sqrt{2\mu} \int_{R_-}^{R_+} p^{-1}(R) dR} \quad (5.8)$$

La période  $T$  dépend du niveau vibrationnel  $v$ . Il s'agit d'un temps typiquement de l'ordre de quelques centaines de picosecondes, très inférieur au temps de désexcitation de la molécule par émission spontanée, qui est de l'ordre de la nanoseconde.

Remarquons que, d'après la condition de validité de l'approximation B.K.W. de l'équation 5.4, la longueur  $\Lambda_{dB}$  (respectivement  $p$ ) doit être la plus petite possible (respectivement la plus grande possible). Il apparaît d'après la règle de quantification (équation 5.6) que  $p(R)$  sera d'autant plus grand que le nombre  $n$  est grand. Par suite, plus le nombre quantique  $n$  est grand, plus la solution 5.7 est exacte. Par ailleurs,  $n$  représente le nombre de nœuds de la fonction d'onde et la solution 5.7 correspond donc au  $(n+1)^{ième}$  niveau lié du puits de potentiel  $V(R)$ .

### 5.2.2 Les traitements semi-classiques

Deux modèles sont souvent très utilisés pour l'analyse des données spectroscopiques moléculaires. La méthode **R.K.R.** utilise les données expérimentales des énergies des niveaux ro-vibrationnels d'un état électronique pour retrouver la courbe du potentiel électronique associé. Le modèle de **LeRoy-Bernstein**, quant à lui, utilise la position des derniers niveaux vibrationnels, pour trouver la forme asymptotique du potentiel. La particularité de ce traitement est qu'il compense un manque de données expérimentales par une information théorique sur la forme analytique du potentiel. En effet, asymptotiquement, on ne prend en compte que le premier terme du développement multipolaire. Nous décrivons ici brièvement ces méthodes.



### 5.2.2.1 Le traitement R.K.R.

Ce traitement a été mise au point par R. Rydberg, O. Klein et A.L.G. Rees. Il découle directement de l'approximation semi-classique B.K.W. Il est utilisé dès que l'on dispose de la position expérimentale d'un très grand nombre de niveaux d'énergies ro-vibrationnels. Le principe est le suivant : si on dispose d'un jeu de données spectroscopiques  $E(v, J)$ , on peut construire un potentiel dont les énergies  $E(v, J)$  sont énergies propres de vibration-rotation. En effet, cette méthode fournit l'énergie et les points tournants classiques internes et externes de la courbe de potentiel. La connaissance de progressions rotationnelles pour chaque niveau de vibration est obligatoire. Le potentiel calculé par cette méthode, qu'on note  $V_{RKR}(R)$ , n'a pas forcément un vrai sens physique. Il est d'autant plus proche du potentiel réel  $V(R)$  que le mouvement des noyaux s'effectue dans un potentiel isolé des autres potentiels voisins, c'est-à-dire un potentiel dont les couplages non adiabatiques sont négligeables.

On suppose que le spectre est connu. Les positions en énergie  $E(v, J)$  des états ro-vibrationnels du potentiel sont donc connues. On définit alors la fonction  $E^{exp}$  qui extrapole ces niveaux d'énergie. Selon le développement de Dunham <sup>2</sup>, on écrit cette fonction :

$$E^{exp}(v, J) = U_e + G_v + B_v J(J+1) - D_v (J(J+1))^2 + \dots \quad (5.9)$$

où  $U_e$  est l'énergie de dissociation à la distance internucléaire d'équilibre,  $G_v$  représente l'énergie sans la rotation (pour  $J = 0$ ),  $B_v$  est la constante de rotation dépendant de  $v$  et enfin  $D_v$  le terme de distortion centrifuge.

On sépare la partie rotationnelle du potentiel  $V_{RKR}(R)$  en introduisant le terme  $V_{RKR}^{J=0}(R)$  :

$$V_{RKR}(R) = V_{RKR}^{J=0}(R) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} \quad (5.10)$$

Afin d'aboutir aux valeurs des points tournants classiques, qui dépendent de  $E$  et de  $J$ ,  $R_+(E, J)$  et  $R_-(E, J)$ , on introduit la quantité  $A(E, J)$  qui représente l'aire comprise entre le potentiel  $V_{RKR}(R)$  et l'énergie  $E$  :

$$A(E, J) = \int_{R_-}^{R_+} [E - V_{RKR}(R)] dR \quad (5.11)$$

---

<sup>2</sup>Le développement de Dunham consiste à écrire l'énergie propre sous forme d'un développement au voisinage de la position d'équilibre du puits de potentiel. On exprime les énergies propres de rotation-vibration par le développement :  $E(v, J) = U_e + \sum_{ij} Y_{ij} (v + \frac{1}{2})^i (J(J+1))^j$  où on note  $K_j(v) = \sum_i Y_{ij} (v + \frac{1}{2})^i$ .  $K_0(v) = G_v$  représente l'énergie sans rotation et  $K_1(v) = B_v$  est la constante de rotation.

En calculant les dérivées partielles de  $A(E, J)$  par rapport à  $J$  et à  $E$ , on obtient :

$$\left. \frac{\partial A}{\partial E} \right|_{J(J+1)} = R_+ - R_- \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial A}{\partial(J(J+1))} \right|_U = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{1}{R_-} - \frac{1}{R_+} \right)$$

À l'aide de la relation  $\int_a^b \sqrt{\frac{b-x}{x-a}} dx = \frac{\pi}{2}(b-a)$ , on réécrit l'intégrale  $A$  :

$$A = \frac{2}{\pi} \int_{E_{min}}^E \int_{R_-}^{R_+} dR \sqrt{\frac{E - \tilde{E}}{\tilde{E} - V_{RKR}(R)}} d\tilde{E} \quad (5.12)$$

En utilisant la condition de quantification donnée par l'équation 5.6 et en la dérivant par rapport à  $E$ , on montre que :

$$\frac{dv}{dE} = \frac{\sqrt{2\mu}}{2\pi\hbar} \int_{R_-}^{R_+} \frac{dR}{\sqrt{E - V_{RKR}(R)}} \quad (5.13)$$

En substituant l'équation 5.13 dans l'équation 5.12, on réécrit  $A$  comme :

$$A = \frac{2}{\pi} \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\mu}} \int_{E_{min}}^E \sqrt{E - \tilde{E}} dv \quad (5.14)$$

En remplaçant  $\tilde{E}$  par les positions en énergie expérimentales  $E^{exp}(v, J)$  et en utilisant un changement de variable du type  $v \longleftrightarrow E$ , on montre que :

$$A(E, J) = \frac{4\pi}{\sqrt{2\mu}} \int_{v_{min}}^{v_{BKW}} \sqrt{E - E^{exp}(v, J)} dv \quad (5.15)$$

$v_{min}$  représente, ici, le niveau effectif du fonds du puits, où les deux points tournants coïncident. D'après la règle de quantification 5.6,  $v_{min} = -0.5$ .

En utilisant la formule 5.15, on obtient les formules de R.K.R. :

$$\frac{1}{R_-(E, J)} - \frac{1}{R_+(E, J)} = \frac{2\sqrt{2\mu}}{\hbar} \int_{v_{min}}^{v_{BKW}} \frac{B_v - 2D_v J(J+1) + \dots}{\sqrt{E - E^{exp}(v, J)}} dv \quad (5.16)$$

$$R_+(E, J) - R_-(E, J) = \frac{2\hbar}{\sqrt{2\mu}} \int_{v_{min}}^{v_{BKW}} \frac{1}{\sqrt{E - E^{exp}(v, J)}} dv \quad (5.17)$$

La démarche est donc la suivante : par ajustement des données ro-vibrationnelles par le développement de Dunham (équation 5.9), on en déduit les constantes de vibration et

rotation  $G_v$  et  $B_v$ . On calcule ensuite pour ces constantes les rayons internes et externes de chaque niveau vibrationnel, ce qui construit le potentiel. Notons que cette méthode est valable tant que l'approximation B.K.W est valable. Autrement dit, la pente du puits de potentiel ne doit pas être trop faible. À titre d'exemple, cette technique n'est pas valide pour le dernier niveau du puits de potentiel.

### 5.2.2.2 La formule de LeRoy-Bernstein

En 1970, LeRoy et Bernstein [71] et W. C. Stwalley [102] ont développé une théorie semi-classique qui permet de donner une expression analytique de l'énergie des niveaux vibrationnels proches de la limite asymptotique d'un potentiel  $V(R)$ . Cette approche est asymptotique, car la contribution à l'énergie due à l'interaction dipôle-dipôle suffit, dans notre cas, pour écrire le potentiel. Ceci nous intéresse, puisque la réaction de photoassociation est particulièrement favorable dans les zones asymptotiques du puits de potentiel moléculaire. Dans le cas général, on écrit le potentiel asymptotique comme :

$$V(R) = D - \frac{c_n}{R^n}, \text{ avec } n \geq 2 \quad (5.18)$$

où  $D$  est la limite de dissociation du potentiel et  $c_n$  le premier terme de développement multipolaire du potentiel moléculaire.

L'idée de base de la théorie de LeRoy-Bernstein est d'utiliser l'approximation B.K.W. pour décrire les fonctions d'ondes des niveaux vibrationnels proche de la limite asymptotique. Contrairement à la méthode R.K.R., il suffit que l'on dispose de la position expérimentale en énergie  $E(v)$ , par rapport à une limite de dissociation, d'un certain nombre de niveaux vibrationnels  $v$ . On n'a pas besoin de connaître une progression rotationnelle pour chaque valeur de  $v$ .

On part de la règle de quantification de Bohr-Sommerfeld (équation 5.6). Pour un niveau vibrationnel  $v$  d'énergie  $E(v) = E$ , on écrit :

$$\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar} \int_{R_-}^{R_+} \sqrt{E(v) - V(R)} dR = \pi(v + \frac{1}{2}) \quad (5.19)$$

où  $\mu$  est la masse réduite et  $R_-$  et  $R_+$  sont les points tournants classiques interne et externe tels que  $V(R_{\pm}) = E$ .

À cause de la forme compliquée du puits de potentiel réel  $V(R)$ , l'intégrale, qu'on note  $\beta = \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \int_{R_-}^{R_+} \sqrt{E(v) - V(R)} dR$ , dépend fortement de  $E$  et de  $V(R)$ . Néanmoins, la

différentielle de  $\beta$  :

$$\frac{d\beta}{dE} = \frac{dv}{dE} = \frac{\sqrt{2\mu}}{h} \int_{R_-}^{R_+} \frac{dR}{\sqrt{E(v) - V(R)}} = \frac{1}{\hbar\omega} \quad (5.20)$$

qui représente la densité d'états, est dominée par sa partie dans le domaine  $V(R) \simeq E$ .

Afin de mieux comprendre l'intégrale de l'équation 5.20, on a tracé la fonction  $\frac{1}{\sqrt{E(v) - V(R)}}$  pour un potentiel du type Lennard-Jones. La figure 5.1 montre ce potentiel pour une profondeur de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . On montre sur la même figure trois niveaux vibrationnels effectifs d'énergie égale à  $-100$ ,  $-200$  et  $-300 \text{ cm}^{-1}$ . La densité d'états, aux alentours du niveau vibrationnel d'énergie égale à  $-100 \text{ cm}^{-1}$ , est à une constante près, l'aire de la partie hachurée, délimitée par  $R_+$  et  $R_-$ , représentée sur la figure 5.2. Cette même figure montre que la densité d'états est d'autant plus élevée que l'on se rapproche de la limite de dissociation.

Deux approximations sont proposées dans ce traitement. La première approximation, utilisée dans la théorie de LeRoy-Bernstein, consiste à remplacer le vrai potentiel par un potentiel asymptotique du type de celui de l'équation 5.18. Cette hypothèse est confortée par le fait que la fonction d'onde est localisée majoritairement à longue distance. La seconde approximation consiste à évaluer  $R_-$  à 0, ce qui revient à assimiler le mur répulsif à une barrière infinie placée en  $R = 0$ .

En tenant compte des deux approximations et en définissant **l'énergie de liaison** (positive) par  $\epsilon = D - E$ , la densité d'états s'écrit :

$$\frac{d\beta}{d\epsilon} = -\frac{\sqrt{2\mu}}{h} \int_0^{R_+} \frac{dR}{\sqrt{-\epsilon + \frac{c_n}{R^n}}} \quad (5.21)$$

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

$$\frac{d\beta}{d\epsilon} = -\frac{\sqrt{2\mu}}{h} \frac{c_n^{1/n}}{\epsilon^{(n+2)/2n}} \int_0^1 \frac{x^{n/2} dx}{\sqrt{1 - x^n}} \quad (5.22)$$

L'intégrale elliptique vaut :  $\int_0^1 \frac{x^{p-1} dx}{(1-x)^{1-q}} = \frac{\Gamma(p)\Gamma(q)}{\Gamma(p+q)}$  où  $\Gamma$  est la fonction gamma d'Euler. On a donc :

$$\frac{d\beta}{d\epsilon} = \frac{dv}{d\epsilon} = -\frac{\sqrt{2\mu}}{h} \frac{c_n^{1/n}}{\epsilon^{(n+2)/2n}} \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(1/2 + 1/n)}{n \Gamma(1 + 1/n)} \quad (5.23)$$

Cette expression montre que la densité d'états dépend de  $n$  ainsi que de  $\epsilon$ . En particulier, pour  $n = 3$ , la densité d'états est proportionnelle à  $\epsilon^{-5/6}$ .

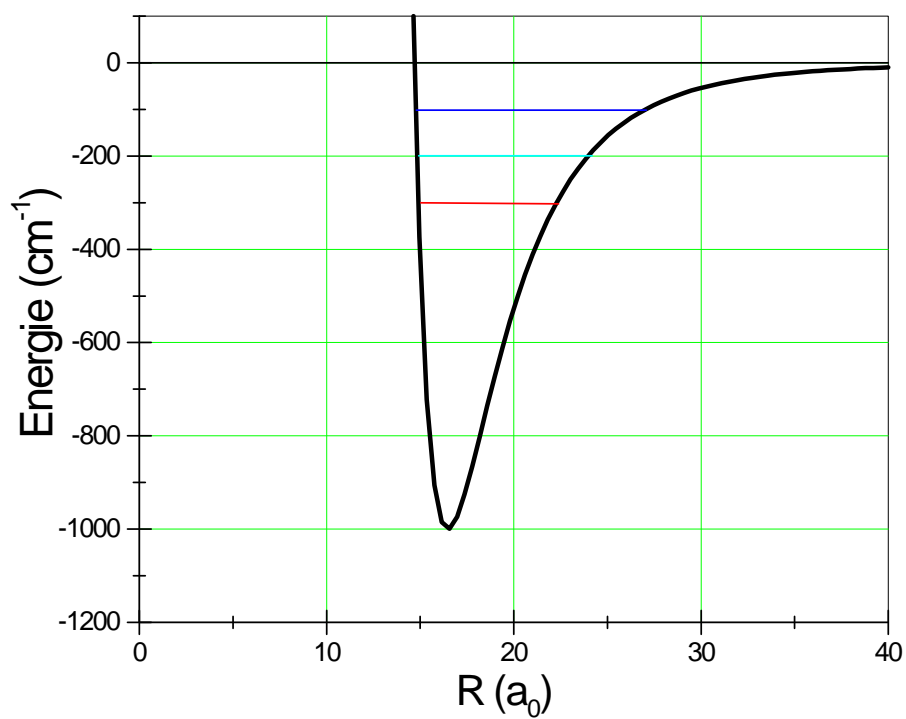


FIG. 5.1 – Courbe de potentiel du type Lennard-Jones :  $V(R) = C\left(\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6\right)$  où  $C$  et  $\sigma$  sont des constantes. La profondeur du puits est ici égale à  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . On représente aussi trois niveaux vibrationnels effectifs situés à 100, 200 et  $300 \text{ cm}^{-1}$  au-dessous de la limite de dissociation.

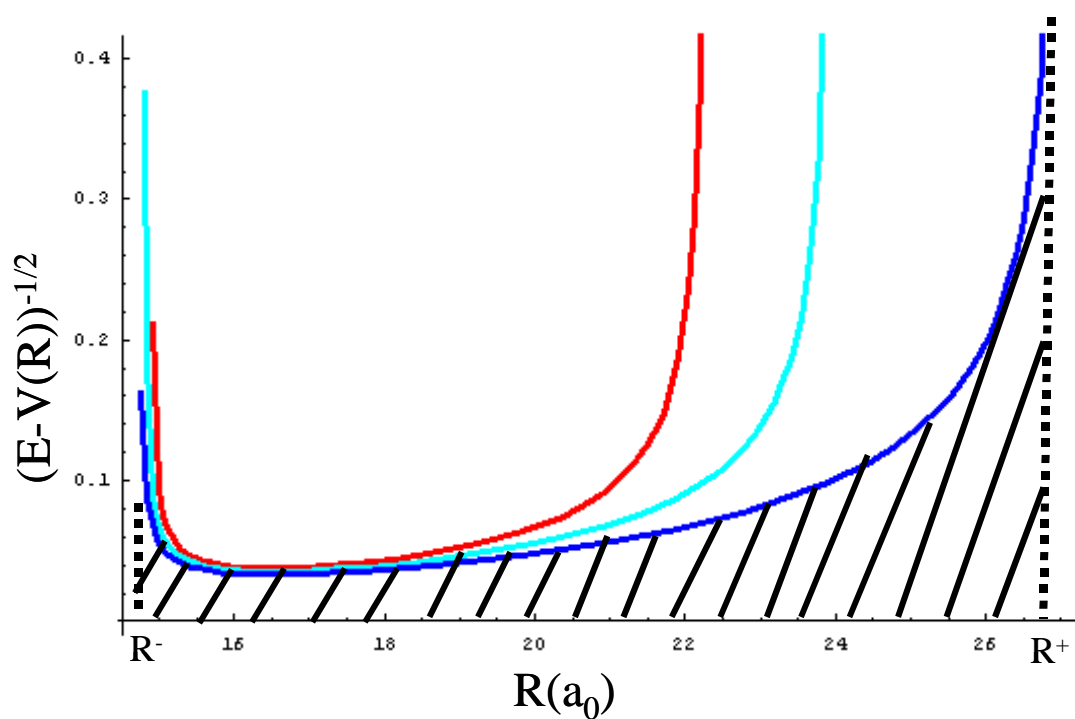


FIG. 5.2 – Courbes représentant la quantité  $1/\sqrt{E - V(R)}$  où  $V(R)$  est un potentiel du type Lennard-Jones, pour différentes valeurs de  $E$ ,  $-100$ ,  $-200$  et  $-300 \text{ cm}^{-1}$  pour les courbes bleue, cyan et rouge, respectivement. On représente aussi sur le graphe la position des points tournants externe et interne pour un niveau vibrationnel effectif situé à  $E = -100 \text{ cm}^{-1}$ .

On obtient après intégration le l'équation 5.23 :

$$v_D - v = H_n^{-1} \epsilon^{(n-2)/2n} \quad (5.24)$$

$$\text{où } H_n^{-1} = \frac{\sqrt{2\mu}}{\sqrt{\pi}} \frac{c_n^{1/n}}{\hbar(n-2)} \frac{\Gamma(1/2 + 1/n)}{\Gamma(1 + 1/n)} \quad (5.25)$$

La quantité  $v_D$  est la constante d'intégration. Sa partie entière est le nombre de niveaux vibrationnels dans le potentiel moléculaire. On peut aussi définir  $v_D$  comme étant un nombre quantique vibrationnel effectif qui correspondrait à une énergie  $E(v_D) = D$ . Si  $v_D$  n'est pas entier, il n'existe pas de niveau lié à la limite de dissociation. La partie non entière de  $v_D$  donne quant à elle le déphasage (à  $\pi$  près) entre le dernier niveau vibrationnel et l'état d'énergie de liaison nulle. En effet, la partie interne du puits de potentiel engendre un déphasage à la réflexion de la fonction d'onde, déphasage qui intègre toutes les interactions à courte distance. On reviendra sur ce point, en détail, lors de l'analyse des données spectroscopiques. Notons que la formule de LeRoy-Bernstein n'est pas valable pour les niveaux localisés très près de la limite de dissociation. Le critère de validité est défini relativement au nombre  $v$ , et la validité de l'approche est donnée par  $\sim 1/(\pi v)^2$ .

La quantité  $H_n^{-1}$  est une constante contenant le coefficient asymptotique  $c_n$ . L'équation 5.24 représente la formule dite de LeRoy-Bernstein. Elle permet de relier le nombre de vibration  $v$  aux coefficients asymptotiques  $c_n$  du premier terme du développement multipolaire et aux niveaux d'énergie expérimentaux.

D'autres formes équivalentes de cette formule ont été proposées. Si  $E(v)$  est l'énergie du niveau vibrationnel  $v$  alors :

$$E(v) = D - [(v_D - v) \frac{(n-2)}{2n} \hbar \sqrt{\frac{2\pi}{\mu}} \frac{\Gamma(1/2 + 1/n)}{\Gamma(1 + 1/n)} \frac{n}{c_n^{1/n}}]^{2n/(n-2)} \quad (5.26)$$

J'adopte aussi dans le manuscrit, une autre forme de la formule de LeRoy-Bernstein. En définissant l'énergie de liaison du niveau  $v$  par  $\epsilon_v = D - E(v)$ , on a :

$$v_D - v = (\epsilon_v / E_n)^{(n-2)/2n} \quad (5.27)$$

où  $E_n = (H_n)^{2n/(n-2)}$ .

### Méthode d'analyse utilisant la formule de LeRoy-Bernstein :

On sait que la photoassociation permet de mesurer les énergies  $E(v)$  des niveaux excités proches de la limite de photoassociation, et comme on connaît parfaitement la

forme du potentiel à grande distance, on peut ajuster ces données avec la formule de LeRoy-Bernstein. Cette analyse permet de déduire le potentiel asymptotique à savoir le coefficient  $c_n$ ,  $D$  ainsi que  $v_D$  à un entier près.

La méthode d'ajustement est la suivante : pour une série vibrationnelle déjà identifiée, on attribue le nombre vibrationnel  $v = 0$  à la première raie observée, par exemple celle de plus basse énergie. L'origine des  $v$  est donc arbitraire. Les raies suivantes sont numérotées 1, 2, ..... $v$ . On trace ensuite  $v$  en fonction de  $E(v)$  (voir figure 5.3). La courbe obtenue est ajustée par la formule 5.26. On déduit trois paramètres :  $c_n$ ,  $D$  ainsi que  $v_D$ .

Pour illustrer cette méthode, on l'applique sur les données expérimentales de la série  $0_g^-$ . Sur la figure 5.3, on reporte le nombre  $v$  en fonction des positions en énergie des 12 niveaux vibrationnels identifiés de la série  $^{87}\text{Rb}(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_g^-$ . La formule d'ajustement est :

$$v = v_D - 1.35846 \times (c_6[\text{en u.a.}])^{1/6} \times (D - E^{\text{exp}}[\text{en cm}^{-1}])^{1/3} \quad (5.28)$$

Trois ajustements ont été faits :

- (i) un premier prenant les 12 points
- (ii) un deuxième ne prenant en compte que les 6 premiers points
- (iii) un troisième ne prenant en compte que les 6 derniers points.

Le résultat de l'ajustement est rapporté sur le tableau suivant :

	12 points	6 premiers points	6 derniers points
$c_6$ en $10^5$ u.a.	$1.75 \pm 0.90$	$1.65 \pm 1.90$	$1.44 \pm 17.4$
$D$ en $\text{cm}^{-1}$	$12578.8 \pm 6.6$	$12578.5 \pm 16.2$	$12578.7 \pm 46.3$
$v_D$	$23.4 \pm 4.0$	$22.9 \pm 9.5$	$22.8 \pm 27$
$\chi^2$	0.00132	0.00026	0.00152

L'ajustement des données expérimentales de la figure 5.3 semble donc à première vue bon. Malgré la faible valeur de  $\chi^2$ , le zoom figurant en encart met en évidence un écart à la loi de LeRoy-Bernstein avec un ajustement ne passant pas par la barre d'erreur. À ce stade, on peut mettre en cause soit les barres d'erreurs, soit le modèle utilisé pour l'ajustement. Les barres d'erreurs ont été vérifiées et même si elles sont plus grandes, le problème persiste. Cette formule, souvent utilisée pour analyser les données des expériences de photoassociation, est donc à revoir. On reviendra sur ce point ensuite. L'ajustement sur 6 points seulement est encore plus mauvais, surtout pour les 6 points proches de la limite où l'incertitude sur la valeur du coefficient  $c_6$  est grande.



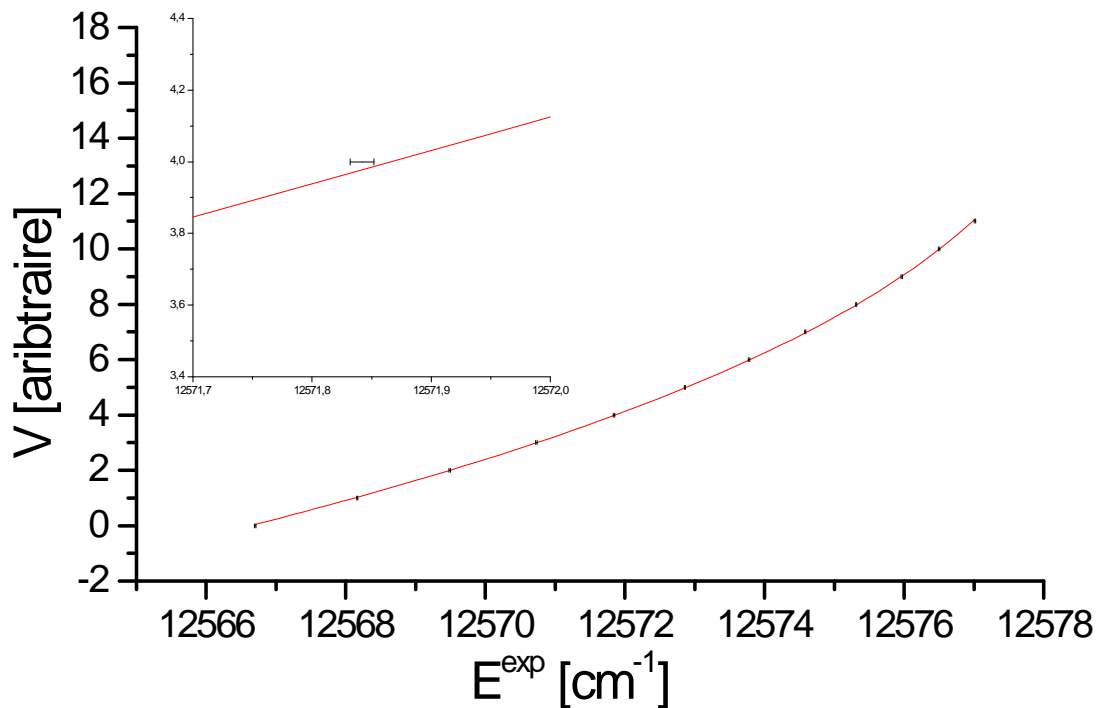


FIG. 5.3 – Illustration de la méthode d'analyse utilisant la formule de LeRoy-Bernstein : les énergies expérimentales de la série  $^{87}\text{Rb}(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_g^-$  sont tracées en fonction d'un  $v$  arbitraire. L'ajustement des 12 points avec la formule de LeRoy-Bernstein 5.28 donne les valeurs de  $c_6$ ,  $D$  et  $v_D$ . En encart, on montre un zoom de l'ajustement autour du point situé vers  $12572 \text{ cm}^{-1}$ . Le trait rouge ne passe pas dans la barre d'erreur, estimée à  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ .

### 5.2.2.3 Near-Dissociation-Expansion

La théorie N.D.E. (Near-Dissociation-Expansion) englobe le formalisme de LeRoy-Bernstein. En effet, comme la photoassociation sonde des niveaux très proches du seuil de dissociation, le développement de Dunham n'est pas valable et, au voisinage de la limite de dissociation, on emploie la méthode N.D.E. Elle permet d'obtenir des valeurs pour les constantes  $G_v^\infty$  et  $B_v^\infty$ , qui représentent respectivement l'énergie sans rotation et la constante de rotation. On trouve dans la littérature les expressions suivantes :

$$G_v^\infty = D - X(n)(v_D - v)^{2n/(n-2)} \quad (5.29)$$

$$B_v^\infty = X_1(n)(v_D - v)^{\frac{2n}{n-2}-2} \quad (5.30)$$

La formule 5.29 nous rappelle la formule de LeRoy-Bernstein 5.26. La formule 5.30, quant à elle, est obtenue en calculant la constante rotationnelle  $B(v) = \langle v | \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} | v \rangle$ , où  $|v\rangle$  est la fonction d'onde semi-classique obtenue dans le cadre de l'approximation B.K.W. (voir équation 5.7). La suite du calcul est similaire à celui développé dans la référence [71].

Les formules 5.29 et 5.30 sont obtenues dans le cas de  $R$  élevés (grande distance inter-nucléaire). Cependant, dans cette zone asymptotique, d'autres termes du développement multipolaire doivent éventuellement être pris en compte. La structure hyperfine et les effets de retard ne sont plus négligeables. L'utilisation des coefficients de Padé permet d'éviter ce problème. La méthode consiste à ajuster les données issues de l'expérience avec des coefficients  $G_v^\infty$  et  $B_v^\infty$  multipliés par des coefficients de Padé, qui sont des rapports de fonctions polynômes de la quantité  $(v_D - v)$ , choisis de degré aussi faible que possible. Cette procédure permet d'obtenir des valeurs des constantes  $G_v$  et  $B_v$  qui décrivent bien les résultats expérimentaux.

### 5.2.2.4 Traitement numérique

Les données issues de l'expérience peuvent être traitées en utilisant divers algorithmes numériques. Dans le cas des expériences de photoassociation, le traitement numérique est souvent basé sur les théories que l'on vient de citer. Dans les plupart des situations, il s'agit de la théorie R.K.R. Ces approches numériques aboutissent à des déterminations correctes des parties asymptotiques des puits de potentiel moléculaire, en particulier des coefficients du développement multipolaire  $c_n$ . Par exemple, cette méthode a été utilisée par les auteurs de la référence [81] qui, grâce à une procédure de type R.K.R., ont pu

construire le puits de potentiel externe de l'état  $(6s_{1/2} + 6p_{3/2})0_g^-$  du césium . Dans une première étape, les données spectroscopiques ont été ajustées afin d'obtenir les coefficients du développement de Dunham. Les coefficients  $G_v$  et  $B_v$  sont ensuite déduits. Le développement de Dunham n'est plus valide près de la limite de dissociation. Les coefficients issus du premier ajustement sont les valeurs d'entrée pour un deuxième ajustement utilisant une procédure du type N.D.E. Une fois en possession des valeurs  $G_v$  et  $B_v$ , les auteurs obtiennent, grâce aux équations 5.16 et 5.17, pour chaque  $v$ , les valeurs des points tournants internes et externes  $R_-$  et  $R_+$ . Connaissant l'ensemble des points tournants, le potentiel a été construit et ses énergies propres de vibration et de rotation ont été calculées. La différence entre les niveaux expérimentaux et les niveaux calculés est estimée à moins de  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ . Les auteurs ont aussi évalué la profondeur du puits, le coefficient asymptotique  $c_3$  et le nombre  $v_D$ . La précision sur la détermination est de 1 % pour le coefficient  $c_3$  et de 0.5 % pour  $v_D$ .

## 5.3 Graphes de Lu-Fano

### 5.3.1 Introduction

Nous avons exposé, dans la section précédente, la plupart des approches couramment utilisées dans le traitement des données spectroscopiques de photoassociation. Ces démarches ont été fréquemment utilisées pour analyser les spectres. Certes, ces méthodes ont montré de grands avantages. La preuve en est le nombre de publications traitant de ce genre de problème. De bonnes précisions ont été obtenues sur les coefficients  $c_n$ , sur la valeur des limites de dissociation, sur les durées de vie atomiques ainsi que sur les longueurs de diffusion, ceci pour tous les atomes en jeu dans des expériences de photoassociation. Le problème de ces méthodes est qu'elles traitent toutes de la région asymptotique, excepté la méthode R.K.R. qui traite à la fois les régions intermédiaire et longue distance. En effet, la difficulté se situe dans la détermination de potentiel précis pour les régions de courte distance, même si les calculs *ab.initio* sont très précis. On connaît mal, dans la plupart des cas, le comportement du potentiel dans la région répulsive ainsi que au fond du puits. On surmonte souvent ce problème par l'utilisation des méthodes purement asymptotiques, comme la méthode d'analyse à longue distance proposée par LeRoy et Bernstein [71]. En plus, cette dernière méthode, par exemple, très efficace pour les niveaux vibrationnels

proches de la limite de dissociation, suppose que les états électroniques sont complètement découplés entre eux. Autrement dit, on considère qu'aucune perturbation n'est présente pour l'état considéré. De plus, si on prend en considération ces perturbations, leurs effets, par exemple sur les niveaux d'énergie, sont en total moyennés par l'ajustement et ne seront pas ainsi détectés par l'analyse. Dans ces procédures d'analyse, les niveaux d'énergie du puits de potentiel moléculaire correspondent à un mouvement vibrationnel dans un problème à une voie. Cependant, beaucoup de spectres de photoassociation expérimentaux montrent une plus grande complexité et exigent une analyse à plusieurs voies.

Dans cette section, intitulée Graphes de Lu-Fano, nous allons introduire la méthode que nous avons appliquée aux progressions vibrationnelles observées. C'est une méthode bien connue dans le domaine atomique, en particulier dans la physique traitant les atomes très excités : les atomes de **Rydberg**.

### 5.3.2 Séries d'états de Rydberg et graphes de Lu-Fano

Un atome de Rydberg est un atome excité avec un nombre quantique principal,  $n$ , grand. Autrement dit, un atome où l'électron est excité sur un niveau lié situé près de la limite d'ionisation.

On rappelle que, pour l'atome d'hydrogène, l'interaction entre un électron et le noyau est décrite par le potentiel coulombien :

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (5.31)$$

où  $r$  est la distance électron-noyau.

L'énergie de l'électron est quantifiée et vaut :

$$E(n) = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{R_y}{n^2} \quad (5.32)$$

où  $R_y$  est la constante de Rydberg et vaut  $13,6 \text{ eV}$ . Le potentiel  $V(r)$  possède une infinité de niveaux liés.

Dans le cas où l'atome n'est pas l'atome d'hydrogène, par exemple un alcalin, la situation est un peu différente, cependant, les atomes de Rydberg alcalins ont des propriétés similaires à celles de l'atome d'hydrogène. L'électron excité est la plupart du temps à grande distance du noyau. Il voit donc une charge  $+1$ , et ressent un potentiel identique à celui de l'équation 5.31. Cependant, de point de vue quantique, la probabilité de présence de l'électron à courte distance n'est pas nulle. Au voisinage du cœur de l'atome,

cet électron voit un potentiel plus attractif que celui du potentiel de l'équation 5.31. Par conséquent, la fonction d'onde à courte distance oscille plus vite que dans le cas de l'Hydrogène. La fonction d'onde électronique d'un électron de Rydberg alcalin prend un déphasage par rapport à la fonction d'onde d'un électron de Rydberg de l'atome d'Hydrogène. Ce déphasage se traduit dans les conditions de quantification par ce qu'on appelle le **défaut quantique**, qu'on note souvent  $\mu$ . L'énergie des niveaux propres des atomes de Rydberg alcalins s'écrit :

$$E \sim -R_y/(n - \mu)^2 \quad (5.33)$$

L'équation 5.33 est appelée loi de Rydberg. Cette loi est identique à l'équation 5.32 si on introduit la quantité  $n^* = n - \mu$ , non entière.

L'approche de Lu-Fano a été beaucoup appliquée à la spectroscopie d'atomes de Rydberg (consulter par exemple [103] et [104]). Elle mène à une caractérisation simple et précise d'une série de Rydberg quelconque. Les graphes de Lu-Fano représentent l'un des outils forts de la théorie du défaut quantique à plusieurs voies<sup>3</sup>. Cette méthode est un outil puissant pour traiter les couplages entre les séries de Rydberg.

La méthode de Lu-Fano, proposée par K.T. Lu et U. Fano en 1970 [105], consiste à extraire le défaut quantique des mesures expérimentales, par exemple en inversant la formule 5.33, et à tracer le défaut quantique en fonction de l'énergie de liaison de l'état de Rydberg. Toute déviation par rapport à une valeur constante de la valeur du défaut quantique est la signature d'une perturbation. Généralement, la perturbation est due soit aux effets du cœur atomique, soit à un couplage avec des séries de Rydberg voisines. À titre d'exemple, on montre sur la figure 5.4 un graphe de Lu-Fano "typique" montrant un couplage entre deux séries de Rydberg de l'atome de baryum. Le couplage se traduit par la perturbation visible sur le graphe (entouré par le cercle rouge).

### 5.3.3 Analogie atomes de Rydberg - molécules de grande élancement

On remarque une grande analogie entre les atomes de Rydberg et les systèmes moléculaires de grande élancement. Dans les deux cas, les systèmes sont de grande élancement, et leurs propriétés ne dépendent pratiquement que de leurs paramètres d'interaction asymptotique. Par conséquent, la théorie du défaut quantique est capable de décrire ces deux

---

<sup>3</sup>Connue en anglais sous le nom : The multichannel quantum defect theory (MQDT).

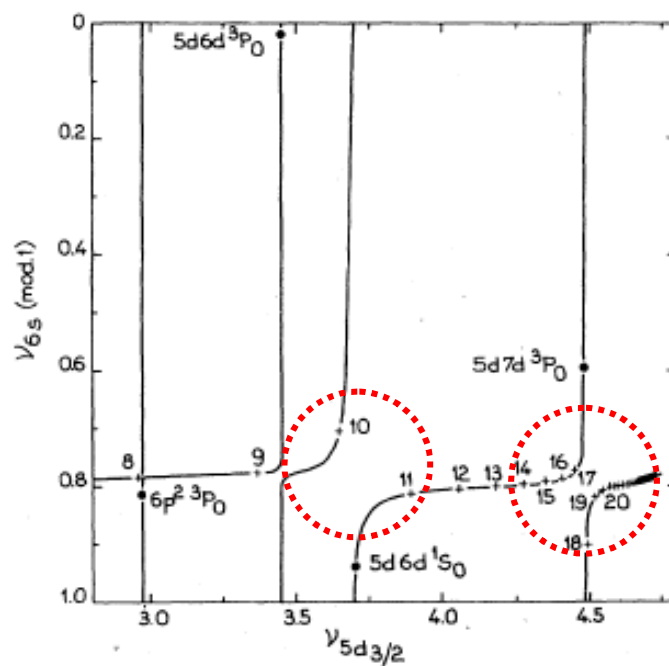


FIG. 5.4 – Graphe de Lu-Fano montrant des couplages entre deux séries de Rydberg voisines de l'atome de baryum. Les cercles rouges entourent les perturbations. Cette figure est extraite de la référence [106].

systemes.

Par ailleurs, la théorie semi-classique de LeRoy-Bernstein, exposée dans le paragraphe 5.2.2.2, a été traitée dans le cas général d'un potentiel variant comme  $c_n/R^n$ . Certes, le calcul des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène est un résultat historique de la mécanique quantique. Cependant, on peut facilement retrouver ce résultat en utilisant la théorie de LeRoy-Bernstein. En effet, dans le cas des atomes de Rydberg, l'interaction asymptotique est de la forme  $c_i/R^i$  où  $i = 1$ . On s'attend alors à ce que l'approximation B.K.W. reste valable jusqu'à la limite d'ionisation. En appliquant la formule de LeRoy-Bernstein pour un potentiel coulombien de l'équation 5.31, on trouve :

$$E = D - \frac{4}{\pi} \left( \frac{\Gamma(3/2)}{\Gamma(2)} \right)^2 \frac{m_e e^4}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{(n - n_D)^2} \quad (5.34)$$

Puisque la quantité  $\frac{4}{\pi} \left( \frac{\Gamma(3/2)}{\Gamma(2)} \right)^2$  est égale à 1. On retrouve exactement la formule donnée par l'équation 5.33.

En résumé, les systèmes moléculaires de grande élongation présentent une forte analogie avec les atomes de Rydberg. Cette forte analogie repose sur le fait que les deux systèmes sont caractérisés par des interactions à longue distance en  $R^{-n}$ . Quant aux interactions à courte distance, elles se traduisent par un déphasage de la fonction d'onde à longue distance et, par suite, par un déplacement des niveaux d'énergie.

Le tableau suivant récapitule cette analogie :

	Atomes de Rydberg	Molécules de grandes élongations
$V(R)$	$-1/r$	$-1/R^n$
Loi d'énergie de liaison	$\epsilon(n) = -R_y(n - n_D)^{-2}$	$\epsilon_v = E_n(v_D - v)^{2n/(n-2)}$
ordre de grandeur de $v$ ou $n$	élevé	élevé

### 5.3.4 Extension de la méthode aux données moléculaires

La méthode Lu-Fano a été développée dans le cadre de la théorie du défaut quantique à plusieurs voies et utilisée pour interpréter des expériences de collision électron-ion ou plus souvent d'atomes de Rydberg. Les auteurs de la référence [107] ont appliqué théoriquement

la méthode des graphes de Lu-Fano à des potentiels moléculaires asymptotiques non-coulombiennes. Dans ce travail, Ostrovsky et al. ont généralisé les graphes de Lu-Fano aux potentiels qui se comportent asymptotiquement en  $R^{-n}$  ( $n \geq 2$ ). Ils ont, tout d'abord, montré que deux séries vibrationnelles couplées peuvent être ajustées par deux défauts quantiques généralisés et un paramètre de couplage. Ensuite, comme application, ils ont pris le cas d'un couplage entre deux puits de potentiel variant en  $-c_3/R^3$ . Le graphe de Lu-Fano est construit numériquement et ajusté par la formule de couplage (équation 23 de la référence [107]). L'ajustement fournit les deux défauts quantiques non perturbés ainsi que la valeur du couplage. Une étude similaire a été réalisée dans le cas où le potentiel contient en plus un terme en  $-c_6/R^6$ .

Une étude théorique, réalisée par V. Kokooline al. [108], traite de la perturbation subie par l'état  $0_u^+(ns_{1/2} + np_{1/2,3/2})$  dans les molécules  $Cs_2$  et  $Rb_2$ . Le calcul des énergies de liaison perturbées se fait numériquement en utilisant la méthode "mapped fourier grid". L'interprétation est réalisée avec les graphes des Lu-Fano généralisés ajustés avec la théorie du défaut quantique à deux voies. L'ajustement donne les valeurs des défauts quantiques non perturbés ainsi que le paramètre du couplage.

Une tentative d'application de la méthode Lu-Fano a été faite sur des données expérimentales de  $Cs_2$   $0_u^+(6s_{1/2} + 6p_{1/2,3/2})$ , issues d'un spectre de photoassociation sous les limites  $6s + 6p_{1/2}$  et  $6s + 6p_{3/2}$  [109]. Ce travail était plutôt une comparaison entre l'expérience et la théorie. L'approche consiste à calculer les deux nombres quantiques  $v_1$  et  $v_2$  relatifs à la série de niveaux observées  $0_u^+(6s_{1/2} + 6p_{1/2})$ . Les quantités  $v_1$  et  $v_2$  sont calculées à partir de la loi de LeRoy-Bernstein, respectivement, par rapport aux deux limites  $6s_{1/2} + 6p_{1/2}$  et  $6s_{1/2} + 6p_{3/2}$ . Le graphe de Lu-Fano associé est tracé comme  $v_1$  (modulo 1) en fonction de  $v_2$ . On verra, par la suite, que les graphes de Lu-Fano que nous traçons ne sont pas tout à fait pareils. Ils sont construits en traçant le défaut quantique en fonction de l'énergie de liaison. Dans cette étude, C. Drag et al. [109] considèrent que les niveaux  $0_u^+(6s_{1/2} + 6p_{1/2})$  appartiennent à la courbe de potentiel  $0_u^+$  sous la limite  $D_2$ . Normalement, dans ces conditions, l'application de la formule de LeRoy-Bernstein n'est pas justifiée car on est très loin de la limite  $6s_{1/2} + 6p_{3/2}$  ( $\sim 554 \text{ cm}^{-1}$ ) et le deuxième terme du développement multipolaire n'est plus négligeable. Les auteurs de l'article [109] ont déduit à partir du graphe Lu-Fano trois valeurs : les deux défauts quantiques non perturbés et la constante de couplage. Ces valeurs ont permis le calcul des positions en énergie des mêmes niveaux utilisés dans la construction du graphe Lu-Fano. Les valeurs



d'énergies expérimentales et calculées sont en accord à  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  près. La constante de couplage a permis la détermination théorique de la variation de la largeur des résonances de pré-dissociation en fonction de sa position par rapport au seuil  $6s_{1/2} + 6p_{3/2}$ .

Dans ce qui suit, nous allons exposer les analyses que nous avons faites sur les données expérimentales dont nous disposons. L'analyse est réalisée à partir des graphes de Lu-Fano. Nous ajustons les graphes de Lu-Fano obtenus avec des formules assez simples et nous ne faisons pas recours à des théories compliquées ni à des calculs numériques. Par contre, la méthode exige une parfaite connaissance de la valeur de la limite de dissociation ainsi que les coefficients multipolaires qui interviennent dans le potentiel considéré. L'étude a concerné les trois progressions observées sous la limite  $5s_{1/2} + 5p_{1/2}$  du  $^{87}\text{Rb}$  :  $0_g^-$ ,  $0_u^+$  et  $1_g$ . Notre approche est la suivante :

★ Après identification des états vibrationnels de chacune des séries, les énergies de liaison, notées  $\epsilon$ , sont mesurées par rapport à la limite de dissociation appropriée. Je reviendrai sur le problème de la définition de la limite de dissociation.

$$\epsilon = D - E ; \epsilon > 0 \quad (5.35)$$

★ Nous calculons la quantité  $v_D - v = v^*$  via la formule de LeRoy-Bernstein (équation 5.24). Cette étape suppose que la valeur de la limite de dissociation ainsi que les coefficients asymptotiques sont connus. Notons que  $int(v^*)$  est tout simplement le numéro du niveau vibrationnel d'une série, mais compté depuis la limite de dissociation et non pas depuis le fond du puits de potentiel.

★ On définit, pour chaque niveau, le défaut quantique  $\delta$  donné par :

$$\delta = v^* - int(v^*) \quad (5.36)$$

où la fonction  $int$  représente la fonction partie entière.

★ On trace le graphe de Lu-Fano correspondant à une série vibrationnelle donnée :

$$\delta = f(\epsilon)$$

Nous allons maintenant exposer les analyses effectuées sur nos données expérimentales en utilisant le graphe de Lu-Fano.

## 5.4 Analyse des états $0_g^-$

### 5.4.1 Niveaux observés

Pour l'état  $0_g^-$ , nous avons détecté 12 résonances. On note ces niveaux vibrationnels  $^{87}\text{Rb}(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_g^-$ . Ces niveaux se situent entre la limite de dissociation  $5s_{1/2} + 5p_{1/2}$  et  $12\text{ cm}^{-1}$  au dessous de cette limite. L'énergie de liaison est mesurée par rapport à la limite de dissociation  $^{87}\text{Rb}(5s_{1/2}, F = 2) \rightarrow ^{87}\text{Rb}(5p_{1/2}, F' = 2)$  à  $12578.876\text{ cm}^{-1}$  [110]. Dans le tableau 5.1, sont rapportées les valeurs de ces énergies. Pour une ligne donnée, l'ensemble des valeurs données correspondent à plusieurs observations de la résonance. La première colonne indique la valeur du nombre quantique  $v$ , qui a été calculée par O. Dulieu [52], pour chacun des niveaux observés. Notons qu'aucune résolution de la structure rotationnelle n'a été observée pour ces niveaux.

$v$	$\epsilon$ : positions d'énergie [ $\text{cm}^{-1}$ ]
187	12.173; 12.167; 12.167
188	10.713; 10.713; 10.717; 10.716
189	9.390; 9.397; 9.376; 9.375; 9.3750; 9.374
190	8.147; 8.157; 8.156
191	7.034
192	6.019; 6.020
193	5.098; 5.088
194	4.292; 4.289; 4.280; 4.284; 4.272
195	3.562; 3.564; 3.569; 3.563; 3.563
196	2.909; 2.910; 2.925; 2.925; 2.925
197	2.376; 2.359; 2.376; 2.368; 2.364; 2.379
198	1.861; 1.879; 1.875; 1.873

TAB. 5.1 – Niveaux d'énergie observés de l'état  $^{87}\text{Rb}(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_g^-$ . Les valeurs sont données en nombres d'onde par rapport à la transition atomique :

$$^{87}\text{Rb}(5s_{1/2}, F = 2) \rightarrow ^{87}\text{Rb}(5p_{1/2}, F' = 2) \text{ à } 12578.876\text{ cm}^{-1}.$$

## 5.4.2 Potentiel asymptotique

### 5.4.2.1 Expression du potentiel

Afin d'appliquer la théorie de LeRoy-Bernstein, qui exige un potentiel de la forme  $-c_n/R^n$ , nous avons analysé le développement multipolaire du potentiel moléculaire de l'état  $(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_g^-$ . Dans le cas **c** de **Hund**, le développement du potentiel, dans le cas non-relativiste, est donné par :

$$V(R) = -A - \frac{4}{3} \frac{C_3^2}{AR^6} - \frac{2C_6^\Pi + C_6^\Sigma}{3R^6} - \frac{2C_8^\Pi + C_8^\Sigma}{3R^8} \quad (5.37)$$

où  $A$  est une constante d'énergie reliée à la structure fine de l'état atomique  $5p$  par  $\frac{3}{2}A = E(5p_{3/2}) - E(5p_{1/2})$ , les coefficients  $C_n$  sont reliés à la fonction d'onde atomique<sup>4</sup>. Par exemple, dans le cas du rubidium, le coefficient  $C_3$  est donné par  $C_3 = \langle 5s | r | 5p \rangle^2 / 3$ . Les symboles  $\Pi$  et  $\Sigma$  sont relatifs aux états du cas **a** de **Hund**  $^3\Pi_g$  et  $^3\Sigma_g$  respectivement. En effet, comme on l'a expliqué dans le chapitre précédent (paragraphe **3.2.3.4**), les états du cas **c** de Hund s'écrivent comme des combinaisons linéaires des états du cas **a**.

### 5.4.2.2 Coefficients multipolaires

Nous allons maintenant évaluer chacun des termes de l'équation 5.37 afin de déterminer celui qui domine le potentiel à longue distance, dans la zone où l'on dispose de données expérimentales. Pour ce faire, nous avons collecté toutes les valeurs des coefficients  $C_n$  qu'on trouve dans la littérature ou bien qu'on peut déduire d'autres constantes mesurées expérimentalement. Nous les rapportons dans les tableaux 5.2, 5.3 et 5.4.

Sont données dans le tableau 5.2 les valeurs du coefficient  $C_3$ . Nous n'avons pris en compte que les récentes déterminations de ces coefficients. Les valeurs du  $C_3$ , qui sont suivies d'une étoile, ont été calculées à partir de la durée de vie atomique suivant la relation non relativiste  $C_3 = (3\hbar/4\tau)(\lambda/2\pi)^3$ . La valeur du coefficient  $C_3$  qu'on a utilisée est une valeur moyenne pondérée par les incertitudes de chacune des cinq premières valeurs du tableau. On retient donc pour la suite de ce manuscrit la valeur :

$$C_3 = 8.949(10) \text{ u.a.}$$

---

<sup>4</sup>Notons bien la convention de signe. On distingue  $c_n$  et  $C_n$ . Le coefficient  $c_n$  désigne le coefficient effectif.

Pour les autres coefficients, nous avons pris les déterminations les plus récentes. Nous avons donc les valeurs suivantes :  $C_6^{\Pi} = 8.05 \times 10^3$  u.a.,  $C_6^{\Sigma} = 12.91 \times 10^3$  u.a.,  $C_8^{\Pi} = 1.06 \times 10^6$  u.a. et  $C_8^{\Sigma} = 3.45 \times 10^6$  u.a.

Enfin, il reste à donner la valeur de  $A$ . On prend la valeur  $A = 158.398\ 936\ 62\ cm^{-1} \equiv 7.217\ 186\ 589\ 2 \times 10^{-4}$  u.a. (déduite des références [111],[112]).

### 5.4.2.3 Expression du potentiel à longue distance et validité

Nous rappelons que le potentiel qui décrit l'état  $0_g^-$  s'écrit, suivant la forme 5.18, comme :

$$V(R) = D - c_6/R^6 - c_8/R^8 \quad (5.38)$$

où  $D$  est désigne la limite de dissociation.

Données	Références	Année	$C_3$ (u.a.)
$\tau(5p_{3/2}) = 26.24(4)$ ns	[113] [111]	1996	8.934(14)*
$\tau(5p_{3/2}) = 26.20(9)$ ns	[114] [111]	1998	8.948(31)*
$\tau(5p_{1/2}) = 27.70(4)$ ns	[113] [112]	1996	8.952(13)*
$\tau(5p_{1/2}) = 27.64(4)$ ns	[114] [112]	1998	8.971(13)*
$M^2 = 8.688(25) \times 10^5 cm^{-1} \text{Å}^3$	[115]	2002	8.905(26)
$M^2 = 8.799\ cm^{-1} \text{Å}^3$	[115]	2002	9.0185
$M_{3/2} = 5.956$ u.a.	[116]	1999	8.868
$M_{1/2} = 4.221$ u.a.	[116]	1999	8.908
$C_3 = 9.202$ u.a.	[117]	1995	9.202

TAB. 5.2 – Coefficients  $C_3$  de  $^{87}Rb$  déduits des références indiquées.

D'après les valeurs des coefficients que nous avons calculées dans le paragraphe précédent, nous en déduisons  $\frac{4}{3}C_3^2/A = 1.4795 \times 10^5$  u.a.;  $(2C_6^{\Pi} + C_6^{\Sigma})/3 = 0.0997 \times 10^5$  u.a. et  $(2C_8^{\Pi} + C_8^{\Sigma})/3 = 1.86 \times 10^6$  u.a. Avec la notation de l'équation 5.38, nous obtenons  $c_6 = \frac{4}{3}C_3^2/A + (2C_6^{\Pi} + C_6^{\Sigma})/3 = 1.5792 \times 10^5$  u.a. et  $c_8 = (2C_8^{\Pi} + C_8^{\Sigma})/3 = 1.86 \times 10^6$  u.a. Ces valeurs indiquent que le terme en  $1/R^8$  est 100 fois moins important que le terme en  $1/R^6$  pour des distances internucléaires vérifiant  $R > 34$  u.a. Ces distances correspondent

Données	Références	Année	$C_6$ (u.a.)
$C_6^{\text{II}} = 3.88(5) \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$	[115]	2002	$C_6^{\text{II}} = 8.05(10) \times 10^3$
$C_6^{\text{II}} = 8.047 \times 10^3 \text{ u.a.}$	[117]	1995	$C_6^{\text{II}} = 8.047 \times 10^3$
$C_6^{\Sigma} = 6.22(12) \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$	[115]	2002	$C_6^{\Sigma} = 12.91(25) \times 10^3$
$C_6^{\Sigma} = 12.05 \times 10^3 \text{ u.a.}$	[117]	1995	$C_6^{\Sigma} = 12.05 \times 10^3$

TAB. 5.3 – Coefficients  $C_6$  de  $^{87}\text{Rb}$  déduits des références indiquées.

Données	Références	Année	$C_8$ (u.a.)
$C_8^{\text{II}} = 1.43(10) \times 10^9 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^8$	[115]	2002	$C_8^{\text{II}} = 1.06(7) \times 10^6$
$C_8^{\text{II}} = 1.132 * 10^6 \text{ u.a.}$	[117]	1995	$C_8^{\text{II}} = 1.132 \times 10^6$
$C_8^{\Sigma} = 4.66(50) * 10^9 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^8$	[115]	2002	$C_8^{\Sigma} = 3.45(37) \times 10^6$
$C_8^{\Sigma} = 2.805 * 10^6 \text{ u.a.}$	[117]	1995	$C_8^{\Sigma} = 2.805 \times 10^6$

TAB. 5.4 – Coefficients  $C_8$  de  $^{87}\text{Rb}$  déduits des références indiquées.

à des énergies de liaison appartenant à l'intervalle  $[0, 10^{-4} \text{ u.a.}]$ , soit  $22 \text{ cm}^{-1}$  au-dessous de la limite de dissociation. Nous sommes donc, à priori, dans le domaine d'énergie où l'on peut définir le potentiel 5.38 par son premier terme du développement multipolaire, c'est-à-dire  $V(R) = -c_6/R^6$ . L'application de la formule de Le Roy-Bernstein [71] aux données expérimentales dont nous disposons est donc légitime.

### 5.4.3 Graphe de Lu-Fano : Problème à une voie

Nous avons défini tout ce qu'il nous faut pour tracer le graphe de Lu-Fano pour l'état de grande élongation  $(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_g^-$ . La seule chose qui reste ambiguë est la valeur de la limite de dissociation  $D$ . En effet, à cause du couplage hyperfin de l'état atomique  $5p_{1/2}$ , l'énergie de dissociation  $D$  n'est pas exactement définie. Nous avons choisi la limite de dissociation de façon qu'elle coïncide avec la transition  $5s_{1/2} (F = 2) \rightarrow 5p_{1/2} (F' = 2)$  à  $12578.876 \text{ cm}^{-1}$ . Ce choix qui est le plus courant pour de telles analyses de spectre de photoassociation, est arbitraire, et introduit une erreur systématique,  $\Delta\epsilon_S$ , dans la valeur de l'énergie  $\epsilon$ . L'erreur  $\Delta\epsilon_S$  est inférieure à la structure hyperfine de l'état  $5p_{1/2}$  :  $\Delta\epsilon_S < 0.028 \text{ cm}^{-1}$ .

Le nombre quantique effectif  $v^*$  est déduit en appliquant la formule de Le Roy-

Bernstein correspondant à un potentiel  $V(R) = -c_6/R^6$ . Cette formule s'écrit donc :

$$v^* = (\epsilon/E_6)^{1/3} \quad (5.39)$$

avec  $E_6 = 1.004 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . Pour calculer cette valeur, on a pris  $\mu = 79209.01 \text{ u.m.a.}$  et  $\hbar = 6.6260693 \cdot 10^{-34} (J_s)/2\pi = 1 \text{ u.a.}$

L'incertitude dans la détermination de  $v^*$  inclut l'incertitude expérimentale de la détermination de l'énergie  $\Delta E = 0.01 \text{ cm}^{-1}$  et l'incertitude du coefficient  $E_6$ ,  $\Delta E_6$ . En tenant compte des valeurs données pour les coefficients  $C_3$ ,  $C_6^{\text{II}}$  et  $C_6^{\Sigma}$  dans les tableaux 5.2 et 5.3, on estime que  $\Delta E_6/E_6 = 0.2\%$ .

On évalue l'incertitude sur  $v^*$  par :

$$\frac{\Delta v^*}{v^*} = \frac{1}{3} \left( \frac{\Delta E}{\epsilon} + \frac{\Delta E_6}{E_6} \right) \quad (5.40)$$

Le calcul numérique de l'incertitude pour  $\epsilon$  donnée exprimé en unité de nombre d'onde, nous permet d'écrire  $\Delta v^*/v^* = (0.01/\epsilon + 0.002) \times \frac{1}{3}$ . En ajoutant l'erreur systématique  $\Delta \epsilon_S$ , l'erreur maximale sera donc  $(\Delta v^*/v^*)_M = (0.038/\epsilon + 0.002) \times \frac{1}{3}$ .

A partir de la valeur de  $v^*$ , le défaut quantique est obtenu et il est tracé en fonction de l'énergie  $\epsilon$ . La figure 5.5 montre le graphe Lu-Fano de l'état  $^{87}\text{Rb}(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_g^-$ . Comme le défaut quantique est défini "modulo" 1, il est parfois commode d'ajouter ou retrancher une unité de la valeur dans le but de mieux voir les variations. C'est le cas du premier point du graphe 5.5.

En comparant avec les graphes de Lu-Fano relatifs aux états de Rydberg [104], le graphe de Lu-Fano représenté sur la figure 5.5 suggère que l'on est devant un problème à une voie dans lequel le potentiel  $0_g^-(5p_{1/2})$  n'est couplé à aucun des autres potentiels voisins.

En considérant la formule de LeRoy-Bernstein, on s'attend à un défaut quantique constant. Au contraire on observe, pour tous les niveaux, un défaut quantique dépendant de l'énergie  $\epsilon$ . La variation de  $\delta$  montre une dépendance linéaire en  $\epsilon$  et ne convient pas avec la prévision :  $\delta = \delta_D$  pour tout  $v$ . Cette observation met en cause le formalisme qu'on a utilisé. Le formalisme de LeRoy-Bernstein ne prend en compte que la partie asymptotique du puits de potentiel et ne considère pas la partie non-asymptotique. Cette partie inclut à la fois les effets du cœur et le mur répulsif du potentiel (voir l'illustration de la figure 5.6). Nous allons dans la suite de cette section essayer d'ajouter cette contribution à la formule de LeRoy-Bernstein afin de mieux ajuster nos données expérimentales. Dans le paragraphe qui suit, nous allons essayer d'améliorer la formule de LeRoy-Bernstein.

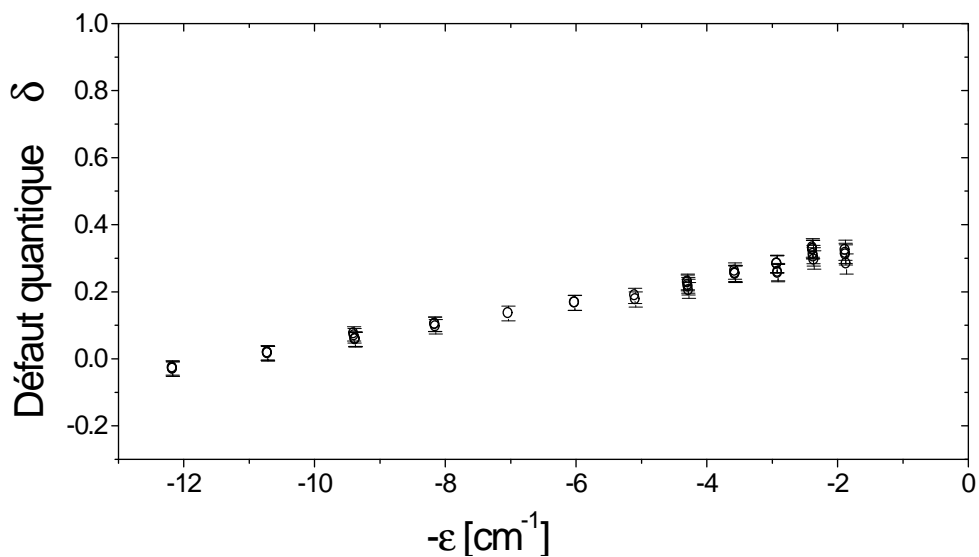


FIG. 5.5 – Graphe Lu-Fano de l'état  $^{87}\text{Rb}(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_g^-$ . La limite est prise à la transition  $5s_{1/2} (F = 2) \rightarrow 5p_{1/2} (F' = 2)$  à  $12578.876 \text{ cm}^{-1}$ .

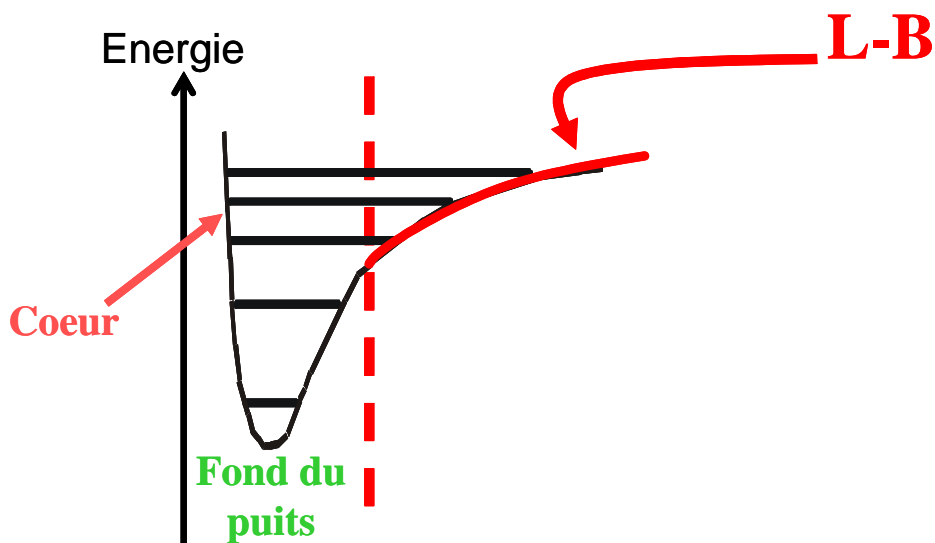


FIG. 5.6 – La théorie de LeRoy-Bernstein ne traite que la partie asymptotique du potentiel et ne prend pas en compte les effets du cœur et du fond du puits.

## 5.4.4 Amélioration de la formule de LeRoy-Bernstein

### 5.4.4.1 Position du problème

Afin d'améliorer la formule 5.24, nous allons regarder de manière plus précise l'erreur commise en négligeant la partie non asymptotique du potentiel. Un calcul a été proposé par D. Comparat [118]. Nous avons proposé un deuxième calcul qui a été publié dans la référence [119] et qui figure dans l'annexe A. La différence entre les deux démarches est que D. Comparat calcule la densité d'états  $\frac{d\beta}{d\epsilon}$  à partir de laquelle il déduit la formule de LeRoy-Bernstein améliorée alors que nous calculons directement le coefficient  $\beta$ . Le calcul de  $\beta$  a été fait pour trois modèles différents du potentiel à courte distance. On a modélisé le puits de potentiel par trois formes : un potentiel en  $-c_n/R^n$  tronqué par une barrière infinie, un potentiel en  $-c_n/R^n$  avec un puits carré caractérisant le fond plus une barrière infinie et finalement un potentiel en  $-c_n/R^n$  raccordé à un potentiel quadratique à courte distance internucléaire. Ces calculs montrent tous qu'un terme qui varie en fonction de l'énergie de liaison doit être ajouté à la formule de LeRoy-Bernstein.

L'établissement de l'équation de LeRoy-Bernstein 5.24 dans la section 5.2.2.2 repose sur deux approximations : le potentiel asymptotique est en  $-c_n/R^n$  et le rapport  $R_-/R_+$  tend vers zéro. Nous allons supposer que cette quantité est très inférieure à un, ce qui nous permet de faire un développement de Taylor autour de zéro.

Je ne vais pas reproduire ici le détail du calcul mené par D. Comparat dans [118]. Il y utilise un modèle de potentiel dans lequel l'interaction à courte portée est décrite par une droite oblique (figure 5.7 **b**)

Pour comprendre l'origine de la correction de la formule de LeRoy-Bernstein, je vais considérer le potentiel le plus simple possible, soit  $-c_n/R^n$  et une barrière infinie placée en  $R = R_-$  (figure 5.7 **a**). En reprenant une démarche analogue à celle de [118], on peut calculer la densité d'états. Nous donnons dans le paragraphe suivant, sans trop entrer dans les détails, les résultats obtenus dans cette démarche.

### 5.4.4.2 La formule de LeRoy-Bernstein améliorée

On se place dans le cas d'un potentiel en  $-c_n/R^n$  avec une barrière infinie située à  $R = R_-$  (figure 5.7 **a**). On calcule la densité d'états donnée par :

$$\frac{d\beta}{d\epsilon} = -\frac{\sqrt{2\mu}}{h} \int_{R_-}^{R_+} \frac{dR}{\sqrt{-\epsilon + \frac{c_n}{R^n}}}$$



en prenant un potentiel asymptotique de la forme  $V(R) = D - c_n/R^n$ . En posant  $y = R_-/R_+ \ll 1$  et en faisant le changement de variable  $x = \frac{R}{R_+}$ , nous obtenons :

$$\frac{d\beta}{d\epsilon} = -\frac{\sqrt{2\mu}}{2\pi\hbar} R_+ I \quad (5.41)$$

où l'intégrale  $I = \frac{R_+^{n/2}}{(c_n)^{1/2}} \int_y^1 \frac{x^{n/2} dx}{\sqrt{1-x^n}}$ .

Comme  $y \ll 1$ , on peut écrire :

$$\int_y^1 \frac{x^{n/2} dx}{\sqrt{1-x^n}} = \int_0^1 \frac{x^{n/2} dx}{\sqrt{1-x^n}} - \int_0^y \frac{x^{n/2} dx}{\sqrt{1-x^n}} \quad (5.42)$$

$$= \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(1/2 + 1/n)}{n \Gamma(1 + 1/n)} - \frac{2}{n+2} y^{n+2/2} \times \left(1 + \frac{n+2}{6n+4} y^n + \dots\right) \quad (5.43)$$

Contrairement à LeRoy et Bernstein [71] qui ont fait tendre  $y$  vers 0, on le garde non nul mais on le suppose petit. En ne prenant que l'ordre 1 du développement de Taylor de l'équation 5.42, on écrit la densité d'états :

$$\frac{d\beta}{d\epsilon} = -\frac{\sqrt{2\mu}}{2\pi\hbar} \frac{R_+^{n+2/2}}{(c_n)^{1/2}} \left[ \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(1/2 + 1/n)}{n \Gamma(1 + 1/n)} - \frac{2}{n+2} y^{n+2/2} \right] \quad (5.44)$$

En remplaçant  $y$  par sa valeur  $y = R_-/R_+ = R_- \epsilon / (c_n)^{1/n}$  et après intégration on obtient :

$$\beta = -\frac{\sqrt{2\mu}}{2\pi\hbar} (c_n)^{1/n} \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(1/2 + 1/n)}{n \Gamma(1 + 1/n)} \frac{2n \epsilon^{(n-2)/2n}}{n-2} - \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \frac{R_-^{(n+2)/2}}{(n+2) c_n^{1/2}} \epsilon + cte = v + \frac{1}{2} \quad (5.45)$$

où  $cte$  est la constante d'intégration.

On obtient alors la formule améliorée de LeRoy-Bernstein, au prix d'un seul paramètre en plus :

$$v_D - v = (\epsilon/E_n)^{(n-2)/2n} + \gamma\epsilon \quad (5.46)$$

où  $E_n$  est la même constante que précédemment et où l'on a :

$$\gamma = -\frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \frac{R_-^{(n+2)/2}}{(n+2) c_n^{1/2}} \quad (5.47)$$

On remarque que le paramètre  $\gamma$  dépend du coefficient  $c_n$  ainsi que du point tournant interne  $R_-$ .

L'équation 5.46 est semblable à l'équation (13) de la référence [118], mais l'expression de  $\gamma$ , équation 5.47, que je trouve ici est différente de la formule (15) de cette même référence. Dans la présente approche, j'ai pris un potentiel tronqué à courte distance,

alors que D. Comparat a gardé une description du potentiel à courte distance par  $V(R)$ . En effet, il modélise la partie non asymptotique du potentiel (fond du puits et barrière répulsive) par une droite. Un autre terme dépendant de l'énergie apparaît dans l'expression de  $\beta$ . Le nouveau paramètre  $\gamma$  inclut globalement les effets de cœur y compris la barrière répulsive et le fond du puits et la correction due à la différence entre le potentiel réel et la forme asymptotique considérée.

Dans les modèles décrits dans le paragraphe 5.4.5 et détaillés dans l'annexe A, on retrouve toujours la dépendance linéaire en énergie. L'expression du coefficient  $\gamma$  est différente d'un modèle à un autre. Cependant, quelque soit la forme du potentiel, une variation linéaire en fonction de  $\epsilon$  est à ajouter à la formule de LeRoy-Bernstein. Sur la figure 5.7, on représente schématiquement 4 formes de potentiel proposées pour modéliser le puits de potentiel moléculaire. Dans chaque cas, on trouve une expression différente du paramètre  $\gamma$  :

modèle	a	b	c	d
expression de $\gamma$	équation 5.47	équation (13) référence [118]	équation A.17 Annexe A	équation A.24 Annexe A

#### 5.4.4.3 Expression du défaut quantique

Puisque  $v^* = (\epsilon/E_n)^{(n-2)/2n}$ , on déduit de 5.46 que :

$$v^* = v_D - v - \gamma\epsilon \quad (5.48)$$

où  $v^*$  est donné expérimentalement par la quantité  $(\epsilon/E_n)^{(n-2)/2n}$ .

Ceci va nous permettre de récrire la condition pour  $\delta$ . Le terme ajouté  $\gamma\epsilon$  étant une petite déviation de la formule d'origine, nous considérons que le paramètre  $\gamma$  est petit. Nous vérifierons la validité de cette considération après. Par conséquent, le défaut quantique varie comme :

$$\delta = \delta_D - \gamma\epsilon \quad (5.49)$$

Cette forme linéaire du défaut quantique (équation 5.49) est en adéquation avec nos observations expérimentales.

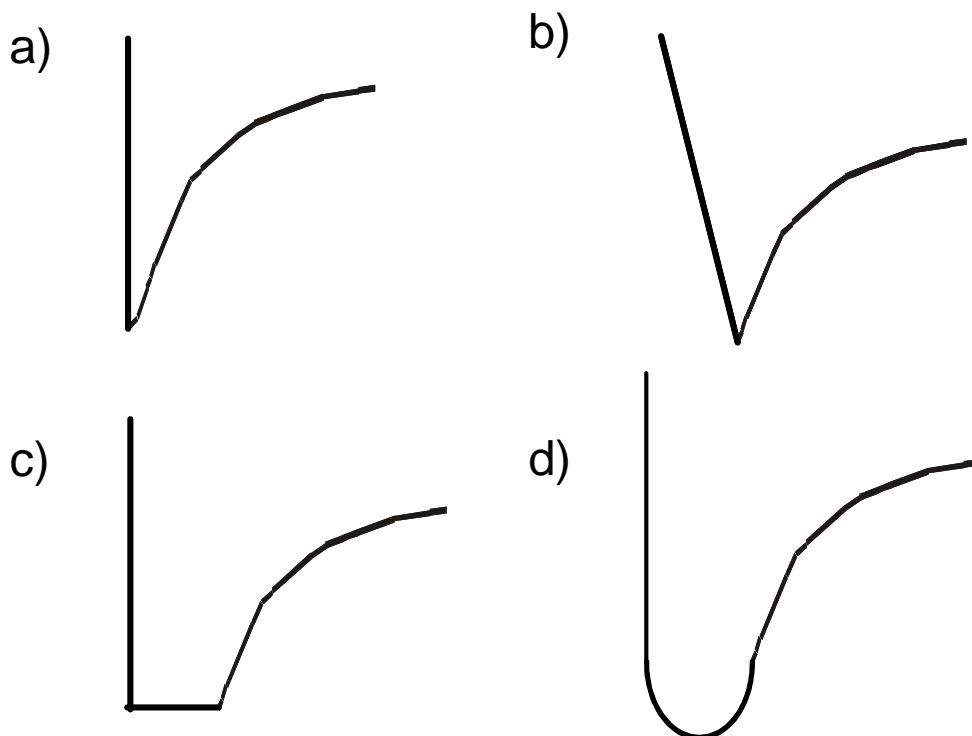


FIG. 5.7 – Propositions de modélisation du puits de potentiel moléculaire. Pour chacune des modélisations, on trouve une expression différente du paramètre  $\gamma$ .

#### 5.4.4.4 Graphe de Lu-Fano

La formule 5.49 a été utilisée pour ajuster la courbe expérimentale. La figure 5.8 présente le résultat de l'ajustement. Nous obtenons les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned}\delta_D &= 0.375(4) \\ \gamma &= 0.0336(6)(cm^{-1})^{-1}\end{aligned}$$

Le paramètre  $\delta_D$  représente la déphasage à  $\pi$  près de l'onde à  $\epsilon = 0$ . Ces valeurs sont à comparer avec celles qu'on a déduit en faisant un graphe de Lu-Fano à partir des données expérimentales publiées dans la référence [75]. En tenant compte des positions d'énergie de l'état  $^{87}Rb(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_g^- J = 2$  publié dans cet article, nous traçons le graphe de Lu-Fano correspondant (voir graphe 5.8 (b)). Après ajustement avec la forme linéaire, on obtient les paramètres :

$$\begin{aligned}\delta_D &= 0.393(8) \\ \gamma &= 0.0349(10)(cm^{-1})^{-1}\end{aligned}$$

Ces valeurs sont en accord avec les nôtres. On remarque que les barres d'erreurs de  $\gamma$  et  $\delta_D$  issues de nos données expérimentales sont plus petites que celles de  $\gamma$  et  $\delta_D$  issues des données de la référence [75].

### 5.4.5 Connexion grande-courte distance internucléaire

#### 5.4.5.1 Modèles proposés

Afin de trouver une connexion entre les deux paramètres  $(\gamma, \delta_D)$  et les caractéristiques du potentiel moléculaire, i.e., la description à courte distance internucléaire incluant les effets du cœur et la localisation du minimum, nous proposons une analyse utilisant deux modèles simples. Nous donnons ici les principaux résultats, on consultera l'annexe A pour plus de détails.

Pour les trois modèles proposés, nous partons de la règle de quantification de Bohr et Sommerfeld et nous en déduisons les expressions analytiques des deux paramètres  $(\gamma, \delta_D)$ . Une comparaison avec les valeurs expérimentales de ces paramètres nous permet de trouver les valeurs de quelques distances internucléaires caractéristiques du problème.

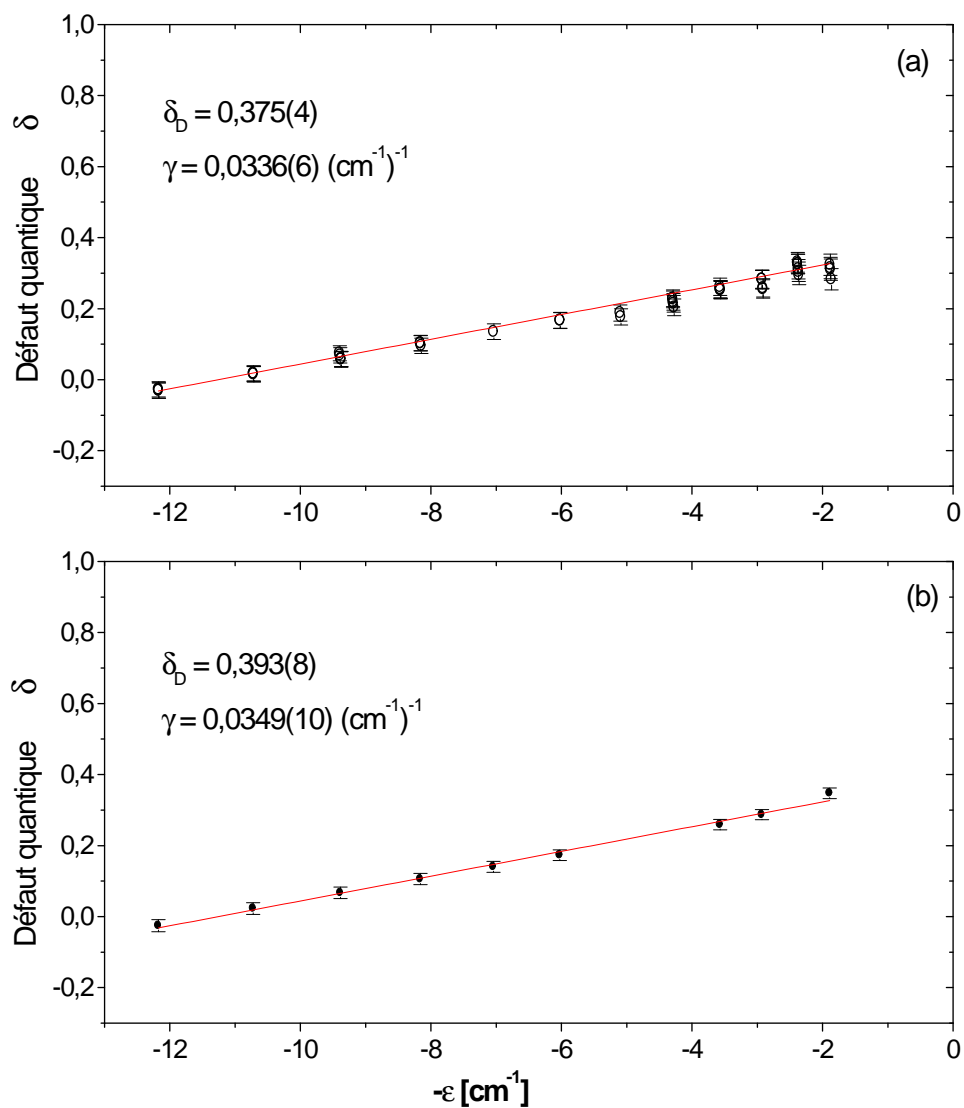


FIG. 5.8 – Défaut quantique en fonction de l'énergie de liaison de l'état  $^{87}\text{Rb}(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0g^-$  et l'ajustement linéaire (en rouge) : (a) données du tableau 5.1, (b) données publiées dans la référence [75].

### 5.4.5.2 Modèle (i) : asymptotique à grande distance ; tronqué par une barrière infinie en $R = R_c$

Le potentiel modèle est constitué d'une partie qui varie en  $-c_n/R^n$  asymptotiquement. En  $R = R_c$ , on place une barrière infinie. L'intégrale de Bohr et Sommerfeld s'écrit donc :

$$\beta = \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \int_{R_c}^{R_+} \sqrt{-\epsilon + c_n/R^n} dR = v + \frac{3}{4} \quad (5.50)$$

où  $\epsilon = D - E$ . On remarque, dans l'équation 5.50, que  $\beta = v + \frac{3}{4}$  et non plus  $v + \frac{1}{2}$ . En effet, la règle de quantification dépend de la forme du potentiel considéré. Pour un potentiel avec une barrière infinie :  $\beta = v + \frac{3}{4}$ . On ne donne pas ici les détails de calcul. On renvoie le lecteur à l'annexe A. Pour calculer cette intégrale, on procède comme suit :

On fait le changement de variable  $x = R/R_+$  où  $R_+$  vérifie la condition  $R_+^n = c_n/\epsilon$ .

On pose  $u = R_c(\epsilon/c_n)^{1/n}$  et on fait une intégration par parties de l'intégrale.

Comme  $u \ll 1$ , on fait un développement limité. On obtient :

$$\beta = \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} c_n^{1/n} \epsilon^{(n-2)/2n} \left\{ -\frac{n}{n-2} \frac{\sqrt{\pi}}{n} \frac{\Gamma(1/2 + 1/n)}{\Gamma(1 + 1/n)} + \frac{2u^{(2-n)/2}}{n-2} - \frac{u^{(n+2)/2}}{n+2} \right\} \quad (5.51)$$

Puisque  $\beta = v + \frac{3}{4}$ ,  $v_D - v = (\epsilon/E_n)^{(n-2)/2n} + \gamma\epsilon$ , et  $u = R_c(\epsilon/c_n)^{1/n}$ , après identification, on trouve :

$$\begin{aligned} v_D &= -\frac{3}{4} + \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \frac{\sqrt{c_n}}{R_c^{(n-2)/2}} \frac{2}{(n-2)} \\ \gamma &= -\frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \frac{R_c^{(n+2)/2}}{\sqrt{c_n}} \frac{1}{(n+2)} \end{aligned} \quad (5.52)$$

L'application de ce système d'équations au cas du potentiel  $0_g^-(p_{1/2})$  où  $n = 6$  n'est pas possible étant donné le signe du coefficient  $\gamma$ . Cela signifie que le potentiel  $0_g^-$  possède un fond de puits de largeur non négligeable. En revanche, on verra que ce modèle basique peut s'appliquer dans le cas du potentiel  $0_u^+(p_{1/2})$  où  $\gamma$  est de signe négatif. Dans ce qui suit, on doit améliorer le modèle afin que la forme du potentiel puisse être plus réaliste et être capable de produire un paramètre  $\gamma$  positif ou négatif.

### 5.4.5.3 Modèle (ii) : asymptotique à grande distance ; constant à courte distance

Dans le modèle (ii), nous modélisons le potentiel moléculaire comme suit :

★ un potentiel constant  $V(R) = V_e$  dans l'intervalle de distance internucléaire  $[R'_c, R_c]$  avec une barrière infinie à  $R = R'_c$ .

★ un potentiel variant comme  $D - c_n/R^n$  pour  $R > R_c$ .

Nous partons de la règle de quantification de Bohr et Sommerfeld. On écrit l'intégrale  $\beta$ , dans ce cas, comme :

$$\beta = \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \int_{R'_c}^{R_+} \sqrt{E - V(R)} dR = v + \frac{3}{4} \quad (5.53)$$

L'intégrale  $\beta$  s'écrit en prenant en compte la forme du potentiel :

$$\beta = \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \left[ \int_{R'_c}^{R_c} \sqrt{E - V_e} dR + \int_{R_c}^{R_+} \sqrt{E - D + c_n/R^n} dR \right] = \beta_1 + \beta_2 \quad (5.54)$$

Le calcul de l'intégrale  $\beta_1$  ne pose pas de problème. Pour calculer  $\beta_2$  on fait un changement de variable  $x = R/R_+$ . La borne inférieure de l'intégrale devient égale à  $u = R_c(\epsilon/c_n)^{1/n}$ , qui est très inférieur à 1. On fait donc un développement limité de  $u$  après avoir effectué une intégration par parties de l'intégrale. On obtient finalement en supposant  $\epsilon \ll D - V_e = U$  :

$$\beta = -(\epsilon/E_n)^{(n-2)/2n} + \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \left[ \frac{\sqrt{c_n}}{R_c^{(n-2)/2}} \frac{2}{(n-2)} + \frac{R_c^{(n+2)/2}}{\sqrt{c_n}} \frac{\epsilon}{(n+2)} + \sqrt{U}(R_c - R'_c) \left[ 1 - \frac{\epsilon}{2U} \right] \right] \quad (5.55)$$

Après l'utilisation de la formule de LeRoy-Bernstein améliorée, on obtient  $\beta = \frac{3}{4} + v_D - (\epsilon/E_n)^{(n-2)/2n} - \gamma\epsilon$ .

En identifiant cette formule avec l'équation 5.55, on obtient :

$$\begin{aligned} v_D &= -\frac{3}{4} + \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \frac{\sqrt{c_n}}{R_c^{(n-2)/2}} \left[ \frac{2}{(n-2)} + (1 - R'_c/R_c) \right] \\ \gamma &= \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \frac{R_c^{(n+2)/2}}{\sqrt{c_n}} \left[ -\frac{1}{(n+2)} + \frac{1}{2}(1 - R'_c/R_c) \right] \end{aligned} \quad (5.56)$$

L'application au cas du potentiel  $0_g^-$ , avec un nombre total de niveaux évalué à 212 [52] et  $n = 6$ , nous donne :

$$\begin{aligned} v_D &= -\frac{3}{4} + \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \frac{\sqrt{c_6}}{R_c^2} \left[ \frac{3}{2} - R'_c/R_c \right] = 212.375 \\ \gamma &= \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \frac{R_c^4}{2\sqrt{c_6}} \left[ \frac{3}{4} - R'_c/R_c \right] = 0.0336 \text{ (cm}^{-1}\text{)}^{-1} \end{aligned} \quad (5.57)$$

La résolution numérique de 5.57 donne :

$$R_c = 17.29 \text{ u.a. et } R'_c = 4.04 \text{ u.a.}$$

Le nombre total de niveaux du puits de potentiel est calculé numériquement. Une erreur de  $\pm 10$  niveaux est à prendre en compte. En effet, par exemple, une légère modification de la profondeur du puits ajoute ou retranche un nouveau niveau. Afin de vérifier l'effet de cette erreur, on a calculé les valeurs  $R_c$  et  $R'_c$  pour différentes valeurs de la partie entière de  $v_D$ . Elles sont rapportées sur le tableau 5.5. Une variation sur le nombre de niveaux du puits de 4 % (de 208 à 216) entraîne une variation de 10 % sur  $R'_c$  et de 1 % sur  $R_c$ . On peut aussi donner un encadrement de la distance d'équilibre de ce puits de potentiel :  $4 \text{ u.a.} < R_e < 17 \text{ u.a.}$

$E(v_D)$	$R'_c$ (en u.a.)	$R_c$ (en u.a.)
208	4.25	17.38
210	4.14	17.33
212	4.04	17.29
214	3.94	17.25
216	3.84	17.20

TAB. 5.5 – Valeurs de  $R'_c$  et  $R_c$  pour différentes valeurs de la partie entière de  $v_D$

#### 5.4.5.4 Modèle (iii) : asymptotique à grande distance ; harmonique à courte distance

Dans le modèle (iii), nous modélisons le potentiel moléculaire par une forme plus réaliste :

- ★ un potentiel harmonique pour  $R < R_c$  avec un minimum localisé à  $R = R_e$ .
- ★ un potentiel variant comme  $D - c_n/R^n$  pour  $R > R_c$ .

Le point de départ est aussi la règle de quantification de Bohr et Sommerfeld. Mais cette fois on n'est pas dans le cas d'une barrière infinie localisée à courte distance. Le paramètre  $\beta$  s'écrit, dans l'approximation semi-classique comme :

$$\beta = \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \int_{R'_c}^{R_+} \sqrt{E - V(R)} dR = v + \frac{1}{2} \quad (5.58)$$

Avec la forme du potentiel définie ci-dessus, l'équation 5.58 devient :

$$\beta = \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \left[ \int_{R'_c}^{R_c} \sqrt{E - V_e - B(R - R_e)^2} dR + \int_{R_c}^{R_+} \sqrt{E - D + c_n/R^n} dR \right] \quad (5.59)$$



Le calcul se fait presque de la même façon que le calcul du premier modèle. On trouve les détails dans l'annexe A. Après des changements de variable appropriés et des développements de Taylor justifiés, la résolution du système d'équations avec  $v_D = 212.375$  et  $\gamma = 0.0336 \text{ (cm}^{-1}\text{)}^{-1}$  donne :

$$R_c = 17.65 \text{ u.a. et } R_e = 12.53 \text{ u.a.}$$

Sur la figure 5.9, on montre le fond du puits de potentiel  $0_g^-(5p_{1/2})$  calculé numériquement [52]. La distance d'équilibre est en accord qualitatif avec notre valeur, extraite du modèle (iii).

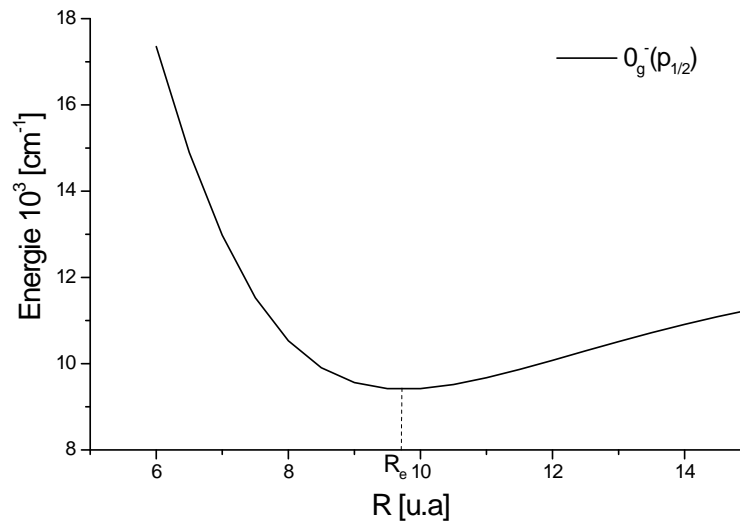


FIG. 5.9 – Fond du puits de potentiel de l'état  $0_g^-(5p_{1/2})$ .

De même, on a vérifié l'effet de la valeur de  $v_D$  sur les quantités  $R_c$  et  $R_e$ . D'après le tableau 5.6,  $R_e$  varie de 3 % alors que  $R_c$  varie de 1 % lorsqu'on fait varier la partie entière de  $v_D$  de 4 % (de 208 à 216).

#### 5.4.5.5 Conclusion sur les modèles

Les valeurs de  $R_e$  et  $R_c$ , bien que déduites par des modèles simples, sont en accord qualitatif avec les courbes de potentiel numériques. Cette méthode donne donc des infor-

$E(v_D)$	$R_e$ (en u.a.)	$R_c$ (en u.a.)
208	12.67	17.75
210	12.60	17.70
212	12.53	17.65
214	12.46	17.60
216	12.36	17.55

TAB. 5.6 – Valeurs de  $R_e$  et  $R_c$  pour différentes valeurs de la partie entière de  $v_D$ 

mations sur la partie interne du puits de potentiel, et ceci avec seulement des données spectroscopiques dans la région des grandes distances internucléaires. En plus, le nombre de niveaux utilisés dans le calcul n'est pas élevé (12 niveaux sur 212, soit 5 % de connaissance du puits). Les expressions de  $v_D$  et de  $\gamma$  changent selon le modèle utilisé. Toutefois, ces paramètres donnent accès aux distances caractéristiques du puits de potentiel modélisé. On remarque que les modèles nécessitent la connaissance du nombre de niveaux vibrationnels dans le puits. Ce nombre étant connu à 10 %, on a vérifié si la détermination des différentes distances caractéristiques calculées ( $R'_c$ ,  $R_c$  et  $R_e$ ) est affectée par cette imprécision. Les calculs, pour différentes valeurs de la partie entière de  $v_D$  autour de 212, montrent que nos modèles sont robustes.

## 5.5 Analyse des états $0_u^+$

### 5.5.1 Niveaux observés

Cette partie est consacrée à l'étude de l'état moléculaire  $0_u^+$ . Pour cette symétrie, 50 niveaux vibrationnels ont été observés. On les note  $^{87}\text{Rb}(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_u^+$ . On donne dans le tableau 5.7 les énergies de liaison mesurées  $\epsilon$  de ces niveaux vibrationnels en unité de nombre d'onde. La première colonne de ce tableau donne  $\text{int}[v^*]$  où  $v^*$  est donné par la formule de LeRoy-Bernstein. L'énergie de liaison  $\epsilon$  est mesurée par rapport à la transition atomique  $^{87}\text{Rb}(5s_{1/2}, F = 2) \rightarrow ^{87}\text{Rb}(5p_{1/2})$  à  $12578.780 \text{ cm}^{-1}$  [110], où on ne considère pas la structure hyperfine du niveau  $5p_{1/2}$ .

### 5.5.2 Potentiel asymptotique

#### 5.5.2.1 Expression du potentiel

Pour des grandes distances internucléaires, l'interaction spin-orbite dans l'atome est beaucoup plus importante que l'énergie de liaison d'un état vibrationnel. On décrit donc le dimère moléculaire dans la base du cas **c** du **Hund**. Dans cette base, les potentiels moléculaires s'écrivent sous forme d'un développement multipolaire. Dans le cas non relativiste, on trouve dans la littérature, pour l'état  $0_u^+(p_{1/2})$ , l'expression suivante :

$$V_1(R) = -A - \frac{4 C_3}{3 R^3} - \frac{4 C_3^2}{27 A R^6} - \frac{(2C_6^{\text{II}} + C_6^{\text{III}})}{3R^6} \quad (5.60)$$

où  $A$  est la constante d'énergie reliée à la structure fine définie plus haut.

On verra par la suite pourquoi on a indexé le potentiel  $V(R)$  par le chiffre 1.

#### 5.5.2.2 Coefficients multipolaires

On se rapporte aux tableaux 5.2 et 5.3 afin de calculer les coefficients  $c_3$  et  $c_6$ . On prend comme valeurs :  $A = 158.398\ 936\ 62 \text{ cm}^{-1} \equiv 7.217\ 186\ 589\ 2 \times 10^{-4} \text{ u.a.}$ ,

$C_3 = 8.949(10) \text{ u.a.}$ ,  $C_6^{\text{II}} = 8.05 \times 10^3 \text{ u.a.}$ ,  $C_6^{\text{III}} = 12.91 \times 10^3 \text{ u.a.}$ .

Ainsi,  $\frac{4}{27}C_3^2/A = 1.6439 \times 10^4 \text{ u.a.}$ ,  $(2C_6^{\text{II}} + C_6^{\text{III}})/3 = 0.997 \times 10^4 \text{ u.a.}$

$int [v^*]$	$\epsilon [cm^{-1}]$	$int [v^*]$	$\epsilon [cm^{-1}]$
127	12.552; 12.545; 12.542	100	3.101; 3.098; 3.096
126	12.035; 12.036; 12.040; 12.043; 12.036	99	2.907; 2.907; 2.905; 2.900
125	11.595; 11.594; 11.596; 11.593; 11.581	98	2.753; 2.731; 2.729; 2.726
124	10.734; 10.716; 10.716	97	2.581; 2.574; 2.574; 2.570
123	10.249; 10.248; 10.237	96	2.432; 2.431; 2.427; 2.424
122	9.772; 9.753; 9.751	95	2.264; 2.264; 2.263; 2.254
121	9.294; 9.279; 9.278	94	2.140; 2.139; 2.139; 2.139
120	8.824; 8.823; 8.816	93	2.013; 1.994; 1.994; 1.984
119	8.407; 8.391	92	1.889; 1.880; 1.878
118	7.985; 7.968	91	1.756; 1.765; 1.747; 1.745
117	7.573; 7.564	90	1.648; 1.648; 1.641
116	7.202; 7.200	89	1.545; 1.545
115	6.826; 6.824	88	1.451; 1.448; 1.436
114	6.487; 6.487	87	1.365; 1.364; 1.347
113	6.143; 6.143	87	1.280; 1.280
112	5.836; 5.829	85	1.190; 1.185; 1.182
111	5.533; 5.515	84	1.099; 1.098; 1.098
110	5.254; 5.251	83	1.034; 1.024; 1.023; 1.023; 1.014
109	4.997; 4.992	82	0.959; 0.947
107	4.563; 4.551; 4.556	81	0.882; 0.879
106	4.342; 4.341; 4.337; 4.340	80	0.815; 0.814
105	4.120; 4.120; 4.120; 4.112	79	0.758; 0.758
104	3.908; 3.905; 3.902; 3.901; 3.891; 3.890	78	0.703; 0.696
103	3.687; 3.684; 3.676	77	0.640; 0.631
102	3.475; 3.475; 3.473; 3.457		
101	3.296; 3.294; 3.276		

TAB. 5.7 – Niveaux d'énergie observés de l'état  $^{87}\text{Rb}(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_u^+$ . Les valeurs sont données en unité de nombre d'onde par rapport à la transition atomique

$^{87}\text{Rb}(5s_{1/2}, F = 2) \rightarrow ^{87}\text{Rb}(5p_{1/2})$  à  $12578.780 \text{ cm}^{-1}$ .

$V_1(R)$	Expression	Valeur
Premier terme	$c_3 = \frac{4}{3}C_3$	11.932 u.a.
Second terme	$c_6 = \frac{2C_6^{\Pi} + C_6^{\Sigma}}{3} + \frac{4C_3^2}{27A}$	$2.64 \cdot 10^4$ u.a.
$R_{1/100}$		60.5 u.a.
$\epsilon_{1/100}$		$12 \text{ cm}^{-1}$

Tab. 5.8 – Valeurs numériques des deux premiers termes  $c_n$  du développement multipolaire dans le cas non relativiste pour le potentiel  $0_u^+(p_{1/2})$ . Les valeurs de  $R_{1/100}$  et  $\epsilon_{1/100}$  donnent un second terme 100 fois moins important que le premier.

### 5.5.2.3 Expression retenue pour le potentiel à longue distance et validité

En regroupant, dans l'équation 5.60, les termes en  $1/R^6$ . On retient l'expression simplifiée suivante :

$$V_1(R) = D - c_3/R^3 - c_6/R^6 \quad (5.61)$$

où  $c_3 = \frac{4}{3}C_3$  et  $c_6 = \frac{2C_6^{\Pi} + C_6^{\Sigma}}{3} + \frac{4C_3^2}{27A}$ .  $D$  est la valeur de la limite de dissociation  $5s_{1/2} + 5p_{1/2}$ .

On trouve dans le tableau 5.8 les valeurs des coefficients multipolaires effectives  $c_3$  et  $c_6$  déduites des valeurs des coefficients  $C_3$ ,  $C_6^{\Pi}$  et  $C_6^{\Sigma}$  données plus haut.

Comme on l'a fait avec le potentiel moléculaire de l'état  $0_g^-(p_{1/2})$ , on va discuter l'importance du deuxième terme du développement multipolaire par rapport au premier. Dans la région asymptotique, la seule qui nous concerne, le second terme du potentiel  $V_1(R)$  est négligeable. On indique, dans le tableau 5.8, la distance internucléaire  $R_{1/100}$  et l'énergie de liaison correspondante  $\epsilon_{1/100}$  pour que le terme en  $c_6/R^6$  soit 100 fois plus petit que le terme en  $c_3/R^3$ . Étant donné que  $\epsilon_{1/100} \sim 12 \text{ cm}^{-1}$  et que l'on dispose de données spectroscopiques dans une région asymptotique ne s'écartant pas de plus de  $13 \text{ cm}^{-1}$  de la limite  $5s_{1/2} + 5p_{1/2}$ , on peut considérer que le potentiel  $0_u^+(p_{1/2})$  varie en première approximation comme  $-c_3/R^3$ . On écrit donc  $V_1(R) = D - c_3/R^3$ . L'application de la formule de LeRoy-Bernstein, dans la zone étudiée, est donc autorisée et s'exprime comme :

$$v^* = (\epsilon/E_3)^{1/6} \quad (5.62)$$

avec  $E_3 = 2.9466 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$ .

Étant donné que  $\Delta E_3/E_3 = 0.2\%$ , on estime l'incertitude sur la détermination de  $v^*$ ,

en tenant compte de l'équation 5.40, par :

$$\frac{\Delta v^*}{v^*} = \frac{1}{6} \left( \frac{\Delta \epsilon}{\epsilon} + \frac{\Delta E_3}{E_3} \right) \quad (5.63)$$

### 5.5.3 Croisements évités - Structure fine moléculaire

#### 5.5.3.1 Position du problème

Nous avons représenté les différentes courbes de potentiel corrélées asymptotiquement aux limites  $5s_{1/2} + 5p_{1/2,3/2}$  (voir chapitre rappels). Celles-ci sont obtenues dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Dans cette approche, certains couplages ont été négligés. Ces couplages ont plusieurs origines physiques différentes. Il peut s'agir de couplages radiaux, de couplages de type Coriolis, d'effet tunnel... etc. Suivant leur importance, ces couplages peuvent conduire à ce qu'on appelle des croisements évités entre les courbes de potentiel. Nous nous focalisons ici sur les couplages radiaux pour l'état  $0_u^+$ .

#### 5.5.3.2 Hamiltonien effectif de structure fine

On note l'hamiltonien effectif de structure fine  $H_{sf}$ . Il est la somme de plusieurs termes issus de différents couplages dans la molécule diatomique. On l'écrit comme :

$$H_{sf} = \underbrace{H_{SO}}_{Spin-Orbite} + \underbrace{H_{SS}}_{Spin-Spin} + \underbrace{H_{SR}}_{Spin-Rotation} + \underbrace{H_{OR}}_{Orbite-Rotation} + \dots \quad (5.64)$$

On a classé les termes dans l'équation 5.64 par ordre d'importance décroissante. L'hamiltonien  $H_{SO}$ , qui est à priori le plus important, décrit l'interaction spin-orbite. Cette énergie est due aux champs magnétiques créés par le mouvement des électrons qui agissent sur les spins électroniques. L'interaction est composée, dans le cas d'un système à deux atomes, de deux parties : l'interaction directe de spin-orbite et l'interaction du spin-autre orbite. L'hamiltonien "spin-spin"  $H_{SS}$  représente l'interaction entre les deux dipôles magnétiques associés aux spins électroniques. L'hamiltonien "spin-rotation" est dû, quant à lui, à l'interaction entre le champ magnétique créé par la rotation des noyaux et le moment magnétique des électrons. Enfin, le terme  $H_{OR}$  décrit l'interaction entre le champ magnétique créé par la rotation du noyau et le moment magnétique de l'orbite d'un électron. On ne donne pas ici les expressions de chacun de ces hamiltoniens. On pourra les trouver dans le livre de H. Lefebvre-Brion [49].

Chacune des interactions reliées à ces hamiltoniens a des effets sur les états propres du système. Il faut donc connaître l'ordre de grandeur de ces effets et les états qu'elles peuvent coupler. On trouve dans la référence [49], pour chacune de ces interactions, toutes les règles de sélection dans le cas **a** de **Hund**. On peut donner l'ordre de grandeur de l'interaction spin-orbite. Elle vaut,  $237 \text{ cm}^{-1}$ , dans le cas de l'atome  $^{87}\text{Rb}$ . On peut constater que la principale correction de l'hamiltonien de structure fine  $H_{sf}$  est due à l'interaction de spin-orbite, qui est assez importante pour les molécules lourdes. Cette énergie dépend bien évidemment fortement de  $R$  du fait de la grande variation des énergies électroniques en fonction de la distance internucléaire. La correction à l'énergie due à l'interaction spin-orbite est très différente suivant qu'on se trouve à courte ou à grande distance. À courte distance, l'écart entre les courbes de potentiels moléculaires est si important que les énergies sont peu sensibles à l'interaction spin-orbite. Dans ce cas, l'énergie due à l'interaction dipôle-dipôle et l'interaction d'échange sont plus importantes que l'énergie  $E_{SO}$ . En considérant l'effet de  $H_{SO}$  à l'ordre 1, la correction à l'énergie électronique est  $E_{SO} = A_{SO}(R) \times \Lambda\Sigma$ . La quantité  $\Omega = \Lambda + \Sigma$  est un bon nombre quantique et la base du cas **a** de **Hund** est une bonne base. Lorsqu'on est à grande distance, les courbes de potentiel se rapprochent les unes des autres et deviennent sensibles à la perturbation  $H_{SO}$ . On calcule exactement les nouveaux états propres et les nouvelles énergies propres en tenant compte du couplage *Spin-Orbite*. La nouvelle base qu'on utilise est donc la base du cas **c** de **Hund**.

### 5.5.3.3 Le croisement évité et le passage adiabatique

L'interaction de spin-orbite peut avoir un effet particulier sur les courbes de potentiel, celui d'introduire un croisement évité. On rencontre cette situation lorsque deux courbes en interaction se coupent. On se limite ici au cas du croisement de deux courbes de potentiel. On s'inspire du formalisme du couplage entre deux niveaux exposé au chapitre *IV* de la référence [28].

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, on appelle par exemple  $E_1^{elec}(R)$  et  $E_2^{elec}(R)$  les courbes de potentiel moléculaire des états  $|\Psi_1^{elec}\rangle$  et  $|\Psi_2^{elec}\rangle$ . Comme on s'intéresse à l'état  $0_u^+$ , on traite, ici, l'exemple d'un état décrit dans le cas **c** de **Hund**. En effet, l'interaction entre les états  $^1\Sigma_u^+$  et  $^3\Pi_u$  des potentiels corrélés à la limite  $ns + np$  du dimère d'un alcalin (*Cs* et *Rb* surtout) donne naissance à l'état  $0_u^+$ . On représente sur la figure 5.10 le croisement évité entre les états  $^1\Sigma_u^+$  et  $^3\Pi_u$  des potentiels corrélés

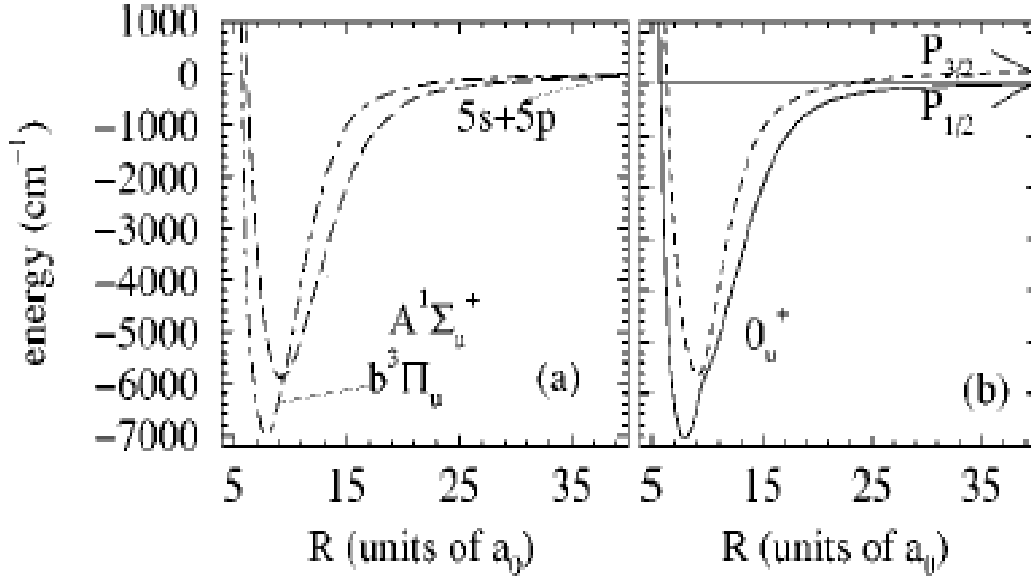


FIG. 5.10 – Interaction spin-orbite couplant les états  $1\Sigma_u^+$  et  $3\Pi_u$ . Les états propres non perturbés, dans la base du cas **a**, sont représentés à gauche. Les états  $V_1$  et  $V_2$  sont, dans la base du cas **c**, les états propres incluant la perturbation. Ils sont en réalité les états  $0_u^+(5s_{1/2} + 5p_{1/2})$  et  $0_u^+(5s_{1/2} + 5p_{3/2})$ . Cette figure est tirée de la référence [120].

à la limite  $5s + 5p$  du  $Rb_2$ . Lorsque les courbes de potentiel se croisent en  $R = R_c$ , le couplage  $W(R)$  entre les états électroniques conduit à de nouveaux états et à de nouvelles énergies. On note les deux nouvelles énergies  $E_+$  et  $E_-$  et les deux nouveaux états  $|\Psi_+^{elec}\rangle$  et  $|\Psi_-^{elec}\rangle$ . Ce sont en réalité des combinaisons linéaires des deux états  $(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_u^+$  et  $(5s_{1/2} + 5p_{3/2})0_u^+$ .

Dans la représentation du cas **c** de **Hund**, la paire d'états  $0_u^+(np_{1/2})$  et  $0_u^+(np_{3/2})$  (voir figure 5.10) résulte de la diagonalisation de l'hamiltonien moléculaire décrivant l'interaction entre les états  $1\Sigma(s + p)$  et  $3\Pi(s + p)$  :

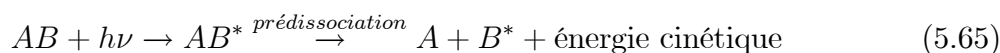
$$H = \begin{pmatrix} V(1\Sigma_u^+) & W(R) \\ W(R) & V(3\Pi_u) - W(R)/\sqrt{2} \end{pmatrix}$$

avec  $W(R)/\sqrt{2} = \frac{E_{SO}}{3}$ . On néglige ici le couplage spin-autre orbite et le couplage spin-spin.



### 5.5.3.4 Prédissociation

La prédissociation est une conséquence importante d'un croisement évité. En fait, on parle de prédissociation lorsqu'une molécule excitée ou instable se dissocie par transition non radiative conduisant à deux atomes libres. Dans notre cas, l'interaction *Spin-Orbite* est à l'origine du processus de prédissociation. Ce processus correspond à une conversion d'énergie électronique en une énergie de vibration. Cette énergie peut être suffisante pour dissocier la molécule et conduisent à deux atomes. La prédissociation est souvent observée lors d'une excitation laser. On écrit la réaction schématiquement <sup>5</sup> :



La dissociation est toujours le résultat d'une interaction entre l'état lié, dans laquelle la molécule instable  $AB^*$  a été formée, et un état de continuum. Le couplage responsable de ce mélange peut être un couplage radial ou Coriolis ou tunnel etc.. Notons que le couplage est d'autant plus fort qu'on est au voisinage du point de croisement  $R = R_c$ . On trouve dans le complément  $D_{XIII}$  de la référence [28] la théorie relative à ce type de couplage. On peut également se référer au chapitre 6 de [49]. On s'intéresse par la suite au cas où la prédissociation est induite par couplages radiaux de l'état  $0_u^+$ . Des molécules excitées sont formées dans des états vibrationnels associés au potentiel  $(5s_{1/2} + 5p_{3/2})0_u^+$ . A cause du couplage entre ces niveaux et le continuum de dissociation du potentiel  $(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_u^+$ , les molécules formées sont dissociées. On traite ce phénomène, que l'on a observé expérimentalement, dans les sections suivantes.

### 5.5.3.5 Quelques conséquences du croisement évité

On peut mettre en évidence les croisements évités de différentes façons expérimentales. Comme le montre l'équation 5.65, on peut détecter le fragment atomique  $B^*$  à cause des transitions par changement de structure fine. On peut observer aussi un élargissement des états moléculaires excités. En effet, si on note  $|\Psi_1^{v,J}\rangle$  l'état moléculaire lié de largeur naturelle  $\Gamma_{Spont}$  et d'énergie  $E_1^{v,J}$ , cet état représente l'état rovibrationnel dans lequel se trouve la molécule  $AB^*$ . A cause du couplage avec le continuum, la durée de vie de cet état devient plus courte. Afin de l'évaluer, il faut prendre en compte la durée de vie radiative,

---

<sup>5</sup>Une telle transition où l'état final atomique  $B^*$  est par exemple  $np_{1/2}$  alors que l'état de la molécule  $AB^*$  est corrélé à la limite  $ns_{1/2} + np_{3/2}$ , s'appelle "une transition par changement de structure fine".

due à l'émission spontanée, et la durée non-radiative, due à la prédissociation. On a donc :

$$\frac{1}{\tau^1} = \frac{1}{\tau_{Spont}^1} + \frac{1}{\tau_{Prédiss}^1} \quad (5.66)$$

Ce changement de durée de vie se répercute sur la largeur des raies d'absorption. Leur profil devient :

$$\sigma(E) = \sigma_{max} \frac{[\hbar(\Gamma_v^J + \Gamma_{Spont})/2]^2}{(E - E_1^{v,J})^2 + [\hbar(\Gamma_v^J + \Gamma_{Spont})/2]^2} \quad (5.67)$$

où l'élargissement  $\Gamma_v^J \sim \frac{1}{\tau_{Prédiss}^1}$  est dû à la prédissociation.

Finalement, en dessous du seuil  $5s_{1/2} + 5p_{1/2}$ , on peut aussi observer de fortes perturbations dans les positions des niveaux rovibrationnels. Comme la perturbation est d'autant plus forte qu'on se rapproche de  $R_C$ , les positions en énergie seront très fortement modifiées au voisinage du point de croisement.

## 5.5.4 Théorie du couplage de deux voies

### 5.5.4.1 Position du problème

On sait déjà qu'il existe un croisement évité entre les états  $^1\Sigma_u^+$  et  $^3\Pi_u$ . Dans le cas **c** de **Hund**, ils conduisent aux états  $(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_u^+$  et  $(5s_{1/2} + 5p_{3/2})0_u^+$ . On sait aussi que, pour ces deux états, comme le montre la figure 5.10, les courbes de potentiels sont très proches l'une de l'autre, surtout aux alentours du point de croisement, i.e. à courte distance internucléaire. On s'attend donc des couplages de type radiaux très forts. D'après les calculs *ab initio* [120], ce croisement est situé aux alentours de 9.6 u.a. pour  $Rb_2$ .

La raison pour laquelle les spectres  $0_u^+$  de tous les dimères alcalins sont perturbés réside dans la forme des puits de potentiel  $^1\Sigma_u^+$  et  $^3\Pi_u$ . La séparation entre eux est petite dans un large domaine de distance internucléaire (approximativement entre  $10 a_0$  et  $20 a_0$ ). Si le couplage spin-orbite entre ces deux courbes de potentiel est comparable à la séparation entre les deux courbes de potentiels, un mélange fort entre les niveaux vibrationnels est prévu. Dans ce cas, les états moléculaires ne peuvent pas être considérés comme indépendants. Par conséquent, le spectre de ce système à deux voies présente deux séries de niveaux couplées.

À longue distance internucléaire, ces couplages existent aussi. Dans la région asymptotique, où l'on dispose d'une cinquantaine de niveaux vibrationnels de  $(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_u^+$ , on s'attend à observer des niveaux fortement perturbés. Ces perturbations se manifestent

par un comportement non régulier de la série vibrationnelle, ne vérifiant pas tout à fait la loi de LeRoy-Bernstein. On s'attend aussi à ce que l'effet du couplage radial est d'autant plus fort que les niveaux des deux séries sont proches en énergie.

#### 5.5.4.2 2 voies couplées près de la limite $5s_{1/2} + 5p_{1/2}$

Dans une description complète de la structure fine de la molécule diatomique, on doit prendre en considération toutes les interactions décrites dans l'équation 5.64. En effet, dans la molécule, l'interaction de spin-orbite inclut la structure fine atomique, qui est prise en compte dans le cas **c** de **Hund**, et l'interaction entre le spin d'un électron et l'orbite de l'autre électron autour du second atome du dimère [121]. Dans les dimères alcalins, ce terme est du même ordre de grandeur que le terme responsable de l'interaction spin-spin ([122],[123]). Ces deux termes, qu'on regroupe sous le nom "effets du spin dans la molécule", sont responsables du couplage entre les états  $(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_u^+$  et  $(5s_{1/2} + 5p_{3/2})0_u^+$ . Comme on l'a vu, on appelle ces couplages les couplages radiaux.

On est donc devant un système à deux voies couplées au dessous de la limite de dissociation  $5s_{1/2} + 5p_{1/2}$ . Plusieurs conséquences sont à prévoir. Tout d'abord, comme on l'a mentionné, l'effet du couplage radial est plus fort quand les niveaux des deux séries vibrationnelles sont proches en énergie. Cela se traduit par des perturbations importantes dans les écarts entre les niveaux vibrationnels des états  $0_u^+(5p_{1/2})$  qui se manifestent, chaque fois que leur énergie  $E(0_u^+(5p_{1/2}), v)$  est égale à ou proche de celle d'un des niveaux de l'autre série, d'énergie  $E(0_u^+(5p_{3/2}), v')$ . Par ailleurs, au delà de la limite  $5s_{1/2} + 5p_{1/2}$ , ce couplage fort entre le continuum et les niveaux vibrationnels  $0_u^+(5p_{3/2})$  fait que ce dernier subit le phénomène de prédissociation.

Pour un système à deux voies couplées, comme dans le cas de séries de Rydberg, le graphe de Lu-Fano est très avantageux pour une caractérisation complète de ce type de couplage. On s'attend à ce qu'un graphe de Lu-Fano permette de visualiser d'une part les effets du cœur et du fond du puits de potentiel sur les niveaux vibrationnels à grande distance et le couplage entre les deux séries de niveaux  $0_u^+$  corrélées aux limites  $5s_{1/2} + 5p_{1/2}$  et  $5s_{1/2} + 5p_{3/2}$ .

Dans ce qui suit on appelle  $V_1(R)$  le potentiel décrivant l'état  $(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_u^+$  et  $V_2(R)$  celui décrivant  $(5s_{1/2} + 5p_{3/2})0_u^+$ . L'expression du potentiel  $V_1(R)$  a été discutée et donnée dans le paragraphe 5.5.2. On va maintenant essayer d'élaborer le modèle qui va nous permettre d'ajuster le graphe de Lu-Fano construit pour l'état  $(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_u^+$ . Ce modèle

doit tenir compte du couplage, causé par la structure fine, avec l'état  $(5s_{1/2} + 5p_{3/2})0_u^+$ .

### 5.5.4.3 Modèle de Demkov et Ostrovski

Pour évaluer le couplage entre les deux courbes de potentiel  $V_1(R)$  et  $V_2(R)$ , on propose un modèle à deux voies utilisant une approche similaire à celle utilisée dans l'étude du couplage entre des séries de Rydberg. On s'inspire de l'article de Demkov et Ostrovsky [124] et du livre [29] p 52.

Le cadre théorique envisagé par Demkov et Ostrovski est simple. Il suppose deux séries infinies, ayant des niveaux équidistants en énergie, couplées par un terme non diagonal qu'on note  $V$ . Le couplage est considéré constant avec  $R$  (ou avec  $\epsilon$ ) sur tout le domaine. Dans notre cas, ceci est une approximation car le couplage  $V$  a comme origine les différentes interactions dues à ce qu'on a appelé les "effets du spin dans la molécule". On s'attend donc à une variation de  $V$  en  $1/R^3$  où  $R$  est la distance entre noyaux.

Sur la figure 5.11, on décrit schématiquement la situation. Les notations sont conservées c'est-à-dire que la série de niveaux corrélés à une limite plus excitée est indiquée par le nombre 2. L'autre série est indiquée par 1. Le continuum pour les deux séries est représenté par les couleurs bleu ou rouge continues.

Au voisinage de  $E_2$ , sur un domaine d'énergie inférieur à l'écart entre  $E_2$  et son voisin, on a en première approximation un seul niveau interagissant avec plusieurs niveaux de la première série. Leurs énergies sont notées  $E_{1i}$ . On écrit la matrice de l'hamiltonien, dans la base constituée par les états propres associés aux énergies  $E_2$  et les  $E_{1i}$ , comme :

$$H = \begin{bmatrix} E_2 & V & V & V & V & V & . \\ V & \times & & & & & \\ V & & \times & & & & \\ V & & & \times & & & \\ V & & & & \times & & \\ V & & & & & \times & \\ . & & & & & & \times \end{bmatrix}$$

La diagonalisation de la matrice  $H$  donne :

$$\frac{1}{E - E_2} \sum_i \frac{1}{E - E_{1i}} = \frac{1}{V^2} \quad (5.68)$$

Sur la figure 5.12 **a**), on trace en fonction de  $E$  d'une part la fonction  $\sum_i \frac{1}{E - E_{1i}}$  (courbe en rouge) et d'autre part la droite  $E - E_2$  (courbe en bleue). Les asymptotes verticales

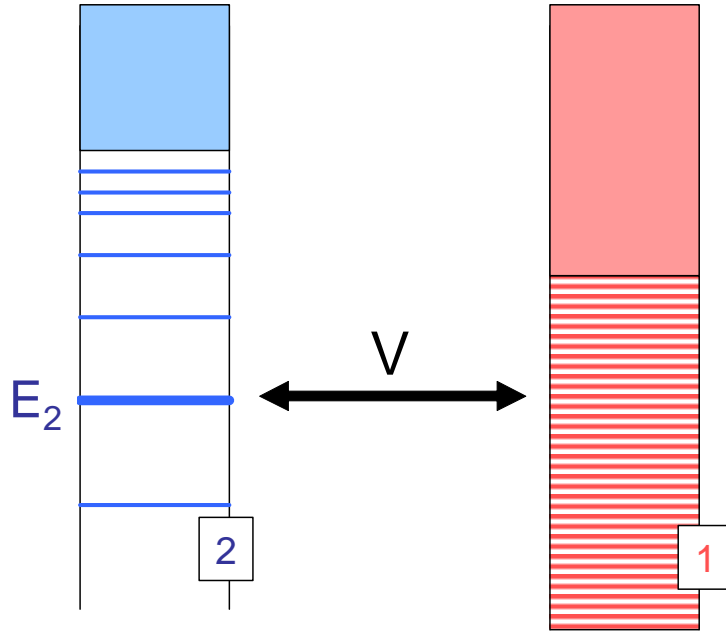


FIG. 5.11 – Deux séries couplées via un terme non-diagonal  $V$ .

de la courbe en rouge représentent les valeurs de  $E_1$  qui annulent la quantité  $E - E_{1i}$ . Les intersections entre les deux courbes, marquées sur la figure avec des carrés noirs, représentent les nouvelles énergies propres tenant compte de la perturbation par le niveau d'énergie  $E_2$ . La correction à l'énergie, i.e. l'écart entre une asymptote et l'intersection, est d'autant plus grande que le niveau  $E_1$  est plus proche du perturbateur  $E_2$ . La courbe 5.12 b) le confirme. On trace l'écart en énergie pour chaque niveau en fonction de son énergie. Plus on s'éloigne du perturbateur plus la correction à l'énergie tend vers zéro.

L'équation 5.68 est très intéressante. Cependant, elle ne peut pas servir à ajuster un graphe de Lu-Fano. On aimerait y faire apparaître des défauts quantiques. La relation entre l'énergie et le défaut quantique est connu dans le cas d'une série de niveaux équidistants. On l'écrit dans le cas général :

$$\epsilon = (n_i + \delta_i)\hbar\omega_i \quad (5.69)$$

où  $\epsilon$  peut être  $E_2$  ou bien  $E_{1i}$ .

Compte tenu de la relation 5.69, et en faisant l'approximation  $\tan(x) \sim x$  dans la relation 5.68, on obtient :

$$\tan(\pi(\delta_1 - \mu_1)) \times \tan(\pi(\delta_2 - \mu_2)) = \pi^2 K^2 \quad (5.70)$$

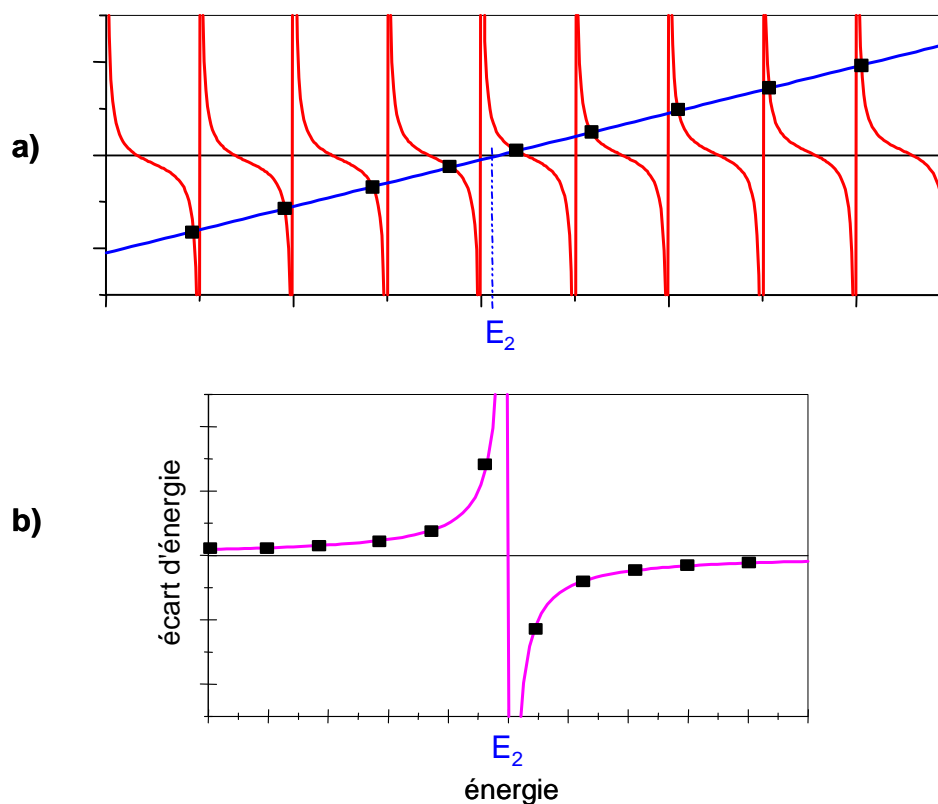


FIG. 5.12 – Résolution graphique de l'équation 5.68. Sur le graphe **a)**, on trace en fonction de  $E$  la fonction  $\sum_i \frac{1}{E-E_i}$  en rouge et la droite  $E-E_2$  en bleue. Les carrés noirs, intersections des deux courbes, représentent les nouvelles énergies propres après perturbation par le niveau d'énergie  $E_2$ . Sur le graphe **b)**, on représente la correction à l'énergie en fonction de l'énergie. Plus on s'éloigne de l'énergie  $E_2$  plus la correction à l'énergie tend vers zéro.

où  $\delta_i$  ( $i = 1, 2$ ) est le défaut quantique de la voie  $i$  définie relativement à l'équation 5.69,  $\mu_i$  est le défaut quantique associé à la série non perturbée et  $K$  est le taux de couplage défini par  $K = V/(\hbar\sqrt{\omega_1\omega_2})$ .

Dans le cas des séries de Rydberg couplées [103] [104], avec l'utilisation de la loi de Rydberg  $\epsilon = 1/(n_i - \mu_i)^2$ , on retrouve la même équation 5.70. Cette équation est obtenue pour deux séries composées par une infinité de niveaux et décrites par la même loi d'énergie. Dans le cas des courbes de potentiels moléculaires, cette même équation a été appliquée dans les références [107], [108] et [109]. Comme on le verra ensuite, cela n'est pas tout à fait correct. Une petite correction à 5.70 peut être apportée pour décrire plus précisément l'édifice moléculaire. On passe maintenant à l'application de cette équation sur les données spectroscopiques de l'état  $(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_u^+$  dont on dispose.

### 5.5.5 Graphe de Lu-Fano expérimental de la série $0_u^+$

#### 5.5.5.1 Ajustement de la courbe et données extraites

En suivant les étapes exposées dans le paragraphe 5.3.4, on obtient le graphe de Lu-Fano correspondant à l'état  $(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_u^+$ . Il est montré dans la figure 5.13 et publié dans la référence [125].

Le graphe de Lu-Fano de la figure 5.13 montre deux variations brutales du défaut quantique localisées à  $\epsilon \sim 11.5$  et  $\epsilon \sim 4.5 \text{ cm}^{-1}$ . Ces variations sont la signature d'une perturbation des positions d'énergies des niveaux vibrationnels  $(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_u^+$  causée par deux niveaux appartenant à la série  $(5s_{1/2} + 5p_{3/2})0_u^+$ . On remarque aussi l'existence de trois plateaux pas tout à fait horizontaux, traduisant donc une légère dépendance en énergie. Le saut de la valeur moyenne du défaut quantique est de l'ordre de 0.8 entre deux plateaux consécutifs, valeur qu'il faut comparer à la valeur du saut égale à 1 observé dans le graphe de Lu-Fano usuel (séries de Rydberg).

L'utilisation de l'équation 5.70 pour ajuster les points expérimentaux du graphe de la figure 5.13 n'est pas possible. En effet, d'une part on ne dispose pas de spectre assez profond (vers  $-230 \text{ cm}^{-1}$  sous la limite  $5s_{1/2} + 5p_{3/2}$ ) qui nous permet de déterminer quelques niveaux de la série vibrationnelle  $(5s_{1/2} + 5p_{3/2})0_u^+$ . D'autre part, même si on disposait de tels niveaux, l'application de la formule de LeRoy-Bernstein ne serait pas valide car on est alors très loin de la limite de dissociation  $5s_{1/2} + 5p_{3/2}$  et le potentiel  $V_2(R)$  n'étant plus de forme asymptotique. On peut cependant tirer profit du fait que

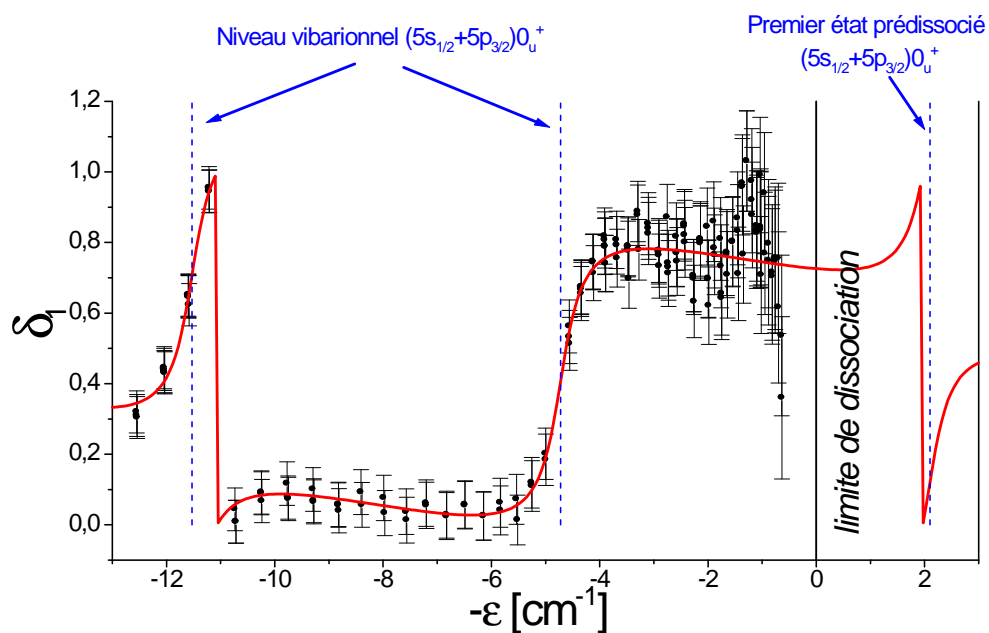


FIG. 5.13 – Graphe de Lu-Fano en énergie pour les niveaux vibrationnels  $(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_u^+$  (points noirs). La courbe en rouge est l'ajustement utilisant les équations 5.71 et 5.72. En bleu, on montre aussi les deux niveaux perturbateurs appartenant à la série vibrationnelle  $(5s_{1/2} + 5p_{3/2})0_u^+$  ainsi que le premier état de prédissociation localisé à  $\epsilon \sim 2 \text{ cm}^{-1}$ .



la forme asymptotique n'est pas valide pour le potentiel  $V_2(R)$ . En outre, le nombre de niveaux moléculaires est fini. Ainsi, en considérant les remarques de la section II de la référence [124], on propose une forme de l'équation 5.70 mieux adaptée à notre problème et applicable sur un petit intervalle d'énergie et s'écrit :

$$\tan[\pi(\delta_1 - \mu_1)] \times \tan[\pi(\frac{\epsilon - \epsilon_2}{\Delta_2})] = \pi^2 K^2 \quad (5.71)$$

avec  $\mu_1$  est le défaut quantique qui caractérise la série non perturbée associée au potentiel  $V_1(R)$ .  $\epsilon_2$  est la position en énergie du niveau perturbateur appartenant au potentiel  $V_2(R)$ . Quant à  $\Delta_2$ , il représente l'écart d'énergie entre deux niveaux perturbateurs successifs. Enfin comme il a été défini auparavant,  $K$  est le taux de couplage entre les deux séries.

On remarque que, dans l'équation 5.71, on considère  $\mu_1$  comme une quantité constante. Ceci donne un saut de défaut quantique égal à l'unité et ne peut pas décrire le saut de 0.8 observé sur la figure 5.13. On a vu, avec l'état  $0_g^-$ , que la prise en compte du potentiel à courte distance (barrière répulsive et fond du puits) conduit à une variation linéaire du défaut quantique avec l'énergie. On utilisera donc la formule :

$$\mu_1 = \mu_{1\infty} - \gamma\epsilon_1 \quad (5.72)$$

où  $\mu_{1\infty}$  est le défaut quantique à la limite de dissociation et  $\gamma$  est le paramètre global qui décrit les effets de la partie courte portée du potentiel.

Le graphe de Lu-Fano de l'état  $(5s_{1/2} + 5p_{3/2})0_u^+$  a été ajusté avec les deux équations 5.71 et 5.72, donnant les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \mu_{1\infty} &= 0.693 \pm 0.017 \\ \gamma &= -0.045 \pm 0.003 (cm^{-1})^{-1} \\ \epsilon_2 &= 4.72 \pm 0.07 cm^{-1} \\ \Delta_2 &= 6.80 \pm 0.08 cm^{-1} \\ K &= 0.122 \pm 0.008 \end{aligned}$$

Dans cette étude, on considère que le taux de couplage entre les deux séries,  $K$ , est indépendant de l'énergie de liaison  $\epsilon$ , i.e. de la distance internucléaire  $R$ . En fait, il dépend de l'énergie, mais étant donné l'intervalle d'énergie sur lequel on a tracé le graphe de Lu-Fano, on peut supposer que  $K$  est constant localement.

### Comparaison avec les calculs théoriques

Des graphes de Lu-Fano pour les états  $^{87}\text{Rb}(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_u^+$  et  $^{85}\text{Rb}(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_u^+$  ont été calculés dans la référence [108]. Pour les comparer aux nôtres, on les montre sur la figure 5.14. Ils sont obtenus en traçant  $\mu_1$  en fonction du nombre vibrationnel de la deuxième voie  $v_2$ . L'énergie de liaison par rapport à la limite  $5s_{1/2} + 5p_{1/2}$  est indiquée sur l'échelle supérieure. On s'intéresse au graphe calculé pour l'isotope 87 (voir graphe (a) de la figure 5.14). L'ajustement a été fait avec l'équation 5.70 (et non avec 5.71 + 5.72). Les paramètres d'ajustement sont :

$$\begin{aligned}\mu_1 &= 0.37 \pm 1\% \\ \mu_2 &= 0.64 \pm 1\% \\ R_{12} &= 0.47 \pm 1\%\end{aligned}$$

On en déduit un taux de couplage  $K_{théo} = 0.15$ . Cette valeur est en accord qualitatif avec le taux de couplage  $K$  qu'on a extrait de notre graphe de Lu-Fano expérimental. La valeur de  $\mu_1$  n'est pas en bon accord avec le défaut quantique non-perturbé  $\mu_{1\infty}$ . On pense que ce désaccord est dû à l'écart entre les valeurs de la limite de dissociation prises dans notre approche et dans ce calcul théorique. De plus, dans leur article, V. Kokouline et al. n'ont pas indiqué la valeur de la profondeur du puits de potentiel utilisée dans les calculs. Une légère modification de ce paramètre entraîne un changement du nombre de niveaux liés du potentiel et par conséquent une variation du défaut quantique. Les positions en énergie des niveaux perturbateurs  $(5s_{1/2} + 5p_{3/2})0_u^+$  n'étaient pas non plus mentionnées dans leur travail. Le graphe de la figure 5.14, est toutefois en accord avec nos observations expérimentales.

### 5.5.5.2 Caractérisation de la série $(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_u^+$

On peut caractériser le potentiel moléculaire **non perturbé**  $V_1(R)$  <sup>6</sup> avec le couple de paramètres  $(\mu_{1\infty}, \gamma)$ . Comme il est proposé dans la section 5.4.5 et l'annexe A, on relie  $\gamma$  à la position de la barrière répulsive du potentiel moléculaire. Dans le modèle qui suppose seulement une variation à longue distance en  $-c_3/R^3$  limitée par une barrière verticale à  $R = R'_C$  (voir modèle (i) annexe A), on trouve  $R'_C = 17.82$  u.a. Dans le modèle plus élaboré (ii) (voir aussi l'annexe A), prenant en compte la valeur de  $\mu_{1\infty}$ , avec un potentiel constant entre  $R = R'_C$  et  $R = R_C$ , on trouve  $R'_C = 17.9$  u.a. et  $R_C = 19.3$  u.a.

<sup>6</sup>Le paramètre  $\mu_{1\infty}$  joue ici le rôle du paramètre  $\delta_D$  qui figure dans la première partie.

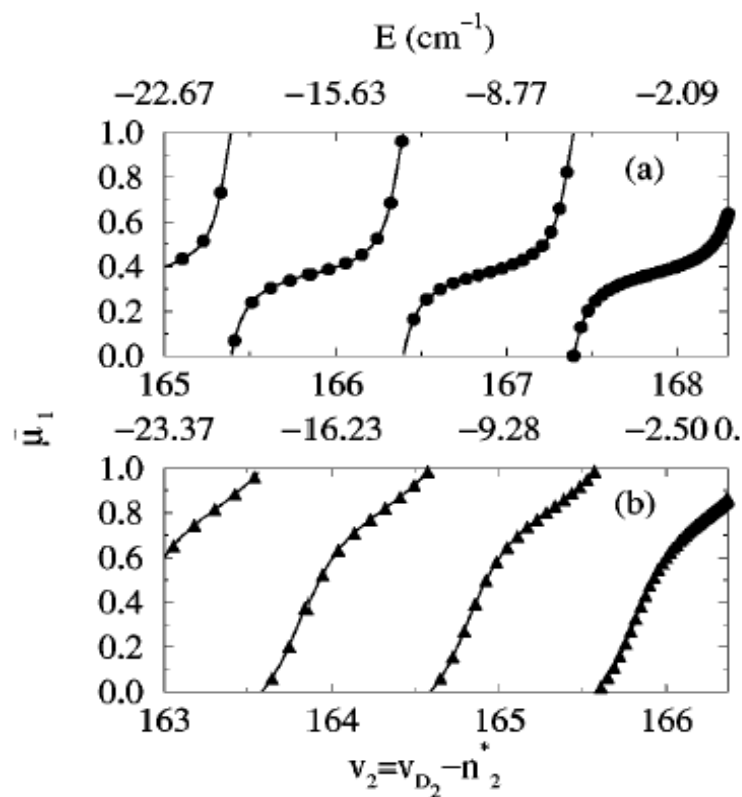


FIG. 5.14 – Graphe de Lu-Fano théorique pour le nombre quantique vibrationnel obtenu par des calculs de couplage entre deux voies  $0_u^+$  : les triangles pour  $^{85}\text{Rb}_2$  et les cercles pour  $^{87}\text{Rb}_2$ . Cette figure est extraite de la référence [108].

### 5.5.5.3 Informations sur la série $(5s_{1/2} + 5p_{3/2})0_u^+$

Les valeurs de  $\epsilon_2$  et  $\Delta_2$  donnent les positions en énergie de deux niveaux non perturbés de la série  $(5s_{1/2} + 5p_{3/2})0_u^+$ . Les deux niveaux ainsi détectés expérimentalement sont localisés à  $\epsilon_2 + \Delta_2 = 11.527 \text{ cm}^{-1}$  et  $\epsilon_2 - \Delta_2 = 4.724 \text{ cm}^{-1}$  au dessous de la limite de dissociation  $5s_{1/2} + 5p_{1/2}$ . Ils sont localisés à  $249.125 \text{ cm}^{-1}$  et  $242.322 \text{ cm}^{-1}$  vers le rouge de la limite de dissociation  $5s_{1/2} + 5p_{3/2}$ .

Dans cette région, le développement multipolaire du potentiel  $V_2(R)$  est  $V_2(R) = D_2 - 14.915/R^3 + 5149/R^6$  (en unités atomiques) permet de vérifier que la formule de LeRoy-Bernstein ne peut pas être appliquée au potentiel  $V_2(R)$ . Pour les deux niveaux détectés, on trouve des valeurs des points tournants classiques externes de  $R_M = 23.38 \text{ u.a.}$  et  $R_M = 23.61 \text{ u.a.}$  Ces valeurs sont petites comparées aux valeurs des points tournants du potentiel  $V_1(R)$ , qui sont respectivement  $61.1$  et  $82.3 \text{ u.a.}$

### 5.5.5.4 Estimation du "mélange de fonctions d'onde"; schéma efficace de création de molécule froides

On vient de montrer dans les sections précédentes que la fonction d'onde radiale de l'état  $(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_u^+$  est fortement mélangée à celle de l'état  $(5s_{1/2} + 5p_{3/2})0_u^+$ , en raison des couplages radiaux provoqués par l'interaction *Spin-Orbite* dans la molécule. De ce fait, la fonction d'onde radiale s'écrit :

$$|\psi\rangle = \chi_v^{1/2} |0_u^+, p_{1/2}\rangle + \chi_v^{3/2} |0_u^+, p_{3/2}\rangle \quad (5.73)$$

L'indice  $v$  se réfère à un niveau vibrationnel de l'état  $|0_u^+, p_{1/2}\rangle$ . Les coefficients  $\chi_v^{1/2}$  et  $\chi_v^{3/2}$  dépendent fortement de ce niveau. Lorsqu'un niveau du puits interne  $(5s_{1/2} + 5p_{3/2})0_u^+$  a la même énergie qu'un niveau du puits externe  $(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_u^+$ , les fonctions d'onde radiales se couplent fortement et le coefficient  $\chi_v^{3/2}$  prend le maximum de sa valeur. Cette valeur tend vers zéro, dans le cas contraire, lorsque l'on s'éloigne de cette énergie et que le couplage devient moins fort.

Le graphe de Lu-Fano indique la présence de niveaux vibrationnels du puits de potentiel interne  $(5s_{1/2} + 5p_{3/2})0_u^+$  situés aux alentours de  $-4.724$  et  $-11.527 \text{ cm}^{-1}$  par rapport à la limite  $5s_{1/2} + 5p_{1/2}$ . On va, dans tout ce qui suit, essayer d'estimer à partir des paramètres d'ajustement du graphe de Lu-Fano le mélange de fonction d'onde  $|0_u^+, p_{1/2}\rangle$  et  $|0_u^+, p_{3/2}\rangle$  à proximité du niveau  $(5s_{1/2} + 5p_{3/2})0_u^+$  situé à  $-4.724 \text{ cm}^{-1}$ .

Le paramètre de couplage  $K$  est relié au couplage  $V$  par  $V = K\sqrt{\Delta_1\Delta_2}$ , où  $\Delta_i$  ( $i = 1, 2$ ) représente l'écart en énergie de deux niveaux vibrationnels successifs. D'après la loi de LeRoy-Bernstein, on a  $\epsilon = (v^*)^6 E_3$ . En calculant la dérivée de  $v^*$  par rapport à l'énergie, on obtient  $\Delta_1 = 6E_3^{1/6} \epsilon^{5/6}$ . On en déduit que  $V = 0.16 \text{ cm}^{-1}$  au second saut ( $4.724 \text{ cm}^{-1}$ ).

Considérant la position de la série 1 **non perturbée**, donnée par la formule de LeRoy-Bernstein,  $\epsilon = (v_1^*)^6 E_3$  et la relation de dépendance linéaire en énergie :  $v_1^* - \text{int}(v_1^*) = \mu_1 = \mu_{1\infty} - \gamma \cdot \epsilon$ , on déduit la différence d'énergie entre le niveau  $0_u^+(p_{3/2})$  perturbant et le niveau de la série 1 le plus proche :  $\Delta = 0.079 \text{ cm}^{-1}$ . On détermine donc que le rapport  $\Delta/V = 0.49$  indique un couplage important dans cette région. Le couplage peut aussi être exprimé par un angle  $\theta$ , défini par  $\tan(2\theta) = V/\Delta$  et relié lui aussi au mélange de fonction d'onde. On trouve  $\theta = 31.8^\circ$ . Une telle valeur n'est pas très éloignée de l'angle de couplage maximum possible, qui vaut  $45^\circ$ , et indique un mélange efficace entre les deux fonctions d'onde. Un tel résultat est très intéressant dans le contexte de la production de molécules froides *via* les états  $(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_u^+$  [126].

Dans la référence [126], les auteurs montrent que les couplages radiaux permettent de produire des molécules froides de  $Cs_2$  par excitation de l'état  $(6s_{1/2} + 6p_{1/2})0_u^+$ . Le principe reste valable dans le cas du rubidium. Sans le couplage, on rappelle que les fonctions d'ondes des états  $(5s_{1/2} + 5p_{1/2})0_u^+$  et  $(5s_{1/2} + 5p_{3/2})0_u^+$  sont localisées au niveau des points tournants classiques externes de leur potentiel. Pour le niveau décalé de  $-4.724 \text{ cm}^{-1}$ , ces points se situent respectivement aux alentours de 82.3 et 23.61 u.a. Par conséquent, la fonction d'onde résultant du mélange, suivant l'équation 5.73, possède deux points tournants classiques où son amplitude est importante, suivant les valeurs des coefficients  $\chi_v^{1/2}$  et  $\chi_v^{3/2}$ . Chacun de ces deux points joue un rôle déterminant dans le processus de formation de molécules froides. Le premier, situé à longue distance, permet une bonne efficacité de photoassociation. Quant à l'autre point, considéré comme point interne, il permet un bon recouvrement avec la fonction d'onde de l'état fondamental  $X^1\Sigma_g^+$ . En effet, à courte distance, la probabilité de transition entre états liés augmente considérablement. D'autre part, comme le point de désexcitation est situé à courte distance, on en déduit que l'on produit exclusivement des molécules froides dans l'état  $X^1\Sigma_g^+$  car les règles de sélection des transitions radiative relatives à la symétrie  $u/g$  sont alors très strictes.

Le processus est encore important loin du niveau perturbateur et la création de molécules froides s'étend, en regardant sur le graphe de Lu-Fano, dans un domaine de l'ordre de  $2 \text{ cm}^{-1}$  autour de l'énergie pour laquelle le couplage est maximum. Bien sur, en s'éloignant

de la résonance le phénomène devient de moins en moins résonnant, i.e. moins efficace.

#### 5.5.5.5 Premier état de prédissociation de la série $(5s_{1/2} + 5p_{3/2})0_u^+$

Jusqu'à maintenant, on a évalué le couplage à proximité de la limite de dissociation  $5s_{1/2} + 5p_{1/2}$  et on a considéré un espacement en énergie  $\Delta_2$  constant. Cette dernière hypothèse permet une extrapolation du graphe Lu-Fano 5.13 au delà de la limite de dissociation. On peut alors prédire la position du premier niveau prédissocié de la série  $(5s_{1/2} + 5p_{3/2})0_u^+$ . Avec l'extrapolation, on le localise à  $\sim 2.1 \text{ cm}^{-1}$  au-dessus de la limite de dissociation  $5s_{1/2} + 5p_{1/2}$ . Appliquons la règle d'or de Fermi, la largeur de cet état est donnée par  $\Gamma = (2\pi/\hbar)(V/\Delta_1) = (2\pi/\hbar)K\Delta_2$ . Elle est estimée à  $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur est en très bon accord avec les références [70] et [109], qui indiquent pour des niveaux prédissociés plus éloignés de cette limite.

### 5.5.6 Spectroscopie vers le bleu de la première asymptote

#### 5.5.6.1 Spectre obtenu

On a enregistré un spectre de pertes d'atomes sur quelques nombres d'onde au-dessus de la limite de dissociation  $5s_{1/2} + 5p_{1/2}$ . Il est montré sur la figure 5.15. L'enregistrement de ce spectre a été fait dans les mêmes conditions qu'auparavant, c'est-à-dire celles d'un enregistrement du spectre de photoassociation. La seule différence est que la fréquence du laser de photoassociation est balayée sur le bleu de la limite de dissociation. Environ  $5 \text{ cm}^{-1}$  ont été balayés  $\text{cm}^{-1}$  par  $\text{cm}^{-1}$ . Les trois pics étroits correspondent à une intensité nulle du laser PA. Ils étaient utilisés pour calibrer le signal de perte.

#### 5.5.6.2 Observation du premier état prédissocié de $(5s_{1/2} + 5p_{3/2})0_u^+$

La résonance<sup>7</sup> large négative de la figure 5.15, centrée sur  $\sim 2.5 \text{ cm}^{-1}$ , est la première résonance de prédissociation. Elle possède deux ailes n'ayant pas la même altitude, i.e. pas sur la même horizontale. Pour un désaccord de moins de  $1.1 \text{ cm}^{-1}$ , on observe un changement de la fluorescence du piège magnéto-optique. Ce comportement est dû au déplacement lumineux des niveaux atomiques induit par le laser de photoassociation. Si les niveaux sont déplacés, la fluorescence du piège est diminuée. Dans le domaine

<sup>7</sup>Cette résonance présente aussi "un profil de Fano de type fenêtre".

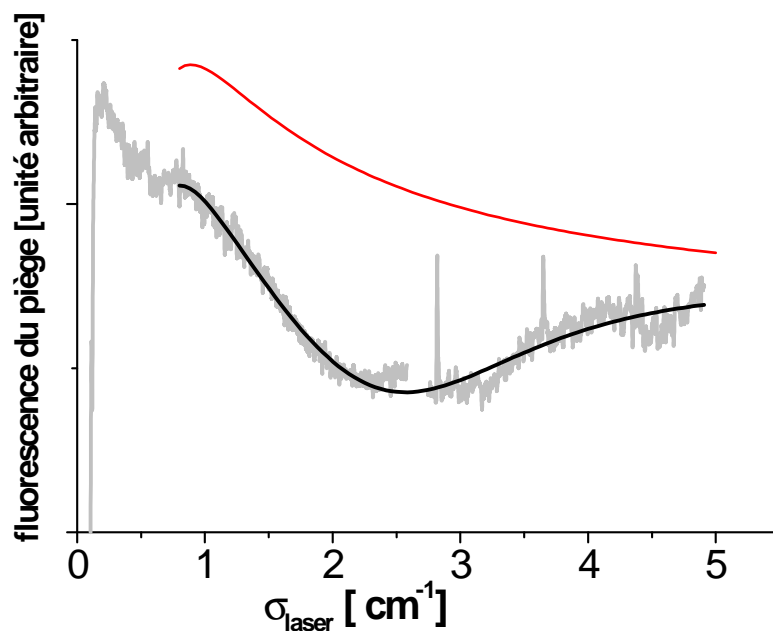


FIG. 5.15 – Signal de fluorescence du piège magnéto-optique enregistré au dessus de la limite de dissociation  $5s_{1/2} + 5p_{1/2}$ . La résonance négative large centrée à  $\sim 2.5 \text{ cm}^{-1}$  correspond au premier niveau de prédissociation de la série  $(5s_{1/2} + 5p_{3/2})0_u^+$ . Les trois pics sont obtenus pour une intensité du laser de PA nulle. On remarque que la ligne de base du signal de fluorescence n'est pas horizontale. Ceci est dû aux déplacements lumineux induits par le laser PA sur les atomes, excepté près de la limite de dissociation (typiquement pour un décalage moins de  $0.7 \text{ cm}^{-1}$ ), où le laser modifie violemment le comportement du nuage. La fonction d'ajustement (en noir) inclut le déplacement lumineux du laser PA ainsi que le profil de prédissociation. La courbe en rouge représente seulement la baisse de la fluorescence du piège dû au déplacement lumineux des niveaux atomiques induit par le laser de photoassociation.

situé très près de la limite de dissociation (typiquement moins de  $0.7 \text{ cm}^{-1}$ ), un autre phénomène intervient. En effet, près de la résonance atomique, le laser de photoassociation vide complètement le piège magnéto-optique à cause de la pression de radiation.

Le déplacement lumineux, qui est proportionnel à la quantité  $I_{PA}/\sigma$  (intensité laser de photoassociation/désaccord), change le désaccord des lasers piégeants du piège magnéto-optique, fixé à  $-2\Gamma$ . Le taux de fluorescence s'écrit alors :

$$\eta = \frac{A(I_t/I_s)}{1 + (I_t/I_s) + 4(-2 - BI_{PA}/\sigma)^2} \quad (5.74)$$

où  $I_t$  est l'intensité du laser piégeant,  $I_s$  est l'intensité de saturation et  $A$  et  $B$  sont des constantes.

L'ajustement du signal de fluorescence est montré sur la figure 5.15. Cet ajustement est réalisé avec 2 lorentziennes, celle de l'équation 5.74 pour décrire l'effet du déplacement lumineux et une deuxième pour reproduire la forme de la résonance de prédissociation. L'ajustement donne comme position  $2.32 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$  et comme largeur  $3.14 \pm 0.04 \text{ cm}^{-1}$ . Ces valeurs sont en accord avec celles déterminées par extrapolation du graphe de Lu-Fano au-delà de limite de dissociation, de  $\sim 2.1 \text{ cm}^{-1}$  pour la position et de  $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$  comme largeur.



## 5.6 Analyse des états $1_g$

### 5.6.1 Structure hyperfine des molécules diatomiques

À très grande distance internucléaire, donc à faible énergie de liaison, les interactions hyperfines ne sont pas négligeables, et entraînent une levée de dégénérescence. L'expression de l'interaction hyperfine dans le cas d'une molécule diatomique a déjà été donnée dans le chapitre sur les éléments de physique moléculaire. D'une manière générale les effets de couplage dus à cet hamiltonien sont très faibles. Ils sont nuls au 1<sup>er</sup> ordre des perturbations pour certaines symétries moléculaires, par exemple  $0_g^-$  ou  $0_u^+$ . C'est pourquoi nous n'avons pas mentionné ces effets dans les paragraphes 5.4 et 5.5. Cependant ils ne sont plus négligeables lorsqu'on s'approche de plus en plus de la limite de dissociation. On obtient le même effet qu'avec l'interaction spin-orbite mais à une échelle de distances internucléaires différentes. Les états propres du cas **c** de **Hund** se rapprochent les uns des autres lorsque la distance internucléaire augmente. Ces états seront d'autant plus sensibles à la perturbation hyperfine qu'ils sont proches. Comme on l'a déjà vu, ces interactions facilitent l'attribution des séries expérimentales observées car elles conduisent à l'élargissement des raies de photoassociation. On parle alors de la largeur hyperfine des raies. On a déjà donné dans la section 4.3.2 des ordres de grandeur de cette largeur pour les trois états moléculaires observés sur les spectres de photoassociation.

On sait que, asymptotiquement, pour une distance internucléaire infinie, les interactions hyperfines engendrent une levée de dégénérescence de l'état  $5s$ , donnant naissance aux sous-niveaux  $F = 1$  et  $F = 2$ . Dans ce cas, l'écart de structure hyperfine vaut  $6.834 \text{ GHz}$ . L'interaction hyperfine lève la dégénérescence de l'état  $5p_{1/2}$  en  $F' = 1$  et  $F' = 2$  séparés de  $0.816 \text{ GHz}$ .

Dans le cas d'une molécule diatomique, on distingue les termes d'interaction hyperfine de chaque atome et les termes d'interaction entre les deux noyaux :

$$W_{shf} = H_{shf}(1) + H_{shf}(2) + H_{shf}(1, 2) \quad (5.75)$$

On peut montrer, que pour des grandes distances internucléaires, les effets perturbatifs de  $H_{shf}(1)$  et  $H_{shf}(2)$  sont plus importants que ceux de  $H_{shf}(1, 2)$  [127]. En négligeant ce dernier terme, on va calculer l'effet de l'interaction hyperfine sur les niveaux vibrationnels de l'état  $(5s_{1/2} + 5p_{1/2})1_g$ .

### 5.6.2 Traitement perturbatif de l'interaction hyperfine dans la base atomique

Dans le cas **c** de **Hund**, on a pris en compte l'interaction spin-orbite de l'atome. Une description plus complète de la molécule consiste à en tenir compte de la structure hyperfine, sauf lorsqu'elle est négligeable par rapport à l'énergie de liaison. On rappelle que pour  $^{87}\text{Rb}$  la séparation en énergie due à la structure hyperfine entre les niveaux  $F = 1$  et  $F = 2$  est de  $\Delta_{hf}(5s_{1/2}) = 6.834 \text{ GHz}$  pour le niveau atomique  $5s_{1/2}$  et de  $\Delta_{hf}(5p_{1/2}) = 0.816 \text{ GHz}$  pour le niveau excité  $5p_{1/2}$ . La somme des deux séparations est de l'ordre de  $\sim 0.3 \text{ cm}^{-1}$ . Ainsi, si l'énergie de liaison est supérieure à cette valeur, l'interaction hyperfine pourra être traitée dans une approche perturbative.

Comme il est expliqué dans l'annexe B, cette approche permet de définir 16 états notés  $|1_g M = \pm 1\rangle |I_1 N_1\rangle |I_2 N_2\rangle$  où  $I_1 = I_2 = 3/2$  est le spin nucléaire de l'atome  $^{87}\text{Rb}$  et  $N_1, N_2$  les projections des deux spins nucléaires sur l'axe internucléaire. On montre que la correction en énergie est donnée par :

$$\Delta_{hf}(N_T) = \Delta \times N_T \quad (5.76)$$

où  $\Delta = \frac{1}{8}[\Delta_{hf}(5s_{1/2}) + \Delta_{hf}(5p_{1/2})] = 0.956 \text{ GHz}$  ( $\sim 0.032 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $N_T = N_1 + N_2$ . Les valeurs permises de  $N_1$  et  $N_2$  fournissent 7 valeurs possibles de  $N_T$ .  $N_T = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ . Chaque niveau est dégénéré  $4 - |N_T|$  fois. On s'attend donc, pour chaque valeur du nombre vibrationnel  $v$  à une levée de dégénérescence donnant 7 composantes. Si la largeur des composantes est assez faible on peut les observer, sinon on observera une résonance très large.

### 5.6.3 Niveaux observés

Les niveaux vibrationnels de la série  $1_g$ , que nous avons observés apparaissent sur la figure 4.6. Dans l'intervalle spectral  $[-20 \text{ cm}^{-1}, -1 \text{ cm}^{-1}]$ , nous avons pu identifier 38 résonances associées à 38 niveaux vibrationnels.

Dans l'intervalle  $[-5 \text{ cm}^{-1}, -1 \text{ cm}^{-1}]$ , 15 présentent une structure en 7 composantes bien résolues. La figure 5.16 présente un morceau du spectre obtenu dans cette région. On y distingue 7 résonances  $1_g$ , chacune composée de 7 pics équidistants. L'espacement entre les composantes correspond à la valeur d'énergie,  $\Delta$ , définie précédemment. Sur ce spectre, on observe aussi les niveaux  $0_g^-$  et  $0_u^+$  qui parfois, de façon fortuite, se trouvent

à la même position qu'un pic hyperfin. À chaque composante hyperfine on attribue une valeur de  $N_T$ . La composante centrale correspond à  $N_T = 0$ . En conséquence sa position en énergie est celle du niveau vibrationnel  $1_g$ , non corrigé de l'interaction hyperfine.

Pour une énergie de liaison inférieure à  $2.5 \text{ cm}^{-1}$  (intervalle spectral  $[-2.5 \text{ cm}^{-1}, -1 \text{ cm}^{-1}]$ ), les résonances  $1_g$  se chevauchent (leur écart en énergie est inférieur à  $6 \times \Delta$ ) et l'attribution non univoque du nombre  $N_T$  à une composante hyperfine est délicate (voir figure 5.18). Nous verrons ensuite comment résoudre ce problème.

Dans l'intervalle spectral  $[-20 \text{ cm}^{-1}, -5 \text{ cm}^{-1}]$ , nous observons 23 résonances  $1_g$  dont la structure n'est pas résolue, probablement à cause de la dépendance en  $R$  de l'interaction hyperfine (voir figure 5.17). Pour ces résonances, on en pointe le centre et on considère que l'énergie trouvée correspond à la composante  $N_T = 0$ .

Les énergies de liaison des niveaux vibrationnels et des composantes hyperfines (le cas échéant) sont reportées dans les tableaux C.1, C.2 et C.3 de l'annexe C.

### Méthode systématique d'analyse des spectres :

Dans la région où les résonances  $1_g$  se chevauchent, nous avons adopté une méthode simple et systématique d'analyse qui nous a permis de déterminer à quelle résonance appartenait chaque pic et de lui attribuer la valeur de  $N_T$ .

Cette méthode est illustré sur la figure 5.19 pour l'intervalle spectral  $[-4 \text{ cm}^{-1}, -2 \text{ cm}^{-1}]$ . Notre procédure se résume en 4 points :

- (a) On pointe tous les pics qui figurent sur le spectre de pertes.
- (b) On range par énergie de liaison croissante.
- (c) On détermine les écarts entre deux pics consécutifs, que l'on note  $\Delta E_{1,i} = E_{i+1} - E_i$ .

On détermine les écarts entre un pic et son deuxième consécutif  $\Delta E_{2,i} = E_{i+2} - E_i$ . Et ainsi de suite, jusqu'à  $\Delta E_{7,i} = E_{i+7} - E_i$ .

- (d) Ces quantités sont reportées sur un graphe en fonction de  $E_i$  (voir figure 5.19).

Sur l'axe vertical on choisit la graduation égale à  $\Delta = 0.032 \text{ cm}^{-1}$ , si bien que les pics correspondant à des composantes hyperfines d'un même niveau vibrationnel font apparaître des points placés sur des horizontales d'abscisse  $y = 0.032, 0.064, 0.096, \dots, 0.224$ . En effet, pour identifier deux pics hyperfins successifs appartenant au même niveau vibrationnel, il suffit de trouver les bons points qui s'alignent sur  $y = 0.032 \text{ cm}^{-1}$ . Les points qui s'alignent sur  $y = 0.064 \text{ cm}^{-1}$  représentent deux niveaux hyperfins tels que la variation de  $N_T$  est égale à 2. Le principe est le même pour les différents autres écarts calculés. On trace aussi, sur le même graphe, la courbe qui donne l'écart entre deux niveaux

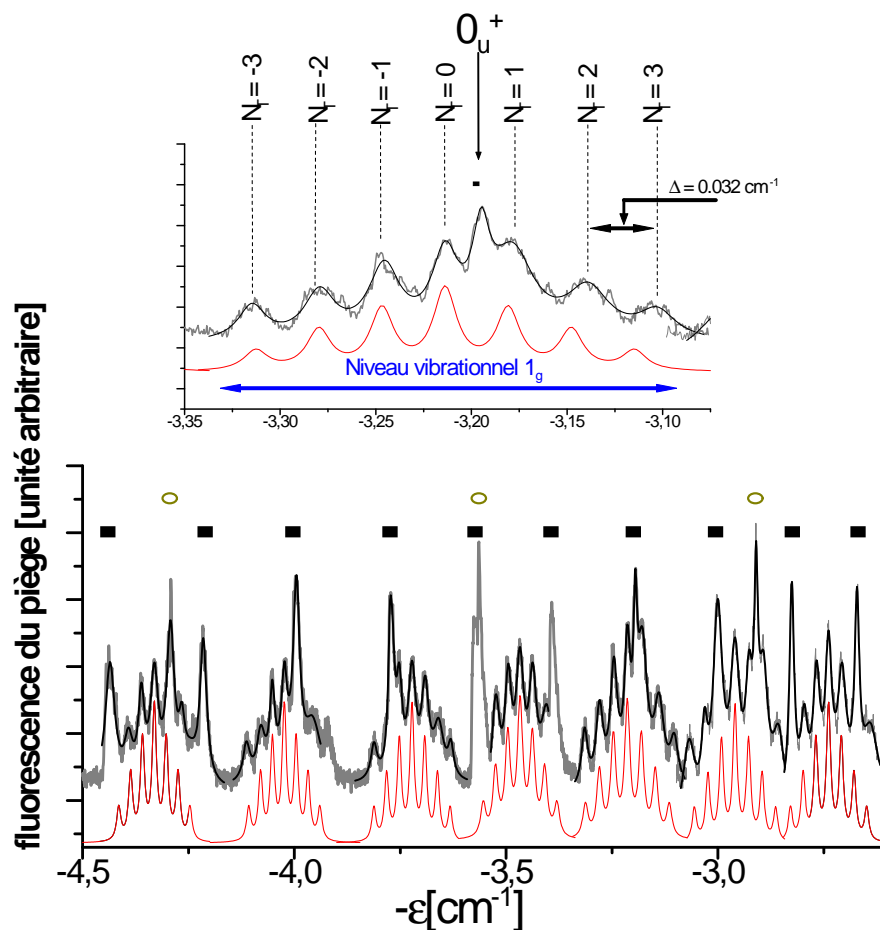


FIG. 5.16 – Spectre de photoassociation (en gris) entre 1 et 5  $\text{cm}^{-1}$  au-dessous de la limite de dissociation. Les résonances  $0_u^+$  sont indiquées par des carrés noirs, les  $0_g^-$  par des cercles. Chaque résonance présente une structure hyperfine en 7 pics, dont les positions sont déterminées par un ajustement utilisant une somme de plusieurs lorentziennes (trait noir). En rouge, on trace théoriquement, une fonction à sept lorentziennes espacées de  $\Delta = 0.032 \text{ cm}^{-1}$  dont les poids sont les dégénérescences des composantes  $N_T$ . La lorentzienne centrale coïncide avec le pic central ( $N_T = 0$ ) de chaque structure hyperfine. Ce spectre est calibré par rapport à la transition atomique  $^{87}\text{Rb}(5S_{1/2}, F = 2) \rightarrow ^{87}\text{Rb}(5P_{1/2}, F' = 2)$  dont l'énergie est  $12578.876 \text{ cm}^{-1}$ . On montre aussi un zoom de la résonance  $1g$  situé à  $3.2 \text{ cm}^{-1}$ . La structure en 7 pics est plus visible. On donne, pour chaque pic, la valeur de  $N_T$ .

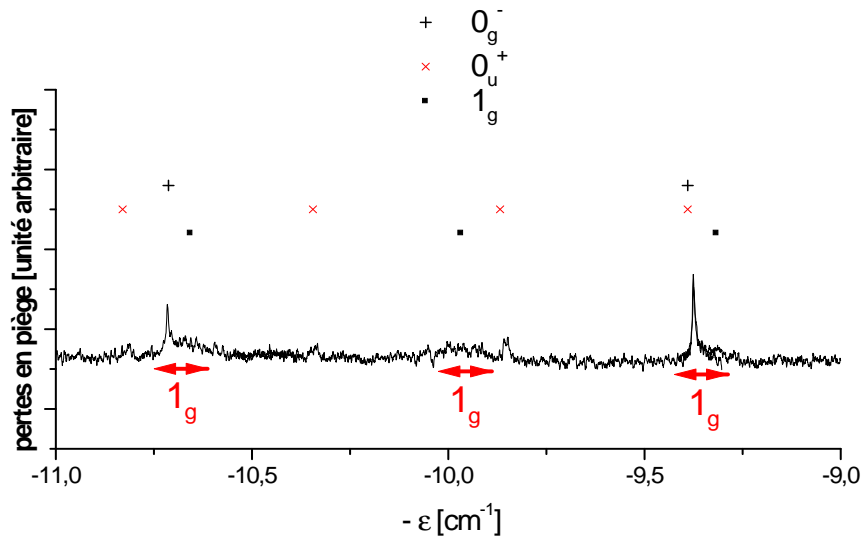


FIG. 5.17 – Spectre de photoassociation entre  $-11 \text{ cm}^{-1}$  et  $-9 \text{ cm}^{-1}$ . On y voit trois résonances  $1_g$  élargies à cause de la structure hyperfine. Dans cette zone, la largeur d'une résonance  $1_g$  est de l'ordre de  $2 \text{ GHz}$ , soit  $0,07 \text{ cm}^{-1}$ . Au delà de  $-5 \text{ cm}^{-1}$ , aucune résolution en 7 pics hyperfins n'est observée.

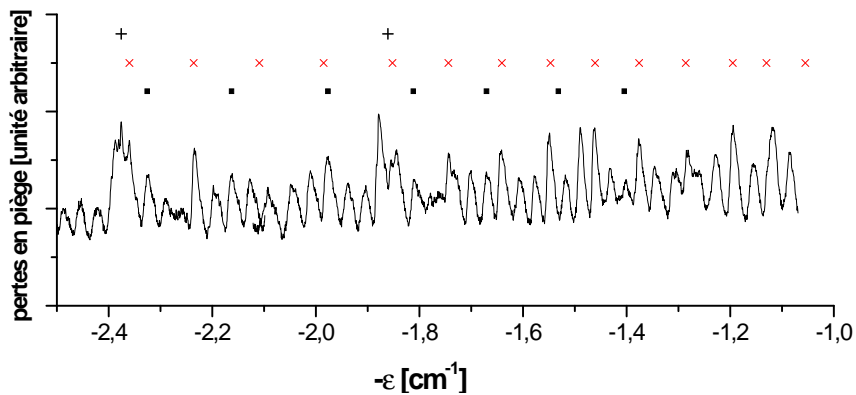


FIG. 5.18 – Spectre de photoassociation entre  $-2,5 \text{ cm}^{-1}$  et  $-1 \text{ cm}^{-1}$ . Dans cette zone, l'identification des résonances est très délicate. La méthode utilisée pour identifier les différents pics de la structure hyperfine des résonances  $1_g$  est détaillé dans le texte.

vibrationnels,  $\Delta\epsilon$ , en fonction de  $\epsilon$ . Cette variation est donnée en dérivant la formule de LeRoy-Bernstein par rapport à  $\epsilon$  :  $\Delta\epsilon = 6 \times \epsilon^{5/6} \times E_3^{1/6}$ . On donnera dans la section suivante la valeur de  $E_3$  qui correspond à l'état  $1_g$ . Un point, qui tombe sur la courbe de la variation de l'énergie suivant la formule de LeRoy-Bernstein, montre un saut d'un niveau vibrationnel, soit  $\Delta v^* = 1$ .

La méthode permet aussi d'exclure des résonances qui n'appartiennent pas à  $1_g$ . Lorsque un écart avec un consécutif est quasi-nul, cela signifie que l'on a détecté deux fois le même niveau, par exemple pour deux enregistrements de spectre différents.

Avec cette méthode, on est donc capable de déterminer  $N_T$  et le niveau vibrationnel correspondant de manière certaine.

## 5.6.4 Potentiel asymptotique

### 5.6.4.1 Expression du potentiel

Le potentiel qui décrit l'état  $1_g$  est semblable à celui qui décrit l'état  $0_u^+$ . Il varie, au premier ordre du développement multipolaire, en  $-c_3/R^3$ . La seule différence est que le potentiel  $1_g$  "plonge" moins rapidement que le potentiel  $0_u^+$ . Dans la base du cas **c** de **Hund**, le potentiel de l'état  $(5s_{1/2} + 5p_{1/2})1_g$  est donné par :

$$V(R) = -A - \frac{2 C_3}{3 R^3} - \frac{28 C_3^2}{27 A R^6} - \frac{(2C_6^{\Pi} + C_6^{\Sigma})}{3R^6} \quad (5.77)$$

### 5.6.4.2 Coefficients multipolaires

On se rapporte aux tableaux 5.2 et 5.3 afin de calculer les coefficients  $c_3$  et  $c_6$ . De même que dans le cas des potentiels déjà étudiés  $0_g^-$  et  $0_u^+$ , on prend les valeurs suivantes :  $A = 158.398\ 936\ 62\ cm^{-1} \equiv 7.217\ 186\ 589\ 2 \times 10^{-4}$  u.a.,  $C_3 = 8.949(10)$  u.a.,  $C_6^{\Pi} = 8.05 \times 10^3$  u.a.,  $C_6^{\Sigma} = 12.91 \times 10^3$  u.a.

Avec ces valeurs, on calcule :  $\frac{28}{27}C_3^2/A = 11.5073 \times 10^4$  u.a., et  $(2C_6^{\Pi} + C_6^{\Sigma})/3 = 0.997 \times 10^4$  u.a.

### 5.6.4.3 Expression finale du potentiel et validité

On introduit les coefficients effectifs  $c_3$  et  $c_6$  tels que le potentiel s'écrit :

$$V(R) = D - c_3/R^3 - c_6/R^6 \quad (5.78)$$

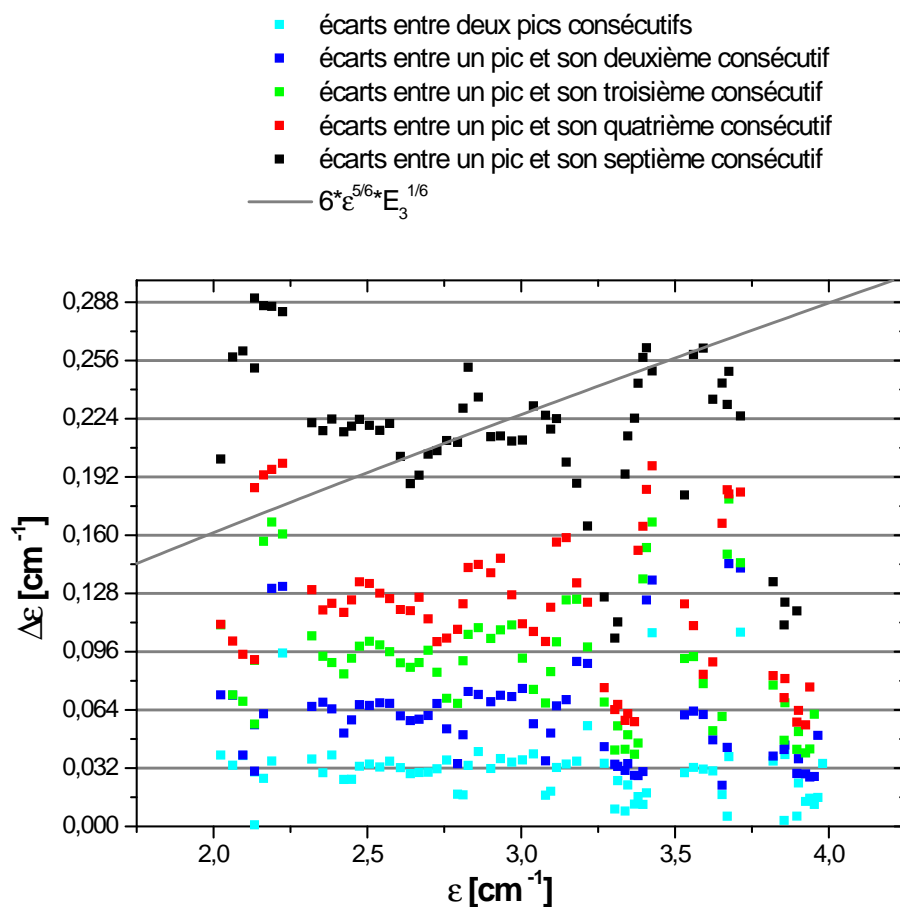


FIG. 5.19 – On reporte sur ce graphe l'écart en énergie entre les pics consécutifs en fonction de l'énergie. Y sont présentés l'écart entre un pic et son premier, son deuxième, son troisième, son quatrième et son septième consécutifs, dans un tableau contenant l'énergie de liaison de tous les pics pointés sur l'intervalle  $[2 \text{ cm}^{-1}, 4 \text{ cm}^{-1}]$ . La droite représente l'écart entre deux niveaux vibrationnels consécutifs, soit une variation donnée par la dérivée de la formule de LeRoy-Bernstein par rapport à  $\epsilon$  :  $6 \times \epsilon^{5/6} \times (E_3)^{1/6}$ .

$V(R)$	Expression	Valeur
Premier terme	$c_3 = \frac{2}{3}C_3$	5.966 u.a.
Second terme	$c_6 = \frac{2C_6^{\Pi} + C_6^{\Sigma}}{3} + \frac{28C_3^2}{27A}$	$12.5043 \cdot 10^4$ u.a.
$R_{1/100}$		128 u.a.
$\epsilon_{1/100}$		$0.63 \text{ cm}^{-1}$
$R_{1/10}$		59 u.a.
$\epsilon_{1/10}$		$6.25 \text{ cm}^{-1}$
$R_{1/5}$		47 u.a.
$\epsilon_{1/5}$		$12.5 \text{ cm}^{-1}$

TAB. 5.9 – Valeurs numériques des deux premiers termes  $c_n$  du développement multipolaire dans le cas non relativiste pour le potentiel  $1_g(p_{1/2})$ . Les valeurs de  $R_{1/x}$  et  $\epsilon_{1/x}$  sont celles qui donnent un second terme  $x$  fois moins important que le premier terme avec  $x$  égal à 100, 10 et 5.

L'expression et la valeur des coefficients  $c_3$  et  $c_6$  sont données sur le tableau 5.9;  $D$  est la valeur de la limite de dissociation  $5s_{1/2} + 5p_{1/2}$ . Les valeurs importées sur le tableau 5.9 nous mettent devant une situation différente de celles vues avec les états  $0_g^-$  et  $0_u^+$ . Dans la région étudiée, l'expression du potentiel qui peut être retenue ne se restreint pas à une forme simple en  $-c_n/R^n$ . Le deuxième ordre du développement multipolaire (terme en  $-c_6/R^6$ ) prend de l'importance dans cette région. Il représente 20 % du terme en  $-c_3/R^3$  à  $\epsilon \simeq 12 \text{ cm}^{-1}$  et 10 % à  $\epsilon \simeq 6 \text{ cm}^{-1}$ . Avec de telles valeurs, on s'attend à ce que l'application de la formule de LeRoy-Bernstein ne soit pas valide.

Néanmoins, afin d'exploiter les données expérimentales, nous allons retenir pour le moment l'expression du potentiel :  $V(R) = D - c_3/R^3$ . Elle nous sera utile pour appliquer la formule de LeRoy-Bernstein et tracer le graphe de Lu-Fano. On retient pour  $1_g$  donc la formule :

$$v^* = (\epsilon/E_3)^{1/6} \quad (5.79)$$

avec  $E_3 = 11.7864 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$ .

### 5.6.5 Graphe de Lu-Fano pour $N_T = 0$

L'application de la formule 5.79 aux positions d'énergie, associées à toutes les résonances caractérisées par  $N_T = 0$ , a donné le graphe de Lu-Fano de la figure 5.20. On peut



en dégager plusieurs remarques :

(i) Le défaut quantique n'est pas constant. Il augmente avec l'énergie de liaison. La courbe n'est pas une droite (cf.  $0_g^-$ ).

(ii) Le graphe ne fait pas apparaître de sauts brusques (cf.  $0_u^+$ ). Il n'y a pas de couplages avec des séries voisines.

(iii) La troisième remarque s'intéresse à l'allure du graphe de la figure 5.20. En effet, après une variation quasi-linéaire du défaut quantique pour de très faibles énergies de liaison, l'allure commence à se courber. Ce comportement est attendu vu les valeurs données dans le tableau 5.9. Au delà de  $\epsilon \simeq 3 \text{ cm}^{-1}$ , l'effet du terme du deuxième ordre variant en  $-c_6/R^6$ , négligé jusqu'à maintenant, n'est plus négligeable. D'ailleurs, plus on s'éloigne de la zone asymptotique (plus  $\epsilon$  augmente), plus l'effet de ce terme sur la position du niveau vibrationnel est important.

Les différentes approches, qui donnent la variation du défaut quantique avec l'énergie de liaison, développées auparavant ne peuvent pas ajuster ce graphe de Lu-Fano. L'étape suivante consistera donc à établir une deuxième amélioration de la formule de LeRoy-Bernstein. Cette amélioration va tenir compte du terme en  $c_6/R^6$  dans l'expression du potentiel.

## 5.6.6 Deuxième amélioration de la formule de LeRoy-Bernstein

### 5.6.6.1 Position du problème

Quelques années après la publication de la formule de LeRoy-Bernstein [71], R. J. LeRoy a essayé de traiter l'effet du deuxième terme du développement multipolaire du puits de potentiel asymptotique dans la quantification de Bohr-Sommerfeld. Il a calculé, dans la référence [128], la densité d'états et la constante rotationnelle, en incluant le terme multipolaire suivant, variant en  $c_m/R^m$ . On donne ici afin bien de positionner le problème quelques étapes de ce calcul. Dans sa démarche, il calcule la densité d'états et fait deux approximations :

- (1) le potentiel  $V(R) = D - c_n/R^n - c_m/R^m$ , pour toute valeur de  $R$ .
- (2) le rapport  $R_-/R_+$  tend vers zéro, où  $R_-$  et  $R_+$  sont respectivement les points tournants interne et externe d'un niveau vibrationnel.

Avec le potentiel  $V(R)$  vu plus haut et pour toute valeur de  $R$ , la densité d'états  $\frac{d\beta}{d\epsilon}$ ,

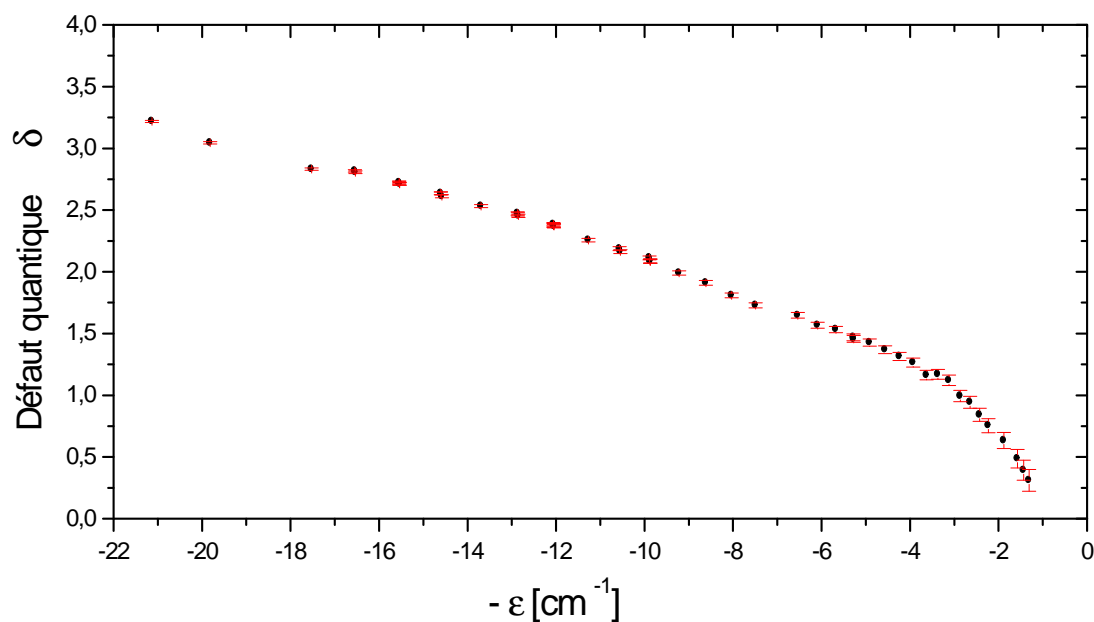


FIG. 5.20 – Graphe Lu-Fano de l'état  $^{87}\text{Rb}(5s_{1/2} + 5p_{1/2})1_g$  ( $N_T = 0$ ). La limite est prise à la transition  $5s_{1/2} F = 2 \rightarrow 5p_{1/2}$  à  $12578.78 \text{ cm}^{-1}$ . Afin de mieux voir la variation sur le graphe, on ajoute une unité à la valeur du défaut quantique. Au delà de  $\epsilon \simeq 3 \text{ cm}^{-1}$ , le défaut quantique commence à sentir l'effet du terme multipolaire du deuxième ordre,  $-c_6/R^6$ .

s'écrit :

$$\frac{d\beta}{d\epsilon} = -\frac{\sqrt{2\mu}}{h} \int_{R_-}^{R_+} \frac{dR}{\sqrt{-\epsilon + c_n/R^n + c_m/R^m}} \quad (5.80)$$

Pour  $R = R_+$ , la relation  $\epsilon = c_n/R_+^n + c_m/R_+^m$  est vérifiée.

R. J. LeRoy introduit, pour simplifier le calcul, le paramètre  $\alpha$ , défini comme le rapport des termes multipolaires pris au point tournant extérieur :

$$\alpha = \frac{c_m/R_+^m}{c_n/R_+^n} \quad (5.81)$$

donc  $\alpha$  dépend de  $\epsilon$ . Puis, il effectue le changement de variable  $x = R/R_+$  pour écrire

$$\frac{d\beta}{d\epsilon} = -\frac{\sqrt{2\mu}R_+^{(2-n)/2}}{h\sqrt{c_n}} \int_{R_-/R_+}^1 \frac{dx}{\sqrt{(x^{-n} - 1) + \alpha(x^{-m} - 1)}} \quad (5.82)$$

Quand  $c_m = 0$ ,  $\alpha = 0$ , on retrouve la démarche de la référence [71] donnant la formule de LeRoy-Bernstein.

Comme précédemment, il met la borne inférieure de l'intégrale à zéro

$$\frac{d\beta}{d\epsilon} = -\frac{\sqrt{2\mu}R_+^{(2-n)/2}}{h\sqrt{c_n}} \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{(x^{-n} - 1) + \alpha(x^{-m} - 1)}} \quad (5.83)$$

Après avoir discuter la convergence, il évalue numériquement l'intégrale

$$I_{n,m}(\alpha) = \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{(x^{-n} - 1) + \alpha(x^{-m} - 1)}} \quad (5.84)$$

en fonction de  $\alpha$ .

Pour  $\alpha = 0$ , on retrouve  $I_{n,m}(0) = \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{(x^{-n}-1)}} = \frac{\sqrt{\pi}}{n} \frac{\Gamma(1/2+1/n)}{\Gamma(1+1/n)}$ . Dans de nombreux cas, pour  $\alpha$  faible, on peut appliquer un développement de Taylor :

$$I_{n,m}(\alpha) = \frac{\sqrt{\pi}}{n} \frac{\Gamma(1/2+1/n)}{\Gamma(1+1/n)} (1 + a_1\alpha + a_2\alpha^2 + \dots).$$

Pour  $n = 3$  et  $m = 6$  (cas du potentiel  $1_g$ ),  $I_{3,6}(\alpha)$  n'est pas développable. C'est une intégrale divergente. Le problème provient de l'approximation  $R_-/R_+ = 0$ , qu'il n'est pas correct de maintenir.

Nous allons dans le paragraphe suivant exposer la démarche que nous avons suivie dans le calcul de la densité d'états pour le potentiel  $1_g$ .

### 5.6.6.2 Amélioration proposée

L'amélioration proposée concerne le cas  $(n, m) = (3, 6)$ . Le calcul consiste à évaluer analytiquement la densité d'états dans le cas d'un potentiel similaire à celui déjà modélisé

dans le paragraphe A.2. C'est un potentiel qui varie comme  $D - c_n/R^n - c_m/R^m$  avec une barrière infinie à  $R = R_-$ . On schématise le potentiel utilisé dans le calcul sur la figure D.1 de l'annexe D. Les détails du calcul sont exposés dans cette annexe. On donne ici le principal résultat. Notons qu'un autre calcul, non présenté dans ce manuscrit, a été fait. Il consiste à calculer analytiquement l'intégrale de quantification  $\beta$  et montre le même résultat.

On montre dans le calcul, qu'en plus du terme variant linéairement en énergie, un autre terme est à ajouter à l'expression de la formule de LeRoy-Bernstein. Ce terme varie comme  $\epsilon^{7/6}$  et tient compte du déplacement du niveau vibrationnel causé par le coefficient  $c_6$ . Afin d'obtenir ce résultat, on a défini deux paramètres : la quantité  $\epsilon_- = c_3/R_-^3$  qui est une échelle en énergie. Elle représente aussi la profondeur du puits dans le cas où le potentiel varie seulement en  $-c_3/R^3$ . On définit aussi une variable sans dimension donnée par  $\epsilon_{scale} = c_3^2/c_6$ .

La nouvelle formule de LeRoy-Bernstein, que l'on appelle LRB 3 – 6, s'écrit comme :

$$(v_D - v) = (\epsilon/E_3)^{1/6} + \gamma\epsilon + \gamma'\epsilon^{7/6} \quad (5.85)$$

où on trouve :

$$\gamma = -2 \frac{\sqrt{2\mu}}{h} c_3^{1/3} \epsilon_-^{-5/6} \quad (5.86)$$

$$\gamma' = \frac{\sqrt{2\mu}}{h} c_3^{1/3} \frac{1}{3\epsilon_{scale}} \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(\frac{5}{6})}{3 \Gamma(\frac{4}{3})} \quad (5.87)$$

Les trois contributions de l'équation 5.85 sont respectivement : la contribution LeRoy-Bernstein "classique", la dépendance linéaire en  $\epsilon$  due aux effets de la partie courte distance internucléaire. Le paramètre  $\gamma'$  gouverne la nouvelle contribution due au coefficient  $c_6$ . Il dépend de  $\epsilon_{scale}$ .

Nous passons maintenant à l'analyse des données expérimentales en utilisant cette nouvelle formule.

### 5.6.7 Analyse des données par LRB 3-6

Nous allons exposer dans ce paragraphe l'analyse de LeRoy-Bernstein que nous avons effectué sur les niveaux vibrationnels  $(5s_{1/2} + 5p_{1/2})1_g$ . On propose d'utiliser la formule 5.85 pour les analyser. Toutes les résonances ont été introduites dans la procédure d'ajustement y compris tous les pics hyperfins observés. En effet, dans l'intervalle spectral  $[-5 \text{ cm}^{-1}, -1$

$cm^{-1}$ ], on connaît parfaitement le nombre  $N_T$  associé à chaque pic. L'énergie de liaison de chaque pic a été décalée d'une quantité égale à  $\Delta \times N_T$ .

Les étapes de l'analyse sont les suivantes :

(i) On trace  $Int[v_D] - v$  (attribution arbitraire) en fonction de  $\epsilon$  (graphe de LeRoy-Bernstein figure 5.21 (a))

(ii) On ajuste la courbe avec :

$$Int[v_D] - v = v_0 + ((\epsilon - \epsilon_0)/E_3)^{1/6} + \gamma(\epsilon - \epsilon_0) + \gamma'(\epsilon - \epsilon_0)^{7/6} \quad (5.88)$$

où  $\epsilon_0$  représente une énergie qui tient compte de l'erreur commise dans le choix de la limite de dissociation. Le nombre  $v_0$  tient compte du choix arbitraire des nombres vibrationnels  $Int[v_D] - v$ .

(iii) On analyse l'ajustement en traçant le résidu de l'ajustement (différence entre la courbe expérimentale et la courbe d'ajustement).

Nous avons étudié l'ajustement pour 3 cas (figures 5.21 (b), (c) et (d)). Dans les 3 cas, on a fixé  $E_3 = 11.7864 \times 10^{-12} cm^{-1}$ . L'énergie  $\epsilon_0$  est exprimée en  $cm^{-1}$ . Les coefficients  $\gamma$  et  $\gamma'$  sont exprimés en  $(cm^{-1})^{-1}$  et  $(cm^{-1})^{-7/6}$ , respectivement. Les résultats de l'ajustement sont importés sur le tableau 5.10.

On peut considérer les graphes (b), (c) et (d) de la figure 5.21 comme des graphes de Lu-Fano. Ils jouent le même rôle puisqu'ils donnent l'écart à la loi d'énergie de LeRoy-Bernstein. On remarque que l'ajustement **(b)** est le moins bon. L'écart à la valeur zéro est important. Il atteint 0.5 en valeur absolue. Dans l'ajustement **(c)**, nous avons tenu compte du terme qui varie linéairement en fonction de l'énergie de la formule de LeRoy Bernstein. L'ajustement est meilleure et l'écart à l'énergie baisse pour tous les niveaux vibrationnels (ne dépasse pas 0.1). L'amélioration établie dans le paragraphe précédent est introduit dans l'ajustement **(d)**. Le  $\chi^2$  obtenu est presque égal à celui obtenu dans l'ajustement **(c)**. Néanmoins, l'amélioration de l'ajustement en ajoutant le terme  $\gamma'(\epsilon - \epsilon_0)^{7/6}$ , a donné des résidus d'ajustement moins importants. On voit sur le graphe 5.21 **(d)** que quelques points se sont rapprochés de la valeur zéro.

À cause de la valeur du coefficient  $\gamma = -0.187$ , l'utilisation d'un graphe de Lu-Fano comme méthode d'analyse n'est pas possible. En effet, comme expliqué auparavant, afin de donner la variation du défaut quantique en fonction de l'énergie de liaison, on suppose que  $\gamma$  est petit. Ceci nous a permis de dire que  $\gamma\epsilon - Int(\gamma\epsilon) = \gamma\epsilon$ , où  $Int$  représente la fonction partie entière. Dans ce cas, cette approximation n'est plus valide, puisque  $\gamma = -0.187$  et  $\epsilon = 10 cm^{-1}$  donne  $\gamma\epsilon \simeq 2$  qui est supérieur à 1.

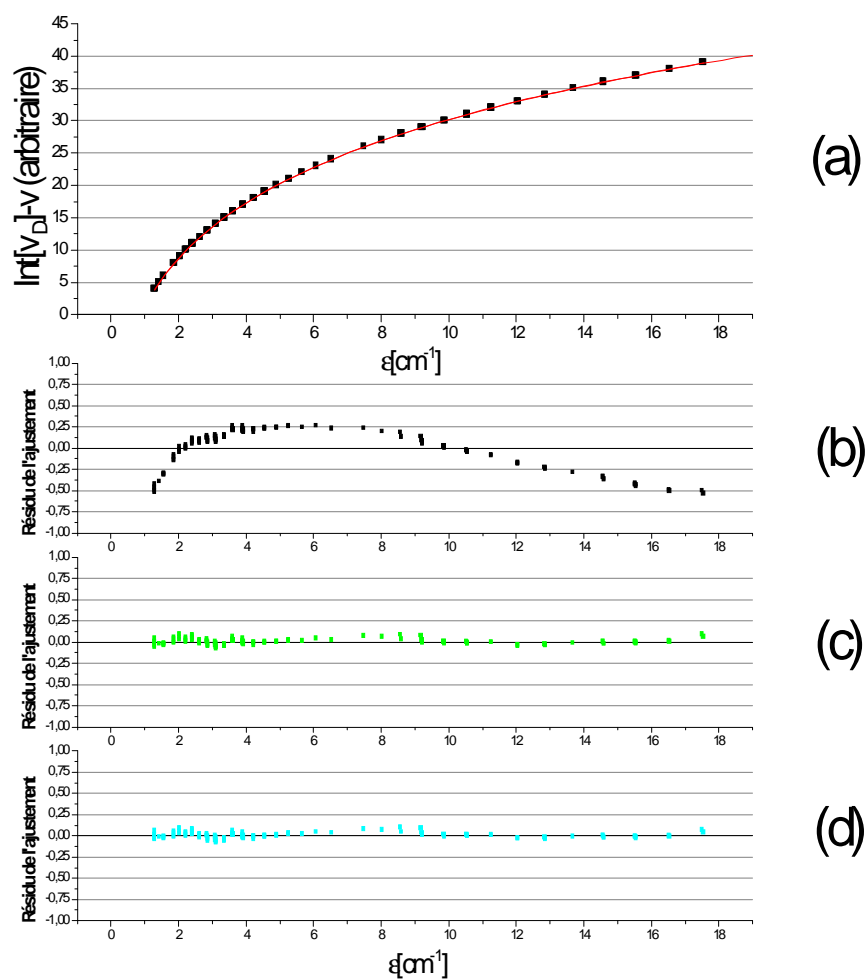


FIG. 5.21 – Analyse de LeRoy-Bernstein des niveaux vibrationnels  $1_g$ . L'analyse a été effectuée sur tous les données disponibles y compris les pics hyperfins. Leurs énergies étaient déplacées de la quantité. Ainsi, ils sont considérés comme des niveaux vibrationnels avec  $N_T = 0$ . L'ajustement a été fait avec la formule LRB 3 – 6 (équation 5.85). Les graphes (b), (c) et (d) sont les résidus de l'ajustement. Trois cas d'ajustements ont été effectués. Les résultats de l'ajustement sont donnés dans le texte.

À partir de la valeur de  $\gamma'$ , on peut déduire une valeur qualitative du coefficient  $c_6$  connaissant la valeur du coefficient  $c_3$ . On trouve  $c_6 = (12.8683 \pm 5.2328) \times 10^4$  u.a. La valeur trouvée est en bon accord avec celle donnée dans le tableau 5.9. Malheureusement, on a obtenu une incertitude élevée à cause de l'incertitude trouvée pour  $\gamma'$ . Le fait que l'amélioration LRB 3 – 6 a été faite en utilisant un potentiel tronqué constitue une raison pour laquelle l'incertitude sur  $\gamma'$  est élevée. De plus, on remarque que la puissance 7/6 est presque égale à 1. De ce fait, l'ajustement peut favoriser le coefficient  $\gamma$  au détriment du coefficient  $\gamma'$ . L'amélioration du calcul en prenant un potentiel modèle plus réel pourra donner une bonne valeur du coefficient  $c_6$ .

Ajustement	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>
Paramètres fixés	$E_3$ $\gamma = 0$ $\gamma' = 0$	$E_3$ $\gamma' = 0$	$E_3$
$\chi^2$	0.05444	0.00122	0.00125
Paramètres ajustés	$v_0 = -67.693 \pm 0.045$ $\epsilon_0 = -0.362 \pm 0.012$	$v_0 = -66.352 \pm 0.018$ $\epsilon_0 = -0.145 \pm 0.003$ $\gamma = -0.149 \pm 0.003$	$v_0 = -66.203 \pm 0.063$ $\epsilon_0 = -0.131 \pm 0.006$ $\gamma = -0.187 \pm 0.037$ $\gamma' = 0.052 \pm 0.021$

TAB. 5.10 – Paramètres d'ajustements des données expérimentales de l'état  $1_g$  par la formule LRB 3 – 6.

## 5.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé l'interprétation des spectres de photoassociation du rubidium sous la première limite de dissociation  $5s_{1/2} + 5p_{1/2}$ , sur une région couvrant une vingtaine de nombres d'onde. Pour analyser, les trois séries observées  $0_g^-$ ,  $0_u^+$  et  $1_g$ , nous avons adopté la méthode des graphes de Lu-Fano bien connue dans l'interprétation des séries d'état de Rydberg en physique atomique et peu utilisée en physique moléculaire. Nous avons montré que ces graphes sont bien adaptés à l'analyse des données moléculaires car on décrit des molécules de grande élancement dont les états (asymptotiques) sont décrits par une loi d'énergie simple, la formule de Le Roy-Bernstein. Pour observer l'écart

à cette loi, on a défini un défaut quantique "moléculaire". Cette quantité, sans dimension, est constante conformément à la loi énergétique. Toute variation de cette quantité a été attribuée soit aux interactions de courte portée, soit à des couplages avec d'autres séries moléculaires, soit à l'effet du second terme du développement multipolaire non pris en compte dans l'expression du potentiel asymptotique.

Le graphe de Lu-Fano associé à l'état  $0_g^-$  a montré une variation linéaire du défaut quantique en fonction de l'énergie. Cet effet est dû à la forme du potentiel moléculaire à courte distance. Nous avons proposé une amélioration de la formule de LeRoy-Bernstein. On ajoute un terme linéaire en  $\epsilon$  dans la variation du défaut quantique. Cette première amélioration nous a permis d'ajuster le graphe de Lu-Fano et de déduire les deux coefficients  $\gamma$  et  $\delta_D$ .

L'analyse des données concernant l'état  $0_u^+$  a permis la quantification du couplage entre les deux séries  $(5s_{1/2}+5p_{1/2})0_u^+$  et  $(5s_{1/2}+5p_{3/2})0_u^+$ . Ce couplage est dû à l'interaction spin-orbite dans la molécule. L'ajustement du graphe de Lu-Fano de cet état, avec un modèle décrivant l'interaction avec deux séries d'états vibrationnels supposées équidistantes sur un domaine d'énergie restreint, a donné accès à plusieurs coefficients. Nous avons pu donner la position de deux niveaux profonds de la série  $(5s_{1/2} + 5p_{3/2})0_u^+$  ainsi que la position et la largeur du premier état de prédissociation appartenant aussi à cette série. Un spectre de pertes en piège réalisé vers le bleu de la limite  $5s_{1/2} + 5p_{1/2}$  a confirmé les prédictions sur cet état prédissocié.

Le graphe de Lu-Fano de l'état  $1_g$ , pour lequel une résolution de la structure hyperfine a été observé dans l'intervalle  $[-5 \text{ cm}^{-1}, -1 \text{ cm}^{-1}]$ , a montré une autre allure. Pour cet état, le terme en  $-c_6/R^6$  prend rapidement de l'importance dans la variation du potentiel asymptotiquement. La deuxième amélioration de la formule de LeRoy-Bernstein, qui contient un nouveau terme qui varie en  $\epsilon^{7/6}$ , a été utilisée pour réaliser une analyse classique de LeRoy-Bernstein. Le résidu de l'ajustement des données expérimentales peut être considéré comme un graphe de Lu-Fano. L'analyse permet de déterminer les coefficients  $\gamma$  et  $\gamma'$  où le deuxième représente l'effet du terme  $-c_6/R^6$  sur la position des niveaux vibrationnels. Cette analyse nous a permis aussi de déterminer un coefficient  $c_6$  en bon accord avec les coefficients déjà déterminés.





# Conclusion générale

Le travail de cette thèse a concerné deux thématiques distinctes :

- La première est l'étude de la réalisation d'une lentille à atomes.
- Au cours de la deuxième, on a entrepris des expériences de physique moléculaire concernant la spectroscopie de photoassociation.

Nous allons rappeler les principaux résultats obtenus dans le cadre de ces deux expériences.

L'activité de recherche de l'équipe, dans laquelle j'ai débuté ma thèse, suit un cheminement logique de réalisation d'éléments d'optique atomique. Trois éléments avaient déjà été développés et caractérisés (un guide dipolaire, une lame séparatrice, un miroir concave magnétique). À mon arrivée, nous avons essayé d'étudier la faisabilité d'une lentille à atomes. Le principe repose sur l'utilisation de la force dipolaire générée par un faisceau laser de fréquence variable et inférieure à la fréquence de la raie atomique  $D_1$ . Notre étude théorique de cet élément montre, qu'une utilisation séquentielle adéquate de cette interaction sur des atomes refroidis puis relâchés dans le champ terrestre, fournit un moyen efficace pour contrôler la taille finale du nuage d'atomes guidés. En plus du grandissement ajustable, cette lentille va permettre une opération d'imagerie où l'aberration achromatique est absente. Mise à part l'aspect temporel de l'expérience, le choix des principales caractéristiques du laser est important. On montre que la prise en compte de ces considérations permet l'augmentation de l'efficacité de l'interaction atome-champ laser. En effet, cette étude présuppose un certain nombre d'hypothèses, comme l'utilisation d'un potentiel harmonique, et d'un faisceau laser parallèle. Cela signifie que l'on doit appliquer des puits de potentiel de grandes dimensions et très profonds pour n'utiliser que la partie harmonique (fonds du puits). Avec ces conditions, on sait fabriquer un système d'un grandissement quelconque, inférieur ou supérieur à un. Nous avons aussi proposé plusieurs types de protocoles permettant la détection de l'effet de la lentille dipolaire et

aboutissant à une bonne mise point de l'appareil. Ces protocoles prennent en considération la disposition de nos détecteurs ainsi que la géométrie de l'expérience.

Parmi les séquences étudiées, nous avons commencé par la plus simple. Celle qui consiste à réaliser un grandissement égal à 1 en utilisant une seule impulsion laser. Les essais de l'expérience ont montré une bonne efficacité de guidage ( $\sim 34\%$ ). Mais hélas, cette encourageante valeur a été accompagnée par une grande valeur de pertes d'atomes au cours du guidage ( $\sim 50\%$ ). L'analyse des clichés obtenus sous ces conditions, avec un modèle qui tient en compte ou non des éventuels déplacements lumineux produits par le laser de guidage, a montré que ce dernier effet n'est pas la principale cause de ces énormes pertes d'atomes. Le domaine fréquentielle sondée au cours de l'expérience de la lentille (quelques nanomètres au dessous de la raie atomique  $D_1$ ) laisse penser au processus de photoassociation comme étant un candidat potentiel accusé de ces pertes. Les conditions de l'expérience sont les mêmes conditions (source d'atomes froids, températures, densité, décalage de la fréquence du laser à la transition atomique) sous lesquelles des expériences de spectroscopie photoassociative se font. Considérant le manque de données sur cette spectroscopie dans la zone étudiée et pour l'isotope 87 du rubidium, nous nous sommes donc dirigés naturellement vers l'étude de ce processus. Notre montage est tout à fait valide pour ce genre d'expériences sous réserve de quelques modifications expérimentales.

Après quelques modifications techniques de l'expérience, le processus de photoassociation devrait être favorable et détectée au sein du piège magnéto-optique. La deuxième expérience, sur laquelle a porté la majorité du travail de ma thèse, consiste à enregistrer des spectres de photoassociation en pertes d'atomes. Cette technique de détection nous a permis d'enregistrer des spectres allant jusqu'à  $20\text{ cm}^{-1}$  au dessous de la limite  $5s_{1/2}+5p_{1/2}$ , avec une résolution de l'ordre de  $0.01\text{ cm}^{-1}$ . Malgré cette valeur, nous n'avons pas pu résoudre la structure rotationnelle des niveaux observés. Seules les progressions vibrationnelles des trois états attractifs  $0_g^-, 0_u^+$  et  $1_g$  sont observées. Entre la limite de dissociation et  $5\text{ cm}^{-1}$  au-dessous, une résolution de la structure hyperfine de l'état  $1_g$ , a été aussi obtenue.

La deuxième moitié de ce travail consistait à trouver le bon moyen d'analyse de ces données expérimentales sans faire appel à de gros calculs numériques ou bien à des théories compliquées. Nous avons proposé la méthode des graphes de Lu-Fano, méthode utilisée pour analyser les séries d'états de Rydberg. Dans ce domaine, toute variation du défaut quantique est la signature d'une déviation à la loi d'énergie de Coulomb. Cette déviation

est à l'origine soit d'un couplage entre deux séries de Rydberg soit des effets du cœur ionique. Dans le domaine de la spectroscopie photoassociative, les états sondés sont des états faiblement liés. Leurs énergies sont décrites par la formule de LeRoy-Bernstein si on écrit l'expression du potentiel au premier ordre du développement multipolaire comme  $-c_n/R^n$ . L'analogie entre les deux systèmes, évoquée dans ce manuscrit, nous a permis de tracer des graphes de Lu-Fano pour les séries vibrationnelles observées. Dans ce cas, toute déviation est relative à la loi d'énergie de LeRoy-Bernstein.

La méthode a été appliquée en premier lieu à la série vibrationnelle relative à l'état  $0_g^-$ . Le graphe de Lu-Fano a montré une dépendance linéaire en l'énergie de liaison. L'analyse de ce cas, a mis en évidence l'effet de la partie interne du potentiel sur la partie asymptotique. L'amélioration de la formule de LeRoy-Bernstein se fait, pour une première étape, en ajoutant l'effet de la partie interne du puits de potentiel. La nouvelle formule contient un terme dépendant linéairement de l'énergie. L'ajustement du graphe de Lu-Fano donne accès aux paramètres  $\gamma$  et  $\delta_D$ , représentant respectivement, les effets du cœur et du fond du puits et la phase accumulée, à  $\pi$  près, de la fonction d'onde pour une énergie de dissociation nulle. En utilisant ces deux paramètres, des modèles ont été proposés et ont permis une détermination qualitative des caractéristiques du puits de potentiel de l'état comme la position du mur répulsif ainsi que la position de la distance d'équilibre [119].

La méthode a été ensuite appliquée aux données de l'état  $0_u^+$ . Ce cas est plus compliqué que le précédent. En effet, l'état  $0_u^+$  appartenant à la limite  $5s_{1/2} + 5p_{1/2}$  est issu d'une diagonalisation d'une matrice de couplage spin-orbite atomique entre les deux états. L'autre état propre  $0_u^+$  appartient à la limite de dissociation  $5s_{1/2} + 5p_{3/2}$ . Un hamiltonien d'interaction de type spin-autre orbite et spin-spin couple les deux. Le graphe de Lu-Fano correspondant à  $0_u^+(5p_{1/2})$  montre ce problème à deux voies. L'allure du graphe obtenu témoigne de l'interaction entre les deux états. L'ajustement du graphe avec une formule issue de la résolution d'un problème d'interaction de deux séries supposées équidistantes, a permis une caractérisation de ce couplage. Nous avons identifié deux niveaux vibrationnels profonds appartenant à la série  $0_u^+(5p_{3/2})$  ainsi qu'un niveau prédissocié appartenant à la même série. Un spectre en pertes d'atomes vers le bleu de la limite a confirmé la position et la largeur de la résonance de prédissociation [125].

L'état  $1_g$ , avec lequel on a observé une résolution au niveau de la structure hyperfine, présente lui aussi un troisième type de problème. Dans la zone étudiée, au delà de  $5 \text{ cm}^{-1}$ , l'expression du potentiel  $-c_3/R^3$  n'est plus valide. Le terme en  $-c_6/R^6$  prend de l'im-

portance. Nous nous sommes donc intéressés à une deuxième amélioration de la formule de LeRoy-Bernstein. Le calcul a montré que, compte tenu de la variation en  $-c_6/R^6$ , il faut ajouter un terme qui varie en  $\epsilon^{7/6}$ . L'analyse des données a été réalisée en utilisant la méthode classique de LeRoy-Bernstein. L'ajustement des niveaux d'énergies de toutes les résonances  $1_g$  pour toutes valeurs de  $N_T$  a été faite. La prise en compte du résidu d'ajustement qu'on peut considérer comme graphe de Lu-Fano a mis en évidence l'importance du terme linéaire et le terme qui varie en  $\epsilon^{7/6}$  dans la formule de LeRoy-Bernstein. La valeur du coefficient  $\gamma'$  obtenue a permis de déterminer la valeur du coefficient  $c_6$  connaissant la valeur du  $c_3$ . La valeur obtenue est en bon accord avec les valeurs publiées.

La méthode que nous avons développée a montré ses forces avec les données moléculaires. C'est un véritable "détecteur" de toute déviation à la loi énergétique aussi petite soit elle. Nous n'avons pas pu ajuster le graphe de Lu-Fano pour la série  $1_g$  à cause de la valeur du coefficient  $\gamma$ . La bonne démarche dans des analyses de données moléculaires pourra commencer en traçant le graphe de Lu-Fano. L'allure de ce dernier permet de connaître les différentes sources de perturbation (interaction entre deux séries, effet du fond, effet du second terme du développement multipolaire). L'étape suivante consiste à utiliser la formule de LeRoy-Bernstein améliorée, tenant compte des déviations à la loi énergétique. Enfin, les données peuvent être ajustées avec une procédure classique utilisant l'amélioration de la formule déterminée.

La méthode des graphes de Lu-Fano pourrait être appliquée à d'autres données moléculaires concernant la spectroscopie photoassociative, par exemple celle du potassium, du rubidium 85 et du césium, voire les molécules hétéronucléaires. Une étude est actuellement en cours.

La réalisation de la lentille, quant à elle, peut être reprise puisque l'on dispose du spectre de photoassociation. Il suffit de fixer la longueur d'onde du laser sur une zone dépourvue de résonances vibrationnelles. D'autres améliorations peuvent être apportées au principe de la lentille. En particulier, l'utilisation d'un système SLM (spatial light modulator), permettant la génération d'un potentiel dipolaire à la carte. Avec un tel système un faisceau laser de forme parfaitement gaussienne peut être préparé. Plus précisément, le profil sera une parabole tronquée. Ainsi tout le potentiel, pas seulement son fond, pourra être utilisé pour l'interaction dipolaire. Cela permet de réduire la puissance lumineuse totale à appliquer et donc d'éviter tout processus d'émission spontanée.

# Annexe A

## Modèles simples : caractérisation du potentiel moléculaire interne à partir des paramètres $\gamma$ et $\delta_D$

### A.1 Introduction

Dans cette annexe, nous développons les calculs concernant les modèles proposés dans le paragraphe 5.4.5. Nous montrons que les deux paramètres - le défaut quantique à énergie de liaison nulle  $\delta_D$  et la pente de la droite Lu-Fano  $\gamma$  -, déduits de l'expérience via le graphe de Lu-Fano sont connectés aux caractéristiques du potentiel moléculaire à courte distance. Avec trois modèles, nous pouvons extraire, à partir des paramètres d'ajustement  $\gamma$  et  $\delta_D$ , la localisation de la barrière répulsive, le point d'équilibre de la molécule (minimum du potentiel) et la limite de validité du potentiel asymptotique.

### A.2 Modèle (i)

C'est le cas de la modélisation la plus simple qu'on puisse imaginer pour un puits de potentiel moléculaire : un potentiel variant comme  $-c_n/R^n$  avec une barrière infinie située en  $R = R_c$  (figure A.1).

$$\begin{aligned} V(R) &= +\infty && \text{si } R = R_c \\ V(R) &= D - c_n/R^n && \text{si } R > R_c \end{aligned}$$

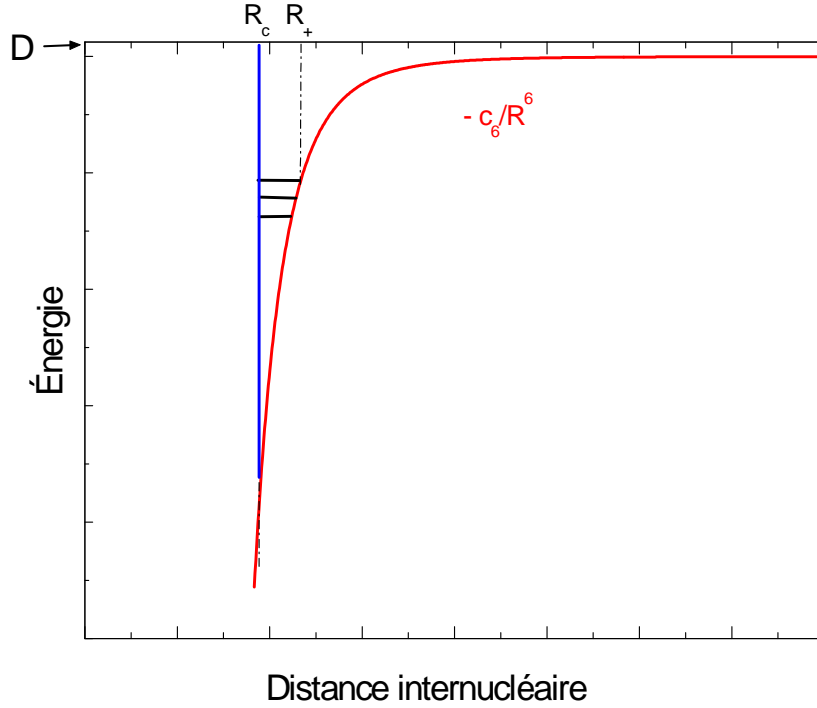


FIG. A.1 – *Potentiel utilisé dans le modèle (i).*

Pour un tel potentiel, représenté sur la figure A.1, on évalue  $\beta$  comme :

$$\beta = \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \int_{R_c}^{R_+} \sqrt{E - V(R)} dR = v + \frac{3}{4} \quad (\text{A.1})$$

En tenant compte de l'expression du potentiel entre  $R_c$  et  $R_+$ , on réécrit  $\beta$  comme :

$$\beta = \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \int_{R_c}^{R_+} \sqrt{E - D + c_n/R^n} dR \quad (\text{A.2})$$

Avec  $\epsilon = D - E$ , l'intégrale A.2 s'écrit :

$$\beta = \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \int_{R_c}^{R_+} \sqrt{-\epsilon + c_n/R^n} dR \quad (\text{A.3})$$

Avec  $R_+^n = c_n/\epsilon$  et le changement de variable  $x = R/R_+$ , on a :

$$\beta = \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} c_n^{1/n} \epsilon^{(n-2)/2n} \int_{R_c(\epsilon/c_n)^{1/n}}^1 \frac{\sqrt{1-x^n}}{x^{n/2}} dx \quad (\text{A.4})$$

Posons  $u = R_c(\epsilon/c_n)^{1/n}$  et faisons une intégration par parties de l'intégrale A.4 :

$$\beta = \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} c_n^{1/n} \epsilon^{(n-2)/2n} \left\{ \frac{\sqrt{1-u^n} 2u^{(2-n)/2}}{n-2} - \frac{n}{n-2} \int_u^1 \frac{x^{n/2}}{\sqrt{1-x^n}} dx \right\} \quad (\text{A.5})$$

Puisque  $u$  est petit, on utilise le développement de Taylor :  $\int_u^1 \frac{x^{n/2}}{\sqrt{1-x^n}} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{n} \frac{\Gamma(1/2+1/n)}{\Gamma(1+1/n)} - \frac{2}{n+2} u^{(n+2)/2}$  pour obtenir :

$$\beta = \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} c_n^{1/n} \epsilon^{(n-2)/2n} \left\{ \frac{\sqrt{1-u^n} 2u^{(2-n)/2}}{n-2} - \frac{n}{n-2} \left( \frac{\sqrt{\pi}}{n} \frac{\Gamma(1/2+1/n)}{\Gamma(1+1/n)} - \frac{2}{n+2} u^{(n+2)/2} \right) \right\} \quad (\text{A.6})$$

et  $\sqrt{1-u^n} = 1 - u^n/2$  pour obtenir :

$$\beta = \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} c_n^{1/n} \epsilon^{(n-2)/2n} \left\{ -\frac{n}{n-2} \frac{\sqrt{\pi}}{n} \frac{\Gamma(1/2+1/n)}{\Gamma(1+1/n)} + \frac{2u^{(2-n)/2}}{n-2} - \frac{u^{(n+2)/2}}{n+2} \right\} \quad (\text{A.7})$$

Dans l'équation A.7, on reconnaît la formule de LeRoy-Bernstein dans le premier terme égale à  $-(\epsilon/E_n)^{(n-2)/2n}$ , avec  $(E_n)^{-(n-2)/2n} = \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \frac{c_n^{1/n}}{\hbar(n-2)} \frac{\Gamma(1/2+1/n)}{\Gamma(1+1/n)}$ .

Puisque  $\beta = v + \frac{3}{4}$ ,  $v_D - v = (\epsilon/E_n)^{(n-2)/2n} + \gamma\epsilon$ , et  $u = R_c(\epsilon/c_n)^{1/n}$ , on en déduit :

$$\begin{aligned} v_D &= -\frac{3}{4} + \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \frac{\sqrt{c_n}}{R_c^{(n-2)/2}} \frac{2}{(n-2)} \\ \gamma &= -\frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \frac{R_c^{(n+2)/2}}{\sqrt{c_n}} \frac{1}{(n+2)} \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Plus la barrière est loin, plus la pente  $\gamma$  est importante.

## A.3 Modèle (ii)

Comme le montre la figure A.2, nous modélisons le potentiel attractif à longue distance par un potentiel de van der Waals. Une barrière répulsive infinie est placée en  $R'_c$ . Le potentiel est constant entre  $R'_c$  et  $R_c$  :

$$\begin{aligned} V(R) &= +\infty && \text{si } R = R'_c \\ V(R) &= V_e && \text{si } R'_c < R < R_c \\ V(R) &= D - c_n/R^n && \text{si } R > R_c \end{aligned}$$



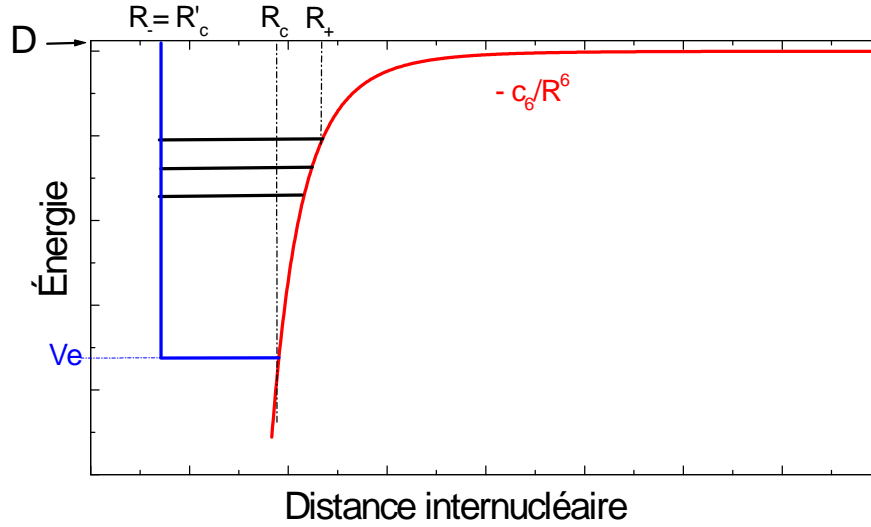


FIG. A.2 – Potentiel utilisé dans le modèle (ii).

On écrit la règle de quantification de Bohr et Sommerfeld pour le potentiel de la figure A.2 :

$$\beta = \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \int_{R'_c}^{R_+} \sqrt{E - V(R)} dR = v + \frac{3}{4} \quad (\text{A.9})$$

En partageant le domaine d'intégration en deux parties et en tenant compte de l'expression du potentiel dans chacune des régions, l'intégrale  $\beta$  devient :

$$\beta = \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \left[ \int_{R'_c}^{R_c} \sqrt{E - V_e} dR + \int_{R_c}^{R_+} \sqrt{E - D + c_n/R^n} dR \right] \quad (\text{A.10})$$

On pose les quantités d'énergie  $\epsilon = D - E$  et  $U = D - V_e$ .  $U$  représente la profondeur du puits. On note  $\beta_1$  et  $\beta_2$  respectivement les deux intégrales de l'expression A.10. L'intégrale  $\beta_2$  est celle qu'on a évaluée dans le modèle (i), l'intégrale A.2.

Comme la quantité  $E - V_e$  est indépendante de  $R$ ,  $\beta_1$  s'écrit :

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \sqrt{E - V_e} (R_c - R'_c) \\ &= \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \sqrt{U - \epsilon} (R_c - R'_c) \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Puisque  $\epsilon$  est petit devant la quantité  $U$ , on peut faire un développement limité par

rapport à la quantité  $\epsilon/U$  :

$$\beta_1 = \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \sqrt{U}(R_c - R'_c) \left[ 1 - \frac{\epsilon}{2U} \right] \quad (\text{A.12})$$

Pour calculer la quantité  $\beta_2$ , on fait le changement de variable  $x = R/R_+$ . De plus, on sait que  $\epsilon$  vérifie  $R_+^n = c_n/\epsilon$ . On trouve pour la deuxième intégrale :

$$\beta_2 = \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} c_n^{1/n} \epsilon^{(n-2)/2n} \int_{R_c(\epsilon/c_n)^{1/n}}^1 \frac{\sqrt{1-x^n}}{x^{n/2}} dx \quad (\text{A.13})$$

On pose la quantité  $u = R_c(\epsilon/c_n)^{1/n} \ll 1$ . Après une intégration par parties et un développement de Taylor autour de  $u = 0$ , on obtient :

$$\beta_2 = -(\epsilon/E_n)^{(n-2)/2n} + \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \left[ \frac{\sqrt{c_n}}{R_c^{(n-2)/2}} \frac{2}{(n-2)} + \frac{R_c^{(n+2)/2}}{\sqrt{c_n}} \frac{\epsilon}{(n+2)} \right] \quad (\text{A.14})$$

On reconnaît le premier terme qui représente le terme du LeRoy-Bernstein.

Comme  $\beta = v + \frac{3}{4}$ , en utilisant la formule de LeRoy-Bernstein améliorée, qui est donnée par  $v_D - v = (\epsilon/E_n)^{(n-2)/2n} + \gamma\epsilon$ , on obtient :

$$\beta = \frac{3}{4} + v_D - (\epsilon/E_n)^{(n-2)/2n} - \gamma\epsilon \quad (\text{A.15})$$

En identifiant les deux équations A.12 et A.13 à l'équation A.15, on trouve :

$$\begin{aligned} v_D &= -\frac{3}{4} + \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \left[ \frac{2\sqrt{c_n}}{(n-2)R_c^{(n-2)/2}} + \sqrt{U}(R_c - R'_c) \right] \\ \gamma &= \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \left[ -\frac{R_c^{(n+2)/2}}{(n+2)\sqrt{c_n}} + \frac{1}{2\sqrt{U}}(R_c - R'_c) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

En utilisant la continuité du potentiel en  $R = R_c$ , i.e.,  $U = c_n/R_c^n$ , les expressions de  $v_D$  et  $\gamma$  deviennent :

$$\begin{aligned} v_D &= -\frac{3}{4} + \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \frac{\sqrt{c_n}}{R_c^{(n-2)/2}} \left[ \frac{2}{(n-2)} + 1 - R'_c/R_c \right] \\ \gamma &= \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \frac{R_c^{(n+2)/2}}{\sqrt{c_n}} \left[ -\frac{1}{(n+2)} + \frac{1}{2}(1 - R'_c/R_c) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

On remarque que si on pose  $R'_c = R_c$ , on retrouve les expressions de  $\gamma$  et  $v_D$  du modèle (i) (système d'équations A.8).

## A.4 Modèle (iii)

Dans ce modèle, le potentiel pris en compte est plus réaliste physiquement (figure A.3). C'est un potentiel de Van der Waals, pour  $R > R_c$ , raccordé en  $R_c$  à un potentiel harmonique avec un minimum en  $R_e$  :

$$\begin{aligned} V(R) &= V_e + B(R - R_e)^2 && \text{si } 0 < R < R_c \\ V(R) &= D - c_n/R^n && \text{si } R > R_c \end{aligned}$$

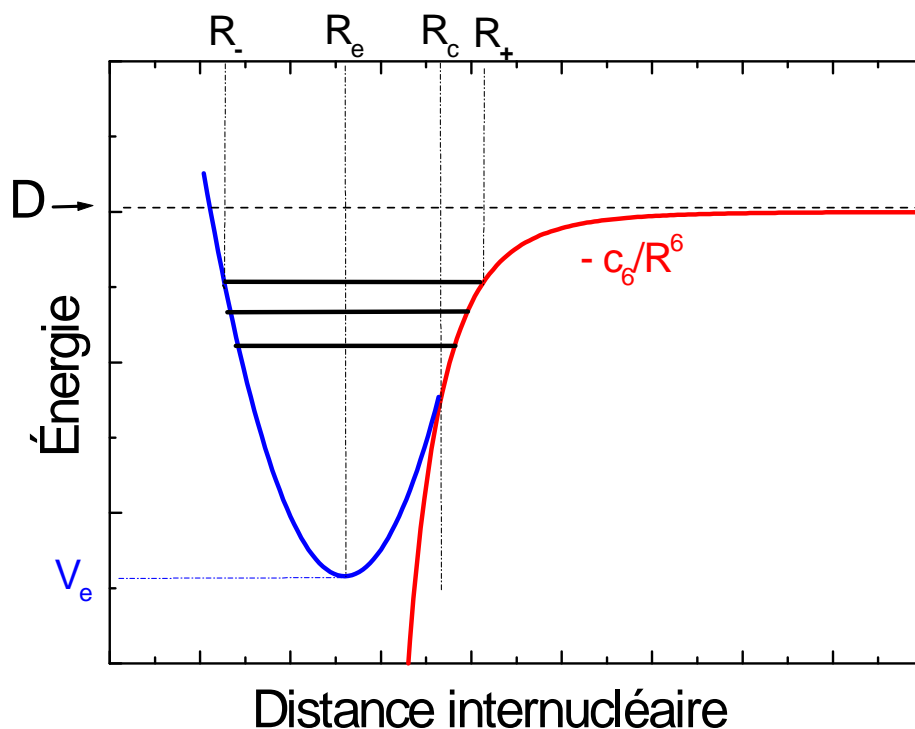


FIG. A.3 – Potentiel utilisé dans le modèle (iii) ; il comporte un potentiel de Van der Waals dans la zone asymptotique (en rouge) et un potentiel harmonique aux courtes distances (en bleu).

Dans ce cas, on écrit l'intégrale  $\beta$  comme :

$$\beta = \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \left[ \int_{R_-}^{R_c} \sqrt{E - V_e - B(R - R_e)^2} dR + \int_{R_c}^{R_+} \sqrt{E - D + c_n/R^n} dR \right] \quad (\text{A.18})$$

Comme on l'a fait pour le premier modèle, on note  $\beta_1$  et  $\beta_2$  les deux intégrales de l'équation A.18. La deuxième intégrale  $\beta_2$  est la même que celle calculée dans le modèle (i) (voir équation A.14).

Pour calculer l'intégrale  $\beta_1$ , on définit les quantités  $\epsilon = D - E$  et  $U = D - V_e$ . Puisque  $\epsilon$  est petit devant  $U$ , on pourra développer la quantité sous la racine.

$$\beta_1 = \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \sqrt{U - \epsilon} \int_{R_-}^{R_c} \sqrt{1 - \frac{B}{U - \epsilon} (R - R_e)^2} dR \quad (\text{A.19})$$

On posant  $L = \sqrt{\frac{U - \epsilon}{B}}$  et  $x = (R - R_e)/L$ , on obtient :

$$\beta_1 = \frac{\sqrt{2\mu} U - \epsilon}{\pi\hbar \sqrt{B}} \int_{-1}^{(R_c - R_e)/L} \sqrt{1 - x^2} dx \quad (\text{A.20})$$

Comme  $\int_{-1}^t \sqrt{1 - x^2} dx = \frac{1}{2} [\frac{\pi}{2} + t\sqrt{1 - t^2} + \text{arc sin}(t)]$ , l'intégrale  $\beta$  s'écrit :

$$\begin{aligned} \beta = & \frac{\sqrt{2\mu} U - \epsilon}{\pi\hbar \sqrt{B}} \left\{ \frac{\pi}{2} + \frac{(R_c - R_e)}{L} \sqrt{1 - \frac{(R_c - R_e)^2}{L^2}} + \text{Arc sin} \left[ \frac{(R_c - R_e)}{L} \right] \right\} \\ & - (\epsilon/E_n)^{(n-2)/2n} + \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \left[ \frac{\sqrt{c_n}}{R_c^{(n-2)/2}} \frac{2}{(n-2)} + \frac{R_c^{(n+2)/2}}{\sqrt{c_n}} \frac{\epsilon}{(n+2)} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

D'après la formule de LeRoy-Bernstein améliorée et le fait que  $\beta = v + \frac{1}{2}$ , on a :

$$\beta = \frac{1}{2} + v_D - (\epsilon/E_n)^{(n-2)/2n} - \gamma\epsilon \quad (\text{A.22})$$

Après identification, on aboutit aux expressions de  $v_D$  et  $\gamma$  :

$$\begin{aligned} v_D = & -\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \frac{\sqrt{c_n}}{R_c^{(n-2)/2}} \frac{2}{(n-2)} \\ & + \frac{\sqrt{2\mu}}{2\pi\hbar} \frac{U}{\sqrt{B}} \left\{ \frac{\pi}{2} + \sqrt{\frac{B}{U}} (R_c - R_e) \sqrt{1 - \frac{B(R_c - R_e)^2}{U}} + \text{Arc sin} \left[ \sqrt{\frac{B}{U}} (R_c - R_e) \right] \right\} \\ \gamma = & -\frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \frac{R_c^{(n+2)/2}}{\sqrt{c_n}} \frac{1}{(n+2)} + \frac{\sqrt{2\mu}}{2\pi\hbar} \frac{1}{\sqrt{B}} \left\{ \frac{\pi}{2} + \text{Arc sin} \left[ \sqrt{\frac{B}{U}} (R_c - R_e) \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

La continuité du potentiel et de sa dérivée au point  $R = R_c$  nous permet d'écrire  $v_D$  et  $\gamma$  en fonction de  $R_c$  et de  $R_e$ . Pour  $n = 6$ , avec  $R_e/R_c = \eta$ , on obtient :

$$\begin{aligned} v_D = & -\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{2\mu}}{2\pi\hbar} \frac{\sqrt{c_6}}{R_c^2} \left\{ 1 + (4 - 3\eta) \sqrt{\frac{1 - \eta}{3}} \left\{ \frac{\pi}{2} + \frac{\sqrt{3(1 - \eta)}}{4 - 3\eta} + \text{Arc sin} \sqrt{\frac{3(1 - \eta)}{4 - 3\eta}} \right\} \right\} \\ \gamma = & \frac{\sqrt{2\mu}}{2\pi\hbar} \frac{R_c^4}{\sqrt{c_6}} \left\{ -\frac{1}{4} + \sqrt{\frac{1 - \eta}{3}} \left\{ \frac{\pi}{2} + \text{Arc sin} \sqrt{\frac{3(1 - \eta)}{4 - 3\eta}} \right\} \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$



# Annexe B

## Interaction hyperfine dans la molécule de grande élongation, calcul dans la base atomique

Nous calculons dans cette annexe la correction en énergie que subit l'état moléculaire  $(5s_{1/2} + 5p_{1/2})1_g$ , à cause de l'interaction hyperfine. Nous utilisons une approche perturbative et nous ne considérons dans ce calcul que le terme dipôle magnétique.

### B.1 La base

La zone étudiée dans ce travail de thèse est la zone asymptotique. Les deux atomes sont supposés très éloignés l'un de l'autre et on peut par suite construire les états de la molécule à partir de ceux des atomes séparés. Nous allons donc utiliser la base qu'on appelle la base LCAO (linear combination of atomic orbitals). Dans la base du cas **c** de **Hund**, les deux états moléculaires de symétries  $1_g$ , associés à la projection  $M = \pm 1$ , peuvent être écrits sous forme de combinaison linéaire des états atomiques notés  $|((n_1 l_1 j_1), (n_2 l_2 j_2))J, M\rangle$  où  $n_i$  représente le nombre quantique principal de l'atome,  $l_i$  est le moment angulaire,  $j_i$  est moment angulaire total défini par  $j_i = l_i + s_i$  et  $s_i$  est le spin.  $J$  est obtenu en couplant les deux moments angulaires  $j_1$  et  $j_2$ . Avec ces notations, l'état  $1_g$  corrélé à l'asymptote

$(5s_{1/2} + 5p_{1/2})$  est exprimé comme :

$$|1_g M = \pm 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |(5s_{1/2}, 5p_{1/2}) J = 1, M = \pm 1\rangle + |(5p_{1/2}, 5s_{1/2}) J = 1, M = \pm 1\rangle \right\} \quad (\text{B.1})$$

En prenant en compte, en plus, du spin nucléaire de chaque atome, on introduit le base non-couplée définit par :

$$|1_g M = \pm 1\rangle |I_1 n_1\rangle |I_2 n_2\rangle \quad (\text{B.2})$$

où  $I_i = 3/2$  est le spin nucléaire pour l'atome  $^{87}\text{Rb}$  et  $n_i$  sa propre projection. Ainsi, on a un nombre  $2 \times 16$  états.

## B.2 Interaction hyperfine

On trouve dans la référence [127] une description détaillée de l'interaction hyperfine dans le cas d'une molécule diatomique homonucléaire. On considère l'expression du terme lié au moment magnétique donnée dans la section 2.1 de cet article. On note  $W_{shf}$  l'hamiltonien, qui décrit l'interaction hyperfine du système composé par deux noyaux et deux électrons. On décompose ce hamiltonien en deux hamiltoniens décrivant chacun le terme d'interaction associé à chacun des noyaux :  $W_{shf} = H_{shf}(1) + H_{shf}(2)$ . Chaque terme contient l'interaction entre les deux électrons et un noyau et peut être écrit comme un produit scalaire d'opérateurs tensoriels de rang 1,  $H_{shf}(1) = W_0 \sum_{e=1,2} Q^1(1, e) \cdot I^1(1)$ . La sommation porte sur les électrons.  $I^1(1)$  est le moment magnétique du noyau 1.  $W_0$  est une constante, donnée par  $W_0 = \frac{\mu_0}{4\pi} g_S \cdot g_I \cdot \mu_B \cdot \mu_N = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \frac{\bar{e}}{m} g_I \frac{\bar{e}}{2m_p}$ , avec  $\frac{\mu_0}{4\pi} = 10^{-7}$  (SI), et où  $g_S$  et  $g_I$  sont les facteurs de Landé de l'électron et du noyau, respectivement,  $\mu_B$  et  $\mu_N$  sont le magnéton de Bohr et le magnéton nucléaire. L'opérateur est un opérateur tensoriel contenant les variables associées aux électrons, qu'on appelle le moment angulaire et on l'écrit comme :  $Q^1(1, e) = \frac{1}{R_{1e}^3} (L^1 - \sqrt{10} \{S^1 \cdot C^2\}^1) + \frac{8\pi}{3} \delta(R_{1e}) S^1$  où  $R_{1e}$  est la distance électron-noyau,  $S^1$  est le spin électronique, et  $C^2$  est l'opérateur associé aux fonction d'harmonique sphérique  $Y_2^m$ . Utilisant les composantes des opérateurs tensoriels, on obtient :

$$W_{shf} = W_0 \sum_{e=1,2} \sum_{q=-1}^{q=1} [Q_q^1(1, e) \cdot I_{-q}^1(1) + Q_q^1(2, e) \cdot I_{-q}^1(2)] \quad (\text{B.3})$$

### B.2.1 Éléments de matrice

On a donc à évaluer les éléments de matrice suivants :

$$\begin{aligned} W(n_1 n_2 n'_1 n'_2) &= \langle 1_g M = \pm 1 | \langle I_1, n_1 | \langle I_2, n_2 | W_{hf} | 1_g M = \pm 1 \rangle | I_1, n'_1 \rangle | I_2, n'_2 \rangle \\ W'(n_1 n_2 n'_1 n'_2) &= \langle 1_g M = \pm 1 | \langle I_1, n_1 | \langle I_2, n_2 | W_{hf} | 1_g M = \mp 1 \rangle | I_1, n'_1 \rangle | I_2, n'_2 \rangle \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

En remplaçant  $W_{hf}$  par son expression, on obtient :

$$\begin{aligned} W(n_1 n_2 n'_1 n'_2) &= W_0 \sum_{e=1,2} \sum_q \{ \langle 1_g M = \pm 1 | Q_q^1(1, e) | 1_g M = \pm 1 \rangle \delta_{n_2, n'_2} \langle n_1 | I_{-q}^1(1) | n'_1 \rangle \\ &\quad + \langle 1_g M = \pm 1 | Q_q^1(2, e) | 1_g M = \pm 1 \rangle \delta_{n_1, n'_1} \langle n_2 | I_{-q}^1(2) | n'_2 \rangle \} \\ W'(n_1 n_2 n'_1 n'_2) &= W_0 \sum_{e=1,2} \sum_q \{ \langle 1_g M = \pm 1 | Q_q^1(1, e) | 1_g M = \mp 1 \rangle \delta_{n_2, n'_2} \langle n_1 | I_{-q}^1(1) | n'_1 \rangle \\ &\quad + \langle 1_g M = \pm 1 | Q_q^1(2, e) | 1_g M = \mp 1 \rangle \delta_{n_1, n'_1} \langle n_2 | I_{-q}^1(2) | n'_2 \rangle \} \end{aligned}$$

L'application du théorème de **Wigner-Eckart** permet l'écriture des éléments de matrice en fonction des coefficients **3-j** et les éléments de matrices réduits :

$$\begin{aligned} \langle 1_g M = \pm 1 | Q_q^1(1, e) | 1_g M = \pm 1 \rangle &= (-1)^{1\mp 1} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \mp 1 & q & \pm 1 \end{pmatrix} (1_g \| Q^1(1, e) \| 1_g) \\ \langle 1_g M = \pm 1 | Q_q^1(1, e) | 1_g M = \mp 1 \rangle &= (-1)^{1\pm 1} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \mp 1 & q & \mp 1 \end{pmatrix} (1_g \| Q^1(2, e) \| 1_g) \end{aligned}$$

La première équation implique  $q = 0$  et aussi  $\langle n_1 | I_0^1(1) | n_1 \rangle = n_1$ . La seconde donne un 3-j nul et par suite  $W'(n_1 n_2 n'_1 n'_2) = 0$ . Par conséquent, on trouve :

$$\begin{aligned} W(n_1 n_2 n'_1 n'_2) &= W_0 (-1)^{1\mp 1} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \mp 1 & 0 & \pm 1 \end{pmatrix} \\ &\quad \times \sum_{e=1,2} \{ \delta_{n_2, n'_2} (1_g \| Q^1(1, e) \| 1_g) n_1 + \delta_{n_1, n'_1} (1_g \| Q^1(2, e) \| 1_g) n_2 \} \end{aligned}$$

Considérant la formule :  $\begin{pmatrix} j & 1 & j \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} = (-1)^{j-m} \frac{m}{\sqrt{j(j+1)(2j+1)}}$ , on trouve pour les états  $M = \pm 1$  :

$$W(n_1 n_2 n'_1 n'_2) = \pm \frac{W_0}{\sqrt{6}} \sum_{e=1,2} \{ \delta_{n_2, n'_2} (1_g \| Q^1(1, e) \| 1_g) n_1 + \delta_{n_1, n'_1} (1_g \| Q^1(2, e) \| 1_g) n_2 \}$$



### B.2.2 Éléments de matrice réduits

On va s'occuper maintenant de l'élément de matrice réduit  $(1_g \| Q^1(i, e) \| 1_g)$ . Avec la base déjà définie, l'élément de matrice réduit s'exprime comme :

$$\begin{aligned} (1_g \| Q^1(1, e) \| 1_g) &= \frac{1}{2} [(5s_{1/2}, 5p_{1/2}J = 1 \| Q^1(1, e) \| 5s_{1/2}, 5p_{1/2}J = 1) \\ &+ (5s_{1/2}, 5p_{1/2}J = 1 \| Q^1(1, e) \| 5p_{1/2}, 5s_{1/2}J = 1) \\ &+ (5p_{1/2}, 5s_{1/2}J = 1 \| Q^1(1, e) \| 5s_{1/2}, 5p_{1/2}J = 1) \\ &+ (5p_{1/2}, 5s_{1/2}J = 1 \| Q^1(1, e) \| 5p_{1/2}, 5s_{1/2}J = 1)] \end{aligned}$$

Une expression semblable est obtenue pour le noyau 2. Par ailleurs, le calcul de l'élément de matrice  $(1_g \| Q^1(1, 2) \| 1_g)$  fait intervenir la distance  $R_{12}$ , qui est du même ordre de grandeur que  $R$ , et largement plus grande que la distance  $R_{11}$ . Ainsi, pour des molécules de grande élongation,  $(1_g \| Q^1(1, 1) \| 1_g) \gg (1_g \| Q^1(1, 2) \| 1_g)$  et on néglige le plus petit de ces deux termes. Comme  $Q^1(1, 1)$  n'affecte que le premier électron, on trouve :

$$\begin{aligned} (1_g \| Q^1(1, 1) \| 1_g) &= \frac{(-1)^{(\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+1+1)} 3}{2} \left\{ \begin{array}{ccc} 1 & 1 & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{array} \right\} [(5s_{1/2} \| Q^1 \| 5s_{1/2}) \\ &+ (5s_{1/2} \| Q^1 \| 5p_{1/2}) + (5p_{1/2} \| Q^1 \| 5s_{1/2}) + (5p_{1/2} \| Q^1 \| 5p_{1/2})] \end{aligned}$$

où  $Q^1$  est l'opérateur atomique (un électron et un noyau) :  $Q^1 = \frac{1}{r^3}(L^1 - \sqrt{10} \{S^1 \cdot C^2\}^1) + \frac{8\pi}{3} \delta(r_{1e}) S^1$ .

Les règles de sélection dues à l'opérateur  $Q^1$  donnent  $(5s_{1/2} \| Q^1 \| 5p_{1/2}) = (5p_{1/2} \| Q^1 \| 5s_{1/2}) = 0$ .

Avec  $\left\{ \begin{array}{ccc} 1 & 1 & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{array} \right\} = -1/3$ , on obtient

$$(1_g \| Q^1(1, 1) \| 1_g) = (1_g \| Q^1(2, 2) \| 1_g) = \frac{1}{2} [(5s_{1/2} \| Q^1 \| 5s_{1/2}) + (5p_{1/2} \| Q^1 \| 5p_{1/2})] \quad (\text{B.5})$$

### B.2.3 Éléments de matrice réduits atomiques

Les expressions  $(5s_{1/2} \| Q^1 \| 5s_{1/2})$  et  $(5p_{1/2} \| Q^1 \| 5p_{1/2})$ , qui figurent dans l'équation B.5, sont des éléments de matrices réduits monoélectroniques, qui apparaissent dans le calcul de l'énergie hyperfine de la structure hyperfine atomique.

On considère la séparation en énergie due à l'interaction hyperfine atomique  $5s_{1/2}f = 1 - 5s_{1/2}f = 2$  et  $5p_{1/2}F = 1 - 5p_{1/2}f = 2$ , avec comme valeurs respectives  $\Delta_{hf}(5s_{1/2}) = 6.834 \text{ GHz}$  et  $\Delta_{hf}(5p_{1/2}) = 0.816 \text{ GHz}$ .

Pour un état atomique, noté  $|n((lj)I)fM_f\rangle$ , l'énergie hyperfine, calculée par une approche similaire, est :

$$\langle n((lj)I)fM_f | W_{hf} | n((lj)I)fM_f \rangle = W_0 \frac{f(f+1) - j(j+1) - I(I+1)}{\sqrt{2j(2j+1)(2j+2)}} (nlj \| Q^1 \| nlj) \quad (\text{B.6})$$

aboutissant à :

$$\begin{aligned} \Delta_{hf}(5s_{1/2}) &= \frac{4}{\sqrt{6}} W_0 (5s_{1/2} \| O^1 \| 5s_{1/2}) \\ \Delta_{hf}(5p_{1/2}) &= \frac{4}{\sqrt{6}} W_0 (5p_{1/2} \| O^1 \| 5p_{1/2}) \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Enfin, on a :

$$(1_g \| Q^1(1,1) \| 1_g) = (1_g \| Q^1(2,2) \| 1_g) = \frac{\sqrt{6}}{8W_0} [\Delta_{hf}(5s_{1/2}) + \Delta_{hf}(5p_{1/2})] \quad (\text{B.8})$$

### B.2.4 Énergie hyperfine

En utilisant notre approche, aucune intégrale radiale ne doit être calculée. L'énergie hyperfine de la molécule de grande élongation est reliée à l'écart hyperfin atomique par :

$$W(n_1 n_2 n'_1 n'_2) = \pm \frac{1}{8} [\Delta_{hf}(5s_{1/2}) + \Delta_{hf}(5p_{1/2})] (n_1 + n_2) \delta_{n_1, n'_1} \delta_{n_2, n'_2}$$

On définit l'espacement en énergie  $\Delta = \frac{1}{8} [\Delta_{hf}(5s_{1/2}) + \Delta_{hf}(5p_{1/2})]$  afin d'obtenir l'expression simple de la perturbation de l'énergie des niveaux :

$$\Delta_{hf}(n_1 n_2) = \pm \Delta \times (n_1 + n_2)$$

### B.2.5 Validité

Le calcul perturbatif présenté ici est valide d'autant mieux que  $\Delta_{hf}(n_1 n_2)$  est petit comparé à l'énergie de liaison de la molécule. Dans cette approche, on a négligé les termes du genre  $(1_g \| Q^1(1,2) \| 1_g)$  ou  $(1_g \| Q^1(2,1) \| 1_g)$  qui ont comme ordre de grandeur  $\sim \frac{1}{R^3}$  avec  $R \sim 100$  u.a. par rapport au terme  $(1_g \| Q^1(1,1) \| 1_g)$  qui a comme ordre de grandeur  $\sim \frac{1}{r^3}$  avec  $r \sim 1$  u.a.



# Annexe C

## Liste des niveaux observés de l'état

$$(5s_{1/2} + 5p_{1/2})1_g$$

Dans cette annexe, on donne la liste des résonances  $(5s_{1/2} + 5p_{1/2})1_g$  observées. La valeur de l'énergie est donnée par rapport à la transition atomique  $^{87}\text{Rb}(5s_{1/2}, F = 2) \rightarrow ^{87}\text{Rb}(5p_{1/2})$ , à  $12578.780 \text{ cm}^{-1}$ . Tout d'abord, on donne sur le tableau C.1 les positions en énergie des résonances non résolues en structure hyperfine. Ces résonances sont pointées en leur centre. L'énergie pointée est considérée comme l'énergie de la résonance tel que  $N_T = 0$ . On rappelle que le nombre quantique  $N_T$  représente la somme des projections des deux spins nucléaires sur l'axe internucléaire. Au delà de  $5 \text{ cm}^{-1}$ , on résout la structure hyperfine. Les valeurs d'énergie pour chacun des pics observés ainsi que le nombre quantique  $N_T$  correspondant sont donnés dans les deux tableaux C.2 et C.3. On a observé une résolution en structure hyperfine entre 5 et  $1 \text{ cm}^{-1}$  au-dessous de la limite de dissociation. Près de la limite, les résonances se chevauchent beaucoup entre elles ainsi qu'avec des états  $0_u^+$  ou  $0_g^-$ . Les cellules vides correspondent à des niveaux non observés ou bien difficiles à identifier.

$\epsilon [cm^{-1}]$	$N_T$	$\epsilon [cm^{-1}]$	$N_T$
21.75088	0	10.54623; 10.56091 10.58221; 10.59327	0
21.13022	0	9.86974; 9.86978 9.87101; 9.88651	0
19.81585	0	9.22052; 9.25896 9.26238; 9.27306	0
19.12155	0	8.61521	0
17.5221	0	8.03246	0
16.53649; 16.54708	0	7.52519	0
15.53624; 15.53713; 15.54546 15.5467; 15.595760	0	6.57077	0
14.58185; 14.60205; 14.60373 14.61075; 14.61243	0	6.05319	0
13.69423	0	5.67523	0
12.85272; 12.8616; 12.86722	0	5.274; 5.27884	0
12.05052; 12.05385; 12.05444 12.05459; 12.06137	0	4.8781; 4.91219	0
11.2701; 11.27932 11.2988; 11.13191	0		

TAB. C.1 – Valeurs des énergies de liaison pour les raies dans la structure hyperfine n'est pas résolue

$\epsilon [cm^{-1}]$	$N_T$	$\epsilon [cm^{-1}]$	$N_T$
—	-3	—	-3
—	-2	3, 4285	-2
4.59582	-1	3, 39896	-1
4.56222	0	3, 37143	0
4.5321	1	3, 34134	1
4.49476	2	3, 30771	2
4.46347	3	3.27300	3
—	-3	3, 21872	-3
4, 29558	-2	3, 18339	-2
4, 26516	-1	3, 14959	-1
4, 23456	0	3, 11777	0
—	1	3, 08233	1
4, 16975	2	3, 04301	2
4, 14966	3	3, 00698	3
—	-3	2, 97223	-3
—	-2	2, 93552	-2
3, 94102	-1	2, 90416	-1
3, 92772	0	2, 86355	0
3, 89916	1	2, 83052	1
3, 86027	2	2, 79645	2
3, 82215	3	2, 76061	3
3, 71596	-3	2, 72951	-3
3, 6782	-2	2, 70024	-2
3, 65613	-1	2, 67105	-1
3, 62613	0	2, 64266	0
3, 59519	1	2, 61094	1
3, 56328	2	2, 57563	2
3, 53443	3	2, 54347	3

TAB. C.2 – Valeurs des énergies de liaison pour les raies dont la structure hyperfine est résolue.

$\epsilon [cm^{-1}]$	$N_T$	$\epsilon [cm^{-1}]$	$N_T$
2, 50966	-3	—	-3
2, 47707	-2	—	-2
2, 4517	-1	1, 60513	-1
2, 42639	0	1, 57294	0
2, 38757	1	1, 5434	1
2, 35866	2	1, 50978	2
2, 32217	3	1, 47643	3
—	—	—	—
—	-3	—	-3
—	-2	—	-2
—	-1	—	-1
2, 22742	0	1.434	0
2, 19197	1	—	1
2, 1661	2	—	2
2, 13627	3	—	3
—	—	—	—
2, 13664	-3	1, 39205	-3
2, 09786	-2	1, 36482	-2
—	-1	1, 33442	-1
—	0	1, 30662	0
—	1	1, 27694	1
—	2	—	2
1, 9491	3	—	3
—	—	—	—
—	-3	—	-3
—	-2	—	-2
1, 91248	-1	—	-1
1, 87861	0	—	0
1, 84112	1	—	1
1, 80587	2	—	2
—	3	—	3

TAB. C.3 – Suite du tableau C.2 : Valeurs des énergies de liaison pour les raies dont la structure hyperfine est résolue.

# Annexe D

## Deuxième amélioration de la formule de LeRoy-Bernstein : effet du terme en $-c_6/R^6$

Dans la présente annexe, on développe le calcul qui a été fait dans le but d'améliorer la formule de LeRoy-Bernstein. Cette deuxième amélioration prend en compte l'effet du coefficient d'expansion multipolaire du deuxième ordre comme dans l'expression du puits de potentiel :

$$V(R) = D - c_n/R^n - c_m/R^m \quad (\text{D.1})$$

Le cas étudié ici est celui qui concerne l'état  $1_g$ . L'expression du potentiel de celui ci contient un terme en  $-c_6/R^6$  qui, à une énergie de liaison de  $6 \text{ cm}^{-1}$  vaut 10 % de la contribution du premier terme du développement multipolaire en  $-c_3/R^3$ . Le calcul a été donc fait pour  $(n, m) = (3, 6)$  où on modélise le puits de potentiel par une variation comme :

$$\begin{aligned} V(R) &= +\infty && \text{si } R = R_- \\ V(R) &= D - c_3/R^3 - c_6/R^6 && \text{si } R > R_- \end{aligned}$$

Le potentiel modélisé est illustré sur la figure D.1. On y montre aussi un potentiel variant en  $-c_3/R^3$ . La quantité  $\epsilon_-$  est une échelle en énergie exprimée comme :

$$\epsilon_- = c_3/R_-^3$$



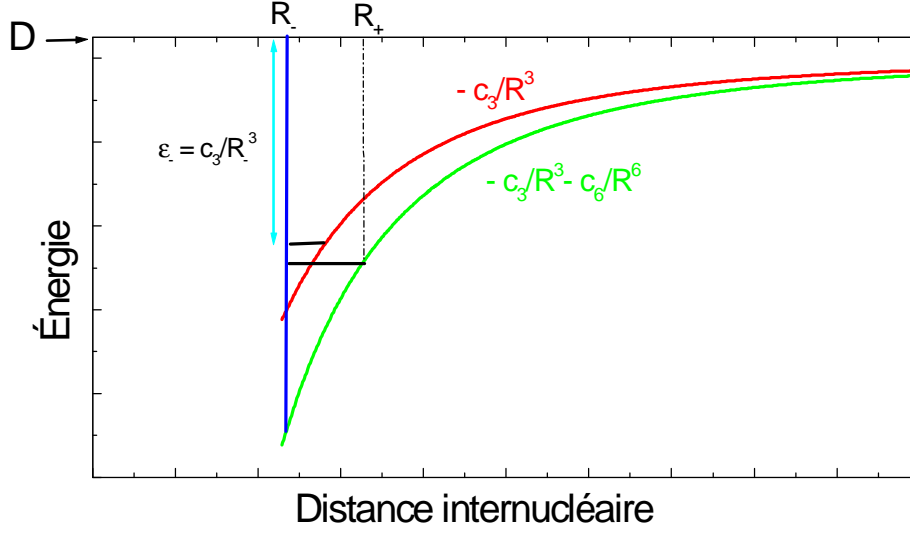


FIG. D.1 – Forme du puits de potentiel prise en compte pour calculer la densité d'états dans le cas d'un potentiel variant en  $-c_3/R^3 - c_6/R^6$  avec une barrière infinie à  $R = R_-$ .

Cette quantité représente la profondeur du puits dans le cas où le potentiel varie simplement comme le premier ordre du développement multipolaire (en  $-c_3/R^3$ ). On définit aussi une variable sans dimension donnée par :

$$\epsilon_{scale} = c_3^2/c_6$$

La densité d'états est donnée par :

$$\frac{d\beta}{d\epsilon} = -\frac{\sqrt{2\mu}}{h} \int_{R_-}^{R_+} \frac{dR}{\sqrt{-\epsilon + \frac{c_3}{R^3} + \frac{c_6}{R^6}}} \quad (D.2)$$

avec  $-\epsilon + \frac{c_3}{R_+^3} + \frac{c_6}{R_+^6} = 0$ .

En posant  $u = R^3/c_3$ , l'expression de la densité d'états devient :

$$\frac{d\beta}{d\epsilon} = -\frac{\sqrt{2\mu}}{h} \int_{u_-}^{u_+} \frac{c_3^{1/3}}{3} \frac{u^{-2/3} du}{\sqrt{-\epsilon + \frac{1}{u} + \frac{1}{\epsilon_{scale} u^2}}} \quad (D.3)$$

avec  $\epsilon = \frac{1}{u_+} + \frac{1}{\epsilon_{scale} u_+^2}$  et  $u_- = 1/\epsilon_-$ .

Posons  $x = u/u_+$  pour écrire :

$$\frac{d\beta}{d\epsilon} = -\frac{\sqrt{2\mu}}{h} \frac{c_3^{1/3} u_+^{1/3}}{\sqrt{\epsilon}} \int_{x_-}^1 \frac{x^{1/3} dx}{3\sqrt{(1-x)(x + \frac{1}{\epsilon u_+^2 \epsilon_{scale}})}} \quad (D.4)$$

avec  $u_+ = \frac{1}{\epsilon}[\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{1 + 4\frac{\epsilon}{\epsilon_{scale}}}]$ ,  $\epsilon^2 u_+^2 = \epsilon u_+ + \frac{\epsilon}{\epsilon_{scale}}$  et  $x_- = 1/(u_+ \epsilon_-)$ .

On pose  $x_1 = \frac{1}{\epsilon u_+^2 \epsilon_{scale}}$ . On écrit ainsi la densité d'états sous forme d'une somme de deux intégrales :

$$\frac{d\beta}{d\epsilon} = -\frac{\sqrt{2\mu}}{h} \frac{c_3^{1/3} u_+^{1/3}}{\sqrt{\epsilon}} \int_0^1 \frac{x^{1/3} dx}{3\sqrt{(1-x)(x+x_1)}} + \frac{\sqrt{2\mu}}{h} \frac{c_3^{1/3} u_+^{1/3}}{\sqrt{\epsilon}} \int_0^{x_-} \frac{x^{1/3} dx}{3\sqrt{(1-x)(x+x_1)}} \quad (\text{D.5})$$

On note les deux parties de l'intégrale  $\frac{d\beta_1}{d\epsilon}$  et  $\frac{d\beta_2}{d\epsilon}$ . On trouve dans la littérature une forme analytique de ces deux intégrales [129]. On montre, après un changement de variable  $x \rightarrow x/x_-$  pour la deuxième intégrale, que :

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_1}{d\epsilon} &= -\frac{\sqrt{2\mu}}{h} \frac{c_3^{1/3} u_+^{1/3}}{\sqrt{\epsilon}} \frac{\sqrt{\pi}}{3\sqrt{x_1}} \frac{\Gamma(4/3)}{\Gamma(11/6)} {}_2F_1\left[\frac{1}{2}, \frac{4}{3}, \frac{11}{6}, -\frac{1}{x_1}\right] \\ \frac{d\beta_2}{d\epsilon} &= \frac{\sqrt{2\mu}}{h} \frac{c_3^{1/3} u_+^{1/3}}{\sqrt{\epsilon}} \frac{x_-^{4/3}}{4\sqrt{x_1}} (F_1\left[\frac{4}{3}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{7}{3}, x_-, -\frac{x_-}{x_1}\right]) \end{aligned} \quad (\text{D.6})$$

Les fonctions  $F_1[a, b_1, b_2, c, z_1, z_2]$  et  ${}_2F_1[a, b, c, z]$  sont appelées des fonctions hypergéométriques.

Puisque nous étudions les états faiblement liés, on examinera la limite lorsque  $\epsilon \rightarrow 0$ . Nous allons faire un développement de Taylor au premier ordre de l'expression de la densité d'états. Pour ce faire, on commence par développer les paramètres qui dépendent de  $\epsilon$ . On pose  $\alpha = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{1 + 4\frac{\epsilon}{\epsilon_{scale}}}$  pour écrire les quantités :

$$\begin{aligned} u_+ &= \frac{1}{\epsilon} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{1 + 4\frac{\epsilon}{\epsilon_{scale}}} \right] \simeq \frac{\alpha}{\epsilon} \\ 1/x_1 &= \frac{\epsilon_{scale}}{\epsilon} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{1 + 4\frac{\epsilon}{\epsilon_{scale}}} \right]^2 \simeq \frac{\epsilon_{scale}}{\epsilon} \alpha^2 \\ x_- &= \frac{\epsilon}{\epsilon_-} / \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{1 + 4\frac{\epsilon}{\epsilon_{scale}}} \right] \simeq \frac{\epsilon}{\epsilon_-} \frac{1}{\alpha} \\ x_-/x_1 &= \frac{\epsilon_{scale}}{\epsilon_-} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{1 + 4\frac{\epsilon}{\epsilon_{scale}}} \right] \simeq \alpha \frac{\epsilon_{scale}}{\epsilon_-} \end{aligned}$$

En recherchant les limites asymptotiques des fonctions hypergéométriques, on trouve :

$$\begin{aligned} F_1[a, b_1, b_2, c, z_1, z_2] &\underset{z_1 \rightarrow 0}{=} {}_2F_1[a, b_2, c, z_2] + \frac{a \times b_1}{c} {}_2F_1[a+1, b_2, c+1, z_2] \times z_1 \\ &\quad + \frac{a(a+1) \times b_1(b_1+1)}{c(c+1)} {}_2F_1[a+2, b_2, c+2, z_2] \times \frac{z_1^2}{2} + \dots \\ {}_2F_1[a, b, c, z] &\underset{|z| \rightarrow \infty, a \neq b}{=} \frac{\Gamma(b-a)\Gamma(c)}{\Gamma(b)\Gamma(c-a)} (-z)^{-a} [1 + o(1/z)] + \frac{\Gamma(a-b)\Gamma(c)}{\Gamma(a)\Gamma(c-b)} (-z)^{-b} [1 + o(1/z)] \end{aligned} \quad (\text{D.7})$$

Dans ce cas,  $z_1 = x_-$ , qui tend vers 0 lorsque  $\epsilon \rightarrow 0$ . Le paramètre  $z$  est égale à  $-\frac{x_-}{x_1}$ , qui tend vers  $+\infty$  lorsque  $\epsilon \rightarrow 0$ .

On trouve pour la première intégrale que :

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_1}{d\epsilon} &= \frac{\sqrt{2\mu}}{h} \frac{c_3^{1/3} u_+^{1/3} x_-^{4/3}}{\sqrt{\epsilon} 4\sqrt{x_1}} (F_1[\frac{4}{3}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{7}{3}, x_-, -\frac{x_-}{x_1}]) \\ &= \frac{\sqrt{2\mu}}{h} c_3^{1/3} \sqrt{\frac{\epsilon_{scale}}{\epsilon_-}} \frac{\epsilon_-^{-5/6}}{4} \left[ {}_2F_1[\frac{4}{3}, \frac{1}{2}, \frac{7}{3}, -\alpha \frac{\epsilon_{scale}}{\epsilon_-}] + \frac{2}{7} {}_2F_1[\frac{7}{3}, \frac{1}{2}, \frac{10}{3}, -\alpha \frac{\epsilon_{scale}}{\epsilon_-}] \times \frac{\epsilon}{\alpha \epsilon_-} \right] \end{aligned} \quad (D.8)$$

Si on développe  $\alpha$  à l'ordre le plus bas en  $\epsilon$  soit :  $\alpha \simeq 1$ , on écrit :

$$\frac{d\beta_1}{d\epsilon} = \frac{\sqrt{2\mu}}{h} c_3^{1/3} \sqrt{\frac{\epsilon_{scale}}{\epsilon_-}} \frac{\epsilon_-^{-5/6}}{4} \left[ {}_2F_1[\frac{4}{3}, \frac{1}{2}, \frac{7}{3}, -\frac{\epsilon_{scale}}{\epsilon_-}] + \frac{2}{7} {}_2F_1[\frac{7}{3}, \frac{1}{2}, \frac{10}{3}, -\frac{\epsilon_{scale}}{\epsilon_-}] \times \frac{\epsilon}{\alpha \epsilon_-} \right] \quad (D.9)$$

Dans la zone asymptotique, la quantité  $\frac{\epsilon_{scale}}{\epsilon_-}$  tend vers l'infini. On peut donc faire un développement limité de la fonction  ${}_2F_1[\frac{4}{3}, \frac{1}{2}, \frac{7}{3}, -\frac{\epsilon_{scale}}{\epsilon_-}]$ . On obtient :

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_1}{d\epsilon} &= \frac{\sqrt{2\mu}}{h} c_3^{1/3} \sqrt{\frac{\epsilon_{scale}}{\epsilon_-}} \frac{\epsilon_-^{-5/6}}{4} \left[ \frac{8}{5} \times \left(\frac{\epsilon_{scale}}{\epsilon_-}\right)^{-1/2} + \frac{\Gamma(-\frac{5}{6})\Gamma(\frac{7}{3})}{\sqrt{\pi}} \times \left(\frac{\epsilon_{scale}}{\epsilon_-}\right)^{-4/3} \right. \\ &\quad \left. + \frac{2}{7} {}_2F_1[\frac{7}{3}, \frac{1}{2}, \frac{10}{3}, -\frac{\epsilon_{scale}}{\epsilon_-}] \times \frac{\epsilon}{\alpha \epsilon_-} \right] \end{aligned} \quad (D.10)$$

Après simplification, on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_1}{d\epsilon} &= 2 \frac{\sqrt{2\mu}}{h} c_3^{1/3} \epsilon_-^{-5/6} + \frac{\sqrt{2\mu}}{h} c_3^{1/3} \frac{\Gamma(-\frac{5}{6})\Gamma(\frac{4}{3})}{\sqrt{\pi}} \times (\epsilon_{scale})^{-5/6} \\ &\quad + \frac{\sqrt{2\mu}}{h} c_3^{1/3} \sqrt{\frac{\epsilon_{scale}}{\epsilon_-}} \frac{\epsilon_-^{-5/6}}{4} \times \frac{2}{7} {}_2F_1[\frac{7}{3}, \frac{1}{2}, \frac{10}{3}, -\frac{\epsilon_{scale}}{\epsilon_-}] \times \frac{\epsilon}{\alpha \epsilon_-} \end{aligned} \quad (D.11)$$

On voit bien sur l'équation D.8 un premier terme constant et un deuxième qui varie linéairement avec l'énergie.

Pour la deuxième intégrale, lorsque  $\epsilon \rightarrow 0$ , on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_2}{d\epsilon} &= -\frac{\sqrt{2\mu}}{h} c_3^{1/3} u_+^{1/3} \frac{\sqrt{\pi}}{3\sqrt{x_1}} \frac{\Gamma(4/3)}{\Gamma(11/6)} ({}_2F_1[\frac{1}{2}, \frac{4}{3}, \frac{11}{6}, -\frac{1}{x_1}]) \\ &= -\frac{\sqrt{2\mu}}{h} c_3^{1/3} \epsilon^{-5/6} \frac{\sqrt{\pi}}{3} \frac{\Gamma(\frac{5}{6})}{\Gamma(\frac{4}{3})} - \underbrace{\frac{\sqrt{2\mu}}{h} c_3^{1/3} (\alpha^{1/3} - 1) \epsilon^{-5/6} \frac{\sqrt{\pi}}{3} \frac{\Gamma(\frac{5}{6})}{\Gamma(\frac{4}{3})} - \frac{\sqrt{2\mu}}{h} c_3^{1/3} \epsilon_{scale}^{-5/6} \frac{\Gamma(\frac{4}{3})\Gamma(-\frac{5}{6})}{3\sqrt{\pi}} \alpha^{-\frac{4}{3}}}_{\text{Correction}} \end{aligned} \quad (\text{D.12})$$

L'équation comprend elle aussi deux termes. Le premier est déjà vu. C'est le terme qui lorsqu'on l'intègre par rapport à  $\epsilon$  on tombe sur la formule de LeRoy-Bernstein. Le deuxième terme représente la correction à cette formule. Il dépend de  $\alpha$  et du coefficient  $\epsilon_{scale}$ . Le facteur  $\alpha^{1/3} - 1$  exprime la modification du point tournant extérieur à cause du terme en  $c_6$ . Si on fait un développement de Taylor de ce facteur au premier ordre de  $\epsilon$ , le terme de correction est explicité par :

$$CORRECTION \simeq -\frac{\sqrt{2\mu}}{h} c_3^{1/3} \epsilon^{1/6} \frac{1}{3\epsilon_{scale}} \frac{\sqrt{\pi}}{3} \frac{\Gamma(\frac{5}{6})}{\Gamma(\frac{4}{3})} - \frac{\sqrt{2\mu}}{h} c_3^{1/3} \epsilon_{scale}^{-5/6} \frac{\Gamma(\frac{4}{3})\Gamma(-\frac{5}{6})}{3\sqrt{\pi}} \left(1 - \frac{4}{3} \frac{\epsilon}{\epsilon_{scale}}\right) \quad (\text{D.13})$$

La correction contient trois contributions : un terme en  $\epsilon^{1/6}$ , un terme constant et un terme linéaire en énergie. Après intégration cela donnera une loi d'énergie en  $\epsilon^{7/6}$ , un terme linéaire en énergie et un terme qui varie quadratiquement avec l'énergie.

Au bilan, dans le cas  $(n, m) = (3, 6)$ , on va écrire la formule de LeRoy-Bernstein en ajoutant la correction totale. L'intégration de  $\frac{d\beta_1}{d\epsilon} + \frac{d\beta_2}{d\epsilon}$  par rapport à l'énergie donne :

$$(v_D - v) = (\epsilon/(E_3))^{1/6} + \gamma\epsilon + \gamma'\epsilon^{7/6} \quad (\text{D.14})$$

où :

$$\gamma = -2 \frac{\sqrt{2\mu}}{h} c_3^{1/3} \epsilon_-^{-5/6} \quad (\text{D.15})$$

$$\gamma' = \frac{\sqrt{2\mu}}{h} c_3^{1/3} \frac{1}{3\epsilon_{scale}} \frac{\sqrt{\pi}}{3} \frac{6}{7} \frac{\Gamma(\frac{5}{6})}{\Gamma(\frac{4}{3})} \quad (\text{D.16})$$

Toutes les constantes du calcul sont intégrées dans la constante  $v_D$ . Le coefficient  $\gamma$  incorpore toutes les variations linéaires dues aux effets du fond et de la barrière répulsive. Ce coefficient est indépendant de  $\epsilon_{scale}$ . Le coefficient  $\gamma'$ , quant à lui, dépend de  $\epsilon_{scale}$ . Il représente les effets du coefficient  $c_6$  à longue distance internucléaire. Dans l'équation D.15, si on remplace  $\epsilon_-$  par sa valeur  $c_3/R_-^3$ , on retrouve l'expression A.8 trouvée dans le modèle (i), où  $R_c$  remplace  $R_-$ .



# Bibliographie

- [1] S. Chu and C. E. Wieman, *J. Opt. Soc. Am. B.*, **6**, 2020 (1989).
- [2] K. B. Davis, M. O. Mewes, M. R. Andrews, N. J. van Druten, D. S. Durfee, D. M. Kurn, and W. Ketterle, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 3969 (1995).
- [3] C. C. Bradley, C. A. Sackett, J. J. Tollett, and R. G. Hulet, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 1687 (1995).
- [4] J. Reichel, F. Bardou, M. B. Dahan, E. Peik, S. Rand, C. Salomon, and C. Cohen-Tannoudji, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 4575 (1995).
- [5] H. Friedburg and W. Paul, *Naturwissenschaft*, **38**, 159 (1951).
- [6] J. Bjorkholm, R. Freeman, A. Ashkin, and D. Pearson, *Phys. Rev. Lett.*, **41**, 1361 (1978).
- [7] T. Miossec, R. Barbé, J.-C. Keller, and O. Gorceix, *Opt. comm.*, **209**, 349 (2002).
- [8] C. Adams, *Contemp. Phys.*, **35**, 1 (1994).
- [9] H. J. Metcalf and P. van der Straten, *Laser Cooling and Trapping*, Springer, 1999.
- [10] A. Landragin, *Thèse de doctorat, Université Paris XI*, 1997.
- [11] I. Serre, *Thèse de doctorat, Université Paris XI*, 1997.
- [12] H. R. Thorsheim, J. Weiner, and P. S. Julienne, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2420 (1987).
- [13] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy : Basic Concepts and Instrumentation*, (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York), 1996.
- [14] D. Weiss, E. Riis, Y. Shevy, P. J. Ungar, and S. Chu, *J. Opt. Soc. Am. B*, **6**, 2072 (1989).
- [15] M. Arndt, P. Szriftgiser, J. Dalibard, and A. M. Steane, *Phys. Rev. A.*, **53**, 3369 (1996).

- [16] H. Sakai, A. Tarasevitch, J. Danilov, H. Stapelfeldt, R. W. Yip, C. Ellert, E. Constant, and P. B. Corkum, *Phys. Rev. A.*, **57**, 2794 (1998).
- [17] B. S. Zhao, H. S. Chung, K. Cho, S. H. Lee, S. Hwang, J. Yu, Y. H. Ahn, J. Y. Sohn, D. S. Kim, W. K. Kang, and D. S. Chung, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 2705 (2000).
- [18] H. S. Chung, B. S. Zhao, S. H. Lee, S. Hwang, K. Cho, S.-H. Shim, S.-M. Lim, W. K. Kang, and D. S. Chung, *Journal of Chemical physics*, **114**, 8293 (2001).
- [19] B. Dubetsky and P. R. Berman, *Phys. Rev. A.*, **58**, 2413 (1998).
- [20] E. Maréchal, S. Guibal, J.-L. Bossenne, J.-C. Keller, and O. Gorceix, *Phys. Rev. A.*, **59**, 4636 (1999).
- [21] D. Kadio, O. Houde, and L. Pruvost, *Euro. Phys. Lett*, **54**, 417 (2001).
- [22] L. Pruvost, D. Marescaux., O. Houde, and H. T. Duong, *Opt. Comm*, **166**, 199 (1999).
- [23] O. Houde, D. Kadio, and L. Pruvost, *Phys. Rev. Lett*, **85**, 5543 (2000).
- [24] A. Ashkin, *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 1321 (1970).
- [25] A. Ashkin, *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 729 (1978).
- [26] R. J. Cook, *Phys. Rev. A.*, **20**, 224 (1979).
- [27] J. Dalibard, J. M. Raimond, and J. Z. Justin, *Fundamental System In Quantum Optics. Les Houches Summer School Session LIII*, Dans la partie C.C. Tannoudji, Amsterdam, 1991.
- [28] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique quantique, Tome I et II*, Hermann, Paris, 1996.
- [29] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg, *Processus d'interaction entre photons et atomes*, CNRS EDITIONS et EDP Sciences, Paris, 2001.
- [30] J. Dalibard and C. Cohen-Tannoudji, *J. Opt. Soc. Am. B.*, **2**, 1707–1720 (1985).
- [31] C. Cohen-Tannoudji, *Cours des Houches*, 1990.
- [32] R. Grimm, M. Weidemüller, and Y. B. Ovchinnikov, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.*, **42**, 95 (2000).
- [33] O. Houde, *Thèse de doctorat, Université Paris XI*, 2002.
- [34] P. D. Lett, K. Helmerson, W. D. Phillips, L. P. Ratliff, S. L. Rolston, and W. E. Wagshul, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2200 (1993).

- [35] J. D. Miller, R. A. Cline, and D. J. Heinzen, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2204 (1993).
- [36] E. R. I. Abraham, N. W. M. Ritchie, W. I. McAlexander, and R. G. Hulet, *J. Chem. Phys.*, **103**, 7773 (1995).
- [37] H. Wang, P. L. Gould, and W. C. Stwalley, *Phys. Rev. A.*, **53**, R1216 (1996).
- [38] A. Fioretti, D. Comparat, A. Crubellier, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, and P. Pillet, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 4402 (1998).
- [39] A. P. Mosk, M. X. W. Reynolds, T. W. Hijmans, and J. T. M. Walraven, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 307 (1999).
- [40] G. R. Woestenenk, J. W. Thomsen, P. van der Straten, and A. Niehaus 1999.
- [41] N. Herschbach, P. J. J. Tol, W. Wassen, W. Hogervorst, G. Woestenenk, J. W. Thomsen, P. V. der Straten, and A. Niehaus, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 1874 (2000).
- [42] G. Zinner, T. Binnewies, F. Riehle, and E. Tiemann, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 2292 (2000).
- [43] S. B. Nagel, P. G. Mickelson, D. Saenz, Y. N. Martinez, Y. C. Chen, T. C. Killian, P. Pellegrini, and R. Côté, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 083004 (2005).
- [44] Y. Takasu, K. Komori, K. Honda, M. Kumakura, T. Yabuzaki, and Y. Takahashi, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 123202 (2004).
- [45] D. Comparat, *Thèse de doctorat, Université Paris XI*, 1999.
- [46] C. Drag, *Thèse de doctorat, Université Paris XI*, 2000.
- [47] L. Landau and E. Lifchitz, *Quantum Mechanics*, MIR, Moscou, 1988.
- [48] G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules, 2nde édition*, D. Van Nostrand Company INC, 1950.
- [49] H. Lefebvre-Brion and R. W. Field, *Perturbations in the spectra of Diatomic Molecules*, Academic Press, London, 1986.
- [50] M. Aymar and O. Dulieu, *J. Chem. Phys.*, **122**, 204302 (2005).
- [51] J. Lozeille, A. Fioretti, C. Gabbanini, Y. Huang, H. K. Pechkis, D. Wang, P. L. Gould, E. E. Eyler, W. C. Stwalley, M. Aymar, and O. Dulieu, *Eur. Phys. J. D*, **39**, 261–269 (2006).
- [52] O. Dulieu, *Communication privée*.
- [53] G. Pichler, S. Milosevic, D. Veza, and R. Beuc, *J. Phys. B.*, **19**, 2420 (1983).



- [54] P. A. Molenaar, P. van der Straten, and H. G. M. Heideman, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 1460 (1996).
- [55] L. P. Ratliff, M. E. Wagshul, P. D. Lett, S. L. Rolston, and W. D. Phillips, *J. Chem. Phys.*, **101**, 2638 (1994).
- [56] H. Wang, P. L. Gould, and W. C. Stwalley, *A. Phys. D.*, **36**, 317 (1996).
- [57] D. Leonhardt and J. Weiner, *Phys. Rev. A.*, **52**, R4332 (1995).
- [58] H. Wang, P. L. Gould, and W. C. Stwalley, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 476 (1998).
- [59] W. Wang, H. Wang, P. L. Gould, and W. C. Stwalley, *Phys. Rev. A.*, **57**, 4600 (1998).
- [60] J. Léonard, *Thèse de doctorat, Université Paris VI*, 2003.
- [61] W. I. McAlexander, E. R. I. Abraham, and R. G. Hulet, *Phys. Rev. A.*, **51**, R871 (1995).
- [62] E. R. I. Abraham, W. I. McAlexander, H. T. C. Stoof, and R. G. Hulet, *Phys. Rev. A.*, **53**, 3092 (1996).
- [63] E. R. I. Abraham, W. I. McAlexander, C. A. Sackett, and R. G. Hulet, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1315 (1995).
- [64] J. M. Gerton, B. J. Frew, and R. G. Hulet, *Phys. Rev. A.*, **64**, 2053410 (2001).
- [65] V. Bagnato, L. Marcassa, C. Tsao, Y. Wang, and J. Weiner, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 3225 (1993).
- [66] C. McKenzie, J. H. Denschlag, H. Häffner, A. Browaeys, L. E. E. de Araujo, F. K. Fatemi, K. M. Jones, J. E. Simsarian, D. Choa, A. Simonib, E. Tiesinga, P. S. Julienne, K. Helmerson, P. D. Lett, S. L. Rolston, and W. D. Phillips, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 120403 (2002).
- [67] H. Wang, J. Li, X. Wang, C. Williams, P. L. Gould, and W. C. Stwalley, *Phys. Rev. A.*, **55**, R1569 (1997).
- [68] H. Wang, X. Wang, P. L. Gould, and W. C. Stwalley, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4173 (1997).
- [69] H. Wang and W. C. Stwalley, *J. Chem. Phys.*, **108**, 5767 (1998).
- [70] R. A. Cline, J. D. Miller, and D. J. Heinzen, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 632 (1994).
- [71] R. J. LeRoy and R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **52**, 3869 (1970).

- [72] J. R. Gardner, R. A. Cline, J. D. Miller, D. J. Heinzen, H. M. J. M. Boesten, and B. J. Verhaar, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 3764 (1995).
- [73] M. Anderson, J. Ensher, M. Matthews, C. Wieman, and E. Cornell, *Science*, **269**, 198 (1995).
- [74] H. M. J. M. Boesten, C. C. Tsai, B. J. Verhaar, and D. J. Heinzen, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 5194 (1996).
- [75] H. M. J. M. Boesten, C. C. Tsai, D. J. Heinzen, A. J. Moonen, and B. J. Verhaar, *J. Phys. B.*, **32**, 287 (1999).
- [76] H. M. J. M. Boesten, C. C. Tsai, J. R. Gardner, D. J. Heinzen, and B. J. Verhaar, *Phys. Rev. A.*, **55**, 636 (1997).
- [77] P. Courteille, R. S. Freeland, and D. J. Heinzen, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 69 (1998).
- [78] C. C. Tsai, R. S. Freeland, J. M. Vogels, H. M. J. M. Boesten, B. J. Verhaar, and D. J. Heinzen, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 1245 (1997).
- [79] J. M. Vogels, R. S. Freeland, C. C. Tsai, B. J. Verhaar, and D. J. Heinzen, *Phys. Rev. A.*, **61**, 043407 (2000).
- [80] A. Fioretti, C. Amiot, C. M. Dion, O. Dulieu, M. Mazzoni, G. Smirne, and C. Gabbanini, *Eur. Phys. J. D*, **15**, 189–198 (2001).
- [81] A. Fioretti, D. Comparat, C. Drag, C. Amiot, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, and P. Pillet, *Eur. Phys. J. D.*, **5**, 389 (1999).
- [82] D. Comparat, C. Drag, B. L. Tolra, A. Fioretti, P. Pillet, A. Crubellier, O. Dulieu, and F. Masnou-Seeuws, *Eur. Phys. J. D.*, **11**, 59 (2000).
- [83] C. Drag, B. L. Tolra, B. T’Jampens, D. Comparat, M. Allegrini, A. Crubellier, and P. Pillet, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1408 (2000).
- [84] N. Vanhaecke, C. Lisdat, B. T’Jampens, D. Comparat, A. Crubellier, and P. Pillet, *Eur. Phys. J. D.*, **28**, 351 (2004).
- [85] N. Vanhaecke, *Thèse de doctorat, Ecole polytechnique*, 2003.
- [86] M. Pichler, H. Chen, and W. C. Stwalley, *J. Chem. Phys.*, **121**, 1796 (2004).
- [87] M. Pichler, H. Chen, and W. C. Stwalley, *J. Chem. Phys.*, **121**, 6779 (2004).
- [88] J. Léonard, A. P. Mosk, M. Walhout, P. van der Straten, M. Leduc, and C. Cohen-Tannoudji, *Phys. Rev. A.*, **69**, 32702 (2004).

- [89] U. Schölder, C. Silber, and T. D. C. Zimmermann, *Appl. Phys. B.*, **73**, 801 (2001).
- [90] J. P. Shaffer, W. Chalupczak, and N. P. Bigelow, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 1124 (1999).
- [91] A. J. Kerman, J. M. Sage, S. Sainis, T. Bergeman, and D. DeMille, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 033004 (2004).
- [92] A. J. Kerman, J. M. Sage, S. Sainis, T. Bergeman, and D. DeMille, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 153001 (2004).
- [93] D. Wang, J. Qi, M. F. Stone, O. Nikolayeva, H. Wang, B. Hattaway, S. D. Gensemer, P. L. Gould, E. E. Eyler, and W. C. Stwalley, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 243005 (2004).
- [94] D. DeMille, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 067901 (2002).
- [95] S. Inouye, M. R. Andrews, J. Stenger, H. J. Miesner, D. M. Stamper-Kurn, and W. Ketterle, *Nature*, **392**, 151 (1998).
- [96] J. Herbig, T. Kraemer, M. Mark, T. Weber, C. Chin, H. C. Nägerl, and R. Grimm, *Science*, **301**, 1510 (2003).
- [97] H. L. Bethlem, G. Berden, and G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 1558 (1999).
- [98] J. Kim, B. Friedrich, D. P. Katz, J. D. W. D. Patterson, R. DeCarvalho, and J. Doyle, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 3665 (1997).
- [99] R. Wynar, R. S. Freeland, D. J. Han, C. Ryu, and D. J. Heinzen, *Science*, **287**, 1016 (2000).
- [100] S. D. Kraft, M. Mudrich, M. U. Staudt, J. Lange, O. Dulieu, R. Wester, and M. Weidemüller, *Phys. Rev. A.*, **71**, 013417 (2005).
- [101] A. Messiah, *Mécanique quantique*, Dunod, Paris, 1964.
- [102] W. C. Stwalley, *Chem. Phys. Lett.*, **6**, 241 (1970).
- [103] M. J. Seaton, *Rep. Prog. Phys.*, **46**, 167 (1983).
- [104] M. Aymar, C. H. Greene, and E. Luc-Koenig, *Rev. Mod. Phys.*, **68**, 1015 (1996).
- [105] K. T. Lu and U. Fano, *Phys. Rev. A*, **2**, 81 (1970).
- [106] M. Aymar, P. Camus, M. Dieulin, and C. Morillon, *Phys. Rev. A.*, **18**, 2173 (1978).
- [107] V. N. Ostrovsky, V. Kokoouline, E. Luc-Koenig, and F. Masnou-seeuws, *J. Phys. B*, **34**, L27–L38 (2001).
- [108] V. Kokoouline, O. Dulieu, and F. Masnou-seeuws, *Phys. Rev. A*, **62**, 022504 (2000).

- [109] V. Kokoouline, C. Drag, P. Pillet, and F. Masnou-seeuws, *Phys. Rev. A*, **65**, 062710 (2002).
- [110] D. A. Steck, <http://www.ph.utexas.edu/quantopt/resources.html>.
- [111] J. Ye, S. Swartz, P. Jungner, and J. Hall, *Opt. Lett.*, **21**, 1280 (1996).
- [112] G. P. Barwood, P. Gill, and W. R. A. A. Rowley, *Applied. Physics. B.*, **53**, 142 (1991).
- [113] U. Volz and H. Schmoranzner, *Physica Scripta*, **T65**, 48 (1996).
- [114] J. E. Simsarian, L. A. Orozco, G. D. Sprouse, and W. Z. Zhao, *Phys. Rev. A.*, **57**, 2448 (1998).
- [115] R. F. Gutierrez, C. Amiot, A. Fioretti, C. Gabbanini, M. Mazzono, and O. Dulieu, *Phys. Rev. A.*, **66**, 24502 (2002).
- [116] M. S. Safronova, W. R. Johnson, and A. Derevianko, *Phys. Rev. A.*, **60**, 4476 (1999).
- [117] M. Marinescu and A. Dalgarno, *Phys. Rev. A.*, **52**, 311 (1995).
- [118] D. Comparat, *J. Chem. Phys.*, **120**, 1318 (2004).
- [119] H. Jelassi, B. V. de Lesegno, and L. Pruvost, *Phys. Rev. A.*, **73**, 032501 (2006).
- [120] V. Kokoouline, O. Dulieu, R. Kosloff, and F. Masnou-seeuws, *Phys. Rev. A*, **62**, 032716 (2000).
- [121] B. H. Brandsen and C. J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules*, Longmans, New York, 1983.
- [122] F. H. Mies, C. J. Williams, P. S. Julienne, and M. Krauss, *J. Res. Natl. Inst. Technol*, **101**, 521 (1996).
- [123] P. J. Leo, E. Tiesinga, P. S. Julienne, D. K. Walter, S. Kadlecek, and T. G. Walker, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1389 (1998).
- [124] Y. N. Demkov and V. N. Ostrovsky, *J. Phys. B*, **28**, 403 (1995).
- [125] H. Jelassi, B. V. de Lesegno, and L. Pruvost, *Phys. Rev. A.*, **74**, 012510 (2006).
- [126] C. M. Dion, C. Drag, O. Dulieu, B. L. Tolra, F. Masnou-Seeuws, and P. Pillet, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 2253 (2001).
- [127] M. Broyer, J. Vigué, and J. C. Lehmann, *Journal de Physique*, **39**, 591 (1978).
- [128] R. J. LeRoy, *J. Chem. Phys.*, **73**, 6003 (1980).
- [129] Mathematica, <http://www.wolfram.com/>.





## Résumé :

Cette thèse se compose de deux parties. La première partie présente l'étude de la réalisation d'une lentille à atomes utilisant l'interaction dipolaire. Une étude théorique propose plusieurs séquences expérimentales possibles permettant la réalisation d'une lentille achromatique avec un grandissement contrôlable. Des tentatives de réalisation ont mis en évidence des pertes d'atomes induites par le laser utilisé. Le processus de photoassociation, fortement probable dans les conditions de l'expérience, est le responsable de ces pertes. La deuxième partie de cette thèse relate donc de l'enregistrement des spectres de photoassociation. L'analyse des spectres obtenus a été effectuée par la méthode des graphes de Lu-Fano, méthode souvent utilisée pour l'étude des séries de Rydberg. Appliqué aux trois séries vibrationnelles observées, la méthode a montré que la formule de LeRoy-Bernstein, établie pour décrire des niveaux vibrationnels situés dans la zone asymptotique du puits de potentiel moléculaire, doit être améliorée. Les deux améliorations proposées consistent à prendre en compte la région courte portée du puits de potentiel ainsi que le deuxième terme du développement multipolaire. Pour une troisième série, le graphe de Lu-Fano a mis en évidence un couplage dû à l'interaction spin-orbite et l'interaction spin-spin entre deux séries vibrationnelles. Le graphe a permis la caractérisation quantitative de ce couplage.

## Abstract :

This thesis is composed of two parts. The first part presents the study of the realization of a lens for atoms using the dipolar interaction. A theoretical study suggests several possible experimental sequences allowing the realization of an achromatic lens with a controllable magnification. Attempts at realizing the sequence highlighted atom losses induced by the laser. The process of photoassociation, strongly probable under the experimental conditions, is responsible of these losses. The second part of this thesis reports on the recording of the photoassociation spectra. The analysis of the spectra obtained was carried out using the Lu-Fano graphs methods, which is often used in the physics of Rydberg atomic states. Applied to the three observed vibrational series, the method showed that the LeRoy-Bernstein formula, established to describe vibrational levels located in the asymptotic zone of the molecular potential, must be improved. The two suggested improvements consist in taking into account the short-range region of the potential well and the second term of the multipolar expansion. For a third series, the Lu-Fano graph exhibits a coupling between two vibrational series due to the spin-orbit and spin-spin interactions. The graph allowed a quantitative characterization of this coupling.

## Mots-Clés :

Atomes froids	Achromaticité	Graphe de Lu-Fano
Optique atomique	Photoassociation	Couplage spin-orbite
Force dipolaire	Interaction dipôle-dipôle	Structure hyperfine
Lentille dipolaire	Formule de LeRoy-Bernstein	