



**HAL**  
open science

# Décélérateur Stark pour atomes et molécules de Rydberg

Nicolas Saquet

► **To cite this version:**

Nicolas Saquet. Décélérateur Stark pour atomes et molécules de Rydberg. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paris Sud - Paris XI, 2009. Français. NNT : . tel-00446401

**HAL Id: tel-00446401**

**<https://theses.hal.science/tel-00446401>**

Submitted on 12 Jan 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

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

LEIBNIZ UNIVERSITÄT HANNOVER  
FAKULTÄT FÜR MATHEMATIK UND PHYSIK

# THÈSE

Pour obtenir les grades de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS SUD XI

École doctorale : Onde et Matière

et

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

DR. RER. NAT. DER UNIVERSITÄT HANNOVER

*présentée par*

**Nicolas SAQUET**

*Sujet :*

**DÉCÉLÉRATEUR STARK POUR ATOMES  
ET MOLÉCULES DE RYDBERG**

*soutenue le 16 décembre 2009 à Orsay devant le jury composé de :*

<b>M. Jan Arlt</b>	<i>Co-Président</i>
<b>Mme. Claudine Crépin-Gilbert</b>	<i>Présidente</i>
<b>M. Pierre Labastie</b>	<i>Rapporteur</i>
<b>M. Frédéric Merkt</b>	<i>Examineur</i>
<b>M. Francisco Perales</b>	<i>Rapporteur</i>
<b>M. Pierre Pillet</b>	<i>Directeur de thèse</i>
<b>M. Eberhard Tiemann</b>	<i>Co-Directeur de thèse</i>

Laboratoire Aimé Cotton - Campus d'Orsay  
Bat 505, 91405 Orsay



# Remerciements

*Why can't we get all the people together in the world  
that we really like and then just stay together?  
I guess that wouldn't work. Someone would leave.  
Someone always leaves. Then we would have to say good-bye.  
I hate good-byes. I know what I need. I need more hellos.*  
Snoopy

Ce mémoire conclue mon travail de thèse principalement réalisé au laboratoire Aimé Cotton ainsi qu'à l'Institute of Quantum Optics de l'Université de Hanovre. Ce travail n'aurait pas été possible sans l'appui d'un grand nombre de personnes, auxquelles je tiens à exprimer ma sincère gratitude. Je tiens également à remercier ici, toutes les personnes qui ont rendu ces trois années inoubliables et passionnantes.

Je tiens d'abord à exprimer ma profonde gratitude à mes deux directeurs de thèse PIERRE PILLET (laboratoire Aimé Cotton) et EBERHARD TIEMANN (Institute of Quantum Optics) de m'avoir accueilli au sein de leurs équipes. J'ai ainsi pu réaliser mon travail de thèse dans les meilleures conditions. Je les remercie tous deux pour m'avoir proposé ce sujet puis encadré durant ma thèse. Je voudrais vous exprimer à tous deux, ma profonde gratitude pour la confiance que vous m'avez témoignée tout au long de ma thèse, pour votre soutien et votre optimisme extrêmement stimulants. Je vous dois d'avoir pu vivre une aventure passionnante et vraiment enrichissante par la diversité des sujets scientifiques qui ont été abordés. Encore merci !

Je remercie ensuite chaleureusement NICOLAS VANHAECKE (laboratoire Aimé Cotton) et CHRISTIAN LISDAT (Institute of Quantum Optics) pour avoir co-encadré ma thèse. Merci à tous deux pour votre dynamisme, votre passion pour la physique et vos innombrables idées. Les très nombreux échanges, aussi bien scientifiques que de manière générale, étaient toujours enrichissants. Merci également pour la confiance que vous m'avez accordée sur ces expériences malgré mon inexpérience en matière de dispositif expérimentaux. Merci Nicolas de m'avoir initié au montage d'expériences, phase critique dans la vie d'un dispositif expérimental. Merci Christian de m'avoir protégé du décélérateur Stark alors qu'il passait du côté obscur et lachait des éclairs à qui s'en approchait de trop près !

Que PIERRE LABASTIE et FRANCISCO PERALES trouvent ici toute ma reconnaissance pour avoir accepté le rôle difficile et exigeant de rapporteur. Je remercie sincèrement aussi JAN

ARLT, CLAUDINE CRÉPIN-GILBERT et FRÉDÉRIC MERKT, membres de mon jury de thèse, pour avoir accepté la charge de juger mon travail.

Je ne vous remercierai jamais assez, mes camarades d'expérience et amis : tout d'abord Jérôme Beugnon avec qui j'ai construit l'expérience, merci à toi pour m'avoir appris tant de choses sur la physique atomique et les dispositifs expérimentaux, ce travail de thèse te dois beaucoup ; Manou Manabendra Nath Bera, merci d'avoir rejoint notre groupe : les longues journées dans la cave furent plus gaies. Comment ne pas te remercier pour toutes nos conversations ! Enfin Anne Cournol, merci de poursuivre l'aventure, merci aussi pour ces journées et ces nuits passées au chevet de l'expérience.

Je remercie aussi nos voisins des molécules froides : Daniel Comparat, Matthieu Viteau, Amodsen Chotia, Dimitris Sofikitis et Ridha Horchani et ceux des faisceaux d'ions : Andrea Fioretti et Leila Kime. Merci Daniel pour ton aide très précieuse tout au long de ma thèse.

Merci aux théoriciens, et particulièrement à Olivier Dulieu pour toutes les discussions et toutes les choses qu'ils m'ont apprises sur les molécules durant ces années.

Du côté de Hanovre, je remercie aussi mes compagnons d'aventure Sha Liu, Andreas Gerdes et Oleg Bucicov avec qui j'ai travaillé sur l'expérience à Hanovre. Merci Andreas pour les merveilleuses soirées que nous avons passées au pub à Hanovre.

Un grand merci à mes collègues de bureau Élodie, Haïkel, Ali, Michael, Rachidi, Andreas, Vincent, Jérôme, Mehdi, Anne, Ramon, ... pour m'avoir supporté (dans tous les sens du terme) pendant trois ans ! Un grand merci à Jorge Cham pour ses splendides PhD Comics ; une part non négligeable de l'animation du bureau lui reviens.

J'exprime ma profonde gratitude à tous les participants des opérations "DINER OUT". Merci à Jérôme, Manou, Dimitris, Vincent, Nicolas, Samantha, et tous les autres ! Ces embuscades furent parfois salutaires !

À toutes les personnes ayant été dans le *groupe de midi* je voudrais les remercier d'avoir partagé tous ces repas agréables et conviviaux.

Un merci également à tout le personnel du laboratoire, l'atelier électronique, merci à Alain Jucha et Arnaud Recher les circuits électroniques ; l'atelier mécanique, merci à Daniel Civale pour les très nombreuses pièces qu'il a réalisé pour l'expérience ; la chaudronnerie, merci à Jean Louis Tutou pour les deux chambres à vides ; le support administratif, merci à Amanda Trépagny qui m'a aidé dans les nombreuses tâches administratives. Merci à Dan Marescaux pour ton aide très précieuse dans la conception du montage expérimental. Merci à Nouari Kebaili pour tes enseignements de blagues pourries dont on ne peut se passer. Merci aussi à tous ceux que je n'ai pas cité et avec qui j'ai fait un bout de chemin.

Je voudrais aussi remercier les personnes que j'ai rencontré dans le cadre de mon moniteurat : Alain Sarfati (CIES), JÉRÔME LEYGNIER (mon tuteur pédagogique), Christophe Balland, Pierre Tardivau, François Naulin, Alexis Ramus, Mathieu Loumagne, Jean Remond, David Masson, Jacques Marot, ... Merci à Nathalie pour son efficacité à récupérer les copies non rendues ! Je voudrais remercier plus particulièrement Jérôme et David pour la grande confiance qu'ils m'ont accordée en me permettant de développer librement une nouvelle version du montage expérimental du TP Fabry-Pérot.

Je voudrais également remercier mon professeur de physique du secondaire pour ses

remarques encourageantes lors des réunions parents-professeur sur mon inaptitude à poursuivre des études en physique.

Je remercie sincèrement tous ceux qui m'ont aidé dans la traque des erreurs de typographie et des fautes d'orthographe ou de grand-mère.

Une pensée particulière va à mes amis, rencontrés pour certains à Orsay au Magistère. Merci à vous tous, pour avoir rendu ces trois années aussi agréables. Merci à Émilie et Thibault pour les barbecues à Gif; merci à Jean-Philippe pour tes conseils en  $\text{\LaTeX}$  et en astro; merci aussi pour les innombrables et sympathiques soirées passées ensemble; merci à Maud pour (entre autre) l'histoire du jeu de cartes. Merci à Caro et Claire, duo de choc parisien; merci à Alexandre pour être venu à ma soutenance malgré tes expériences à Soleil, merci à Vincent pour séances piscine-jacky. Merci à tous les picards et plus particulièrement à Julien, Ben *Grand Maître* des soirées pinards frometon et Jessica. Enfin je remercie du fond du coeur, mes deux voisins Mathias et Barbara pour toutes les soirées qu'on a passé ensemble, pour les journées aussi, pour les peines comme les joies! Merci encore!

Je ne saurais conclure sans dédier une dernière pensée à ma famille, à leur indispensable et indéfectible soutien depuis le début.

**MERCI À TOUS!**



# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>i</b>
<b>Introduction Générale</b>	<b>5</b>
<b>1 Atomes, molécules et états de Rydberg : une brève introduction</b>	<b>9</b>
1.1 Introduction	10
1.2 Les molécules froides : motivations	11
1.2.1 Spectroscopie de grande résolution et tests fondamentaux	11
1.2.2 Collisions froides et Chimie froide	14
1.3 Produire des molécules froides	15
1.3.1 Assembler des atomes pour former des molécules	16
1.3.2 Refroidir des molécules	18
1.3.3 Cas des paquets de molécules froides contrôlés en vitesse moyenne	20
1.3.3.1 Décélération Stark	20
1.3.3.2 Décélération Stark Optique	21
1.3.3.3 Décélération Zeeman	22
1.4 Les gaz de Rydberg froids : des dipôles géants	24
1.4.1 Information Quantique	25
1.4.2 Plasmas ultra-froids	28
1.4.3 Spectroscopie	33
1.5 Conclusions	37
<b>2 Jet d'atomes de sodium froids excités dans un état de Rydberg</b>	<b>39</b>
2.1 Introduction	40
2.2 L'atome de sodium	40
2.2.1 Considérations générales	41
2.2.2 Premiers états excités du sodium	42
2.2.3 Atome à un électron de valence	44
2.2.4 États de Rydberg du sodium	45
2.2.4.1 Vision classique	45
2.2.4.2 Théorie du défaut quantique	46
2.2.5 Force d'oscillateur et temps de vie des états de Rydberg	47
2.2.5.1 Force d'oscillateur	47
2.2.5.2 Temps de vie radiatif	47



2.2.6	États de Rydberg en champ électrique . . . . .	49
2.2.7	Résumé des propriétés des atomes de Rydberg présentées . . . . .	53
2.3	Dispositif expérimental . . . . .	55
2.3.1	L'expansion supersonique . . . . .	55
2.3.2	Réalisation expérimentale d'un jet supersonique . . . . .	58
2.3.3	L'ablation . . . . .	59
2.3.4	Systèmes lasers . . . . .	62
2.3.5	Contrôle et automatisation de l'expérience . . . . .	63
2.4	Caractérisation du jet d'atomes de sodium . . . . .	63
2.4.1	Détection par fluorescence induite par laser . . . . .	64
2.4.1.1	Système de détection . . . . .	64
2.4.1.2	Profil Doppler . . . . .	68
2.4.2	Influence du gaz porteur . . . . .	69
2.4.3	Influence de l'énergie d'ablation . . . . .	70
2.4.4	Conclusion sur la caractérisation du jet d'atomes de sodium . . . . .	71
2.5	Excitation des atomes de sodium vers un état de Rydberg . . . . .	71
2.5.1	Réalisation de l'excitation . . . . .	71
2.5.2	Détection ionique des atomes de Rydberg . . . . .	76
2.5.3	Contrôle de la polarisation . . . . .	77
2.5.4	Comportement d'un état de Rydberg en champ électrique . . . . .	77
2.6	Conclusion . . . . .	78
<b>3</b>	<b>Changement d'état interne d'une paire d'atomes de Rydberg assisté par champ électrique</b> . . . . .	<b>81</b>
3.1	Introduction . . . . .	82
3.2	Le modèle théorique : approche Landau-Zener . . . . .	86
3.3	Dépendances de la probabilité de changement d'état . . . . .	90
3.3.1	Distance entre atomes . . . . .	90
3.3.2	Influence de la dérivée du champ électrique au champ de résonance . . . . .	91
3.3.3	Dépendance en nombre quantique principal . . . . .	91
3.4	Expériences . . . . .	93
3.4.1	Dispositif et caractéristiques de l'expérience . . . . .	93
3.4.2	Expériences avec excitation Rydberg en champ nul . . . . .	97
3.4.3	Investigations sur d'autres résonances . . . . .	100
3.4.4	Influence de la vitesse de passage sur l'adiabaticité de la transition . . . . .	101
3.4.5	Conclusions sur les expériences . . . . .	102
3.5	Double passage Landau-Zener dans un gaz dipolaire gelé . . . . .	102
3.6	Conclusion . . . . .	105
<b>4</b>	<b>Décélération d'un jet de sodium</b> . . . . .	<b>107</b>
4.1	Introduction . . . . .	108
4.2	Principe de fonctionnement . . . . .	108
4.3	Simulations Monte-Carlo 3D . . . . .	110

4.3.1	Modélisation et code . . . . .	110
4.3.2	Résultats . . . . .	112
4.4	Dispositif expérimental prévu . . . . .	117
4.5	Conclusion . . . . .	117
<b>5</b>	<b>Vers la décélération de molécules : cas du dimère de sodium</b>	<b>119</b>
5.1	Introduction . . . . .	120
5.2	Notations spectroscopiques du dimère de Sodium Na <sub>2</sub> . . . . .	120
5.2.1	Hamiltonien moléculaire et approximations . . . . .	120
5.2.2	Premiers états moléculaires considérés . . . . .	122
5.2.3	Cas (d) de Hund : $\Delta E^{rot} \gg \Delta E^{el} \gg \Delta E^{SO}$ . . . . .	122
5.2.4	Conventions de notation . . . . .	124
5.3	États de Rydberg moléculaires . . . . .	124
5.4	Vers l'excitation d'un état de Rydberg de Na <sub>2</sub> . . . . .	125
5.4.1	La distribution initiale en vibration . . . . .	125
5.4.2	États relais et optimisation du transfert de population . . . . .	127
5.4.2.1	Coefficient A d'Einstein . . . . .	127
5.4.2.2	L'intensité de saturation . . . . .	129
5.5	Conclusion . . . . .	131
<b>6</b>	<b>Expériences de dissociation au seuil de SO<sub>2</sub></b>	<b>133</b>
6.1	Introduction . . . . .	134
6.2	Notations spectroscopiques dans SO <sub>2</sub> . . . . .	134
6.3	Principe de fonctionnement du décélérateur Stark . . . . .	136
6.4	Dispositif expérimental . . . . .	140
6.4.1	Le système laser . . . . .	140
6.4.2	Le jet supersonique de dioxyde de soufre . . . . .	141
6.5	Dissociation au seuil de SO <sub>2</sub> . . . . .	143
6.5.1	Détection des fragments . . . . .	144
6.5.2	Dissociation via la bande vibrationnelle (1,4,2) . . . . .	146
6.5.3	Dissociation via la bande vibrationnelle (5,1,0) . . . . .	148
6.6	Conclusion . . . . .	149
	<b>Conclusions</b>	<b>151</b>
	<b>A Système à deux niveaux couplés</b>	<b>157</b>
	<b>B Publication</b>	<b>161</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>169</b>
	<b>Summary</b>	<b>183</b>



# Introduction Générale

*We can't solve problems by using the same kind of thinking we used when we created them.*

Albert Einstein

Ces dernières années, l'intérêt pour le domaine des molécules froides a été croissant. Ce domaine offre aux physiciens de la matière froide la possibilité de disposer de nouveaux systèmes tels que les molécules polaires [Bethlem et al., 1999]. De très nombreuses études peuvent être envisagées : études spectroscopiques à très haute résolution permettant une meilleure connaissance des molécules [Hudson et al., 2006], études abordant des recherches très fondamentales comme la quête du moment dipolaire électrique de l'électron [Hudson et al., 2002]. Aux basses températures, les phénomènes d'interactions, de collisions et de réactions vont pouvoir être contrôlés très précisément car l'énergie de ces interactions peut être beaucoup plus grande que l'énergie thermique du gaz de molécules [Sawyer et al., 2008b]. Des applications à l'information quantique sont envisagées avec des molécules polaires [DeMille, 2002]. La dégénérescence quantique d'un gaz de dipôles va pouvoir être abordée et à plus long terme, un domaine que l'on peut déjà nommer "chimie froide" devrait se développer. Les motivations pour étudier des ensembles de molécules froides sont donc nombreuses mais la réalisation d'échantillons de telles molécules présente encore de nombreuses difficultés et la recherche en ce sens, même si elle a beaucoup progressé depuis dix ans, reste très active pour développer de nouvelles approches.

La grande différence avec les atomes réside dans le fait que les molécules présentent des degrés de liberté supplémentaires (vibration et rotation), qui doivent être considérés pour le refroidissement. Si le refroidissement laser est très efficace pour obtenir des échantillons d'atomes froids et reste l'étape incontournable pour l'essentiel des expériences d'atomes froids, il est très difficile à mettre en oeuvre pour la plupart des molécules [Robicheaux, 2009; Shuman et al., 2009; Zeppenfeld et al., 2009]. Contrairement aux atomes, il est en effet très difficile d'isoler dans une molécule un système à deux niveaux fermé sur lequel, à l'aide de cycles absorption-émission spontanée, on peut appliquer une force de pression de radiation et réaliser le refroidissement laser. Les nombreux niveaux de vibration et de rotation rendent en général peu réaliste l'ajout de lasers repompeurs pour fermer un tel système. De nouvelles applications ont cependant été développées pour produire des échantillons de molécules froides et c'est dans cette thématique que s'inscrit mon travail de thèse. Parmi les approches démontrées par différentes équipes, on peut citer celles qui partent des atomes froids pour les associer et former des molécules [Lett et al., 1993; Fioretti et al., 1998; Inoué et al., 1998] et celles qui réalisent directement le refroidissement des molécules [Bethlem

et al., 1999; deCarvalho et al., 1999]. Je reviendrais dans le chapitre introductif de ma thèse sur ces différentes méthodes. Celle qui concerne ma thèse réalise le refroidissement des molécules dans une détente supersonique en présence d'un gaz porteur. Ces techniques sont connues depuis longtemps [Campargue, 1984] et permettent de réaliser des échantillons de molécules froides subkelvin qui présentent cependant une vitesse importante de cent à mille mètres par seconde. Ces molécules sont froides mais ne sont pas au repos dans le référentiel du laboratoire. Pour les piéger, il faut donc les ralentir. La première démonstration d'un tel ralentissement a été obtenue par le groupe de G. Meijer pour des molécules polaires ( $\text{CO}^*$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3$ , ...) dans des gradients de champs électriques dépendants du temps. C'est dans ce contexte que s'inscrit plus particulièrement le sujet de ma thèse. L'idée n'est cependant pas de considérer des molécules polaires mais des molécules et des atomes excités dans un état de Rydberg tels qu'en présence d'un champ électrique, ils présentent un moment dipolaire électrique permanent. Les moments dipolaires des états de Rydberg peuvent atteindre une valeur de l'ordre de  $n^2$  unités atomiques ce qui correspond à environ 1000 D ( $1 \text{ D} \sim 3.33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m} \sim 0.393 \text{ u.a.}$ ) pour  $n \approx 20$  soit près de trois ordres de grandeur supérieurs aux molécules les plus polaires ! Généraliser la méthode de décélération de G. Meijer à des espèces de Rydberg permet l'utilisation de champs électriques plus modestes. Nous verrons les contraintes qu'imposent une telle expérience vis à vis de la durée de vie finie des états de Rydberg, mais il est a priori possible de ralentir le jet supersonique jusqu'à une vitesse nulle en une dizaine de microsecondes et sur une distance inférieure au centimètre. Cela représente une force de décélération considérable équivalente à près d'un million de fois l'accélération de la pesanteur.

Durant mes trois années de thèse, j'ai développé un nouveau montage expérimental pour mettre en œuvre la décélération d'atomes ou de molécules d'un jet supersonique avec la méthode proposée en 2005 par [Vanhaecke et al., 2005a] utilisant des états de Rydberg. Cette thèse se consacre à la réalisation et à la caractérisation de ce nouveau montage expérimental. Pour mettre en œuvre ce décélérateur que nous appelons décélérateur Stark-Rydberg, nous avons choisi de démarrer simplement avec l'atome de sodium. Le choix de cet atome s'explique par sa masse (23 u.a.) qui est proche de celle de beaucoup de molécules diatomiques et parce que le sodium est un atome bien connu spectroscopiquement et beaucoup utilisé dans les expériences de physique atomique. Le jet est réalisé par ablation laser d'un barreau de sodium en présence d'un gaz porteur de gaz rare (He, Ne, Ar, Kr, Xe) en expansion supersonique. Alors que le jet s'épand dans le vide, les collisions entre les atomes de sodium et le gaz rare ainsiensemencé créent un jet de sodium refroidi. La réalisation de ce montage expérimental et sa mise au point ont occupé plus d'une année de ma thèse. La caractérisation du jet a mis en évidence une température transverse de l'ordre du Kelvin et une température longitudinale inférieure à 10 K. Une fois ce jet réalisé, j'ai abordé l'excitation laser des atomes de sodium dans un état de Rydberg. Il s'agissait de bien comprendre le comportement du jet d'atomes excités dans un état de Rydberg. Nous avons réalisé des études sur l'effet Stark avant de finalement aborder des expériences de transition Landau-Zener avec échange d'énergie interne pour des paires d'atomes en interaction dipôle-dipôle. Il s'agissait d'atomes initialement excités dans l'état  $ns$  tels que l'état d'une paire d'atomes

$(ns, ns)$  est en quasi-dégénérescence avec l'état  $((n - 1)p, np)$ . Cette dégénérescence est atteinte en appliquant un champ électrique. Ce résultat constitue une première évidence claire d'un contrôle Landau-Zener dans une paire d'atomes. Il offre d'intéressantes perspectives pour l'intrication d'atomes et peut s'appliquer à la réalisation de portes quantiques. Cette approche Landau-Zener est aussi très intéressante pour l'étude de phénomènes à quelques corps (trois à cinq) dans un gaz de Rydberg gelé. Par ailleurs, ces expériences sont nécessaires au bon contrôle de notre nuage d'atomes de Rydberg dont l'essentiel de la physique est contraint par les interactions dipôle-dipôle. On voit que ces interactions modifient l'état interne des états de Rydberg et peuvent être à l'origine de forces attractives entre atomes conduisant à l'ionisation Penning [Robinson et al., 2000]. Ces processus d'ionisation peuvent même initier la formation d'un plasma ultrafroid à partir de gaz de Rydberg. Le ralentisseur Stark-Rydberg a été conçu et étudié théoriquement. Son développement expérimental n'a pas été abordé dans cette thèse. Actuellement, des essais sont réalisés avec un premier prototype qui devrait permettre de retirer 60% de l'énergie cinétique des atomes de sodium.

Cette thèse s'inscrit donc à la frontière entre plusieurs thématiques abordées au laboratoire Aimé Cotton : celle des molécules froides, celle des atomes de Rydberg froids et celle des molécules de Rydberg. Elle s'est donc appuyée sur beaucoup de savoir faire disponible au laboratoire mais nous a aussi conduit à acquérir des techniques nouvelles pour le laboratoire telles que les jets supersoniques décrits plus haut. Parallèlement au travail mené au laboratoire Aimé Cotton, j'ai eu l'occasion de collaborer avec l'Institute of Quantum Optics de l'Université de Hanovre où j'ai étudié la dissociation au seuil de molécules de  $\text{SO}_2$  issues d'un jet supersonique (donc froid), l'objectif étant de les dissocier après décélération Stark afin de produire puis de piéger des molécules froides de  $\text{SO}$  ou des atomes d'oxygène froids. Ces atomes ou ces molécules froids piégés peuvent ensuite être étudiés. On peut envisager aussi des collisions entre l'espèce piégée et le jet de molécules de  $\text{SO}_2$  par exemple.

Mon mémoire de thèse s'organise en six chapitres. Le chapitre un est consacré à l'exposé des motivations liées à la réalisation et à la production d'échantillons formés d'atomes ou de molécules froids. J'en détaille plus particulièrement deux exemples : la spectroscopie à haute résolution et les collisions contrôlées entre deux paquets de molécules froides. Je décris également les principales méthodes pour obtenir des échantillons de molécules froides ainsi que les applications actuelles de ces différents types de montages. J'aborde finalement la thématique des gaz de Rydberg froids au travers de trois applications : l'information quantique, la spectroscopie ZEKE<sup>1</sup> et les plasmas ultra-froids.

Le chapitre deux concerne la réalisation expérimentale du jet supersonique d'atomes de sodium dans l'état fondamental. Je décris également son excitation dans un état de Rydberg. Le chapitre commence par une brève présentation de cet atome et des propriétés de ses états de Rydberg, avant de me focaliser sur le montage expérimental et sa caractérisation.

Le chapitre trois rapporte l'étude de l'interaction dipolaire entre deux atomes de Rydberg du jet. Nous avons étudié la probabilité de changement interne de la paire d'atomes dû à l'interaction dipôle-dipôle. Ce changement est contrôlé par une variation temporelle du champ électrique appliqué aux atomes permettant une transition Landau-Zener.

---

1. ZEro Kinetic Energy ou Spectroscopie sans énergie cinétique.

Le chapitre quatre développe le principe de fonctionnement d'un décélérateur Stark tirant profit des dipôles gigantesques des atomes ou des molécules de Rydberg. Je présente également les simulations Monte-Carlo réalisées afin de proposer un premier prototype de décélérateur pour les atomes de Rydberg de sodium.

Le chapitre cinq relate les travaux préliminaires que j'ai réalisés au début de ma thèse sur le dimère de sodium. Il est très probable que des molécules de  $\text{Na}_2$  soient produites dans le jet supersonique de sodium. Cela fait du dimère de sodium un bon candidat à la décélération Stark-Rydberg de molécules. Je propose donc dans ce chapitre un moyen d'exciter optiquement le dimère de sodium vers un état de Rydberg.

Enfin, les investigations que j'ai réalisées lors de mon séjour à Hanovre sur la photodissociation au seuil des molécules de  $\text{SO}_2$  sont présentées au chapitre six. Il s'agit de photodissocier des molécules de dioxyde de soufre ralenties de telle sorte que les fragments sont produits avec très peu d'énergie cinétique.

# Chapitre 1

## Atomes, molécules et états de Rydberg : une brève introduction

*Things on a very small scale [like electrons] behave like nothing that you have any direct experience about.*

*They do not behave like waves,  
they do not behave like particles,  
they do not behave like clouds,  
or billiard balls, or weights on springs,  
or like anything that you have ever seen.*

Richard Feynman

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>10</b>
<b>1.2</b>	<b>Les molécules froides : motivations</b>	<b>11</b>
1.2.1	Spectroscopie de grande résolution et tests fondamentaux	11
1.2.2	Collisions froides et Chimie froide	14
<b>1.3</b>	<b>Produire des molécules froides</b>	<b>15</b>
1.3.1	Assembler des atomes pour former des molécules	16
1.3.2	Refroidir des molécules	18
1.3.3	Cas des paquets de molécules froides contrôlés en vitesse moyenne	20
<b>1.4</b>	<b>Les gaz de Rydberg froids : des dipôles géants</b>	<b>24</b>
1.4.1	Information Quantique	25
1.4.2	Plasmas ultra-froids	28
1.4.3	Spectroscopie	33
<b>1.5</b>	<b>Conclusions</b>	<b>37</b>

---



## 1.1 Introduction

Depuis plus de deux décennies, la physique atomique et l'optique quantique repoussent les limites de leurs domaines. Le refroidissement laser a permis l'obtention d'échantillons d'atomes froids permettant la réalisation de très nombreuses applications telles que la métrologie ou l'interférométrie atomique. Partant d'échantillons refroidis par laser, le refroidissement évaporatif a permis la réalisation expérimentale de la condensation de Bose-Einstein en 1995, soixante et onze ans après sa prédiction théorique par Satyendranath Bose et Albert Einstein. La physique des gaz quantiques a ainsi été rendue accessible avec la réalisation de gaz de Fermi dégénérés. Il est également possible de contrôler des systèmes au niveau des atomes individuels en les capturant dans des micropièges, en contrôlant l'interaction au niveau macroscopique ou en intriquant des atomes neutres...

Il est donc assez naturel de vouloir réaliser des expériences similaires avec des molécules qui constituent des systèmes nouveaux. Les molécules sont cependant fondamentalement différentes des atomes. En effet, une molécule est un assemblage structuré d'atomes avec des degrés de liberté supplémentaires de rotation et de vibration inexistantes pour un atome. De plus, certaines molécules peuvent présenter un moment dipolaire électrique permanent, ce qui offre des perspectives nouvelles pour des systèmes en interaction dipôle-dipôle. Toutes ces différences conduisent à des comportements nouveaux et peuvent élargir considérablement le champ des expériences possibles. Les molécules constituent des systèmes très intéressants, mais complexes en particulier pour leur refroidissement.

Une autre conséquence des degrés de liberté supplémentaires des molécules est, en effet, la quasi impossibilité de les refroidir de la même façon que les atomes à l'aide de lasers. Cette technique, le refroidissement laser, repose en effet, sur le transfert de l'impulsion d'un photon d'un faisceau laser vers un atome modifiant ainsi sa vitesse. Un grand nombre de cycles d'absorption suivi d'émission spontanée d'un photon est nécessaire pour que le processus soit efficace. Il faut pouvoir, par conséquent, isoler un système à deux niveaux, tel que la particule reste dans un des deux états de la transition ; ce type de transition est qualifiée de fermée. L'existence de transitions fermées dans les molécules est extrêmement rare à cause des degrés de liberté supplémentaires (vibration et rotation). Ainsi pour une très grande majorité de molécules, le refroidissement laser reste inefficace. Il faut donc élaborer de nouvelles techniques expérimentales pour produire des molécules froides.

Il est à ce point opportun de préciser la notion de température car elle joue un grand rôle par la suite. En théorie cinétique des gaz, la température d'un gaz caractérise la distribution en vitesse, une distribution de Maxwell-Boltzmann, des atomes ou des molécules du gaz. Dans la plupart des expériences d'atomes ou de molécules froids, l'équilibre thermodynamique n'est pas forcément atteint, et la notion de température au sens strict n'est pas rigoureuse. Cependant, la température,  $T$ , est utilisée comme un moyen d'exprimer l'énergie cinétique moyenne des atomes ou des molécules. Une distribution en vitesse de largeur 60 m/s correspond, pour un gaz d'atomes de sodium, à une température de 10 K, une distribution en vitesse de largeur 3 m/s correspond à une température de l'ordre de 30 mK et une température de 200  $\mu$ K est obtenue avec une distribution de largeur 26 cm/s. Un gaz est froid quand la largeur de la distribution en vitesse du gaz est "petite". On peut faire une distinc-

tion entre un gaz froid subkelvin ( $1 \text{ mK} < T < 1 \text{ K}$ ) et un gaz ultrafroid submilikelvin ( $T < 1 \text{ mK}$ ). Des températures submilikelvin sont obtenues dans des gaz refroidis par laser alors que des températures subkelvin peuvent être obtenues dans des détonations supersoniques.

La section 1.2 de ce chapitre introductif développe quelques motivations de la thématique des molécules froides : spectroscopie à haute résolution et collisions froides. La section 1.3 traite des différentes méthodes utilisées pour obtenir des molécules froides. Le paragraphe 1.4 aborde les gaz de Rydberg froids. Les gaz de Rydberg sont des gaz composés d'atomes ou de molécules excités dans un état de Rydberg (on parle d'atomes ou de molécules de Rydberg). Il s'agit d'états très excités, caractérisés par un nombre quantique principal très élevé.

## 1.2 Les molécules froides : motivations

Les expériences avec les molécules froides permettent de disposer de molécules dans un état quantique spécifique avec le contrôle des degrés de liberté internes et externes. Les possibilités offertes par les molécules froides sont nombreuses. Il y a naturellement la spectroscopie à haute résolution, les collisions, l'étude des interactions dipolaires avec des applications à l'information quantique et enfin l'étude des gaz quantiques dégénérés et en particulier l'étude des gaz de dipôles en interaction. Je développe dans les paragraphes suivants quelques aspects spectroscopiques et collisionnels déjà abordés dans certaines études. Je m'intéresse dans ce chapitre essentiellement aux molécules froides formées lors de détonations supersoniques. Je me contenterais de mentionner celles formées par association d'atomes froids par photoassociation ou magnétoassociation. Je ne détaille pas dans ce chapitre la thématique très riche des gaz quantiques dégénérés dont le point d'orgue est la réalisation d'un condensat de Bose-Einstein de molécules créées par magnétoassociation d'atomes issus d'un gaz de Fermi dégénéré<sup>1</sup> (transition BEC-BCS).

On pourra constater que le domaine des molécules froides a atteint une certaine maturité, comme en témoigne les nombreuses revues sur le sujet ces derniers temps [Dulieu and Gabbanini, 2009; Carr et al., 2009; Bell and P. Softley, 2009; Schnell and Meijer, 2009; Krens, 2008], chacune apportant un éclairage différent dans un domaine où les approches sont très diverses.

### 1.2.1 Spectroscopie de grande résolution et tests fondamentaux

La détermination de la position des niveaux d'énergie par spectroscopie peut être un objectif en soi : elle donne la connaissance de la structure de la molécule. L'utilisation dans ce contexte de molécules froides lentes ou immobiles dans le référentiel du laboratoire permet, comme dans le cas de l'atome, d'améliorer la précision de la mesure des niveaux d'énergie d'un facteur dix ou plus en réduisant les sources d'élargissement des raies (effet Doppler, . . .) et surtout en augmentant le temps d'interaction entre le gaz et le rayonnement lumineux

---

1. c'est à dire que les atomes, des fermions, sont appariés par deux (paires de Cooper) et que les paires d'atomes se comportent comme des bosons et peuvent donc être dans le même état quantique.

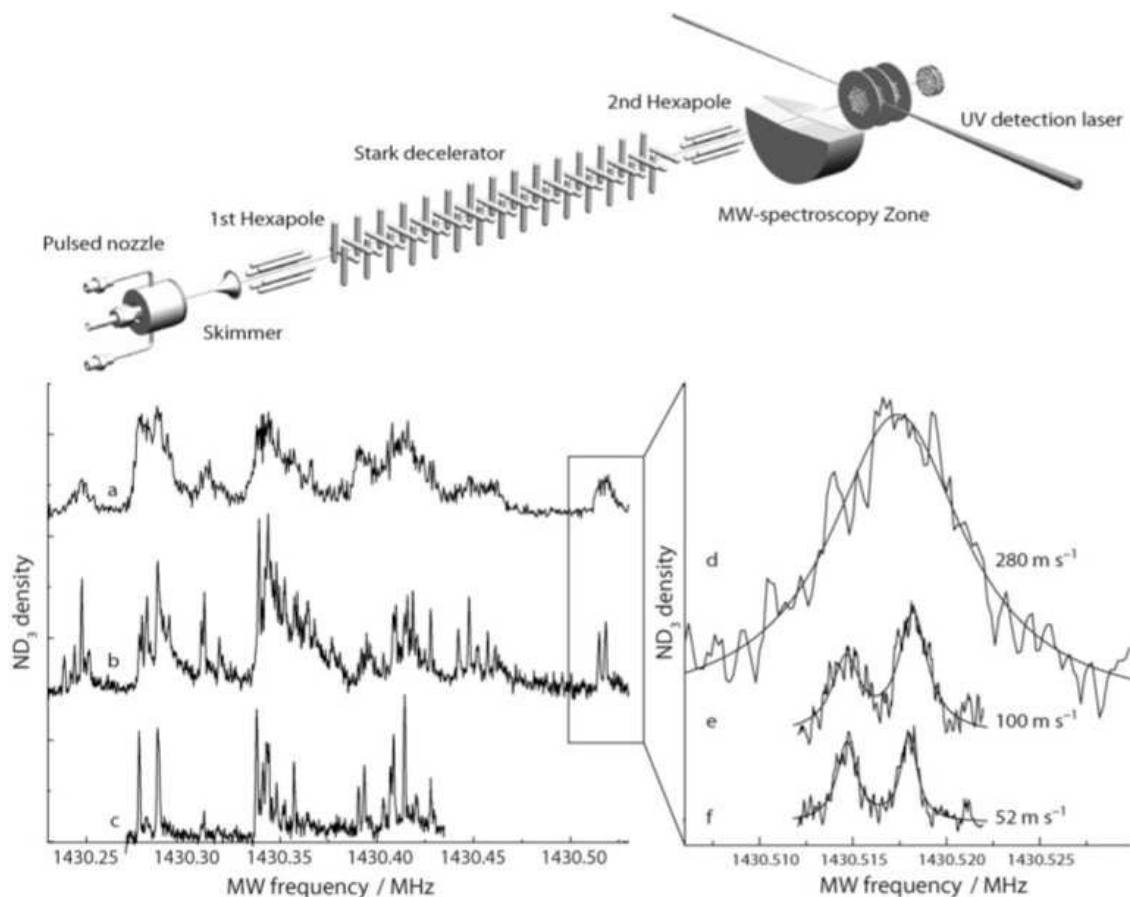


FIGURE 1.1 – Dispositif expérimental et mesure du doublet d’inversion de  $^{15}\text{ND}_3$  extraits de [Schnell and Meijer, 2009]. Le dispositif expérimental est fondé sur un jet supersonique issu de la vanne (Pulsed nozzle) et décéléré à l’aide d’un ralentisseur Stark (Stark decelerator). Les molécules froides et lentes sortant du décélérateur passent à travers une zone où l’on réalise un spectre micro-onde (MW-spectroscopy Zone) avant d’être ionisées (UV detection laser). Les ions produits sont collectés et le signal est enregistré. Les courbes (a) et (b) montrent un spectre micro-onde complet pour des vitesses du jet moléculaire de 280 m/s et 52 m/s. La courbe (c) montre un spectre partiel à moindre puissance micro-onde. Les courbes (d) → (f) sont extraites de spectres micro-ondes pour différentes célérités. On constate une meilleure résolution à mesure que la vitesse du jet diminue.

appliqué [van Veldhoven et al., 2004]. La figure 1.1 montre un exemple de spectroscopie réalisée avec des molécules froides. En effet, dans cette expérience les molécules de  $\text{ND}_3$  sont refroidies lors de l’expansion supersonique et la vitesse des molécules du jet de molécules froides est diminuée grâce à un décélérateur Stark dont nous donnerons le principe au paragraphe suivant. Les molécules de  $\text{ND}_3$  sont étudiées par spectroscopie micro-onde dans une zone de longueur fixe (65 mm) et la vitesse des molécules du jet détermine la durée de l’interaction entre le rayonnement micro-onde et les molécules. On constate que plus la vitesse diminue et plus la résolution du spectre obtenu augmente. Une vitesse de 100 m/s permet de résoudre le doublet dû à la levée de dégénérescence liée à l’inversion entre les deux po-

sitions de l'atome d'azote par rapport au plan formé par les trois atomes de deutérium. La résolution obtenue dans cette expérience est meilleure que 100 Hz.

Ce niveau de connaissance de la structure des molécules sans précédent devrait permettre la compréhension et un contrôle des perturbations de ces molécules ou le contrôle d'interactions entre molécules. Ce puissant outil de spectroscopie à très haute résolution peut être utilisé pour des tests de physique fondamentale. Deux tests<sup>2</sup> ambitieux suscitent un grand enthousiasme : l'un concerne de possibles variations de certaines constantes fondamentales telles que la constante de structure fine ou le rapport des masses du proton et de l'électron, au cours du temps et l'autre vise à mesurer le moment dipolaire électrique de l'électron.

**Variation de constantes fondamentales au cours du temps.** Différentes théories au-delà du modèle standard prédisent des variations au cours du temps de constantes fondamentales telles que la constante de structure fine  $\alpha$  ou le rapport entre la masse du proton et celle de l'électron  $\mu = m_p/m_e$ . Des mesures spectroscopiques astrophysiques permettent d'explorer une grande gamme de temps (jusqu'à  $12 \cdot 10^9$  ans). Il s'agit de comparer les spectres astrophysiques à ceux obtenus en laboratoire. On est donc intéressé par obtenir les spectres de laboratoire les plus précis possibles, sachant que la résolution de certains spectres astrophysiques, obtenus au VLT<sup>3</sup> par exemple, est meilleure que 100 Hz. L'utilisation de molécules froides et lentes permet d'augmenter la résolution de ces spectres de référence : la précision de spectres de référence de OH a été améliorée d'un facteur 25 ( $\sim 10$  Hz maintenant) en utilisant des nuages de OH dans un jet supersonique décéléré [Hudson et al., 2006]. Ces mesures sont utilisées dans l'analyse d'une éventuelle variation de la constante de structure fine  $\alpha$ . De même, la variation du rapport de masse  $\mu = m_p/m_e$  a aussi été sondée, sur une échelle de temps courte (deux ans), en mesurant la fréquence d'une transition rovibrationnelle de molécules de SF<sub>6</sub> dans un jet supersonique (3 K) référencée avec une fontaine atomique [Shelkovnikov et al., 2008]. Cette mesure indique une limite de la variation de  $\mu = m_p/m_e$  de  $(-3.8 \pm 5.6)/(10^{14}$  ans) alors qu'une mesure astrophysique utilisant des spectres à haute résolution de H<sub>2</sub> trouve une variation de  $\mu = m_p/m_e$  de  $(2.4 \pm 0.4)10^{-5}$  sur les 12  $10^9$  dernières années [Reinhold et al., 2006]. Dans l'état de l'art présent, les mesures spectroscopiques obtenues avec des molécules froides sont donc d'un grand intérêt pour ces recherches.

**Moment dipolaire de l'électron (EDM).** La mesure d'un moment dipolaire de l'électron non nul impliquerait une violation de la symétrie par renversement du temps. Une borne supérieure sur cette grandeur suffirait à discriminer entre plusieurs modèles théoriques allant au delà du modèle standard. Un moment dipolaire permanent de l'électron ( $d_e$ ) non nul induirait un déplacement en énergie d'un état atomique ou moléculaire en présence d'un champ électrique externe ( $E_e$ ) de l'ordre de  $d_e P(E_e) E_{eff}$ . Le champ électrique effectif  $E_{eff}$  dépend de la structure de l'atome ou de la molécule ; il est proportionnel au cube de la charge nucléaire.  $P(E_e)$  est la polarisabilité de la molécule induite par un champ électrique extérieur. Il s'agit de mesurer des déplacements de transition atomiques ou moléculaire.

2. D'autres tests existent mais ne seront pas détaillés. Il s'agit de tests sur la violation de la parité conduisant à des écarts en énergie entre deux énantiomères chiraux [Quack et al., 2008], sur le postulat de symétrisation [Hilborn and Yuca, 1996; de Angelis et al., 1996] et sur la recherche de moments anapolaires [Wood et al., 1997].

3. Very Large Telescope.

Comme l'effet attendu est très petit, on doit donc faire des mesures très précises et donc utiliser des atomes ou des molécules froides. La mesure du moment dipolaire de l'électron la plus précise a été réalisée dans un jet atomique de Tl ( $E_{eff}$  est grand mais  $P(E_e)$  est faible); elle vaut  $d_e = (6.9 \pm 7.4)10^{-28} e.cm$ . Les molécules polaires offrent des polarisabilités bien plus grandes et les mesures peuvent être plus sensibles. Aussi des sensibilités de l'ordre de  $10^{-28} - 10^{-29} e.cm$  sont attendues d'ici les prochaines années avec les systèmes moléculaires PbO [Demille et al., 2008], YbF [Hudson et al., 2002] et ThO ou ThF<sup>+</sup> [Meyer and Bohn, 2008].

### 1.2.2 Collisions froides et Chimie froide

Malgré des difficultés techniques, les premières expériences de collisions froides avec des molécules de faible énergie cinétique ont commencé. Par exemple, une expérience entre deux jets froids a été réalisée dans le groupe de S. van de Meerakker [Gilijamse et al., 2006]. Le premier jet est composé d'atomes de xénon alors que le second contient des molécules de OH dont on peut contrôler la vitesse moyenne à l'aide d'un décélérateur Stark. L'utilisation de ce décélérateur permet de varier l'énergie de la collision continûment entre 50 et 400 cm<sup>-1</sup>; la résolution est de 13 cm<sup>-1</sup>. La figure 1.2 présente le résultat de ces expériences. Des seuils en énergies de collisions sont observés au-delà desquels l'état interne de la molécule OH change. Les calculs de diffusions utilisant des courbes de potentiels obtenues par des calculs *ab initio* reproduisent remarquablement les résultats expérimentaux. On peut également signaler une expérience similaire de collisions entre des molécules froides de OH piégées et un jet froid d'atomes d'hélium ou de molécules de deutérium D<sub>2</sub> [Sawyer et al., 2008b]. Les paquets de molécules froides dont la vitesse est contrôlée (avec par exemple un décélérateur Stark) sont de très bons outils pour sonder les surfaces d'énergie potentielle. Ces dernières sont en effet essentielles pour comprendre la dynamique de la collision. L'utilisation de deux jets contrôlés en vitesse, ou d'un jet contrôlé en vitesse avec des molécules piégées au repos, devrait permettre d'améliorer d'une part la plage d'énergie de collision (jusqu'à 1 cm<sup>-1</sup>) et d'autre part d'améliorer la résolution jusqu'à une fraction de nombre d'onde.

À très basses températures, l'énergie cinétique des atomes et des molécules n'est plus suffisante pour activer des réactions chimiques (à l'exception des réactions sans barrière de potentiel). D'autres mécanismes entrent en jeu. Si l'on considère par exemple un gaz d'ammoniac à 300K, la longueur de de Broglie associée à une molécule est d'environ 23 pm soit bien plus petite que la molécule elle-même; par contre à 1 mK, c'est l'inverse: sa longueur de de Broglie est de 10 nm. Par conséquent, dans le régime des basses températures, une collision ne peut plus être décrite avec des sphères dures mais doit l'être en termes d'ondes. Des phénomènes d'interférences constructives ou destructives apparaissent. Le franchissement de la barrière de potentiel, du fait de la faible énergie cinétique des réactants, se produit par effet tunnel.

Les molécules froides sont également dans des états internes bien définis (un seul état électronique, peu d'états vibrationnels et quelques états rotationnels peuplés). Les interactions entre molécules jouent un rôle prépondérant dans les collisions froides. Ces interactions ne sont pas très intenses. En revanche, en utilisant des champs extérieurs, il est possible de contrôler l'intensité de certaines interactions et donc de manipuler les molécules.

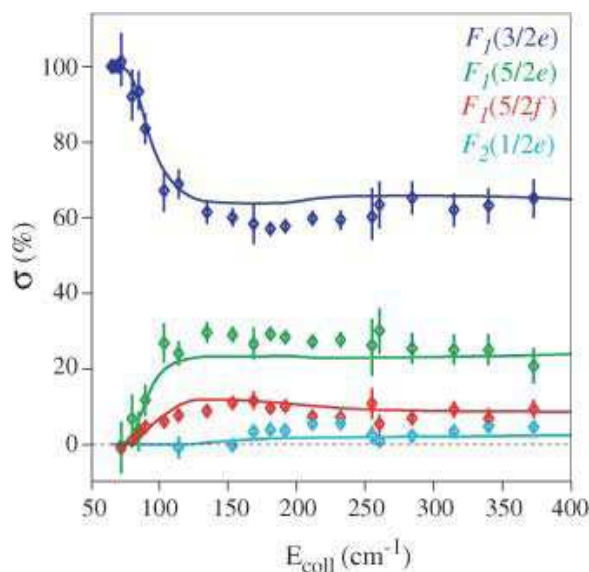


FIGURE 1.2 – Dépendances relatives en énergie de collision des sections efficaces de diffusion des radicaux OH sur des atomes de Xe. Les points correspondent aux données expérimentales alors que les lignes correspondent aux prédictions théoriques issues de calculs de diffusion quantiques. Les différentes énergies de collisions sont obtenues en changeant la vitesse du jet de OH avec un décélérateur Stark. Cette figure est issue de [Gilijamse et al., 2006].

Par exemple, on peut envisager de briser sélectivement une liaison chimique ou à l'aide de champs électriques de contrôler l'orientation d'une molécule polaire. Jung & al. ont montré qu'il est possible de contrôler le processus de dissociation de la molécule de  $\text{SO}_2$  (dont il sera question au chapitre 6) à l'aide de champ électrique : il est possible d'ajuster l'énergie de certains états rotationnels de la molécule à l'aide d'un champ électrique externe de façon à être au-dessous, à, ou au-dessus de l'énergie de dissociation [Jung et al., 2006]. Un contrôle fin des produits et des taux de collisions est expérimentalement accessible.

### 1.3 Produire des molécules froides

Nous avons étudié au paragraphe précédent les motivations pour réaliser des échantillons de molécules froides ; je discute dans celui-ci des méthodes pour les produire. Le refroidissement laser de molécules est en général inefficace. On notera cependant une proposition de refroidissement laser de molécules de OH déjà froides et piégées [Robicheaux, 2009] ainsi que la déviation d'un jet supersonique de SrF par laser [Shuman et al., 2009]. Un grand nombre de techniques ont été développées ces dernières années pour résoudre la difficulté de ne pouvoir utiliser le refroidissement laser sur les molécules. Ces techniques peuvent s'organiser en deux catégories : la première consiste à produire des molécules froides en associant des atomes froids, la seconde consiste à partir de molécules et à les refroidir. L'avantage de partir d'atomes froids vient de la possibilité de refroidir par laser ces atomes ( $T \sim 1 \mu\text{K} - 1 \text{ mK}$ ) et donc d'obtenir des molécules a priori très froides ( $T < 1 \text{ mK}$ ). Par contre, ces molécules



sont en général produites dans des états de fortes vibrations ; de plus les molécules formées sont limitées à deux atomes. A contrario, les méthodes partant de molécules produisent en général des molécules sans vibration, avec peu de rotation et ne sont pas limitées aux molécules les plus simples ; mais la température des molécules refroidies est plus élevée ( $T \sim 1$  K).

TABLE 1.1 – Méthodes employées pour produire des molécules froides, températures ou vitesses  $v$  après décélération obtenues et nombre  $N$  de molécules dans l'échantillon

Méthode	Molécule	Température ou $v$	$N$
Photoassociation	Rb <sub>2</sub> , Cs <sub>2</sub> , He <sub>2</sub> <sup>*</sup> , H <sub>2</sub> , Li <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> , Ca <sub>2</sub> , Yb <sub>2</sub> , KRb, RbCs, NaCs, LiCs, LiRb	30 $\mu$ K	2. 10 <sup>5</sup>
Magnétoassociation	Rb <sub>2</sub> , Cs <sub>2</sub> , Li <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> , Ca <sub>2</sub> , Cs <sub>3</sub> , KRb	50 nK	> 10 <sup>5</sup>
Ref. Sympathique	CaH, CaF, VO, PbO, NH, ND, CrH, MnH	400 mK	> 10 <sup>8</sup>
Filtre en vitesse	H <sub>2</sub> CO, ND <sub>3</sub> , S <sub>2</sub> , D <sub>2</sub> O	1 K	> 10 <sup>9</sup> /s
Décélération Stark et piégeage	<sup>14</sup> NH <sub>3</sub> , <sup>15</sup> NH <sub>3</sub> , <sup>14</sup> ND <sub>3</sub> , <sup>15</sup> ND <sub>3</sub> , CO*, OH, OD, NH*, SO <sub>2</sub> , YbF, H <sub>2</sub> CO, C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N	5 mK	10 <sup>6</sup>
Décélération Rydberg	H <sub>2</sub>	-	-
Décélération Zeeman	O <sub>2</sub>	50 m/s	-
Décélération optique	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , NO	295 ou 242 m/s	-
Jets croisés	NO/KRb	400 mK - 15m/s	-
Mécanique	O <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> F, C <sub>60</sub>	70 ou 11 m/s	-

Il y a plusieurs façons de produire des molécules froides en partant de molécules. On peut par exemple considérer un filtrage de la distribution de vitesse initiale. L'échantillon obtenu est plus froid (distribution en vitesse plus étroite) mais comporte moins de molécules. Cette technique est représentée sur la figure 1.3 (d) où un piège quadrupolaire permet d'extraire des molécules polaires (ND<sub>3</sub>) lentes (35m/s) d'un jet effusif ( $T \sim 300$  K) [Pinkse et al., 2003]. Une autre approche consiste en un refroidissement actif de l'échantillon par des méthodes thermodynamiques : une expansion isentropique dans le vide ou une thermalisation avec un gaz tampon.

La table 1.1 présente les différents types d'échantillons de molécules froides expérimentalement réalisés à ce jour ainsi que la méthode employée pour l'obtenir. La température des échantillons piégés ou à défaut, pour des jets moléculaires, la vitesse à laquelle ce dernier a été décéléré est également mentionnée ainsi que le nombre de molécules dans l'échantillon.

### 1.3.1 Assembler des atomes pour former des molécules

#### Photoassociation

Les premières expériences de photoassociation datent de 1993 [Lett et al., 1993]. Ce processus peut être décrit comme une collision assistée par un rayonnement lumineux : deux atomes collisionnent et absorbent un photon résonnant avec un état moléculaire électroniquement excité. La molécule ainsi formée est froide mais "instable" et se désexcite rapidement par émission spontanée ( $\sim 10$  ns) redonnant souvent deux atomes avec plus d'énergie cinétique que la paire d'atomes en avait initialement. Pour des états particuliers, la désexcitation se fait à courte distance vers un état lié ; il y a alors formation de molécules froides

dans l'état fondamental. La figure 1.3 (c) présente le processus de photoassociation pour des atomes de césium dans trois cas. Les potentiels et les fonctions d'onde moléculaires  $y$  sont représentés. Le photon de photoassociation (1) excite un état moléculaire de  $\text{Cs}_2$  qui se désexcite très rapidement soit en redonnant une paire d'atomes émettant un photon (2) soit vers un état moléculaire lié en émettant un photon (3) [Fioretti et al., 1998]. Lorsque le potentiel électronique excité présente un simple puits (cas (a) sur la figure 1.3 (c)), la désexcitation se fait principalement en redonnant deux atomes. Si le potentiel excité présente une structure, par exemple, un double puits (cas (b)), la molécule peut se désexciter à courte distance et former une molécule stable. Enfin, si le potentiel excité est couplé à un autre potentiel de même symétrie, ce qui perturbe la fonction d'onde de l'état excité (cas (c)), la molécule peut également se désexciter à courte distance et former une molécule stable.

Les molécules stables obtenues par photoassociation sont formées dans de multiples états vibrationnels et rotationnels. Des développements récents ont permis le transfert de la population des différents états vibrationnels vers un seul état en utilisant du pompage optique avec des lasers larges bandes [Viteau et al., 2008; Sofikitis et al., 2009]. Il devient envisageable de former des molécules froides dans l'état fondamental électronique, vibrationnel et rotationnel par photoassociation.

Au-delà de générer des échantillons de dimères froids, la photoassociation est un formidable outil de spectroscopie moléculaire : elle permet de sonder des états moléculaires à de grandes distances internucléaires qui ne sont pas accessibles aux méthodes de spectroscopie classique. Ainsi en utilisant cette technique, les énergies des états de grande vibration, faiblement liés, de l'état électronique de plus basse énergie de  $\text{K}_2$  sont déterminées avec une précision de l'ordre de un megahertz [Falke et al., 2008]. De ces mesures, il est possible de déterminer des longueurs de diffusions précises et d'en déduire les résonances de Feshbach pour la magnétoassociation.

### Magnétoassociation

C'est une seconde approche pour former des molécules froides à partir d'atomes froids. Cette méthode utilise les résonances de Feshbach. Ces résonances sont des outils puissants pour ajuster l'interaction dans des gaz quantiques ultrafroids de bosons et de fermions. Une résonance de Feshbach est une résonance de diffusion : quand deux atomes libres collisionnent avec une énergie égale à celle d'un état moléculaire il y a résonance. Les états moléculaires formés sont vibrationnellement très excités. Expérimentalement, ces résonances peuvent être balayées en utilisant une rampe de champ magnétique et l'effet Zeeman de chacun des deux atomes. La première expérience où des molécules ont été formées avec cette méthode est partie d'un condensat de Bose-Einstein de rubidium [Inouye et al., 1998]. Le taux de formation dépend d'une part de la vitesse de la rampe de champ magnétique et d'autre part de la densité d'atomes dans l'espace des phases. C'est pourquoi les expériences utilisant les résonances de Feshbach partent de condensats de Bose-Einstein ou de gaz de Fermi dégénérés. Cette méthode permet la transition entre un gaz de Fermi dégénéré d'atomes et un condensat de Bose-Einstein de molécules (transition BCS-BEC). La revue de P. Julienne & al. [Köhler et al., 2006] présente les derniers développements théoriques et



expérimentaux des molécules froides créées par ces résonances.

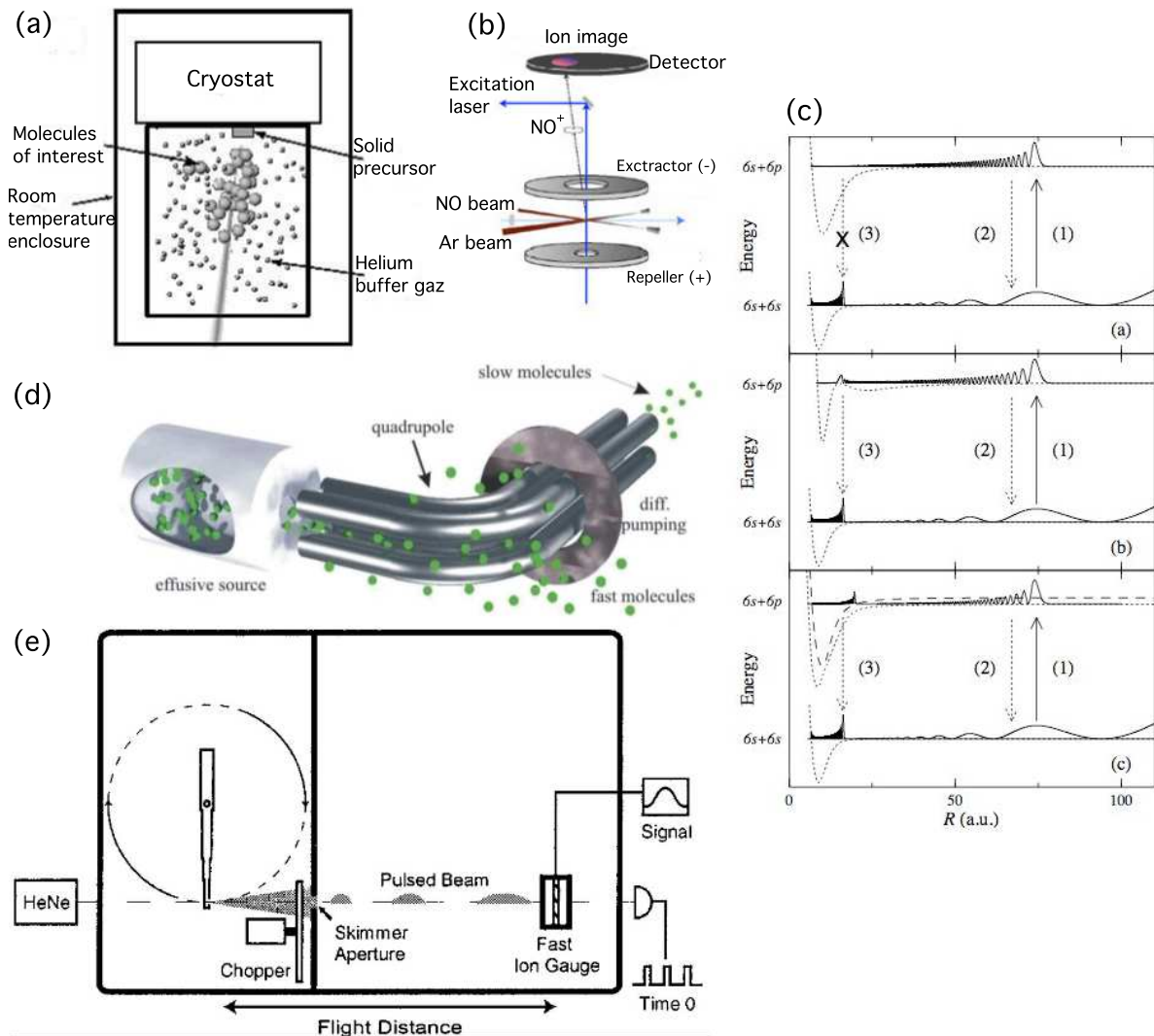


FIGURE 1.3 – Schémas de principe de production de molécules froides issus de différents articles. (a) : le refroidissement sympathique ; (b) : les jets croisés ; (c) : la photoassociation ; (d) : le filtre en vitesse ; (e) : la buse tournante.

### 1.3.2 Refroidir des molécules

Je présente à partir de ce paragraphe des méthodes permettant de refroidir des échantillons de molécules. Ces méthodes sont soit une expansion isentropique dans le vide ou jet supersonique ( $T \sim 1 - 10$  K), soit une thermalisation d'un gaz par un autre ou refroidissement sympathique ( $T \sim 250 - 800$  mK). Il y a un intérêt certain à obtenir des molécules froides lentes : cela permet de longs temps d'interaction avec l'échantillon (utile pour la spectroscopie de grande résolution par exemple). Dans un souci de clarté, je préfère isoler les expériences de décélération qui reposent sur des jets supersoniques et qui visent à produire des

échantillons de molécules froides et lentes.

### Le refroidissement sympathique

La méthode de refroidissement sympathique est, en principe, une méthode générale : il s'agit de thermaliser un gaz avec un autre gaz initialement plus froid. Cette méthode est applicable aux atomes et aux molécules. Le gaz d'intérêt collisionne et thermalise avec un bain d'hélium (appelé parfois gaz tampon) dans une enceinte cryogénique ; ce principe est représenté sur la figure 1.3 (a) issue de [Egorov et al., 2001]. Cette méthode permet de refroidir jusqu'à 250 mK pour  $^3\text{He}$  et 800 mK pour  $^4\text{He}$ . L'ajout d'un piège tel qu'un piège quadrupolaire magnétique composé de deux bobines supraconductrices en configuration anti-Helmoltz est nécessaire pour piéger et accumuler le gaz considéré (par exemple CaH, PbO, CrH, MnH ou NH) ; on peut ainsi préparer des échantillons de  $10^8$  molécules froides assez dense ( $10^9$  molécules/cm<sup>3</sup>). Il est possible à partir de ce réservoir de molécules froides de former un jet froid et lent. De même si l'espèce est polaire, il est possible de guider hors de la zone de collision les molécules les plus lentes à l'aide d'un piège électrostatique [Junglen et al., 2004]. Au final, c'est une méthode difficile à mettre en oeuvre limitée aux espèces que l'on peut piéger c'est à dire les molécules polaires ou paramagnétiques.

### Le billard

Cette technique développée par le groupe de D. Chandler [Elioff et al., 2003], utilise deux jets supersoniques croisés. Le premier est un jet de molécules de NO alors que le second est un jet d'atomes d'argon (Ar). La méthode repose sur des collisions inélastiques entre les particules des deux jets qui peuvent produire des molécules au repos dans le référentiel du laboratoire. Pour les collisions se produisant avec la bonne vitesse et le bon angle, la vitesse finale des molécules de NO est égale à celle du centre de masse de la collision : les molécules sont alors au repos dans le référentiel du laboratoire. La vitesse et l'angle de la collision sont des paramètres critiques ; en conséquence, la proportion de molécules de NO arrêtées est faible. La vitesse de ces molécules après la collision est plus faible que 15 m/s (800mK) et ces molécules sont dans un seul état rovibronique ; la densité est d'environ  $10^8$  molécules/cm<sup>3</sup>.

### La buse tournante

Cette méthode repose sur un jet supersonique lent de molécules produit à l'aide d'une source en rotation : si le gaz sort d'une buse située à l'extrémité d'un rotor, la vitesse du gaz dans le référentiel du laboratoire est donnée par celle du gaz dans le référentiel du rotor et celle du rotor dans le référentiel du laboratoire. La buse émet le gaz dans la direction opposée à celle de la rotation ce qui permet une réduction de la vitesse du gaz. La figure 1.3 (e) présente le principe de cette expérience ; elle est issue de [Gupta and Herschbach, 2001]. Cette expérience a permis de réaliser des échantillons froids et lents de O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>F et SF<sub>6</sub>. Le jet issu de la buse en rotation est continu. Il est découpé par un hacheur ("chopper" sur la figure) ; un laser HeNe est utilisé pour indiquer quand le hacheur est passant. Les molécules du jet sont détectées par une mesure de temps de vol par un spectromètre de masse ("Fast

Ion Gauge"). Les vitesses obtenues correspondent à des température de l'ordre de quelques kelvins.

### 1.3.3 Cas des paquets de molécules froides contrôlés en vitesse moyenne

Une dernière classe de méthodes de production de molécules froides est fondée sur des jets supersoniques pulsés ; elles visent à contrôler la vitesse des molécules du jet en exerçant une force sur ces molécules. Cette force peut provenir de l'interaction avec un champ électrique si la molécule est polaire (décélération Stark), de l'interaction avec un champ magnétique si la molécule est paramagnétique (décélération Zeeman), ou de l'interaction avec un faisceau lumineux (décélération optique). Pour chacune de ces trois méthodes, la température du gaz est plus faible après décélération. En effet, seule une partie du jet est ralentie et, du fait de cette sélection, la température du gaz décéléré est plus basse que celle du jet initial.

#### 1.3.3.1 Décélération Stark

C'est en 1999 que les premières expériences de manipulations de la vitesse longitudinale de jets moléculaires ont abouti [Bethlem et al., 1999]. Ces expériences reposent sur l'interaction (l'effet Stark) entre un gradient de champ électrique et les molécules du jet supersonique. L'ensemble des molécules concernées par la décélération utilisant l'effet Stark (ou décélération Stark) se résume aux seules molécules polaires.

Une distinction doit être faite entre les états ayant un effet Stark positif (ils minimisent leurs énergies en champ faible ; on les appelle chercheurs de champs faibles) et ceux ayant un effet Stark négatif (ils maximisent leurs énergies en champ faible ; on les appelle chercheurs de champs forts). Le principe de fonctionnement d'un décélérateur Stark pour des molécules polaires dans un état chercheur de champs faibles est analogue à celui d'un accélérateur de particules chargées. Un réseau d'électrodes tel que représenté sur la figure 1.4 (a) crée un réseau de champs électriques inhomogènes dans la direction longitudinale. Ce réseau d'électrodes est constitué de deux jeux d'électrodes imbriquées (voir la figure 1.4 (a)) : le premier est à la masse alors que le second est sous tension. Les électrodes sont cylindriques d'environ 3 mm de diamètre ; elles sont séparées de 2.5 mm. Une molécule dans un état chercheur de champs faibles volant dans ce réseau d'électrodes, perçoit le champ électrique comme une colline de potentiel et la molécule perd de l'énergie cinétique en entrant dans le champ électrique. En sortant des électrodes, la molécule, perdant l'énergie potentielle gagnée, regagnerait de l'énergie cinétique. Cependant, cette accélération est évitée en mettant hors tension les électrodes, c'est à dire en éteignant le champ électrique. Les électrodes initialement à la masse sont en même temps mises sous tension et l'opération est répétée. 326 étapes sont nécessaires pour changer la vitesse de molécules de SO<sub>2</sub> de 290 m/s à 50m/s [Bucicov et al., 2008] ; cela correspond à un réseau d'électrodes long de 1.8 m. De cette façon, la vitesse des molécules est ajustée à la valeur désirée.

La quantité d'énergie ôtée durant le processus de décélération dépend de l'effet Stark de l'état de la molécule, du champ électrique appliqué et de la position de la molécule sur la col-

line de potentiel au moment où les électrodes sont commutées. Pour les molécules polaires utilisées dans ces expériences (c'est à dire les molécules les plus polaires), une variation de l'énergie potentielle due à l'effet Stark de  $1 \text{ cm}^{-1}$  nécessite un champ électrique de l'ordre de  $100 \text{ kV/cm}$ . La décélération Stark est stable dans l'espace des phases : c'est comme si les molécules étaient capturées dans un piège se déplaçant de plus en plus lentement. Le processus de décélération ne concerne pas qu'une seule molécule du jet mais également toutes celles suffisamment proches dans l'espace des phases pour être piégées. Enfin pour être efficace, il faut conserver les molécules piégées ensemble dans la direction transverse durant la décélération : le champ électrique étant plus important au voisinage des électrodes que sur l'axe du jet, les molécules dans un état chercheur de champ faible sont focalisées sur l'axe du jet.

L'idée d'utiliser des atomes ou des molécules excités dans des états de Rydberg permet d'étendre cette méthode aux molécules non polaires [Breedon and Metcalf, 1981; Procter et al., 2003; Vliegen et al., 2004]. Elle a été modélisée en 2005 au laboratoire [Vanhaecke et al., 2005a] et cette thèse repose sur cette proposition. Les états de Rydberg peuvent présenter en présence de champs électriques des dipôles géants (environ mille fois plus grands que ceux des molécules les plus polaires). Ils ont donc une sensibilité aux champs électriques exacerbée. Cette sensibilité permet d'appliquer des forces considérables. C'est cependant au prix d'une durée de vie de ces états limitée ( $\sim 1 \mu\text{s}$  pour  $n=15-20$ ) et surtout d'une excitation laser des états de Rydberg. Les premières expériences réalisées à l'ETH Zürich<sup>4</sup> ont mis en évidence une décélération [Vliegen and Merkt, 2006] puis le piégeage à 2D [Vliegen et al., 2007] et enfin le piégeage à 3D d'atomes d'hydrogène [Hogan and Merkt, 2008]. Plus récemment, ils ont ralenti et piégé des molécules d'hydrogène [Hogan et al., 2009]. Dans la mesure où il existe des états de Rydberg pour tous les atomes et molécules, cette méthode pourrait être assez générale pour produire des atomes ou des molécules froides piégés.

### 1.3.3.2 Décélération Stark Optique

L'utilisation de faisceaux optiques est une méthode générale pour manipuler le mouvement de particules neutres (atomes ou molécules). L'effet Stark du second ordre, lié à l'utilisation de champs lumineux intenses offre la possibilité de manipuler le mouvement d'atomes ou de molécules polarisables de façon analogue au décélérateur Stark qui agit sur des molécules polaires. En effet, des champs lumineux intenses et loin de résonances permettent de polariser et d'aligner des molécules [Stapelfeldt and Seideman, 2003]. Au point focal d'un laser, une molécule polarisable ressent une force proportionnelle au gradient de l'intensité du laser. Cet effet peut être utilisé pour piéger des molécules neutres ou pour les décélérer. Ainsi le groupe de P. Barker a manipulé la vitesse longitudinale de molécules de benzène ensemencées dans un jet supersonique d'atomes de xénon en changeant leur vitesse de  $320 \text{ m/s}$  à  $295 \text{ m/s}$  [Fulton et al., 2004] en utilisant une seule impulsion ( $15 \text{ ns}$ ) d'un laser Nd :YAG pulsé d'intensité crête  $1.6 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ . Les atomes de xénon, également polarisables, ont également décéléré de  $320 \text{ m/s}$  à  $310 \text{ m/s}$ .

4. Die Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.

Cette méthode peut être améliorée en utilisant deux faisceaux lumineux tels que décrits sur la figure 1.4 (b) : les lasers interfèrent et créent un réseau optique (partie grise dans la zone de croisement sur la figure). Pour des atomes ou des molécules polarisables, cette zone est perçue comme un réseau de puits de potentiel. En contrôlant soigneusement la différence de fréquence entre les deux lasers, il est possible de déplacer le réseau optique de façon synchrone avec les molécules du jet et ainsi d'optimiser la force exercée sur ces molécules ainsi que le temps durant lequel cette force s'exerce. Cette méthode a permis de réduire de 400 m/s à 270 m/s la vitesse de molécules de NO également issues d'un jet supersonique [Fulton et al., 2006] avec des faisceaux laser d'intensité crête de l'ordre de  $2 \cdot 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>.

### 1.3.3.3 Décélération Zeeman

Inspirée par la manipulation de molécules polaires avec des champs électriques (présentée au paragraphe suivant), la décélération Zeeman repose sur l'interaction (effet Zeeman) entre un champ magnétique et des espèces paramagnétiques. Un grand nombre d'atomes ou de molécules sont, de plus, sensibles au champ magnétique. La première démonstration expérimentale de la décélération Zeeman a été réalisée en 2006 pour les atomes H puis D [Vanhaecke et al., 2007; Hogan et al., 2007]. Dans cette expérience, le décélérateur est composé d'une série de solénoïdes placés dans l'enceinte à vide et dans l'axe du jet (voir sur la figure 1.4 (c)). Chaque bobine mesure 7.8 mm de long et génère un champ maximum de 2 T ; la force résultante est à symétrie cylindrique et concave ce qui permet de confiner le jet dans cette direction. Le principe de fonctionnement du décélérateur Zeeman est analogue à celui du décélérateur Stark : il utilise des gradients de champ magnétique à la place de gradients de champ électrique. La réalisation de forts champs magnétiques rapidement pulsés constitue un défi technologique : le champ magnétique est généré par un courant de 300 A et les temps de montée et de descente du champ sont de 6  $\mu$ s. Elle comporte six étages (six solénoïdes) séparés en deux ensembles (dans l'axe du jet : la première, la troisième, la cinquième et la seconde, la quatrième et la dernière) de bobines en série. L'encadré droit de la figure 1.4 (c) montre comment se déroule l'expérience : quand les atomes d'hydrogène approchent de la première bobine, celle-ci est alimentée en courant. Les atomes gagnent de l'énergie potentielle en pénétrant dans la bobine ; avant d'en atteindre le centre, le courant est coupé et le second jeu de bobines est alimenté. L'opération est répétée jusqu'à la fin du décélérateur. Ce système a permis de changer la vitesse d'atomes d'hydrogène de 313 m/s à 225 m/s. Ce décélérateur a par la suite été amélioré en ajoutant six autres étages [Hogan et al., 2008]. Avec cette amélioration, les atomes d'hydrogènes, de vitesse 520 m/s, sont ralentis et piégés. La température des atomes d'hydrogène dans le piège est de 30 mK.

Une autre expérience utilisant un décélérateur de 64 étages a démontré le contrôle d'atomes de néon métastable [Narevicius et al., 2008a] : la vitesse des atomes de néon métastable est ajustable entre 450 m/s et 50 m/s. Ce montage expérimental a permis également la décélération de molécules d'oxygène O<sub>2</sub> volant initialement à 380 m/s, à une vitesse finale de 80 m/s [Narevicius et al., 2008b].

Une expérience de décélération Zeeman est également en cours de développement au laboratoire. Un nouveau dessin des bobines est à l'étude afin d'améliorer l'efficacité de dé-

célération. La première espèce à être décélérée devrait être l'argon métastable.

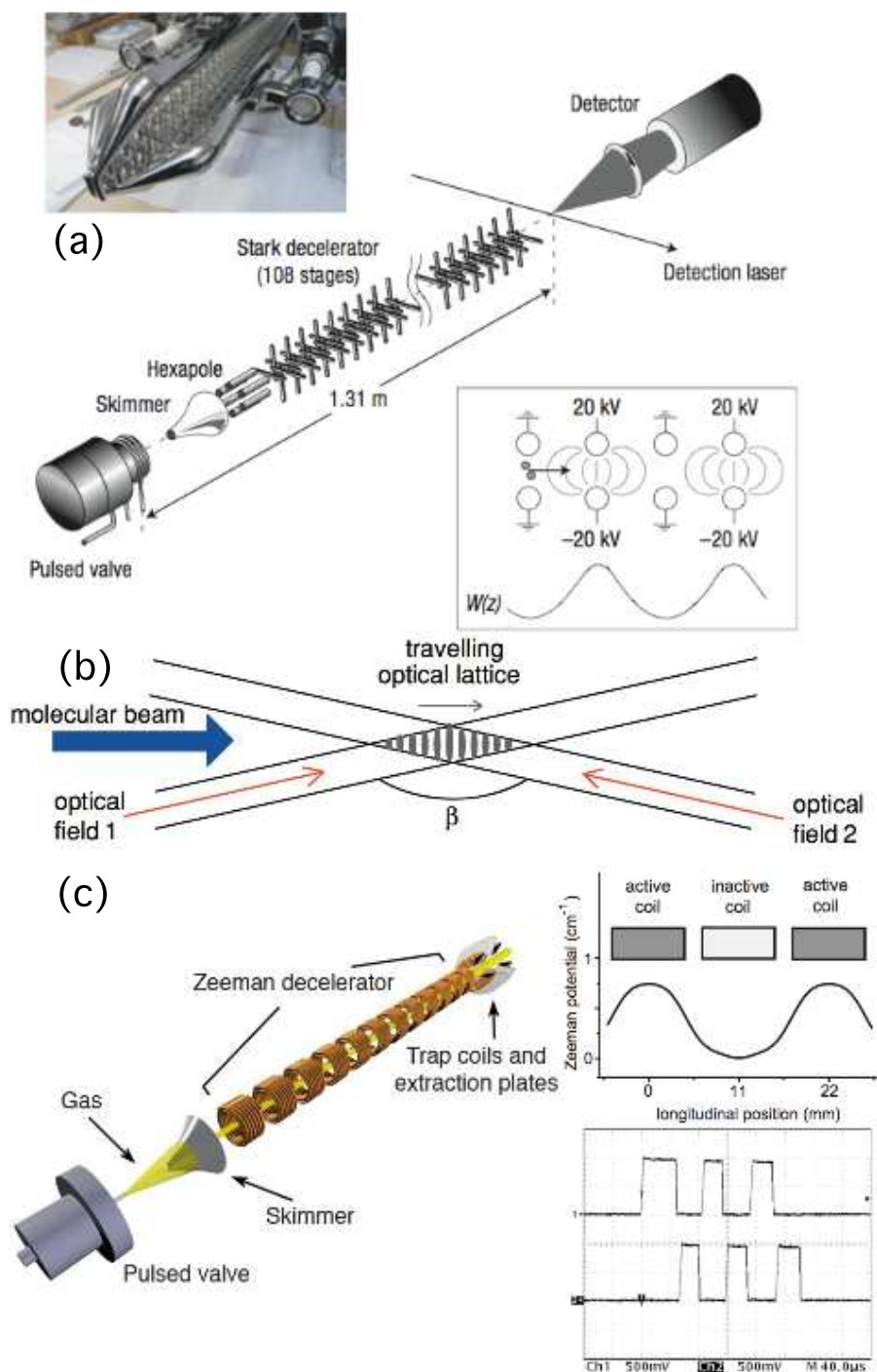


FIGURE 1.4 – Principe de fonctionnement de (a) : la décélération Stark ; (b) : la décélération optique ; (c) : la décélération Zeeman



## Conclusion sur les molécules froides

La physique des molécules dans le régime des basses températures est très riche. De nombreuses méthodes ont vu le jour, chacune avec ses avantages et ses inconvénients, aucune vraiment universelle. L'engouement pour les molécules froides a été stimulé par le grand champ d'applications nouvelles ainsi que par la possibilité de faire des découvertes très fondamentales (moment dipolaire permanent de l'électron, variation des constantes fondamentales au cours du temps, ...). Le développement de sources de molécules froides complexes serait intéressant pour la chimie froide.

Méthode	Densité	Température	Type de molécules	Autres limites
Photoassociation	$10^8 \text{ cm}^{-3}$	$30 \mu\text{K}$	diatomes	
Magnétoassociation	$10^{11} \text{ cm}^{-3}$	$50 \text{ nK}$	diatomes	
Ref. Sympathique	$10^8 \text{ cm}^{-3}$	$400 \text{ mK}$	polaires ou paramagnétiques	
Filtre en vitesse	$10^9 \text{ cm}^{-3}$	$1 \text{ K}$	polaires	Confinement transverse
Décélération Stark	$10^7 \text{ cm}^{-3}$	$5 \text{ mK}$	polaires	Champs pulsés
Décélération Zeeman	$10^7 \text{ cm}^{-3}$	$30 \text{ mK}$	paramagnétiques	Champs pulsés
Décélération optique	$10^{10} \text{ cm}^{-3}$	$20 \text{ K}$	polarisables	Intensité laser
Jets croisés	$10^8 \text{ cm}^{-3}$	$400 \text{ mK}$	gaz	
Mécanique	$10^{10} \text{ cm}^{-3}$	$30 \text{ K}$	gaz	Réalisation expérimentale

## 1.4 Les gaz de Rydberg froids : des dipôles géants

Les atomes de Rydberg permettent de réaliser des systèmes physiques très riches. Je détaille les caractéristiques de ces atomes au chapitre 2. Il s'agit de systèmes quasi macroscopiques : la taille d'un atome de Rydberg est de l'ordre de  $a_0 n^2$  où  $n$  est le nombre quantique principal ( $n \gg 1$ ). Dans ces atomes, tout est gigantesque, y compris leur moment dipolaire électrique (de l'ordre de  $n^2$ ). Cela en fait des systèmes formidables pour l'étude des interactions à grande distance et plus particulièrement des interactions dipôle-dipôle. Ils offrent beaucoup d'espoir pour la réalisation de systèmes quantiques "mésoscopiques" contrôlés avec l'exemple des atomes de Rydberg en cavité [Deléglise et al., 2008] ou des atomes piégés individuellement et intriqués via l'effet de blocage dipolaire observé entre deux atomes [Urban et al., 2009; Gaëtan et al., 2009]. Du fait de la grande intensité des interactions entre Rydberg, des processus peuvent mener à l'ionisation du gaz de Rydberg via des collisions de type Penning. Si la densité est suffisante, il est possible de réaliser un plasma ultrafroid dont nous parlerons plus loin. Les propriétés de ces plasmas permettent d'étudier en laboratoire les mécanismes intervenant dans d'autres plasmas pouvant présenter des propriétés de corrélations. Les interactions entre Rydberg permettent également l'étude d'effets à N corps (transfert d'excitation [Mourachko et al., 1998], ionisation penning [Robinson et al., 2000], ...).

Je propose de détailler ces motivations pour l'étude des atomes de Rydberg. La première concerne le cadre des systèmes quantiques contrôlés ayant pour but la réalisation de portes logiques quantiques. Dans ce cadre de l'information quantique, les atomes de Ryd-

berg constituent un système de choix pour réaliser une porte quantique car ils permettent de faire interagir des atomes à des distances mésoscopiques. Ensuite, dans un contexte plus fondamental, je présenterai des études sur les atomes de Rydberg en lien avec les études de plasmas ultrafroids. Enfin, les atomes de Rydberg peuvent être étudiés pour eux-même à l'aide de méthodes spectroscopiques mettant en évidence de nouveaux états moléculaires.

### 1.4.1 Information Quantique

#### Contexte

L'information quantique est née dans le milieu des années 1990 avec les algorithmes de Shor et de Grover. L'idée est que si l'on utilise un ordinateur "quantique", il est possible de traiter certains problèmes beaucoup plus rapidement. Ainsi, la durée nécessaire à factoriser un grand nombre premier (ce type de problème est la base de toute la sécurité informatique actuelle) ne varie plus exponentiellement avec la taille du nombre mais avec la taille du nombre au cube. De tels ordinateurs seraient également particulièrement performants pour simuler des systèmes quantiques. Alors qu'un ordinateur classique manipule des "bits", systèmes à deux états :  $|0\rangle$  ou  $|1\rangle$ , un ordinateur quantique manipule des "qubits". Un "qubit" est un système dans une superposition de deux états propres  $|0\rangle$  et  $|1\rangle$  :  $\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$ . L'ordinateur quantique permet de paralléliser certains problèmes en tirant parti de la superposition d'états.

Un ordinateur quantique doit pouvoir réaliser et manipuler les "qubits" afin de réaliser des opérations. On peut décomposer toute opération en deux opérations de base : la porte quantique CNOT ( porte NON contrôlée) et la porte de phase conditionnelle. La première modifie l'état d'un "qubit" si et seulement si l'autre est dans l'état  $|1\rangle$ . La porte de phase conditionnelle laisse l'état initial inchangé à moins que les deux "qubits" ne soient dans l'état  $|1\rangle$ , auquel cas la phase est décalée d'une valeur  $\Phi$ . La réalisation d'une porte quantique agissant de façon conditionnelle sur deux "qubits" nécessite la présence et le contrôle d'une interaction entre ces deux "qubits". Il s'agit en effet de contrôler l'état d'un "qubit" par un autre. Différentes propositions ont été faites concernant l'utilisation de l'interaction dipôle-dipôle entre atomes de Rydberg pour réaliser une porte quantique à deux "qubits" [Lukin et al., 2001; Protsenko et al., 2002; Ryabtsev et al., 2005; Brion et al., 2006]. La réalisation de ces deux portes quantiques à l'aide d'atomes de Rydberg repose sur l'effet de blocage de l'excitation dû à l'interaction dipolaire (l'excitation laser d'un atome dépend de l'excitation de l'autre). De plus, ces portes ont l'avantage d'être rapides et peuvent fonctionner à des fréquences de l'ordre de 1 MHz.

#### Interactions dipôle-dipôle

Le potentiel d'interaction électrostatique entre deux dipôles atomiques  $i$  et  $j$  s'écrit sous la forme :

$$V_{dd} = \frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j - 3(\vec{\mu}_i \cdot \vec{n}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{n}_{ij})}{4\pi\epsilon_0 R^3} \quad (1.1)$$



où  $\vec{\mu}_{i,j}$  est le dipôle électrique de l'atome  $i, j$ ,  $R = \|\vec{R}\|$  et  $\vec{n}_{ij} = \vec{R}/R$  avec  $\vec{R}$  le vecteur reliant les deux dipôles  $i$  et  $j$ . L'effet de l'interaction dipôle-dipôle entre deux atomes de Rydberg peut être calculée à l'aide de la théorie des perturbations. Au premier ordre, la correction en énergie d'un état propre  $|\phi_i\phi_j\rangle$  (dont l'énergie propre est  $E_i+E_j$ ) du système à deux atomes est donnée par la valeur moyenne de cet opérateur dans le cas où cet état d'énergie est non dégénéré :

$$V_{dd}^{(1)} = \langle \phi_i\phi_j | V_{dd} | \phi_i\phi_j \rangle \quad (1.2)$$

Cette correction fait apparaître un terme en  $C_3/R^3$ . Le potentiel d'interaction ne couple a priori pas des atomes préparés dans des états quantiques de même moment cinétique orbital (la valeur moyenne est nulle). Pour que  $V_{dd}^{(1)}$  ne soit pas nul, il faut que les atomes soient dans une superposition d'états de moment cinétique orbital différents.

Dans le cas d'un couplage nul au premier ordre, on peut calculer la correction au second ordre :

$$V_{dd}^{(2)} = \sum_{i',j' \neq i,j} \frac{|\langle \phi_i\phi_j | V_{dd} | \phi_{i'}\phi_{j'} \rangle|^2}{(E_i + E_j) - (E_{i'} + E_{j'})} \quad (1.3)$$

Cette correction fait apparaître un terme en  $C_6/R^6$ . Cette correction a pour origine une interaction dipôle induit-dipôle induit. Lorsque les deux atomes sont dans l'état fondamental,  $C_6 > 0$  et l'interaction est attractive. Ce terme est le terme dominant dans l'interaction de Van der Waals. Nous le désignerons par extension terme de Van der Waals ; le terme en  $C_3/R^3$  sera désigné par le terme d'interaction dipôle-dipôle.

Pour un atome de Rydberg, le dipôle  $\vec{\mu}_{i,j}$  est proportionnel à  $n^2$  où  $n$  est le nombre quantique principal. En conséquence, ce dipôle est très grand et l'interaction dipôle-dipôle entre deux atomes de Rydberg est très importante.

## Blocage de l'excitation

L'interaction dipolaire entre deux atomes exposée au paragraphe précédent conduit à un déplacement des niveaux d'énergie. Ainsi, lors de l'excitation optique d'un ensemble d'atomes, vers un état de Rydberg, les atomes excités modifient, par leurs interactions, la fréquence de résonance des atomes voisins non excités et bloquent leur excitation si on utilise un laser fin spectralement. La force des interactions en jeu est de l'ordre de 10 MHz ; il faut donc utiliser des lasers plus fins, c'est à dire typiquement des lasers continus. Avec de tels lasers, il est de plus possible d'obtenir une excitation efficace vers un état de Rydberg en utilisant un transfert adiabatique [Cubel et al., 2005]. Il a de plus été démontré que la présence d'un unique ion dans le système est susceptible de perturber l'expérience [Vogt et al., 2006].

Les premières expériences de blocage de l'excitation furent réalisées en utilisant l'interaction de van der Waals [Tong et al., 2004; Singer et al., 2004; Liebisch et al., 2005]. Elles ont montré un blocage partiel de l'excitation. Le blocage dipolaire pour l'interaction dipôle-dipôle a été démontré en 2006 [Vogt et al., 2006, 2007]. Le blocage dipolaire de l'excitation Rydberg est le résultat qu'aucun autre atome de Rydberg ne peut être excité dans un voisinage autour d'un premier atome excité. Ces expériences ont montré qu'indépendamment

du blocage, des ions peuvent être créés lors de l'excitation. La présence des ions peut être gênante pour la mise en évidence du blocage car les atomes de Rydberg au voisinage des ions ressentent un champ électrique local, ce qui déplace leurs niveaux par effet Stark. Ils peuvent donc ne plus être résonants avec le laser d'excitation, non pas à cause de l'interaction dipolaire dû à leur voisinage avec un atome de Rydberg, mais parce que leurs énergies ont été déplacées par effet Stark à cause de la présence des ions. Il est donc très important de contrôler que les ions ne perturbent pas le blocage dipolaire ou ne sont pas présents lors de l'excitation [Vogt et al., 2007]. Toutes ces expériences démontrant un effet de blocage de l'excitation dû à l'interaction dipolaire ont été réalisées dans des ensembles d'atomes. Dans l'optique de la réalisation d'une porte quantique à l'aide de ce mécanisme, il faut pouvoir contrôler l'interaction dipolaire entre deux atomes piégés individuellement.

### Réalisation d'une porte logique avec des atomes de Rydberg

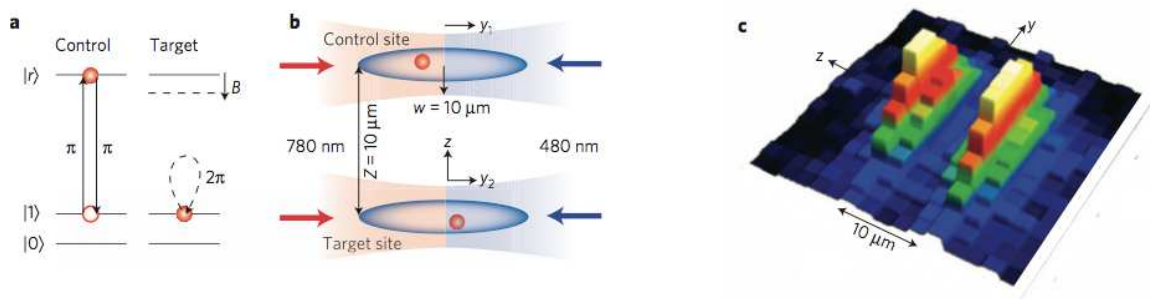


FIGURE 1.5 – Figure issue de [Urban et al., 2009]. La figure a) explique le concept d'une porte quantique de phase utilisant le blocage dipolaire entre deux atomes de Rydberg. La figure b) montre la géométrie de l'expérience : un atome est piégé dans chaque pince optique. Ils sont séparés de  $10 \mu\text{m}$ . La figure c) montre une image obtenue par fluorescence induite par laser des deux atomes piégés dans les pinces optiques.

Après la démonstration du blocage dipolaire dans un gaz d'atomes, l'étape nécessaire vers la réalisation d'une porte quantique à deux "qubits" est la démonstration de l'effet de blocage de l'excitation pour deux atomes. En effet, il est beaucoup "plus facile" de contrôler l'interaction dipolaire dans un tel système. Cette étape vient tout juste d'être franchie [Urban et al., 2009; Gaëtan et al., 2009]. Les groupes de M. Saffman et de Ph. Grangier en collaboration avec le groupe du laboratoire Aimé Cotton ont tous deux réussi à piéger deux atomes individuellement dans des pinces optiques (figure 1.5) et à observer l'effet de blocage lors de l'excitation de Rydberg. Il est apparu dans les expériences du groupe de Ph. Grangier que les oscillations de Rabi lors d'une excitation Rydberg en blocage dipolaire avec deux atomes dans le piège sont  $\sqrt{2}$  fois plus rapides que celles obtenues lorsqu'un seul atome est piégé. Cette observation montre que dans le premier cas, il s'agit d'une excitation collective de deux atomes de la configuration "deux atomes dans l'état fondamental" vers la configuration "un atome dans l'état fondamental, l'autre dans un état de Rydberg". En d'autres termes, les deux atomes sont intriqués ; ils sont dans une superposition linéaire symétrique d'un état fonda-

mental et d'un état de Rydberg. La position relative des deux atomes entre deux expériences de blocage change ; il en résulte que l'on ne peut pas de réellement contrôler l'intrication. Cependant la désexcitation de l'atome de Rydberg dans un état hyperfin différent dans l'état fondamental permet de conserver l'intrication des deux atomes entre deux expériences de blocage. Des expériences récentes dans les groupes de Saffman et de Grangier montrent qu'il est ainsi possible de réduire l'effet de la variation de la position relative des deux atomes.

Ces récents travaux sur le contrôle de l'interaction entre deux atomes de Rydberg piégés et la mise en évidence de l'intrication entre ces deux atomes donnent bon espoir quant à la réalisation prochaine d'une porte quantique à deux qubits utilisant des atomes de Rydberg et le blocage dipolaire.

### 1.4.2 Plasmas ultra-froids

#### Contexte et motivations

L'état de plasma concerne environ 99% de la matière de l'Univers observable. On retrouve des plasmas dans les milieux interstellaires, au coeur des étoiles et de certaines planètes (Jupiter par exemple), dans l'ionosphère, mais aussi dans certains éclairages (tubes "néons") ou dans les écrans "plasmas", ... Un plasma est un gaz de particules chargées (électrons et ions) incapables de se recombiner entièrement de façon stable. Les interactions coulombiennes entre les particules constituant un plasma le caractérisent. Ces interactions dépendent de la température  $T_e$  et de la densité  $n_e$  des électrons (on notera  $T_i$  et  $n_i$  celles des ions). La température  $T_e$  est associée à l'énergie cinétique des électrons  $E_{cin} \sim k_B T_e$  alors que la densité  $n_e$  reflète l'énergie potentielle coulombienne  $E_{pot} \sim e^2/a$  entre deux électrons où  $a \sim (4\pi n_e/3)^{-1/3}$  est la distance moyenne entre plus proches voisins. Ces deux paramètres de base  $T_e$  et  $n_e$  nous permettent de classer les différents plasmas. Cette classification est représentée sur la figure 1.6. On peut introduire le paramètre de plasma  $\Gamma_e = E_{pot}/E_{cin}$  défini comme le rapport de l'énergie de Coulomb à l'énergie cinétique (ou thermique) pour étudier cette figure. Quand  $\Gamma_e < 1$ , le plasma est dit cinétique alors qu'à l'inverse quand  $\Gamma_e > 1$  le plasma est fortement corrélé. Dans le régime fortement corrélé, l'énergie de Coulomb domine l'énergie thermique et des corrélations en positions se développent (ions-ions et électrons-électrons). Ce régime est extrêmement intéressant : il est au coeur des plasmas astrophysiques denses ou des systèmes ionisés avec des impulsions laser très intenses ; il s'agit d'une physique à explorer. Les plasmas de très basse température doivent permettre d'approcher ce régime mais, pour l'instant, il n'a pas encore été atteint en laboratoire dans des plasmas neutres. Cependant, le régime des fortes corrélations a déjà été observé dans des plasmas à une composante avec des ions piégés [Diedrich et al., 1987].

Les plasmas neutres à basses températures sont actuellement obtenus en ionisant des gaz déjà refroidis. Il s'agit d'un nouveau type de plasma. Ils sont très froids et en expansion dans le vide. Ces nouveaux plasmas permettent d'étudier des phénomènes fondamentaux tels que les phénomènes d'ionisation ou de recombinaison, d'instabilités, les mécanismes de transport et des modes collectifs (d'électrons ou d'ions).

Les plasmas "ultra-froids", à cause de leurs densités importantes et des très faibles tem-

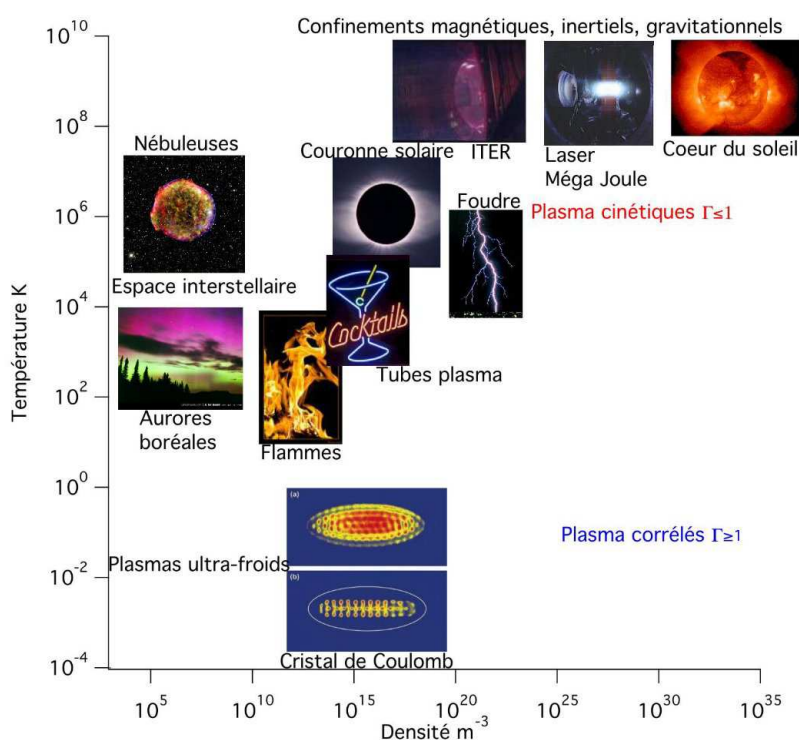


FIGURE 1.6 – Principaux types de plasmas connus classés en fonction de la température et la densité des électrons

perturbations des électrons et des ions, constituent également des pistes très sérieuses pour l'obtention de sources très brillantes d'électrons ou d'ions avec de faibles dispersions en énergie.

Une étude détaillée des plasmas froids a été réalisée en 2007 [Killian et al., 2007]. Elle présente les méthodes pour obtenir et caractériser ces nouveaux plasmas ainsi que les modèles utilisés pour les décrire. Notons également que leur modélisation suscite depuis quelques années de vifs intérêts [Kuzmin and O'Neil, 2002; Robicieux and Hanson, 2003; Pohl et al., 2004; Killian et al., 2007]

### Réalisation expérimentale de plasmas ultra-froids

Une des toutes premières expériences pour obtenir un plasma à basse température s'est déroulée à Orsay en 1972 [Delpech and Gauthier, 1972]. Il s'agissait d'ioniser un gaz d'hélium superfluide (4.2 K) à l'aide d'une impulsion de champ électrique. Le plasma obtenu n'est pas à l'équilibre thermodynamique et un phénomène très rapide de recombinaison à trois corps électrons-ion chauffe les électrons rendant impossible l'observation du régime fortement corrélé.

Le premier plasma "ultra-froid" a été obtenu en 1998 en photo-ionisant un nuage de xénon métastable refroidi par laser [Killian et al., 1999]. D'autres plasmas de très basses températures ont été obtenus de la même façon à partir d'autres atomes (Rb, Cs, Sr, Ca, ...) dans une dizaine de groupes.

Il est également possible de produire des plasmas "ultra-froids", non pas en photo-ionisant un nuage d'atomes froids, mais en excitant ce nuage dans un état de Rydberg. En effet, l'évolution spontanée de gaz de Rydberg vers l'état de plasma a déjà été rapportée par [Robinson et al., 2000]. Les gaz de Rydberg froids constituent de bons systèmes pour étudier les plasmas. Les mécanismes conduisant à l'ionisation spontanée du gaz de Rydberg sont complexes. On peut distinguer trois phases.

**L'amorce :** Deux phénomènes principaux entrent en jeu. Tout d'abord, un atome de Rydberg peut être ionisé en absorbant un photon du rayonnement de corps noir provenant des parois de l'enceinte dans laquelle l'expérience se déroule. Un second processus est susceptible de conduire à l'ionisation de l'atome de Rydberg : il s'agit d'une collision avec un autre atome de Rydberg. Ce mécanisme est appelé ionisation Penning ; il a été mis en évidence dans les gaz froids d'atomes de Rydberg en 2004 [Walz-Flannigan et al., 2004; Li et al., 2004]. Cet autre atome de Rydberg peut être produit en dehors du piège et le second atome de Rydberg a déjà une vitesse suffisamment importante pour ioniser le premier par collision. Il peut également provenir du piège. Dans ce cas la collision peut être expliquée en considérant une paire d'atomes de Rydberg soumis à l'interaction dipôle-dipôle [Viteau et al., 2008]. Dans une description moléculaire, cette paire d'atomes peut être dans un potentiel attractif ou répulsif. Dans leur système, Viteau et al sont capables d'étudier les deux situations dans les mêmes conditions. Ils ont montré que lorsque les deux atomes sont soumis à une interaction attractive, ils collisionnent et un des atomes est ionisé ; l'autre atome se retrouve dans un état plus lié. Le nuage de Rydberg s'ionise dans ce cas très rapidement. A contrario, lorsque les deux atomes sont soumis à une interaction répulsive, le processus d'ionisation du nuage est beaucoup plus lent.

**Le piège :** Après l'ionisation de l'atome de Rydberg, l'électron quitte le nuage jusqu'à ce que l'énergie potentielle de charge d'espace, créée par les ions restants, devienne égale à l'énergie cinétique moyenne des électrons. Les électrons sont alors piégés et la densité d'électrons dans le nuage d'atomes de Rydberg augmente.

**L'avalanche :** Les électrons piégés collisionnent avec les atomes de Rydberg. Ces collisions conduisent à l'ionisation des atomes de Rydberg. Les électrons ionisés sont aussi piégés dans le nuage et contribuent à l'ionisation des autres atomes de Rydberg (phénomène d'avalanche). Au cours de ces collisions électrons - atomes de Rydberg, si l'énergie cinétique de l'électron libre est supérieure à l'énergie de liaison, l'atome de Rydberg est ionisé ; dans le cas contraire, de l'énergie est échangée et le nombre quantique principal de l'atome de Rydberg peut augmenter, éventuellement jusqu'à l'ionisation au cours de collisions successives, ou bien diminuer.

L'ensemble de ces phénomènes conduisent à l'ionisation des 2/3 du nuage initial. Le 1/3 du nuage qui n'est pas ionisé est constitué d'atomes de Rydberg de faible nombre quantique principal.

## Méthodes de caractérisation du plasma

Il est possible d'étudier les plasmas "ultra-froids" avec des techniques de détection des électrons et des ions. Ces méthodes renseignent sur le nombre d'électrons et sur le nombre

d'ions présent dans le plasma. Elles donnent également des informations sur la température des particules chargées.

En appliquant un champ électrique radio-fréquence externe, il est possible d'exciter les électrons du plasma. Il existe une valeur de résonance du champ radio-fréquence  $\omega_e = \sqrt{n_e e^2 / m_e \epsilon_0}$  pour laquelle le mouvement des électrons est fortement amplifié. Les électrons sont chauffés et éjectés du plasma. En mesurant le nombre d'électrons éjectés du plasma en fonction du champ radio-fréquence, il est possible de mesurer  $\omega_e$  et donc  $n_e$ .

Il est également possible d'utiliser des méthodes optiques pour étudier les plasmas. Ces méthodes ont l'avantage de ne pas extraire d'ions ou d'électrons du plasma. Elles donnent accès à la dynamique du plasma. Ces méthodes ne conviennent qu'aux ions ayant encore un électron de valence. La **spectroscopie d'absorption** a été introduite dans les plasmas ultra-froids en 2004 [Simien et al., 2004]. Cette technique utilise un faisceau laser, accordé sur une transition de l'ion, qui traverse le plasma et donne sur une caméra CCD une image du nuage d'ions. On mesure ainsi la densité d'ions  $n_i$ . La spectroscopie d'absorption permet de suivre l'expansion du nuage d'ions et donc du plasma au cours du temps (une grande résolution temporelle de la caméra CCD est nécessaire). Le spectre d'absorption donne accès à la température  $T_i$  des ions du plasma. Cette méthode a également permis l'étude de la dynamique ion-ion : ils sont créés à basse température ( $\approx 100 \mu\text{K}$ ), puis ils s'organisent spatialement en minimisant leur énergie et thermalisent à  $T_i \approx 1 \text{ K}$  en 100 ns.

Des plasmas de calcium ont été étudiés depuis 2005 avec une méthode de **fluorescence induite par laser** [Cummins et al., 2005]. Dans ces expériences, un faisceau laser focalisé sur un faible waist, sonde une transition de l'ion calcium. Le signal de fluorescence est enregistré par un tube photomultiplicateur. On obtient ainsi toute l'évolution temporelle du plasma. Cette méthode donne également accès à la température et à la densité des ions.

Ces sondes optiques sont prometteuses : il semble envisageable d'étudier avec ces méthodes des effets d'oscillations collectives des ions, de la création d'onde de choc dans les plasmas ou de la création de corrélations spatiales entre particules.

### Limites actuelles

Les plasmas ultra-froids réalisés jusqu'à maintenant (que ce soit par photoionisation d'un gaz refroidi par laser ou par "autoionisation" d'un gaz de Rydberg froid) sont proches de la limite de couplage fort au moment de leur création. Cependant des mécanismes de chauffage du plasma ont été mis en évidence ; ces effets empêchent l'évolution du plasma vers le régime de couplage fort. La température des électrons évolue de  $100 \mu\text{K}$  à  $\sim 10 \text{ K}$  en quelques micro-secondes. Les phénomènes proposés pour expliquer l'effet de chauffage sont l'abaissement du continuum, le désordre et la recombinaison à trois corps.

**L'abaissement du continuum** : un atome dans le plasma est dans une zone où les champs électriques peuvent être localement très importants si bien que son seuil d'ionisation est abaissé [Hahn, 2002]. Ainsi un électron que l'on pensait sous le seuil d'ionisation, ne l'est en fait pas. Ce mécanisme semble être le moins important.

**Le chauffage induit par désordre** : c'est un effet plus important. Il provient du désordre initial des électrons : la configuration spatiale des ions au moment de l'ionisation n'est pas



celle minimisant l'énergie de l'ensemble [Mazevet et al., 2002]. La différence d'énergie est convertie en énergie cinétique.

**La recombinaison à trois corps** : il s'agit d'un phénomène fondamental dans la physique des plasmas ; c'est le phénomène dominant du processus de chauffage. Il s'agit d'une collision entre un ion et deux électrons conduisant à la formation d'un atome et d'un électron plus énergétique. Il a été mis en évidence dans les plasmas "ultra-froids" en 2001 [Killian et al., 2001]. L'atome formé est un atome de Rydberg dans un état de grand moment angulaire. Le taux de recombinaison varie en  $T_e^{-9/2}$ , donc plus la température des électrons est faible et plus son effet est important. Le processus inverse (une collision ionisante entre un électron et un atome de Rydberg) a été observé [Robinson et al., 2000].

Il faut noter que si l'effet est désastreux pour l'obtention de plasmas fortement corrélés à partir de gaz froid, il est en revanche très intéressant pour la formation d'antihydrogène à partir des antiprotons et des positrons créés dans les accélérateurs [Robicheaux, 2004].

**La pression du gaz d'électrons** : ce phénomène conduit à l'expansion et donc à la dilution du plasma en quelques dizaines de micro-secondes.

## Perspectives

Les mécanismes intervenant dans l'ionisation d'un gaz froid sont très complexes. L'objectif reste cependant l'obtention d'un plasma neutre fortement corrélé. Pour atteindre le régime des fortes corrélations, il faut refroidir encore plus les plasmas "ultra-froids". Une idée est d'ajouter après leur création des atomes de Rydberg. L'expérience a été réalisée [Vanhaecke et al., 2005b]. Elle a mis en évidence l'ionisation des atomes de Rydberg ajoutés. Il a été démontré d'une part que l'efficacité de l'ionisation dépend uniquement de la densité du plasma. D'autre part, le plasma créé est capable d'ioniser des atomes de Rydberg ajoutés de faible nombre quantique principal ( $n \approx 19$ ) et très lié ( $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$  pour  $n = 19$ ). Ces observations confirment le rôle très important de l'ionisation Penning dans la formation de ces plasmas. L'ajout de ces atomes de Rydberg permettent une diminution de la température des électrons. Toutefois, cette diminution est temporaire car elle ne bloque pas le réchauffement par recombinaison à trois corps.

Un des mécanismes de chauffage est dû au désordre initial du nuage ionisé. Par conséquent, l'ionisation d'un gaz déjà ordonné devrait permettre l'obtention de plasmas plus froids. De même, si on utilise un système dont les ions disposent encore d'un électron de valence, il est envisageable de refroidir les ions du plasma par laser. Ces deux propositions doivent permettre d'obtenir des plasmas plus froids mais, il faut tenir compte de la recombinaison à trois corps, qui est un phénomène prépondérant.

Une autre piste est actuellement explorée dans le groupe de Ed. Grant à Vancouver [Morrison et al., 2008, 2009]. Ils ont obtenu le premier plasma "ultra-froid" moléculaire à partir d'un jet supersonique de NO excités dans un état de Rydberg. Ces états de Rydberg s'ionisent spontanément sans se dissocier. De plus, les premières expériences ont montré l'absence de recombinaison à trois corps et de recombinaison dissociative. Une première estimation du paramètre de plasma a donné  $\Gamma_e \approx 4$  ; cette valeur est comparable à celle obtenue lors de la création de plasma à partir d'atomes froids. Il est possible qu'un plasma moléculaire soit

plus stable qu'un plasma atomique et que le régime des fortes corrélations soit plus accessible.

### 1.4.3 Spectroscopie

Enfin, il ne faut pas oublier une utilisation très importante des gaz de Rydberg : la spectroscopie des atomes, des molécules et des ions. En effet, la spectroscopie des états de Rydberg renseigne sur les limites d'ionisation, la position des niveaux d'énergie ou la durée de vie de ces états. Concernant les molécules, elle permet également d'étudier des processus limitant la durée de vie de ces états tels que l'autoionisation ou la prédissociation dont je reparlerai au chapitre 5. Notre montage expérimental (un jet supersonique d'atomes ou de molécules excités dans un état de Rydberg) est donc adapté à de telles études. Aussi, même si ces expériences de spectroscopie sortent quelque peu du cadre de ma thèse, je propose d'en exposer le principe.

#### Spectroscopie ZEKE et dérivés

La connaissance de la structure interne des atomes, des molécules et de leurs ions est l'intérêt premier de l'étude d'un gaz de Rydberg. L'étude de la structure des ions a donné lieu en 1984 au développement d'une nouvelle méthode de spectroscopie : la spectroscopie ZEKE<sup>5</sup>. Cette méthode expliquée en détails dans cette revue [Cockett, 2005] de 2005, consiste en la détection des électrons de faibles énergies cinétiques c'est à dire des électrons d'atomes excités juste sous les seuils d'ionisation. Une expérience de spectroscopie ZEKE se déroule de la façon suivante : le gaz d'étude est excité à l'aide d'un laser pulsé accordable et balayé autour du seuil de photo-ionisation (figure 1.7 gauche). La largeur du laser ( $\sim 0.2 \text{ cm}^{-1}$ ) est assez grande devant l'espacement en énergie entre états de Rydberg proches du seuil d'ionisation ( $\propto n^{-2}$  avec  $n \sim 200$ ). Les électrons photo-ionisés lors de l'excitation optique acquièrent rapidement de l'énergie cinétique (interaction électrostatique) et quittent la zone d'ionisation ; les atomes ou les molécules excités dans un état de Rydberg par les longueurs d'onde les plus rouges de l'impulsion laser restent dans la zone d'ionisation. Les électrons photo-ionisés ne sont pas détectés. Après une durée de quelques micro-secondes, une impulsion de champ électrique de quelques mV/cm est utilisée pour ioniser les atomes de Rydberg excités juste sous le seuil d'ionisation et guider les électrons produits vers le détecteur d'électrons. On peut ainsi obtenir très précisément les niveaux d'énergie des premiers états de l'ion ( $\sim 0.06 \text{ cm}^{-1}$ ) (voir par exemple [Hollenstein et al., 2001]). Cette spectroscopie est très versatile : elle fonctionne pour des atomes, des molécules ou des agrégats (figure 1.7).

#### Molécules exotiques

Un autre intérêt de la spectroscopie des états très excités est la détection d'états moléculaires stables à grandes distances interatomiques. Le cas le plus simple est celui évoqué par Greene & al. mettant en jeu un atome de Rydberg et un atome neutre dans l'état fondamental. [Greene et al., 2000]. L'existence d'état moléculaire à grande distance ( $10^3$  à  $10^5$

5. ZEro Kinetic Energy ou Spectroscopie sans énergie cinétique.



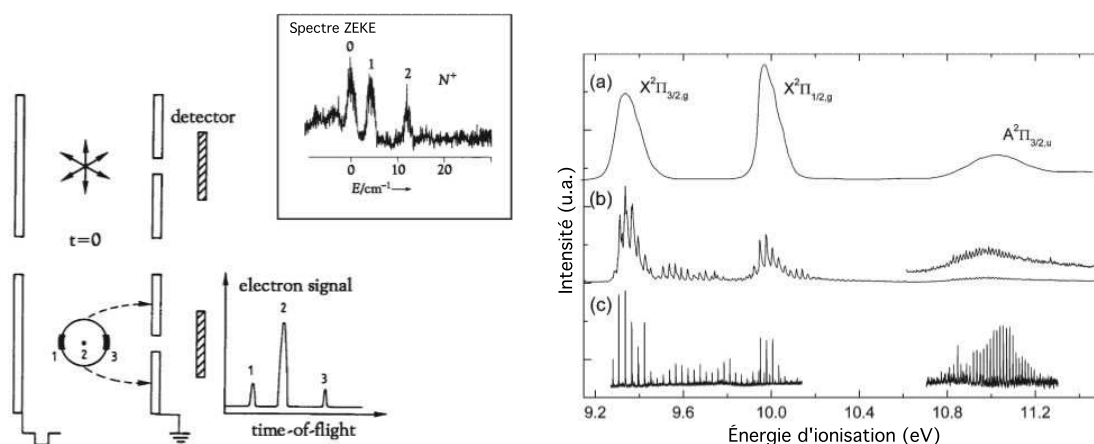


FIGURE 1.7 – La figure de **gauche** représente le principe de fonctionnement de la spectroscopie ZEKE. À  $t=0$ , un laser éclaire l'échantillon et en ionise une partie. Après un certain délai, les électrons issus de l'ionisation sont sortis de la zone d'ionisation (points 1 et 3 sur la figure) et une impulsion de champ électrique est appliquée (représentée sur les électrodes) entre les électrodes. Cette impulsion extrait les électrons très faiblement liés et les guide jusqu'au détecteur. Le spectre de temps de vol est représenté à côté (time-of-flight) ; il montre que l'expérience est capable de distinguer les différents électrons. Dans l'encadré est représenté le spectre ZEKE obtenu pour la molécule de NO en variant la longueur d'onde du laser ionisant. On observe les trois premiers niveaux rotationnels de l'état fondamental de  $\text{NO}^+$ . La figure de **droite** compare trois méthodes spectroscopiques utilisées avec la molécule  $\text{I}_2$ . Le spectre (a) est un spectre de photo-ionisation de  $\text{I}_2$  : l'échantillon de  $\text{I}_2$  est photo-ionisé et tous les électrons sont collectés. Seule la structure électronique est résolue. Le spectre (b) est un spectre de photo-ionisation au seuil : il s'agit de photo-ioniser les molécules de  $\text{I}_2$  et de ne collecter que les électrons ayant une très faible énergie cinétique. La structure vibrationnelle commence à être résolue. Le spectre (c) un spectre ZEKE. La structure vibrationnelle est parfaitement résolue.

unités atomiques) y est décrite pour deux atomes de rubidium dont un est dans un état de Rydberg de grand moment angulaire. La densité de probabilité d'un tel état est représentée sur la figure 1.8(a). La forme spatiale de la densité de probabilité de présence de l'électron de Rydberg a donné le nom à cette catégorie d'états : trilobite. Il faut également ajouter que la densité de probabilité de présence est prépondérante autour de l'atome neutre ; cela crée un transfert de charge et donc un moment dipolaire très grand ( $\sim 1000$  Debye). Ces travaux ont été étendus à des systèmes constitués de plus de deux atomes [Liu and Rost, 2006].

Ces états exotiques ont suscité l'intérêt de la communauté et furent l'objet d'études théoriques [Greene et al., 2000; Granger et al., 2001; Hamilton et al., 2002; Liu and Rost, 2006]. Leur mise en évidence expérimentale est plus difficile. En 2006, l'élargissement de raies atomiques du rubidium est observé et attribué à la présence de ces courbes moléculaires [Greene et al., 2006]. En 2009, T. Pfau rapporte la première observation spectroscopique de ces états [Bendkowsky et al., 2009]. L'expérience part d'un piège magnéto-optique de rubidium d'une densité de l'ordre de  $10^{13}$  atomes/ $\text{cm}^3$  ; les atomes sont excités à l'aide de deux

lasers continus fins spectralement (largeur  $< 500$  kHz) via l'état  $5P_{3/2}$  en champ nul. Les atomes sont excités dans des états s dont le nombre quantique principal est compris entre 34 et 40. Le laser accordé sur la transition vers l'état de Rydberg est balayé autour des résonances. Les atomes de Rydberg sont ionisés par une impulsion de champ électrique et leurs ions sont détectés. Pfau & al. ont observé (voir figure 1.8(c)) des résonances supplémentaires à des longueurs d'onde plus rouge ( $\sim 20$  MHz). Parmi ces résonances, certaines s'attribuent sans ambiguïté à des états vibrationnels ( $v=0$  et  $v=1$ ) de molécules composées d'un atome dans un état de Rydberg et d'un autre dans l'état fondamental. La durée de vie de ces états a été mesurée : elle est de l'ordre de  $15\mu\text{s}$  soit un facteur 4 plus faible que celle des atomes ( $65\mu\text{s}$ ). Pfau & al. cherchent à détecter des trilobites puis des états de trimères.

Un autre type d'états moléculaires liés particuliers a été théoriquement prédit : il s'agit d'états impliquant deux atomes de Rydberg [Boisseau et al., 2002]. Ces états liés sont situés également à de grandes distances internucléaires ( $>1\mu\text{m}$ ). On appelle ces molécules des macrodimères. Le temps de vie des macrodimères est comparable au temps de vie des atomes de Rydberg. Ces molécules sont extrêmement sensibles à leur environnement (car constituées de deux atomes de Rydberg faiblement liés). Elles constituent donc un outil spectroscopique très sensible. Boisseau & al. suggèrent ce système pour étudier des effets de fluctuation du vide, ...

La réalisation de macrodimères dans des états liés où les atomes sont séparés d'une distance de 3 à  $9\mu\text{m}$  est récente [Overstreet et al., 2009]. Ces molécules sont formées avec des atomes de césium excités dans un état de Rydberg ( $n \sim 64$ ) depuis un piège magnéto-optique en champ électrique ( $\sim 190\text{ mV/cm}^{-1}$ ). L'écart entre deux niveaux rotationnels est de 6 Hz et celui entre deux niveaux vibrationnels est de 580 Hz. La détection des macrodimères formés est difficile : ils sont ionisés par un champ électrique pulsé puis leurs ions sont détectés (figure 1.8(b)). La difficulté provient de la séparation entre le signal dû aux macrodimères et celui dû à de simples atomes de Rydberg. L'objectif est maintenant l'optimisation de la production.

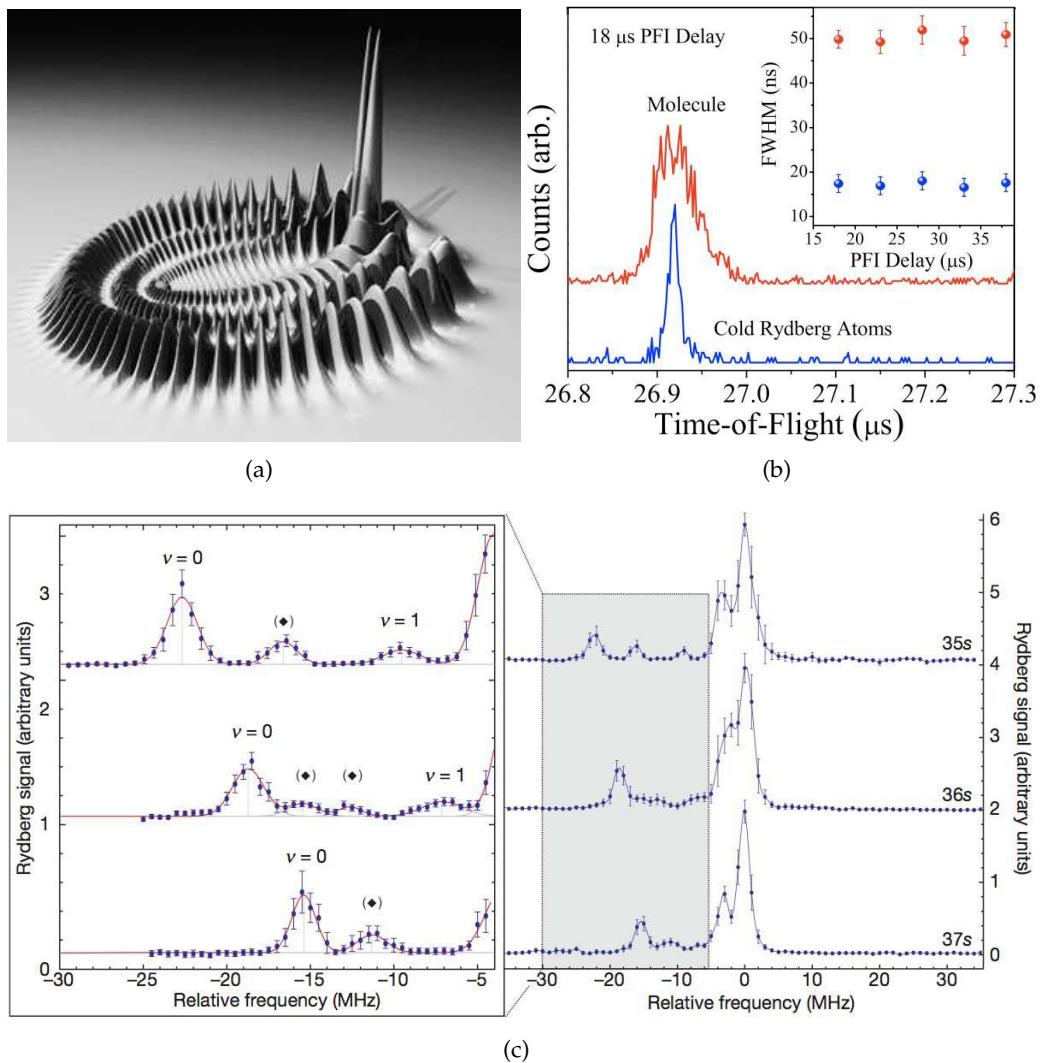


FIGURE 1.8 – Figure 1.8(a) : Densité de probabilité de présence de l'électron de valence d'un atome de Rydberg dans l'état  $n=30$  et de grand moment angulaire placé au voisinage d'un atome (de rubidium) dans l'état fondamental. Cette figure est issue de [Greene et al., 2000]. La densité de probabilité a la forme d'un trilobite ; elle est "localisée" au niveau de l'atome dans l'état fondamental (il est placé sous les deux obélisques). Le coeur ionique de l'atome de Rydberg est représenté par la boule (sur la partie gauche de la figure). La figure 1.8(c) montre la signature spectroscopique d'une molécule composée d'un atome de rubidium excité dans un état de Rydberg et d'un autre atome de rubidium dans l'état fondamental. Cette figure est issue de [Bendkowsky et al., 2009]. Figure 1.8(b) : Signaux de temps de vol (time-of-flight) issus de [Overstreet et al., 2009] pour des atomes et pour des macrodimères ainsi que leurs largeurs à mi-hauteur (FWHM).

## 1.5 Conclusions

Les développements récents tant dans le domaine des molécules froides que dans celui des Rydberg offrent des perspectives très intéressantes et stimulantes que j'ai essayé de faire apparaître brièvement dans ce chapitre introductif tant dans les méthodes d'obtention des molécules froides que dans les applications présentées.

C'est dans ce cadre que mon travail de thèse s'inscrit : il s'agit de réaliser un dispositif expérimental à la frontière entre ces deux domaines. L'objectif de cette thèse est la réalisation d'un décélérateur Stark pour atomes et molécules de Rydberg. Il s'agit de ralentir un jet supersonique d'atomes ou de molécules en utilisant l'interaction des forts moments dipolaires des états de Rydberg avec un champ électrique inhomogène dépendant du temps. L'excitation des atomes ou des molécules présents dans le jet supersonique dans un état de Rydberg crée un gaz de Rydberg froid. Ce gaz de Rydberg est soumis à un champ électrique qui induit des dipôles de l'ordre de  $n^2$  unités atomiques. On s'attend donc à ce que les interactions dipôle-dipôle gouvernent le comportement de tels gaz. J'ai dans ce chapitre indiqué quelques effets qu'il nous faudra prendre en compte : le blocage dipolaire lors de l'excitation et les forces induites par l'interaction dipôle-dipôle pouvant conduire à l'ionisation Penning. J'ai mentionné dans ce chapitre que les gaz de Rydberg peuvent évoluer vers un plasma froid sous certaines conditions avec un mécanisme complexe (ionisation d'atomes de Rydberg, piégeage des particules chargées, avalanche). Ce phénomène devra être considéré lors du processus de décélération de gaz de Rydberg denses. Il est effectivement possible de produire des gaz de Rydberg froids très denses dans des jets supersoniques en utilisant, par exemple, des espèces disponibles commercialement sous forme gazeuse telles que NO. Des effets spectroscopiques très intéressants peuvent être également envisagés comme les trilobites prédits par C. Green et mis en évidence expérimentalement par T. Pfau. Ici de tels états pourraient être formés par un atome de Rydberg et un atome du gaz porteur. On voit que beaucoup d'effets parasites ou de possibilités excitantes apparaîtront avec le développement du décélérateur Stark-Rydberg. Le but de ce chapitre est d'en souligner quelques uns.



## Chapitre 2

# Jet d'atomes de sodium froids excités dans un état de Rydberg

*If you can't explain it simply, you don't understand it well enough.*

Albert Einstein

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>40</b>
<b>2.2</b>	<b>L'atome de sodium</b>	<b>40</b>
2.2.1	Considérations générales	41
2.2.2	Premiers états excités du sodium	42
2.2.3	Atome à un électron de valence	44
2.2.4	États de Rydberg du sodium	45
2.2.5	Force d'oscillateur et temps de vie des états de Rydberg	47
2.2.6	États de Rydberg en champ électrique	49
2.2.7	Résumé des propriétés des atomes de Rydberg présentées	53
<b>2.3</b>	<b>Dispositif expérimental</b>	<b>55</b>
2.3.1	L'expansion supersonique	55
2.3.2	Réalisation expérimentale d'un jet supersonique	58
2.3.3	L'ablation	59
2.3.4	Systèmes lasers	62
2.3.5	Contrôle et automatisation de l'expérience	63
<b>2.4</b>	<b>Caractérisation du jet d'atomes de sodium</b>	<b>63</b>
2.4.1	Détection par fluorescence induite par laser	64
2.4.2	Influence du gaz porteur	69
2.4.3	Influence de l'énergie d'ablation	70
2.4.4	Conclusion sur la caractérisation du jet d'atomes de sodium	71
<b>2.5</b>	<b>Excitation des atomes de sodium vers un état de Rydberg</b>	<b>71</b>
2.5.1	Réalisation de l'excitation	71
2.5.2	Détection ionique des atomes de Rydberg	76
2.5.3	Contrôle de la polarisation	77
2.5.4	Comportement d'un état de Rydberg en champ électrique	77
<b>2.6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>78</b>

---

## 2.1 Introduction

Ce chapitre décrit le montage expérimental que j'ai réalisé au cours de ma thèse. Ce montage expérimental est complexe et entièrement nouveau au laboratoire Aimé Cotton (début du montage en 2007). Le principe de l'expérience, abordé au chapitre précédent, est de réaliser un outil permettant d'obtenir des atomes ou des molécules froides avec une énergie cinétique bien contrôlée. Le montage repose sur l'utilisation d'un jet supersonique pulsé qui produit des nuages de particules de faibles températures se propageant à quelques centaines de mètres par seconde dans le laboratoire. Nous voulons exciter ces particules dans un état de Rydberg afin d'en utiliser les forts moments dipolaires pour agir sur l'impulsion des particules à l'aide de gradients de champ électrique dépendant du temps. Dans cette thèse les expériences sont réalisées avec l'atome de sodium. En effet, cet atome est facilement excitable optiquement dans un état de Rydberg et sa spectroscopie est bien connue [Zimmerman et al., 1979].

Pour ces raisons, la structure de ce chapitre reflète la construction de l'expérience, du montage de base (un jet supersonique d'un gaz monoatomique) au montage final (un jet supersonique d'atomes de sodium excités dans un état de Rydberg). À chaque étape, les modifications apportées au montage par rapport au précédent sont détaillées et ce dernier est alors caractérisé. Ainsi la figure 2.5 présente l'élément principal du montage expérimental : le jet supersonique d'atomes de sodium ; elle montre la façon dont il est produit et les outils qui permettent de le détecter puis de le caractériser. La figure 2.19 montre comment le dispositif a été modifié pour l'étude de l'excitation Rydberg. L'étude du comportement d'une paire d'atomes de Rydberg en champ électrique présentée au chapitre 3 utilise cette version du dispositif expérimental. Enfin le chapitre 4 présente les dernières modifications apportées au dispositif expérimental afin de manipuler le jet d'atomes de Rydberg de sodium (en l'occurrence, le décélérer).

Enfin, ce chapitre s'organise en trois grandes parties. Dans la première, je présente l'atome de sodium, ses premiers états excités que nous utiliserons pour détecter les atomes de sodium dans le jet supersonique, puis j'explique ce que sont les états de Rydberg. Dans la seconde, le dispositif expérimental visant à produire un jet supersonique d'atome de sodium est présenté puis caractérisé ; les motivations d'un jet supersonique comme source d'atomes et de molécules froids sont exposées. Enfin, dans une dernière partie, j'expose la façon dont les atomes de sodium du jet sont excités dans un état de Rydberg bien défini à l'aide de radiations laser puis détectés par ionisation en champ électrique (par des galettes micro-canaux).

## 2.2 L'atome de sodium

Le but de cette section est de présenter rapidement le système étudié sur l'expérience ainsi que les propriétés utiles par la suite ; il s'agit de l'atome de sodium. Je présenterai d'abord les propriétés macroscopiques du sodium car nous utilisons dans l'expérience un cylindre de sodium pur à partir duquel nous créons le jet. Je m'intéresserai ensuite à celles plus spécifiques pour la manipulation des atomes de sodium dans le jet. Je traiterai les pre-

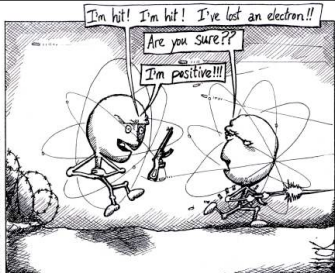
miers états excités utilisés d'une part pour la détection du sodium dans le jet par fluorescence induite par laser et d'autre part pour son excitation vers un état de Rydberg. Je terminerai enfin par la présentation des états de Rydberg de l'atome de sodium, de leurs propriétés en champ électrique (carte Stark, ionisation).

### 2.2.1 Considérations générales

Le sodium a été découvert en 1807 par Sir Humphrey Davy lorsqu'il réalisa l'électrolyse de la soude caustique. En effet, on ne trouve pas le sodium à l'état de corps pur dans la nature ; mais il est très abondant sous forme de composés (NaCl par exemple). Pendant le Moyen Âge, un composé du sodium avec le nom latin de sodanum était utilisé pour le traitement des maux de tête. Le symbole du sodium Na vient du nom latin d'un composé du sodium appelé natrium, qui lui-même vient du grec nitron, une sorte de sel naturel (le natron ou carbonate de soude  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Actuellement 100g de sodium coûtent environ 30€.

Le sodium est un métal alcalin mou et de couleur blanc argenté. Il est très réactif, en particulier il s'oxyde lentement à l'air et réagit violemment avec l'eau (la réaction est même explosive en présence d'oxygène). Il faut donc le manipuler sous atmosphère inerte et le conserver dans l'octane ou l'huile. Sa température de fusion relativement basse, aux alentours de  $100^\circ\text{C}$ , le rend facile à manipuler, stocker et transporter (en citernes par exemple, dans lesquelles on le solidifie pour le refondre à l'arrivée), à condition d'être très vigilant. La table 2.1 regroupe les principales caractéristiques du sodium métallique.

TABLE 2.1 – Fiche d'identité de  $^{23}\text{Na}$

 <p>ANOTHER CASUALTY IN THE WAR OF THE SODIUM ATOMS</p>	Masse atomique	m	22.989769280 u
	Spin nucléaire	I	3/2
	Limite d'ionisation	$E_I$	$41449.4510 \text{ cm}^{-1}$
	Point de fusion	$T_F$	$97.8^\circ\text{C}$
	Point d'ébullition	$T_E$	$883^\circ\text{C}$
	Densité à $25^\circ\text{C}$	$\rho$	$0.97 \text{ g/cm}^3$
	Pression de vapeur saturante à $25^\circ\text{C}$	$P_v$	$3.17 \cdot 10^{-11} \text{ mbar}$

L'isotope  $^{23}\text{Na}$  est le seul existant naturellement. Il est stable avec 12 neutrons. Deux autres isotopes artificiels, de longue durée de vie, existent :  $^{22}\text{Na}$  d'une durée de demi-vie de 2602 ans et de 15h18min pour le  $^{24}\text{Na}$ . Dans cette expérience on utilise l'isotope naturel  $^{23}\text{Na}$ . Le sodium possède 11 électrons ( $[\text{Ne}]3s^1$ ) ; un seul électron est sur la couche de valence : l'orbitale 3s.

La description exacte des niveaux d'énergie et des propriétés atomiques du sodium est donc un problème à 11 électrons. Il n'y a pas de solution exacte, analytique. Pour les problèmes ne nécessitant pas la prise en compte des électrons internes (calculs de polarisabilité, ...) tels que le calcul des niveaux d'énergie ou des moments dipolaires de transition, on peut considérer que l'électron sur la couche de valence est séparé du reste du système et que les autres électrons écrantent la charge du noyau, c'est à dire que cet électron de valence est sou-



mis à un potentiel moyen effectif. La détermination de ce potentiel effectif n'est pas l'objet de ce chapitre. On notera cependant qu'il existe plusieurs méthodes pour le calculer<sup>1</sup>. L'hypothèse de séparabilité de l'électron de valence est d'autant plus valable que l'on considère des états de Rydberg (états dont le nombre quantique principal est élevé) où l'électron est à grande distance du coeur ionique. Dans ce cas, le potentiel moyen effectif est en bonne approximation un potentiel coulombien et les états de Rydberg sont proches des états de l'hydrogène dont les fonctions d'onde et niveaux d'énergie sont bien connus.

L'objectif de cette section est de présenter les états de l'atome de sodium qui seront utilisés dans la suite du manuscrit. Il s'agit des premiers états excités et des états de Rydberg. Le paragraphe suivant est par conséquent consacré aux premiers états excités du sodium utilisés pour détecter optiquement les atomes dans le jet. Ces états serviront également d'état relais pour l'excitation Rydberg. Les états de Rydberg du sodium seront ensuite construits à partir de ceux de l'hydrogène.

### 2.2.2 Premiers états excités du sodium

Les premiers niveaux de l'atome de sodium sont obtenus en résolvant l'équation de Schrödinger. Il est nécessaire de prendre en compte les corrections de structure fine et hyperfine car le laser que l'on utilisera pour détecter les atomes de sodium dans le jet sera spectralement fin ( $\sim 1$  MHz). La structure fine provient du couplage spin-orbite entre le spin électronique  $\vec{S}$  et le moment cinétique orbital  $\vec{L}$ . Une nouvelle base de vecteurs propres est définie pour la structure fine :  $|nLJM\rangle$ . L'interaction entre le moment cinétique total  $\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$  et le spin nucléaire  $\vec{I}$  est à l'origine de la structure hyperfine, dont les états sont caractérisés par  $\vec{F}$ , moment angulaire total  $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$ . On définit aussi une nouvelle base de vecteurs propres :  $|nLJFM_F\rangle$

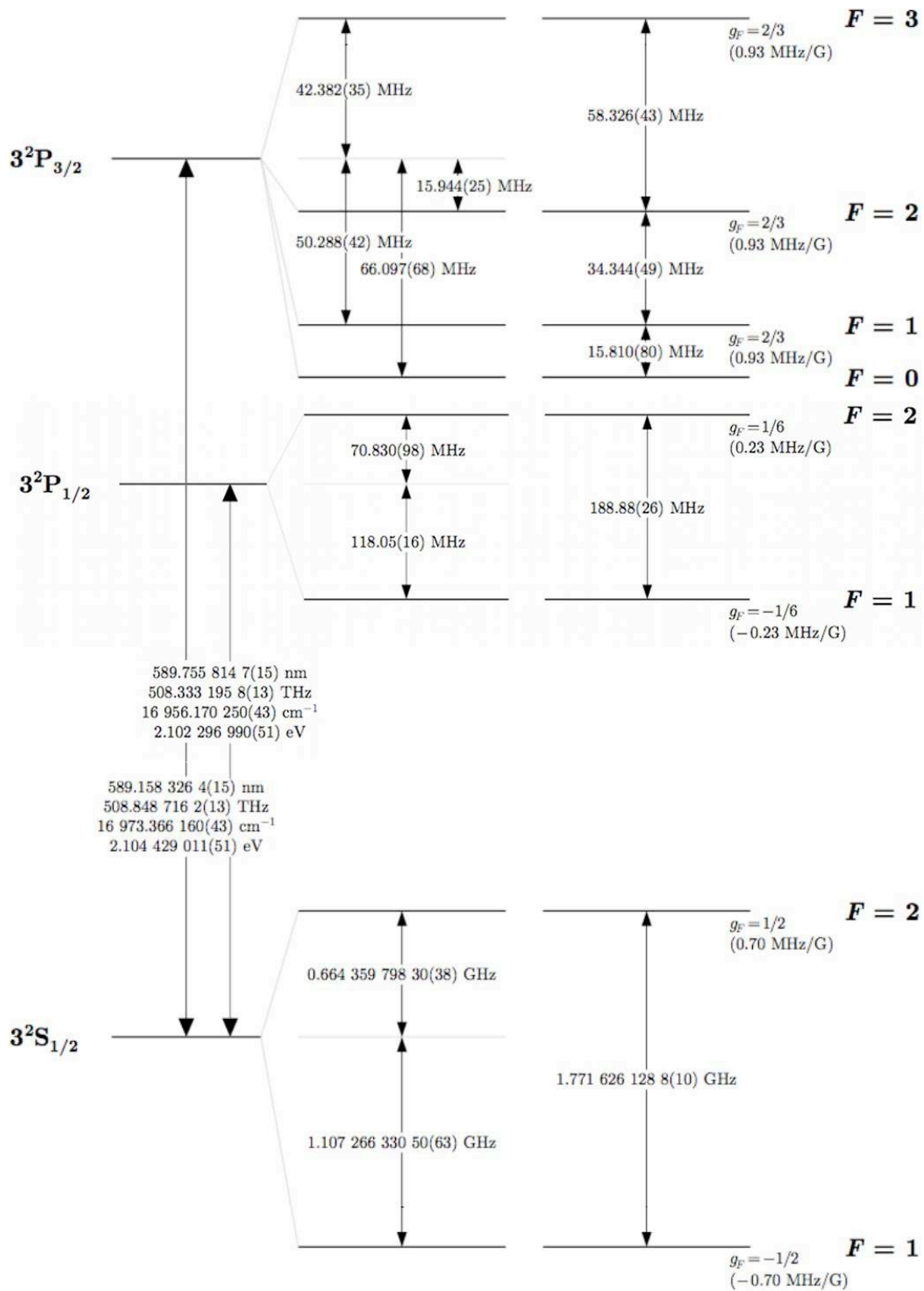
TABLE 2.2 – Propriétés optiques de la raie D

		D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>
Longueur d'onde	$\lambda_{air}$	589.755814 nm	589.158326 nm
Nombre d'onde	$k_L/2\pi$	16956.170 cm <sup>-1</sup>	16973.366 cm <sup>-1</sup>
Durée de vie	$\tau$	16.299 ns	16.249 ns
Largeur naturelle	$\Gamma/2\pi$	9.765 MHz	9.795 MHz
Intensité de saturation <sup>†</sup>	$I_s$	18.666 mW/cm <sup>2</sup>	9.3901 mW/cm <sup>2</sup>

<sup>†</sup>Valeur considérée pour une lumière polarisée  $\pi$

Sur la figure 2.1, nous donnons la structure électronique des premiers niveaux  $3^2S_{1/2}$ ,  $3^2P_{1/2}$  et  $3^2P_{3/2}$ . Elle fait apparaître les corrections fines et hyperfines de ces niveaux. Le tableau 2.2 présente quelques caractéristiques spectroscopiques relatives à la transition  $3^2S \rightarrow 3^2P$ . Deux transitions optiques  $3^2S \rightarrow 3^2P$  intenses apparaissent : les raies D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub> associées aux transitions  $3^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{1/2}$  ( $\lambda=589.755814$  nm) et  $3^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{3/2}$  ( $\lambda=589.158326$  nm). La tran-

1. Il s'agit, par exemple du modèle semi-classique de Thomas-Fermi, de la méthode variationnelle d'Hartree-Fock ou encore de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

FIGURE 2.1 – Détails des raies  $D_1$  et  $D_2$  de l'atome  $^{23}\text{Na}$  tirés de [Steck, 2008]

sition  $D_2$  sera utilisée dans notre expérience pour détecter les atomes de sodium par fluorescence induite par laser.

TABLE 2.3 – Propriétés optiques de la transition  $3^2S \rightarrow 4^2P$

		$3^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{1/2}$	$3^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$
Longueur d'onde	$\lambda_{air}$	330.2978 nm	330.2369 nm
Nombre d'onde	$k_L/2\pi$	30266.99 $\text{cm}^{-1}$	30272.58 $\text{cm}^{-1}$
Durée de vie	$\tau$	366 ns	364 ns
Largeur naturelle	$\Gamma/2\pi$	0.434 MHz	0.438 MHz
Intensité de saturation <sup>†</sup>	$I_s$	1.587 $\text{mW}/\text{cm}^2$	1.575 $\text{mW}/\text{cm}^2$

<sup>†</sup>Valeur considérée pour une lumière polarisée  $\sigma$

Le second niveau excité 4P présente une structure identique : deux niveaux fins conduisant à deux transitions optiques ( $3^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{1/2}$  et  $3^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$ ). Ces deux niveaux sont séparés de 168.783 GHz ([Kostelecký et al., 1988]). Ces transitions optiques correspondent à des longueurs d'onde autour de 330 nm. La table 2.3 en donne les caractéristiques. Cet état sera utilisé comme état relai pour l'excitation des atomes de sodium vers un état de Rydberg.

### 2.2.3 Atome à un électron de valence

Je viens de présenter succinctement les premiers états excités de l'atome de sodium. Avant d'en aborder les états de Rydberg, c'est à dire des états très excités, je souhaite d'abord traiter le cas des atomes à un électron de valence (à partir duquel on pourra traiter le cas des états de Rydberg). Je commence avec le cas de l'atome d'hydrogène et je traiterai ensuite le cas des alcalins. On considère de prime abord un atome d'hydrogène. L'équation de Schrödinger s'écrit en unités atomiques :

$$\left( -\frac{\hat{p}^2}{2\mu_e} - \frac{1}{r} \right) \psi = E\psi \quad (2.1)$$

Dans cette équation, le mouvement du centre de masse n'apparaît pas, il est déjà découplé du mouvement relatif de l'électron. On considère le mouvement de la particule réduite.  $\mu_e$  est la masse réduite ( $\approx m_e = 1 \text{ u.a.}$ ),  $\hat{p}$  est l'impulsion et  $\vec{r} = (r, \theta, \phi)$  la position de l'électron dans le référentiel du centre de masse. Cette équation admet une infinité d'états propres liés :  $E(n) = -1/2n^2$ . Les fonctions d'onde associées forment une base dans l'espace des états  $|n, \ell, m_\ell\rangle$ ;  $n, \ell, m_\ell$  sont des bons nombres quantiques et  $\ell$  et  $m_\ell$  sont associés au moment angulaire de l'électron. Ces fonctions s'expriment :

$$\psi_{n,\ell,m_\ell}(\vec{r}) = \frac{u_{n\ell}(r)}{r} Y_{m_\ell}^\ell(\theta, \phi) \quad (2.2)$$

Les expressions des fonctions  $u_{n\ell}(r)$  et  $Y_{m_\ell}^\ell(\theta, \phi)$  peuvent être trouvées dans des ouvrages tels que [Bethe and Salpeter, 1957].

Dans le cas des alcalins (et donc du sodium), on peut modéliser l'atome par un coeur ionique et un électron de valence. On note  $Z_\ell$ , la charge du coeur ionique perçue par l'électron

de valence. Ainsi, on doit pousser le modèle plus loin en prenant en compte l'interaction entre l'électron de valence et l'ensemble des autres charges à l'aide d'un potentiel effectif. Ce potentiel effectif est à symétrie centrale mais il diffère du potentiel coulombien ; il permet la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie suivant  $\ell$ . On peut utiliser, par exemple, le potentiel proposé par [Marinescu et al., 1994] :

$$V_{eff}(r) = -\frac{Z_{\ell}(r)}{r} - \frac{\alpha_c}{2r^4} \left(1 - e^{-(r/r_c)^6}\right) \quad (2.3)$$

On trouvera également dans cette référence les valeurs des divers coefficients. Ce potentiel, aux grandes distances se comporte comme un potentiel coulombien et l'équation 2.1 se réécrit :

$$\left(-\frac{p^2}{2\mu_e} - V_{eff}(r)\right)\psi = E\psi \quad (2.4)$$

Les nouveaux niveaux d'énergie peuvent être mis sous la forme :

$$E(n, \ell) = -\frac{1}{2a_{\mu_e}(n - \delta_{n\ell})^2} \quad (2.5)$$

$\delta_{n\ell}$  s'appelle le défaut quantique et  $a_{\mu_e}$  est le rayon de Bohr modifié pour prendre en compte la masse finie du coeur. On dénomme, en général,  $n^* = n - \delta_{n\ell}$  le nombre quantique principal effectif. Le défaut quantique dépend du nombre quantique principal  $n$  et du moment angulaire  $\ell$  de l'état considéré. On verra au paragraphe suivant que si ce dernier est un état de Rydberg, le défaut quantique ne dépend plus essentiellement que du moment angulaire.

## 2.2.4 États de Rydberg du sodium

Les états de Rydberg d'un atome possèdent un nombre quantique principal  $n$  élevé. Ils seront notés dans la suite du manuscrit  $n\ell$ . Les propriétés de ces états sont "exacerbées" par rapport à ce qu'on attend généralement pour un atome. Par exemple, leur taille varie en  $n^2$  ce qui donne pour  $n \sim 100$  une taille d'environ  $1 \mu\text{m}$  à comparer avec  $0.1 \text{ nm}$  pour un atome dans l'état fondamental.

Ces états jouent un rôle très important dans l'expérience. J'en détaille donc les caractéristiques nécessaires à la compréhension de l'expérience : énergies, moments dipolaires de transition, durées de vie, comportement en champ électrique et ionisation par champ électrique.

### 2.2.4.1 Vision classique

Le mouvement classique de l'électron dans un champ coulombien créé par un noyau de charge  $Z$  d'un atome hydrogénoïde décrit une ellipse d'excentricité  $\sqrt{1 - \ell(\ell + 1)/n^2}$  d'après [Messiah, 1959a]. Si  $\ell$  est grand, l'orbite est quasi circulaire et l'électron reste à grande distance du noyau. Dans le cas opposé, quand  $\ell$  est petit, l'orbite est très elliptique et l'électron passe près du noyau. Le coeur ionique a une extension spatiale finie, non nulle ; il existe des orbites passant à travers, ce sont les orbites pénétrantes. Les autres sont qualifiées de non

pénétrantes.

Dans le cas d'un atome de Rydberg, on peut remplacer  $Z$  par  $Z_\ell$  la charge écrantée vue par l'électron de valence. Si  $\ell$  est grand, cet électron voit principalement un potentiel coulombien ( $Z_\ell \approx 1$ ) et le défaut quantique dans 2.5 est quasi nul. Si  $\ell$  est petit, l'orbite est pénétrante ( $Z_\ell > 1$ ) et cet électron s'approche du coeur ionique et l'énergie de liaison est plus importante que celle donnée par l'approximation hydrogénoïde.

### 2.2.4.2 Théorie du défaut quantique

La théorie du défaut quantique permet de déterminer la partie à longue distance de la fonction d'onde des états de Rydberg et permet d'exprimer les niveaux d'énergie simplement à partir des défauts quantiques. C'est une méthode très adaptée au cas des alcalins. Dans ce cas, un seul électron, celui de valence, est excité. La théorie du défaut quantique repose sur le fait que le potentiel effectif dans l'équation 2.4 devient principalement coulombien à partir d'une distance  $r_0$ . Pour une distance  $r > r_0$ , la fonction d'onde est connue : c'est le produit d'une fonction angulaire et d'une fonction radiale. Cette dernière s'exprime en fonction de deux fonctions coulombiennes, une régulière  $f$  et une irrégulière  $g$  :

$$\langle \vec{r} | n\ell m \rangle = Y_\ell^m(\theta, \varphi) \frac{f(n, \ell, r) \cos \pi \delta_{n\ell} - g(n, \ell, r) \sin \pi \delta_{n\ell}}{r} = Y_\ell^m(\theta, \varphi) \frac{v_{n\ell}(r)}{r} \quad (2.6)$$

On se référera au chapitre 2 de [Gallagher, 1994] et à [Fano, 1970] pour les détails. Cette fonction et sa dérivée doivent satisfaire les conditions de continuité en  $r=r_0$ . Au-delà de la taille du coeur ionique  $r_0$ , le potentiel est coulombien ; la fonction d'onde est la même que celle de l'hydrogène mais déphasée. Ce déphasage vaut  $\pi \delta_{n\ell}$ . Quand le potentiel effectif est en très bonne approximation un potentiel coulombien, le déphasage est très faible et le défaut quantique est très petit. Ce dernier peut être calculé en évaluant numériquement la fonction d'onde à courte distance ( $r < r_0$ ) ou bien être déduit de spectres expérimentaux. La probabilité de présence de l'électron dans l'état de Rydberg est maximale à grande distance. La connaissance de la fonction d'onde est nécessaire pour calculer des grandeurs indispensables pour la compréhension et la réalisation de l'expérience (les énergies des états, les moments dipolaires, les recouvrements entre fonctions d'onde, ...).

On notera de plus que le hamiltonien de spin-orbite varie en  $r^{-3}$  ; il est donc important aux courtes distances mais très peu à longue distance. La correction de structure fine influencera donc les défauts quantiques mais peu la fonction d'onde dans sa partie à longue distance. Concernant la structure hyperfine, c'est une perturbation faible dont on ne tient en général pas compte.

Les défauts quantiques peuvent être évalués par la formule de Ritz ([Gallagher, 1994] chapitre 16) :

$$\delta_{n\ell j} = \delta_0 + \frac{\delta_2}{(n - \delta_0)^2} + \frac{\delta_4}{(n - \delta_0)^4} + \dots \quad (2.7)$$

Les défauts quantiques du sodium ont été déterminés expérimentalement par spectroscopie optique par [Dyubko et al., 1997] et [Baugh et al., 1998]. La précision obtenue sur la détermination des énergies de liaison est inférieure au MHz (0.2 MHz pour  $n > 20$ )

TABLE 2.4 – Défauts quantiques pour les états de Rydberg de l'atome de sodium issus des références [Dyubko et al., 1997], [Baugh et al., 1998] et [Dyubko et al., 1995].

$n\ell$	$\delta_0$	$\delta_2$
$nS_{1/2}$	1.3479692	0.599735
$nP_{1/2}$	0.85544502	0.11190
$nP_{3/2}$	0.8546261	0.11236
$nD_{3/2}$	0.014909286	-0.042506
$nD_{5/2}$	0.01492422	-0.042585
$nF_{5/2}$	0.001632977	-0.0069906
$nF_{7/2}$	0.001630875	-0.0069824
$nG_{7/2}$	0.00043825	-0.00283
$nG_{9/2}$	0.00043740	-0.00297

## 2.2.5 Force d'oscillateur et temps de vie des états de Rydberg

### 2.2.5.1 Force d'oscillateur

La force d'oscillateur est un moyen pratique d'exprimer l'intensité d'une transition. La force d'oscillateur est définie par :

$$f_{n'\ell'}^{n\ell} = \frac{2}{3} \omega_{n'\ell',n\ell} \frac{\max(\ell, \ell')}{2\ell + 1} \underbrace{|\langle n'\ell' | r | n\ell \rangle|^2}_{\text{élément de la matrice dipolaire de transition}} \quad (2.8)$$

où  $\omega_{n'\ell',n\ell} = (E_{n'\ell'} - E_{n\ell})/\hbar$  est la fréquence de transition entre les états  $|n\ell\rangle$  et  $|n'\ell'\rangle$ . La force de transition est une grandeur sans dimension et telle que  $\sum_{n'\ell'} f_{n'\ell'}^{n\ell} = 1$  ce qui permet de comparer facilement les transitions entre elles.

### 2.2.5.2 Temps de vie radiatif

On peut maintenant introduire le coefficient d'Einstein  $A_{n'\ell'}^{n\ell}$  qui définit le taux d'émission spontanée depuis l'état  $|n\ell\rangle$  vers l'état  $|n'\ell'\rangle$ . Cette grandeur s'exprime en fonction de la force d'oscillateur :

$$A_{n'\ell'}^{n\ell} = -\frac{2e^2 \omega_{n'\ell',n\ell}^2}{\hbar c^3} f_{n'\ell'}^{n\ell} \quad (2.9)$$

La première chose que l'on remarque est la dépendance en  $\omega_{n'\ell',n\ell}^3$  du coefficient  $A_{n'\ell'}^{n\ell}$ . Cela signifie que les transitions qui contribuent le plus au taux d'émission spontanée sont celles de grandes fréquences c'est à dire vers les états fortement liés.  $A_{n'\ell'}^{n\ell}$  dépend aussi du carré du moment dipolaire qui privilégie les transitions entre états adjacents mais le terme en  $\omega_{n'\ell',n\ell}^3$  est prépondérant. Si l'on considère des états très excités,  $n$  est grand et  $\omega_{n'\ell',n\ell}$  varie peu d'un  $n$  à l'autre ; la valeur de  $A_{n'\ell'}^{n\ell}$  dépend alors seulement de l'élément de matrice dipolaire de transition entre les deux états. On peut montrer que cet élément de matrice varie en  $n^{-3}$  ([Gallagher, 1994] chapitre 2).

Le temps de vie radiatif de l'état  $|n\ell\rangle$  est l'inverse de la somme des taux d'émission spon-

tanée vers tous les états plus liés :

$$\tau_{n\ell} = \left( \sum_{n'\ell'} A_{n'\ell'}^{n\ell} \right)^{-1} \quad (2.10)$$

Cette expression peut être approchée d'après [Gouand, 1979] par l'expression suivante :

$$\tau_{n\ell} = \tau_0 n^{*\beta} \quad (2.11)$$

On trouve dans la même référence, les valeurs des paramètres  $\tau_0$  et  $\beta$  :

TABLE 2.5 – Paramètres des temps de vie pour l'atome de sodium.

	s	p	d	f
$\tau_0$ (ns)	1.38	8.35	0.96	1.13
$\beta$	3.00	3.11	2.99	2.96

L'expression de cette durée de vie doit cependant être corrigée pour prendre en compte les effets du rayonnement de corps noir ([Gallagher, 1994] chapitre 5). En effet le rayonnement de corps noir induit des transitions entre états adjacents ; ces transitions sont favorisées par des éléments de matrice dipolaire de transition forts. L'énergie du maximum de la densité spectrale des photons d'un corps noir à  $T=300$  K correspond à une fréquence de  $600 \text{ cm}^{-1}$ . Le taux d'émission stimulée varie en  $A_{n'\ell'}^{n\ell} / (e^{\hbar\omega_{n'\ell',n\ell}/kT} - 1)$  en conséquence, le rayonnement de corps noir favorise les transitions vers les états adjacents. L'effet maximum du corps noir pour l'atome de sodium est d'après [Beterov et al., 2009] pour  $n=25$  ; il varie en :

$$\frac{1}{\tau_{n\ell}^{cn}} = \frac{4\alpha^3 kT}{3n^{*2}} \quad (2.12)$$

où  $\alpha$  est la constante de structure fine et  $k$  la constante de Boltzmann. Cette variation est indépendante de  $\ell$ . On peut donc exprimer la durée de vie radiative effective par :

$$\frac{1}{\tau_{n\ell}^{tot}} = \frac{1}{\tau_{n\ell}} + \frac{1}{\tau_{n\ell}^{cn}} \quad (2.13)$$

Nous donnons dans le tableau suivant un exemple typique de durée de vie d'états de Rydberg issu de [Beterov et al., 2009] :

TABLE 2.6 – Durée de vie typique d'états de Rydberg du sodium

	20			30			50			80		
	s	p	d	s	p	d	s	p	d	s	p	d
$\tau$ ( $\mu\text{s}$ )	8.9	81	7.5	32.4	292	25.4	159	1474	115	671	6567	470
$\tau^{cn}$ ( $\mu\text{s}$ )	23	28	37	48	59	69	130	154	175	331	386	412
$\tau^{tot}$ ( $\mu\text{s}$ )	6.4	21	6.3	19.3	48.7	18.6	72	140	70	222	364	220

La réduction de la durée de vie des états de Rydberg due à la radiation de corps noir est donc très importante, surtout pour les grands  $n$ . On notera que pour des états de Rydberg



circulaires *i.e.*  $\ell=n-1$ , la désexcitation ne peut se faire que vers le niveau adjacent ; les durées de vie radiative sont donc beaucoup plus longues (30 ms pour  $n=50$ ) cependant l'effet du corps noir reste présent.

En conclusion, la durée de vie des états de Rydberg que l'on utilisera dans l'expérience ( $n \sim 20 - 30$ ) est de l'ordre d'une dizaine de microsecondes ce qui laisse le temps de les manipuler avec par exemple des champs électriques dépendant du temps.

## 2.2.6 États de Rydberg en champ électrique

### Carte Stark

Nous voulons à terme, contrôler la vitesse des atomes de Rydberg du jet à l'aide de champs électriques. Pour cela nous devons connaître leur comportement en champ électrique. Le comportement en champ électrique ou structure Stark des états de Rydberg a fait l'objet d'études détaillées tant expérimentales que théoriques (par exemple [Zimmerman et al., 1979]). La prévision de ce comportement est obtenue par diagonalisation de l'hamiltonien total après le calcul des différents éléments de couplage proportionnels aux éléments de matrice dipolaire, via la technique du défaut quantique. Nous utilisons au Laboratoire Aimé Cotton un programme développé à l'origine par J. M. Lecomte reposant sur cette méthode pour calculer la carte Stark des états de Rydberg du sodium.

L'hamiltonien du système en présence du champ électrique  $\vec{F} = F\vec{z}$  s'écrit en unité atomique :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{SO} + \vec{F} \cdot \vec{r} \quad (2.14)$$

Dans cet hamiltonien,  $\mathcal{H}_0$  est l'hamiltonien décrit à l'équation 2.4,  $\mathcal{H}_{SO}$  décrit l'interaction de spin-orbite. Ce dernier est supposé ne pas dépendre du champ électrique ; c'est d'après [Zimmerman et al., 1979] une bonne approximation. Le dernier terme :  $\vec{F} \cdot \vec{r} = Fr \cos \theta$  décrit l'interaction avec le champ électrique.

Dans le cas particulier de l'atome d'hydrogène, parfaitement soluble en raison du potentiel coulombien, les nouvelles valeurs propres de l'hamiltonien du système (cf. équation 2.14) sont :

$$E = -\frac{1}{2n^2} + \underbrace{\frac{3}{2}n(n_1 - n_2)F}_{\text{Effet Stark linéaire}} + \underbrace{\frac{n^4}{16}(17n^2 - 3(n_1 - n_2)^2 - 9m^2 + 19)F^2}_{\text{Effet Stark quadratique}} + \dots \quad (2.15)$$

$k=n_1 - n_2$  varie par pas de deux unités et est relié au nombre quantique principal par  $n = n_1 + n_2 + |m| + 1$  où  $n_1$  et  $n_2$  sont les nombres quantiques (entiers positifs) paraboliques ( $\ell$  n'est plus un bon nombre quantique) ; en effet le système de coordonnées le mieux adapté pour traiter le problème est le système parabolique. Le couplage Stark conduit à lever la dégénérescence des niveaux d'énergie par rapport à  $\ell$  et partiellement par rapport à  $m$  (en fait elle est levée par rapport à  $|m|$ ). On observe donc pour un  $n$  donné, une levée de dégénérescence de  $n(n+1)/2$  niveaux en champ électrique. La figure 2.2 montre pour l'atome de sodium, que le comportement de ces états est principalement linéaire avec le champ électrique à partir d'un certain champ ; c'est aussi le cas pour l'atome d'hydrogène. En champ



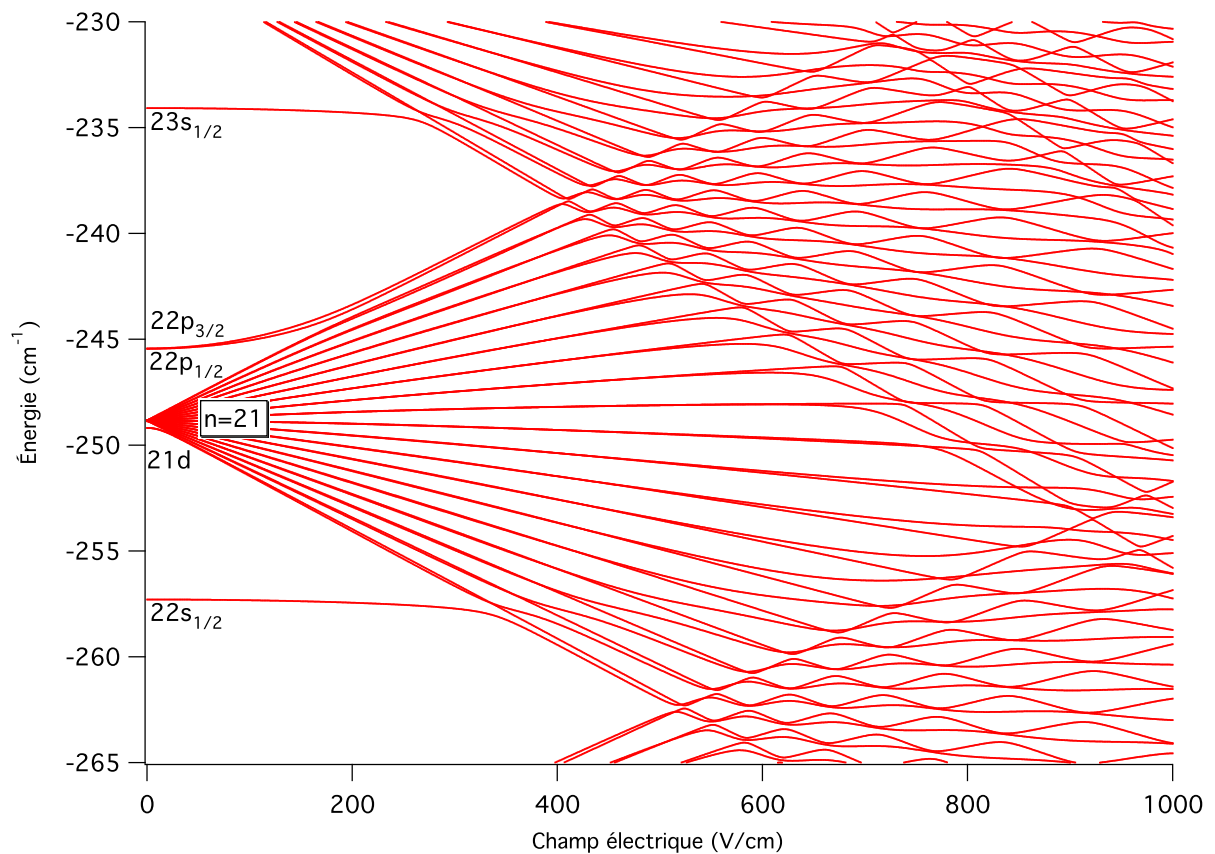


FIGURE 2.2 – États de Rydberg  $n \ell j |m_j|=1/2$  du sodium en présence d'un champ électrique.

nul chaque série de multiplet est connectée à un état d'énergie déterminé uniquement par  $n$  (terme en  $-1/2n^2$ ).

On distingue deux catégories d'états : d'un côté il y a les états qui gagnent de l'énergie avec le champ électrique ( $n_1 - n_2 > 0$ ), ces états sont appelés états bleus ou "low field seekers". De l'autre côté, il y a les états qui minimisent leur énergie avec le champ électrique ( $n_1 - n_2 < 0$ ); ce sont les états rouges ou "high field seekers". Il est important de noter que les états bleus de la multiplicité  $n$  et les états rouges de la multiplicité  $n + 1$  se croisent (pas d'interaction entre eux,  $n, n_1, n_2$  et  $m$  sont de "bons" nombres quantiques). Le champ du premier croisement d'une multiplicité avec les autres est appelé champ de Inglis-Teller ; il varie en  $F_{IT} \approx 1/3n^5$  (en unité atomique).

Dans les autres cas c'est à dire pour tous les autres atomes, il n'existe pas de solution analytique pour décrire le comportement des états en champ électrique. Il s'agit alors de calculer numériquement les éléments de matrice de  $\mathcal{H}$  dans la base des  $|nLJm_J\rangle$  puis de le

diagonaliser. Le problème se ramène à calculer  $\langle n'\ell'm' | r | n\ell m \rangle$  comme pour l'équation 2.8 :

$$\langle n'\ell'm' | Fr \cos \theta | n\ell m \rangle = F \underbrace{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{\ell'}^{m'}(\theta, \varphi) \cos \theta Y_\ell^m(\theta, \varphi) d\theta d\varphi}_{\text{facteur angulaire}} \underbrace{\int_0^\infty \frac{v_{n'\ell'}(r)}{r} r \frac{v_{n\ell}(r)}{r} dr}_{\text{facteur radial}} \quad (2.16)$$

et le facteur angulaire s'évalue analytiquement ; les états couplés par l'effet Stark vérifient  $\Delta\ell = \pm 1$  et  $\Delta m = 0$ . Le résultat de la diagonalisation est représenté sur la figure 2.2. Comme pour l'hydrogène, l'effet Stark est linéaire pour les états de la multiplicité qui sont dégénérés en champ nul et dont le défaut quantique est nul (cf. table 2.4). Pour les états non dégénérés :  $ns$ ,  $np$ ,  $nd$ , l'effet Stark est d'abord quadratique puis linéaire à partir d'un certain champ électrique. En raison du défaut quantique important des états  $s$ , on remarque que les états  $ns$  sont intercalés entre les multiplicités des niveaux  $n - 2$  et  $n - 1$ . On note sur la figure 2.2, qu'au champ d'Inglis Teller puis à chaque champ électrique au-delà où états bleus et rouges se rencontrent, ces états se repoussent ; cela vient du fait que  $n_1$  n'est plus un bon nombre quantique. On parle de croisements évités.

Lorsque l'on fait varier linéairement le champ électrique autour d'un de ces croisements évités, l'état final dépend de la façon dont il a été traversé. S'il est traversé rapidement, c'est comme si l'on avait un croisement et non un croisement évité et l'état final est l'état initial, le passage est dit adiabatique. Dans le cas contraire, la vitesse de passage est suffisamment lente pour suivre continûment l'état Stark, le croisement est bien évité et l'atome change d'état ; on parle de passage adiabatique. Ce point sera discuté plus en détail dans le chapitre suivant (section 3.2).

### Ionisation par champ électrique

Un faible champ électrique suffit à ioniser un atome de Rydberg. L'amplitude du champ électrique nécessaire dépend de l'énergie de liaison de l'électron dans l'état de Rydberg.

Si, comme depuis le début de ce chapitre, on considère de prime abord le cas analytiquement soluble de l'atome d'hydrogène, ici dans un champ électrique statique  $\vec{F} = F\vec{z}$ , le potentiel coulombien dans lequel évolue l'électron devient :

$$V(r, z) = -\frac{1}{r} + Fz \quad (2.17)$$

La figure 2.3 représente ce potentiel : la valeur  $F = 0$  est en trait plein et  $F \neq 0$  en pointillés. On remarque qu'il admet un point selle pour  $z = -1/\sqrt{F}$  ; le potentiel vaut alors  $V_C(F) = -2\sqrt{F}$ . Comme on peut le voir sur la figure 2.3 la barrière de potentiel s'incline. Un électron initialement lié en champ électrique nul peut, si son énergie est supérieure à  $V_C(F)$  en présence d'un champ électrique  $F$ , alors s'extraire du potentiel  $V(r, z)$ . L'atome est alors ionisé.

Ce résultat reste valable pour les atomes de Rydberg alcalins dans des états  $s, p$  ou  $d$ . Pour les états de la multiplicité, l'ionisation est plus complexe : il faut prendre en compte les croisements évités et d'autres seuils d'ionisation peuvent être établis pour prendre en compte les différents chemins d'ionisation possibles de ces états. On obtient le champ d'ionisation

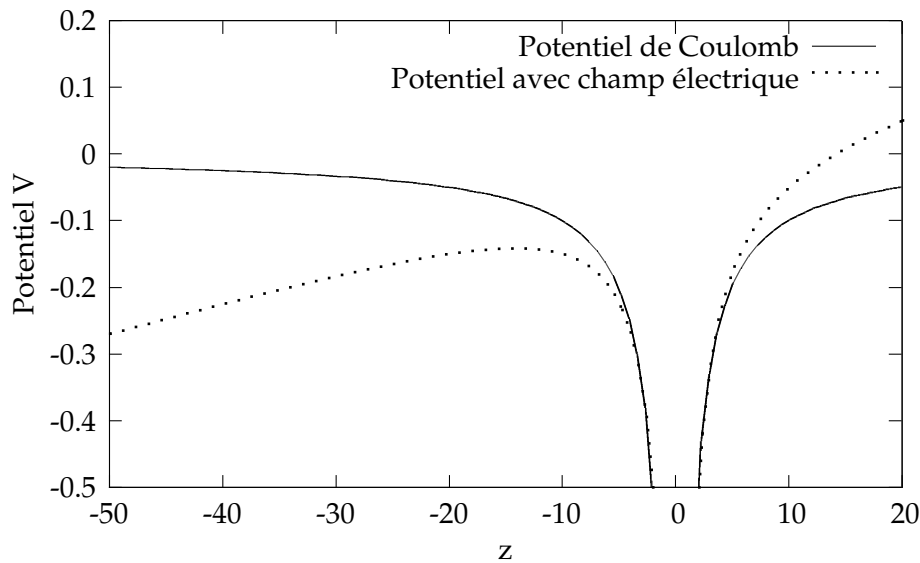


FIGURE 2.3 – Représentation schématique du potentiel d’interaction de l’électron en présence ou non d’un champ électrique statique. On voit qu’en présence du champ électrique, la barrière de potentiel s’abaisse et l’électron peut passer à travers par effet tunnel ou directement. L’ionisation devient possible.

classique pour  $V_C(F) = -1/2n^*2$  :

$$F_c = \frac{1}{16n^{*4}} \quad (2.18)$$

Cette valeur ne prend en compte ni l’effet Stark sur les niveaux d’énergie ni la manière dont le champ électrique est appliqué. On applique usuellement une rampe de champ électrique pulsée ce qui modifie un peu la valeur du champ d’ionisation : les états de Rydberg passent continûment d’un champ électrique initial à un champ électrique suffisamment élevé pour que leurs énergies soient supérieures à  $V_C(F)$ . Durant la rampe de champ électrique, les états de Rydberg traversent un grand nombre de croisements évités (à partir du point C sur la figure 2.4). Si ceux-ci sont traversés diabatiquement (variation lente du champ électrique) l’état le plus rouge de la multiplicité  $n$  s’ionise au point A sur la figure 2.4. Par contre s’ils sont traversés adiabatiquement (variation rapide du champ électrique) l’état le plus rouge de la multiplicité  $n$  s’ionise classiquement au point B sur la figure 2.4.

Il existe donc un grand nombre de chemins d’ionisation possibles. Une rampe de champ électrique ayant un temps de montée de l’ordre de  $1 \mu s$  assure pour  $n=20$  un chemin d’ionisation adiabatique pour les états s, p et d. Dans ce cas, compte tenu du grand nombre de croisements évités après le point de croisement des multiplicités, l’énergie de ces états après ce point reste relativement constante. Le champ d’ionisation est proche du champ d’ionisation classique. L’amplitude de ce champ électrique est bien définie, on pourra donc ioniser ces états sélectivement.

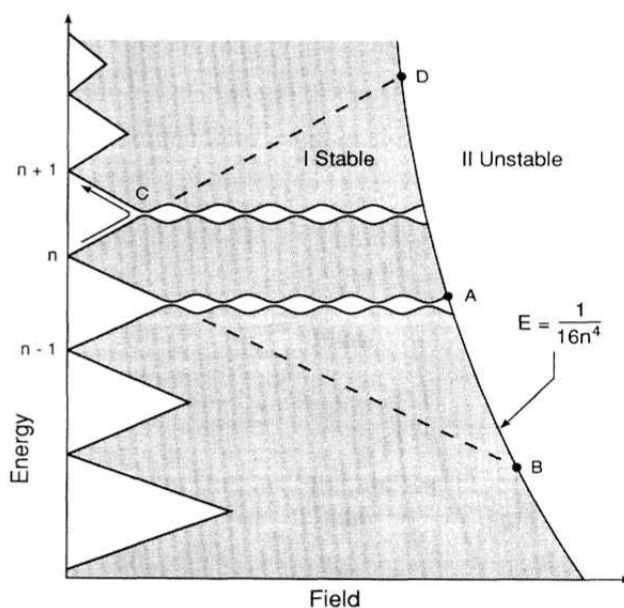


FIGURE 2.4 – Représentation schématique d'une carte Stark avec différentes multiplicités issue de [Mahon et al., 1991]. La limite d'ionisation classique y est représentée.

### 2.2.7 Résumé des propriétés des atomes de Rydberg présentés

Voici quelques propriétés des atomes de Rydberg utilisées par la suite. Les valeurs ont été calculées pour l'état 20d de l'atome de sodium.

Propriété	Dépendance en $n^*$	$n=20$ de Na
Énergie de liaison	$-n^{*-2}$	$-274 \text{ cm}^{-1}$
Intervalle énergétique entre 2 niveaux consécutifs ( $\ell=1$ )	$n^{*-3}$	$27.3 \text{ cm}^{-1}$
Rayon orbital	$n^{*2}$	$400 \text{ \AA}$
Durée de vie totale		$6 \mu\text{s}$
Moment dipolaire de l'état le plus bleu de la multiplicité	$-n^{*2}$	$-521 \text{ u.a.}^\dagger$
Moment dipolaire de l'état le plus rouge de la multiplicité	$n^{*2}$	$550 \text{ u.a.}^\ddagger$
Champ d'Inglis-Teller	$n^{*-5}$	$550 \text{ V/cm}$
Champ d'ionisation classique	$n^{*-4}$	$2430 \text{ V/cm}$

<sup>†</sup> soit -1325 Debye

<sup>‡</sup> soit 1400 Debye

Les valeurs des propriétés des atomes de Rydberg sont extrêmes : rayons, durée de vie, moments dipolaires, etc. On notera en particulier la valeur du moment dipolaire de l'état présenté ( $\approx 1400\text{D}$ ) en comparaison de celui de la molécule d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  :  $1.86\text{D}$ . C'est la principale raison motivant l'excitation vers un état de Rydberg avant la manipulation des atomes froids du jet (puis des molécules froides) par un champ électrique.

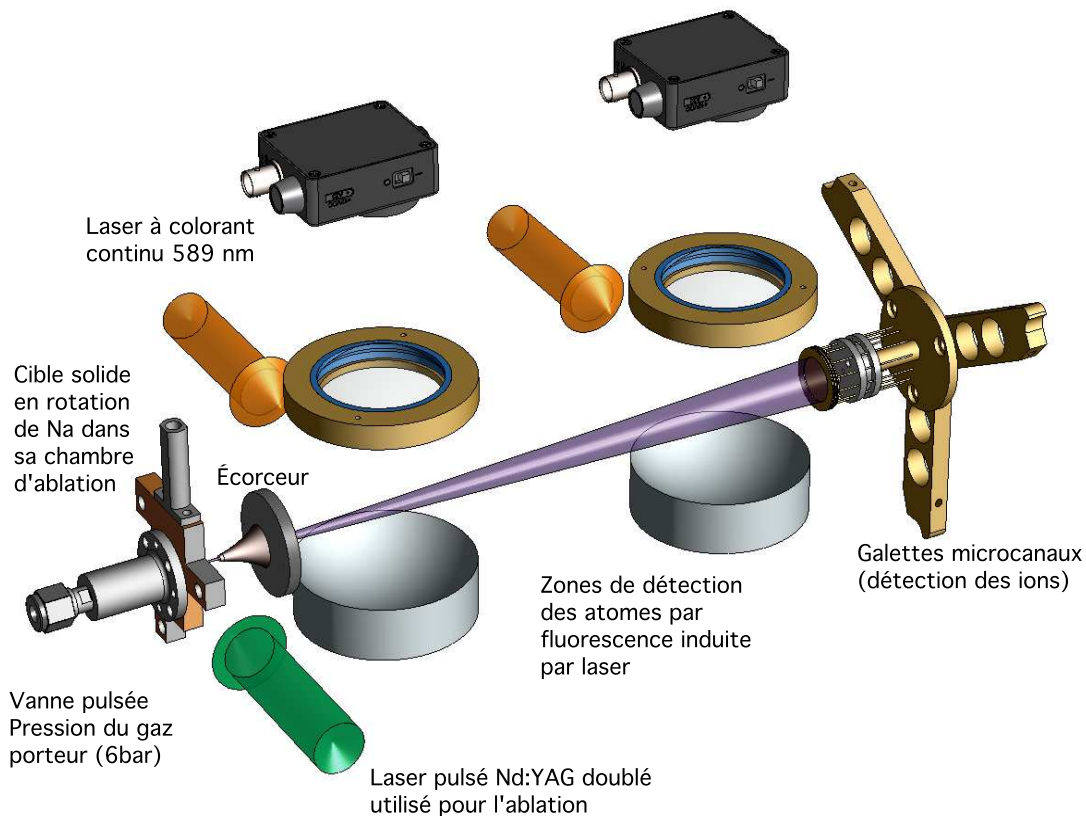


FIGURE 2.5 – Schéma décrivant la partie du dispositif expérimental servant à produire un jet supersonique d'atomes de sodium. De gauche à droite : la vanne pulsée introduit le gaz porteur dans la chambre. Ce gaz est au choix He, Ne, Ar, N<sub>2</sub>, Kr. Ensuite vient la chambre d'ablation contenant une cible de sodium solide. Le gaz porteur s'épand d'abord dans cette chambre. La cible de sodium est alors vaporisée par une impulsion laser provenant d'un Nd :YAG doublé en fréquence et les produits de l'ablation sont chargés dans le gaz porteur. L'expansion du jet ainsi produit se poursuit jusqu'à l'écorceur (skimmer en anglais). Après l'écorceur, l'écoulement est libre et sans collision. Les atomes de sodium sont détectés 6 cm après l'écorceur par fluorescence induite par laser en deux zones séparées de 15 cm. Nous utilisons aussi des galettes micro-canaux (détection d'ions et de neutres très énergétiques) pour détecter les ions produits par l'ablation puis les atomes de Rydberg. Dans un souci de clarté, je n'ai représenté ni les enceintes à vide, ni tous les détails des optiques de collection détectant la fluorescence des atomes de sodium lorsqu'ils sont soumis à la radiation laser à 589 nm.

## 2.3 Dispositif expérimental

L'objectif de cette section est de présenter le système permettant de produire un échantillon d'atomes de sodium froids. Les atomes de sodium sont produits par vaporisation d'une surface de sodium métallique puis chargés dans un jet en expansion supersonique dans lequel ils thermalisent. Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 2.5. J'explique dans un premier temps ce qu'est une expansion supersonique et en quoi elle permet d'obtenir des échantillons de gaz froids. Je montrerai ensuite comment cette expansion est réalisée dans l'expérience. Je parlerai enfin de l'ablation des atomes de sodium et de leur ensemencement dans le jet.

### 2.3.1 L'expansion supersonique

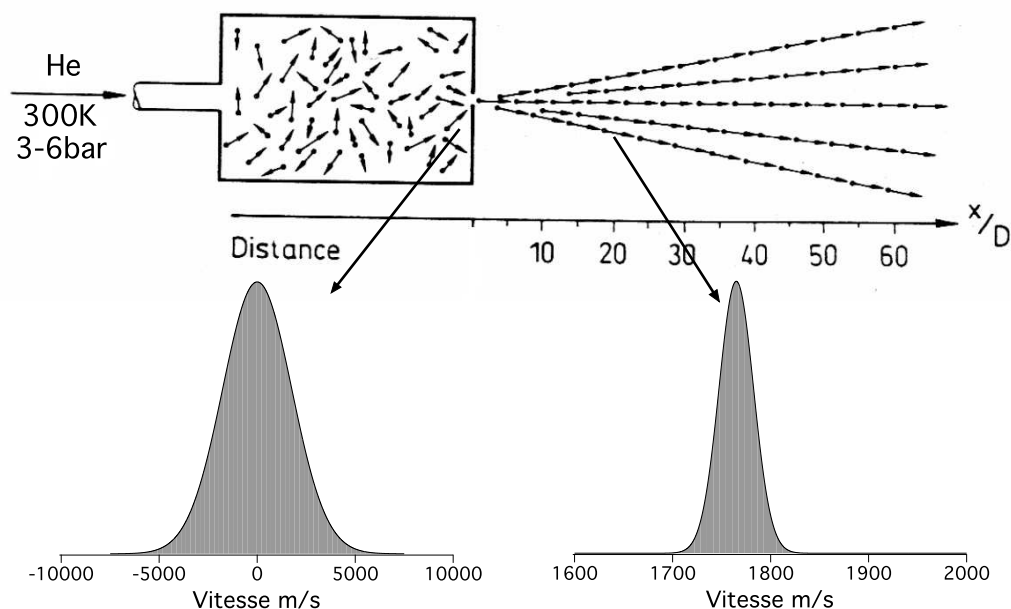


FIGURE 2.6 – L'expansion d'un gaz depuis un réservoir sous pression dans le vide à travers un petit trou de dimension  $D$  est adiabatique. La distribution des vitesses relatives des particules du gaz est fortement réduite alors que sa vitesse moyenne augmente. La vitesse des particules du gaz est représentée par les flèches.

On utilise la technique des jets supersoniques pulsés pour produire des échantillons d'atomes ou de molécules froides. Un jet supersonique est produit lors de l'expansion isentropique dans le vide d'un gaz issu d'un réservoir à haute pression à travers un orifice de petite dimension  $D$ . Le gaz sort de la vanne thermalisée à  $\{T_0, P_0\}$  dans la chambre à une pression plus faible  $P_v$  grâce au gradient de pression  $(P_0 - P_v)$ . À l'orifice du réservoir, du fait de sa petite ouverture, la vitesse des particules du gaz augmente et atteint la vitesse du son<sup>2</sup>

<sup>2</sup> On remarque que la vitesse du son dépend de la température et donc de l'éloignement par rapport à la vanne

( $c_s = \sqrt{\gamma RT/m}$ ) si :

$$\frac{P_0}{P_v} > \left(\frac{\gamma + 1}{2}\right)^{\gamma/\gamma-1} \simeq 2 \text{ pour un gaz monoatomique parfait } (\gamma = \frac{5}{3}) \quad (2.19)$$

Ainsi au niveau de l'ouverture de la vanne le nombre de Mach ( $M=v/c_s$ ) est supérieur à un. Durant l'expansion, la vitesse des particules du gaz continue à augmenter, ces dernières se déplaçant plus vite que le son ( $M>1$ ). Aux limites du pulse de gaz une onde de choc est créée; on l'appelle disque de Mach (figure 2.7), il est placé à une distance  $x_M$  de la vanne déterminée empiriquement par

$$\frac{x_M}{D} = 0.67 \sqrt{\frac{P_0}{P_v}} \quad (2.20)$$

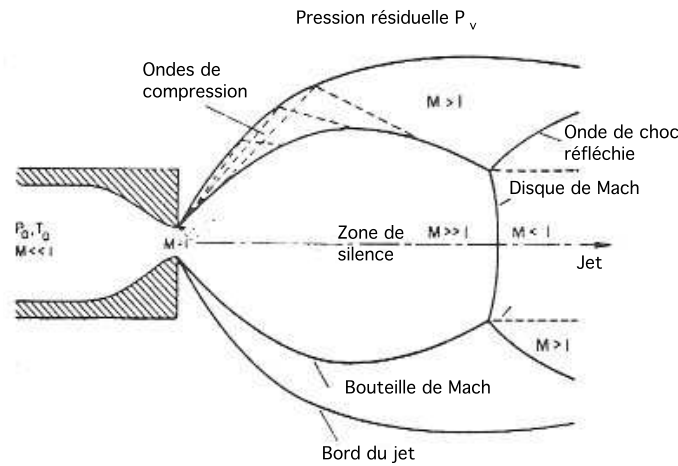


FIGURE 2.7 – Structure d'un jet supersonique.

L'expansion est due à un gradient de pression, l'enthalpie est donc le bon paramètre pour décrire l'énergie du système. Afin de caractériser l'expansion supersonique, on considère l'approximation du gaz idéal dans un écoulement compressible isentropique parfait. L'énergie contenue dans le réservoir vaut  $H_0 = C_p T_0$ . La conservation de l'énergie lors de l'expansion s'écrit donc :

$$H_0 = H + \frac{1}{2}mv^2 = \text{constante} \quad (2.21)$$

À la fin de l'expansion, toute l'énergie initiale est convertie en énergie cinétique :  $H=0$ ; en conséquence, la vitesse moyenne finale atteinte vaut  $H_0 = C_p T_0 = mv^2/2$ . Pour un gaz monoatomique  $C_p = 5/2 k$  (pour un gaz diatomique on aurait  $C_p = 7/2 k$ ); on obtient donc :

$$v_\infty = \sqrt{\frac{5kT_0}{m}} \quad (2.22)$$

La température dépend de l'éloignement par rapport à la vanne. Tant que l'évolution est adiabatique, la température diminue; la température atteinte au disque de Mach pour un



TABLE 2.7 – Quelques vitesses finales pour différents gaz

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	N <sub>2</sub>
Vitesse (m/s)	1766	786	558	386	308	790

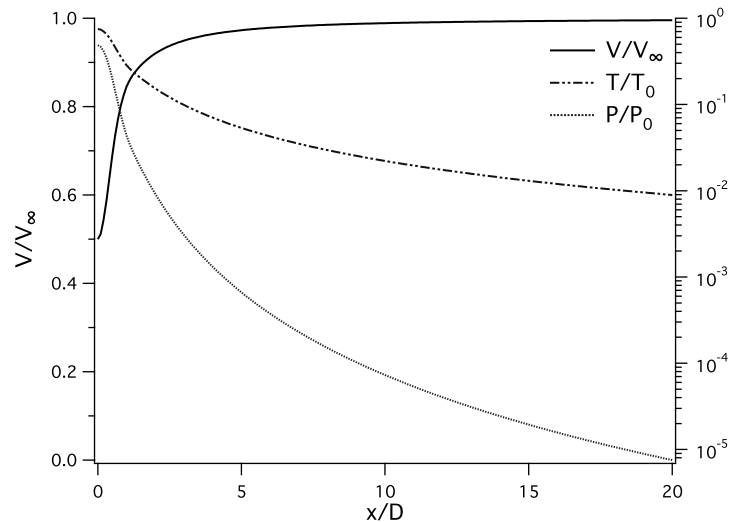


FIGURE 2.8 – Evolution typique, pour  $\gamma=5/3$ , de la vitesse  $V$  normalisée à la vitesse limite  $V_\infty$ , de la température  $T$  et pression  $P$  normalisées aux valeurs correspondantes dans le réservoir  $T_0$  et  $P_0$  en fonction de la distance réduite à la vanne. Cette figure est issue de [Scoles et al., 1989]

gaz monoatomique vaut environ  $T_\infty \approx 20K$ . Durant l'expansion, l'enthalpie est conservée (équation 2.21) et l'on peut exprimer la température locale en fonction de la température initiale grâce à la vitesse du son ( $m = \gamma RT/c_s^2$ ) et aux relations entre  $R$ ,  $C_p$  et  $\gamma$  :

$$T = T_0 \left( 1 + \frac{1}{2}(\gamma - 1)M^2 \right)^{-1} \quad (2.23)$$

L'expression de la pression  $P$  à partir des équations de Poisson pour une évolution adiabatique vaut :

$$\frac{P}{P_0} = \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\gamma/\gamma-1} \quad (2.24)$$

L'évolution de ces paramètres au cours de l'expansion supersonique est représentée sur la figure 2.8.

On remarque qu'à mesure que la pression diminue, la température chute. Durant l'expansion, les collisions jouent un rôle très important. À une certaine distance de la buse, on sort du régime collisionnel et les propriétés de l'expansion se gèlent ( $M$ ,  $T$ , densité). On obtient alors un jet de particules sans collisions.

L'utilisation d'un jet supersonique est donc un moyen simple, efficace et versatile (il suffit de changer la bouteille) pour obtenir un échantillon froid d'un gaz ( $T \sim 1$  K). Il n'est cependant pas aussi efficace que le refroidissement laser ( $T \sim 100 \mu K$ ) mais ce dernier ne s'applique



qu'à certaines espèces atomiques (cette méthode ne fonctionne pas pour les molécules) et les échantillons produits sont moins denses que ceux obtenus avec un jet supersonique. L'inconvénient des jets supersoniques comme source d'échantillons froids est l'importante vitesse du gaz dans le référentiel du laboratoire. Cela réduit considérablement les temps d'interaction possibles avec le système étudié. Des expériences de spectroscopie de très grande résolution par exemple, nécessitent au contraire d'interagir longtemps avec le système.

### 2.3.2 Réalisation expérimentale d'un jet supersonique

L'expérience se déroule à l'intérieur de deux chambres sous vide, conçues et réalisées au laboratoire en acier 316L amagnétique. La longueur totale des deux chambres assemblées est de 84 cm, ce qui est compact pour une expérience de décélération<sup>3</sup>. Les deux chambres communiquent entre elles par l'intermédiaire de l'écorceur de 0.8 mm de diamètre (c.f. figure 2.5). Une des deux chambres sert à produire le jet supersonique, on l'appelle chambre source. Le vide est opéré dans cette enceinte par une pompe turbomoléculaire *Pfeiffer* d'une capacité de 2000 L/s pompée par une pompe sèche *Busch* de 30 m<sup>3</sup>/h. Le vide stationnaire (sans que la vanne n'émette de gaz) obtenu est de  $4 \cdot 10^{-8}$  mbar. La seconde sert à l'étude et à la manipulation du jet produit dans la première ; elle est appelée chambre expérience. Une pompe primaire sèche *Busch* de 18 m<sup>3</sup>/h assure un vide primaire de  $10^{-2}$  mbar alors qu'une turbopompe *Pfeiffer* de 1200 L/s permet un vide stationnaire inférieur à  $2 \cdot 10^{-8}$  mbar. L'isolation au vide est réalisée par des joints toriques et non des joints cuivre ; le vide obtenu est donc très bon.

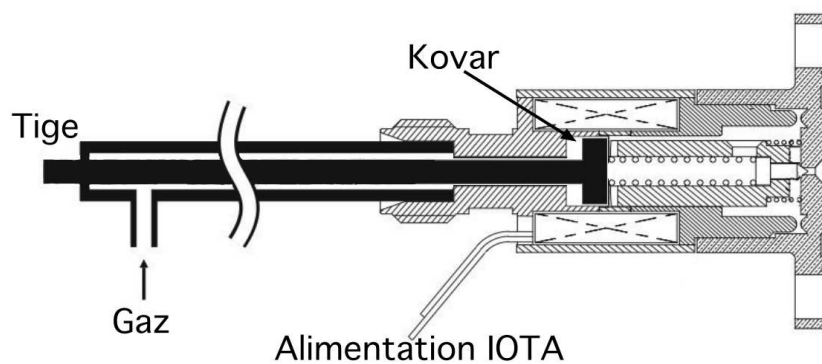


FIGURE 2.9 – Schéma montrant la modification apportée à la vanne : elle permet, en ajustant la position de la pièce en Kovar à l'aide de la tige, le contrôle de la forme de l'impulsion de gaz.

La chambre source comprend la vanne, la chambre d'ablation et l'écorceur. Deux accès optiques permettent d'éclairer la cible de sodium avec le laser d'ablation. La distance entre

3. À comparer avec les autres expériences de décélération : 2 m sont nécessaires pour décélérer SO<sub>2</sub> (IQO Hanovre) ou 1.2 m pour OH (FHI Berlin).

l'écorceur et la chambre d'ablation est de  $\sim 2$  cm ce qui est suffisant pour sortir du régime collisionnel ; on considère qu'après l'écorceur il n'y a plus de collision dans le jet. Le gaz est introduit dans l'enceinte à vide par l'intermédiaire d'une vanne. La vanne est un modèle série 9 de chez *Parker - General Valve*. Cette vanne a été modifiée afin de pouvoir contrôler la longueur de la course de l'opercule ouvrant et fermant l'orifice de la vanne. La modification est présentée sur la figure 2.9.

La pression du gaz dans la vanne est de trois à six bars. La vanne est pilotée par un contrôleur *IOTA one*. La durée du pulse est optimum pour  $180 \mu\text{s}$ . Elle est opérée à 10 Hz (à cause du laser pulsé utilisé pour l'excitation Rydberg c.f. §2.5). Il faut noter que la vanne peut être équipée d'un système de refroidissement (des passages au vide ont été prévus).

La chambre expérience dispose de six accès optiques et huit passages au vide disponibles, par exemple, pour des connections électriques. Quatre des accès optiques sont dans le plan vertical (laissant passer les faisceaux jaunes sur la figure 2.5). Ils doivent être transparents aux diverses longueurs d'onde utilisées par la suite. Ces hublots viennent de chez *Linos*, sont en quartz et leur coefficient de transmission est supérieur à 90% entre 280 nm et 1060 nm. Les deux autres, en BK7, sont situés au dessus du jet et permettent la collection de la lumière émise par fluorescence induite par laser par des photodiodes (c.f. figure 2.5 et paragraphe 2.4.1.1). Un système de rails est monté à l'intérieur sur toute la longueur de la chambre expérience ; on peut y fixer des montures en forme d'hélice représentées sur la figure 2.5 ; ces montures portent des outils pour l'expérience (des électrodes par exemple).

### 2.3.3 L'ablation

L'ablation laser est une technique expérimentale souvent utilisée pour produire des agrégats ; il s'agit d'arracher de la matière d'une surface à l'aide de la lumière. Dans notre cas, on arrache des atomes de sodium d'un barreau de sodium métallique. R. Smalley est le premier en 1981 à combiner les méthodes d'ablation et de jet supersonique [Dietz et al., 1981]. L'impulsion lumineuse vaporise la surface de la cible au moment où le pulse de gaz porteur arrive. Le matériau vaporisé (atomes, molécules, clusters) est emporté par le gaz porteur ; on parle d'ensemencement. Durant l'expansion du gaz porteur, il y a thermalisation des particules vaporisées avec le gaz porteur (sous condition qu'il y ait peu de particules chaudes par rapport à la quantité de gaz porteur). La figure 2.10 explique le principe cette technique. Cette méthode présente plusieurs intérêts :

- elle est capable de créer des vapeurs très denses en un temps très court et constitue ainsi une alternative à un four.
- En faisant réagir des particules du gaz porteur avec la surface, on peut créer d'autres espèces d'intérêt dans le jet (par exemple [Tokaryk et al., 2005]).
- C'est la seule méthode pour étudier certaines molécules d'intérêt biologique (par exemple [Piuzzi, 2000]).

Il y a deux causes à la vaporisation de la cible du laser : l'évaporation thermique et la formation d'un plasma à la surface de la cible (les fréquences de résonance du plasma ou plasmons favorisent l'éjection de matériau de la surface). La prépondérance d'une de ces causes

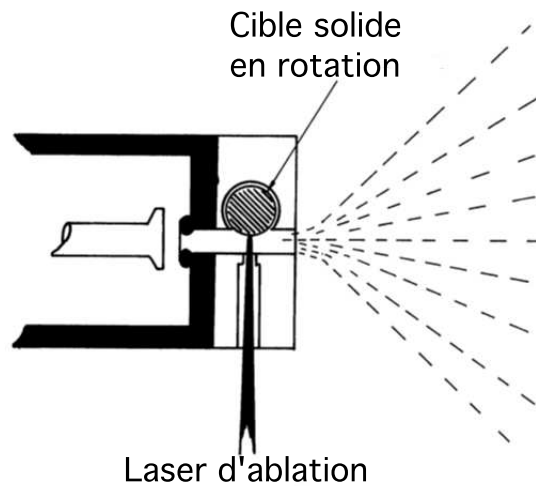


FIGURE 2.10 – Schéma montrant le principe de l'ablation laser. De gauche à droite, on voit la vanne, la chambre d'ablation contenant la cible à ablater et le passage pour le laser et enfin, le jet produit contenant le matériau ablaté.

par rapport à l'autre dépend du matériau ablaté, de la puissance de l'onde lumineuse, de sa longueur d'onde ainsi que de sa polarisation. L'ensemencement de jet supersonique avec des matériaux obtenus par ablation laser constituent de très bonnes sources de clusters. On apprend de cette littérature [Scoles et al., 1989; Haberland, 1995] que plus la région où l'on ablate et ensemece dans le jet en expansion supersonique est confinée et plus on formera de gros agrégats. De même, la géométrie de cette région joue un rôle important dans la formation d'agrégats. On note aussi que plus le gaz porteur est lourd et plus les agrégats formés sont importants.

Il convient de noter que le sodium devient transparent aux ultra-violets pour des longueurs d'onde inférieures à 210 nm d'après [Ashcroft and Mermin, 1976]. Les valeurs expérimentales des fréquences de résonance du plasma correspondent aux longueurs d'onde 217 nm et 322 nm.

[Götz et al., 1996] analyse les mécanismes de désorption d'une surface de sodium irradiée à 266, 355, 532 ou 1064 nm avec un faible flux ( $<150 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ ) avec des pulses durant 10 ns. Il en ressort que pour une radiation de 1064 nm, il faut un flux minimum de  $80 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  pour désorber des atomes de sodium de la surface. Il s'agit dans ce cas d'un phénomène purement thermique. Dans le cas des autres radiations, l'énergie du photon est suffisante pour arracher un atome de la surface. L'énergie cinétique récupérée par l'atome dépend alors de la durée de vie de cet état. Il est également mentionné que le taux de désorption dépend de la polarisation du faisceau d'ablation (en l'occurrence un faisceau polarisé  $\pi$  serait 30% plus efficace qu'un faisceau polarisé  $\sigma$  à 532 nm).

Dans l'expérience, nous utilisons un barreau de sodium métallique réalisé au laboratoire à partir de cubes de sodium d' $1 \text{ cm}^3$ . Le sodium étant assez malléable, nous façonnons à partir de ce cube, un cylindre de 2 cm de long et de 6 mm de diamètre que nous fixons sur

une tige placée dans la chambre d'ablation. Ce barreau est ablaté par un laser *Ekspla* NL-208 pulsé Nd :YAG doublé en fréquence. L'énergie du laser est au maximum de 1 mJ/pulse à 532 nm (2 mJ/pulse à 1064 nm). La polarisation de ce faisceau est rectiligne verticale pour la radiation 532 nm et horizontale pour la polarisation 1064 nm.

À ce jour, toutes les expériences ont été réalisées avec la radiation 532 nm. Le pulse laser est synchronisé avec l'ouverture de la vanne (c.f. 2.10). Afin de rendre homogène la production de sodium dans le temps, le barreau de sodium est en mouvement hélicoïdal autour de l'axe vertical. Ce mouvement est assuré par un moteur pas à pas situé à l'extérieur de l'enceinte et dont la fréquence de rotation peut être synchrone avec l'expérience ou contrôlée indépendamment. La chambre d'ablation est conçue de façon à pouvoir changer facilement son diamètre de sortie. Un trou de diamètre 2 mm donne un bon compromis entre l'intensité du signal et la température finale.

Lors des expériences, on a remarqué que la quantité d'atomes de sodium chargés dans le jet ne dépend pas du moment de l'ablation dans le pulse de gaz porteur. On a aussi noté la présence d'ions produits lors de l'ablation qui ont été détectés sur les galettes micro-canaux (figure 2.5). La présence de ce signal nous sert à présent de diagnostic lors de l'alignement du laser Nd :YAG sur la cible de sodium.

À l'aide des méthodes de détection présentées au paragraphe 2.4.1.1, nous avons étudié la quantité d'atomes de sodium dans le jet en fonction de l'énergie du laser d'ablation. Cette étude est résumée sur la figure 2.11.

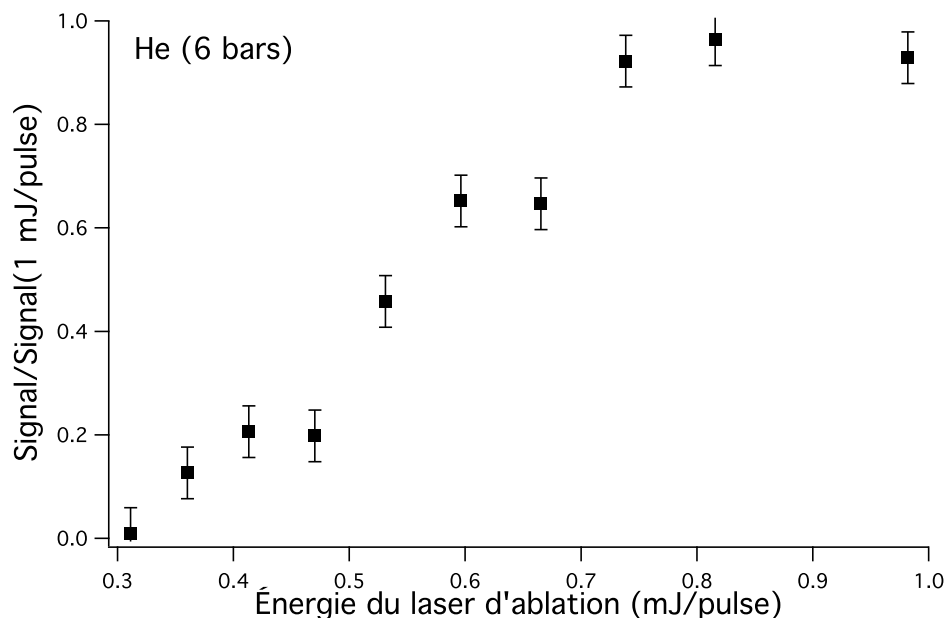


FIGURE 2.11 – Quantité d'atomes de sodium en fonction de l'énergie du pulse du laser d'ablation. À 1 mJ/pulse, on ensemence le jet d'environ  $5 \cdot 10^8$  atomes de sodium.

### 2.3.4 Systèmes lasers

Dans le cadre de cette expérience, nous avons utilisé cinq lasers. Je les présente dans cette section. Tous sont commerciaux. À part le Coherent Ring 899 et le Continuum ND6000, ces lasers sont de fabrication récente (ils ont été installés au laboratoire après 2005). Leur mise en oeuvre et leur utilisation seront développées dans les sections suivantes.

**Ekspla NL-208** : laser pulsé Nd:YAG doublé en fréquence. L'énergie du laser est au maximum de 1mJ/pulse à 532nm (2mJ/pulse à 1064 nm). La polarisation de ce faisceau est rectiligne verticale pour la radiation 532 nm et horizontale pour la polarisation 1064 nm. Ce laser est très compact et contrôlable à distance. Mise en service en octobre 2007. Il est utilisé pour l'*ablation*.

**Tekhnoscan DYE-SF-077** : laser à colorant continu pompé optiquement par un laser *Milenia* 6 Watt de radiation 532 nm. Le laser à colorant est constitué d'une cavité qui peut être linéaire ou en anneau. Cette dualité est à double tranchant : lors du changement de configuration, certains éléments changent d'alignement et cela conduit à une usure prématurée des montures. Dans la configuration en anneau, le laser a une largeur spectrale plus faible que 100 kHz et est balayable sur 20 GHz. La polarisation du faisceau est rectiligne horizontale. L'électronique d'asservissement fournie avec le laser n'étant pas satisfaisante, nous avons développé un montage d'absorption saturée. Il est utilisé pour la *détection* par fluorescence induite par laser des atomes de sodium dans l'état fondamental.

**Continuum ND6000** : laser à colorant pulsé à 330 nm pompé par un laser Nd:YAG (*Continuum Powerlite Precision 8050*) doublé en fréquence (532 nm, impulsion de 9 ns, 160 mJ/pulse, largeur spectrale :  $1 \text{ cm}^{-1}$ ). Ce laser a une largeur spectrale de  $\sim 1.5 \text{ GHz}$  et une durée d'impulsion de  $\sim 9 \text{ ns}$  ; son taux de répétition est de 10 Hz. Il est utilisé pour l'*excitation Rydberg*.

**Coherent Ring 899** : laser Titane :Saphire (Ti:Sa) continu et monomode. Il s'agit d'un laser dont la cavité est en anneau. Il couvre des longueurs d'onde comprises entre 700 nm et 1000 nm. Il est pompé par un laser à Argon (de puissance 10 W). Ce laser a une largeur spectrale de l'ordre de  $\sim 1 \text{ MHz}$  ; il est balayable sur des plages de 30 GHz sans saut de mode. Il délivre environ 300 mW à 900 nm. Il est utilisé pour l'*excitation Rydberg* (avant d'être remplacé par le MBR-110).

**Coherent MBR-110** : laser Titane :Saphire (Ti:Sa) continu et monomode. Il s'agit d'un laser dont la cavité est en anneau. Il couvre des longueurs d'onde comprises entre 700 nm et 1000 nm. Il est pompé par un laser *Coherent Verdi* 10 W (532 nm). Il est utilisé depuis janvier 2009. Sa largeur spectrale est inférieure à 75 kHz ; il est balayable sur des plages de 40 GHz sans saut de mode. Il délivre environ 1 W à 900 nm. Il est utilisé pour l'*excitation Rydberg*.

Le balayage de la fréquence du MBR-110 est contrôlable par l'ordinateur ; il est possible de lui spécifier l'intervalle, la durée et l'offset du balayage ce qui est très pratique pour les expériences où l'on fait varier la fréquence du laser (synchronisation avec l'expérience). Le waist du faisceau employé dans l'expérience est de 1.2 mm.

Il est possible de lui adjoindre une cavité de doublage externe *Coherent MBD* très performante. En effet, à l'installation du laser en janvier 2009, pour une radiation de 828 nm, le MBR-110 sort 2.1 W envoyés dans la cavité de doublage. Le MBD sort alors 880 mW à 414 nm et est balayable sur 30 GHz.

### 2.3.5 Contrôle et automatisation de l'expérience

La synchronisation entre les différents éléments du dispositif expérimental se fait par l'intermédiaire de signaux "TTL". Ces signaux sont générés par un ordinateur à l'aide d'une carte *National Instrument NI PCIe-6537* pouvant générer 32 sorties digitales (TTL) avec une résolution temporelle de l'ordre de 40 ns, sans "jitter" apparent (inférieur à 1 ns). La carte est contrôlée par un programme LabView que j'ai développé ; il permet de réaliser les séquences temporelles de tous les appareils de l'expérience (vanne, laser d'ablation, laser pulsé, acquisition, switch haute tension, ...). On utilise des générateurs d'impulsions *Stanford DG-535* pouvant délivrer des impulsions comprises entre plusieurs secondes et moins d'une nanoseconde, lorsque l'on a besoin d'une meilleure résolution temporelle.

Le programme LabView gère aussi l'acquisition des différents signaux : il enregistre la longueur d'onde d'un laser mesurée par le lambdamètre fibré *High Finesse WS-8*, la tension mesurée par un multimètre ainsi que les signaux en provenance du système d'acquisition principal. Ce système repose sur un oscilloscope numérique *Lecroy WaveRunner 104Xi*. Il enregistre les signaux provenant des autres systèmes de mesure tels que les photodiodes, les galettes micro-canaux, les sondes haute-tension, ... Sa bande passante est de 1 GHz et son taux d'échantillonnage maximum est de  $10^{10}$  points par seconde. Il permet de plus, le traitement de signaux reçus en temps réel tel que l'intégration des signaux de temps de vol à différents temps et pour chaque répétition de l'expérience à l'aide de portes. Les données enregistrées sont automatiquement récupérées par le programme LabView dans lequel elles peuvent subir un traitement supplémentaire. Ce programme est en constante évolution : il intègre facilement de par sa modularité, les nouveaux besoins de l'expérience (intégration du contrôle du laser Ti :Sa continu par exemple).

## 2.4 Caractérisation du jet d'atomes de sodium

Il s'agit dans cette section de caractériser le jet supersonique de sodium produit avec le dispositif exposé au paragraphe précédent (figure 2.5). L'expansion se fait en trois dimensions et est à symétrie cylindrique selon l'axe du jet. Il y a donc une direction privilégiée : l'axe du jet. Il s'agit d'étudier les deux composantes de l'expansion : celle parallèle à l'axe du jet avec une vitesse moyenne non nulle et une certaine distribution de vitesse de largeur à mi-hauteur reliée à la température  $T_{\parallel}$  et celle orthogonale à l'axe du jet dont la distribution de vitesse est centrée sur une vitesse moyenne nulle (le jet ne dévie pas) et dont la largeur à mi-hauteur est connectée à la température  $T_{\perp}$ . Le jet d'atomes de sodium est donc caractérisé par trois paramètres : la vitesse moyenne  $\bar{v}$ , et les températures  $T_{\parallel}$  et  $T_{\perp}$ .

J'ai réalisé au cours de ma thèse une étude de ces propriétés pour différents gaz porteurs. Une étude sur l'influence de la pression du gaz porteur sur ces propriétés a été également menée. Une autre sur celle de la puissance du laser d'ablation l'a également été. En effet, il a été indiqué au paragraphe 2.3 que les taux d'évaporation et d'ensemencement, ou de formation d'agrégats sont susceptibles de varier avec la masse et la pression du gaz porteur et la puissance du laser d'ablation.

## 2.4.1 Détection par fluorescence induite par laser

### 2.4.1.1 Système de détection

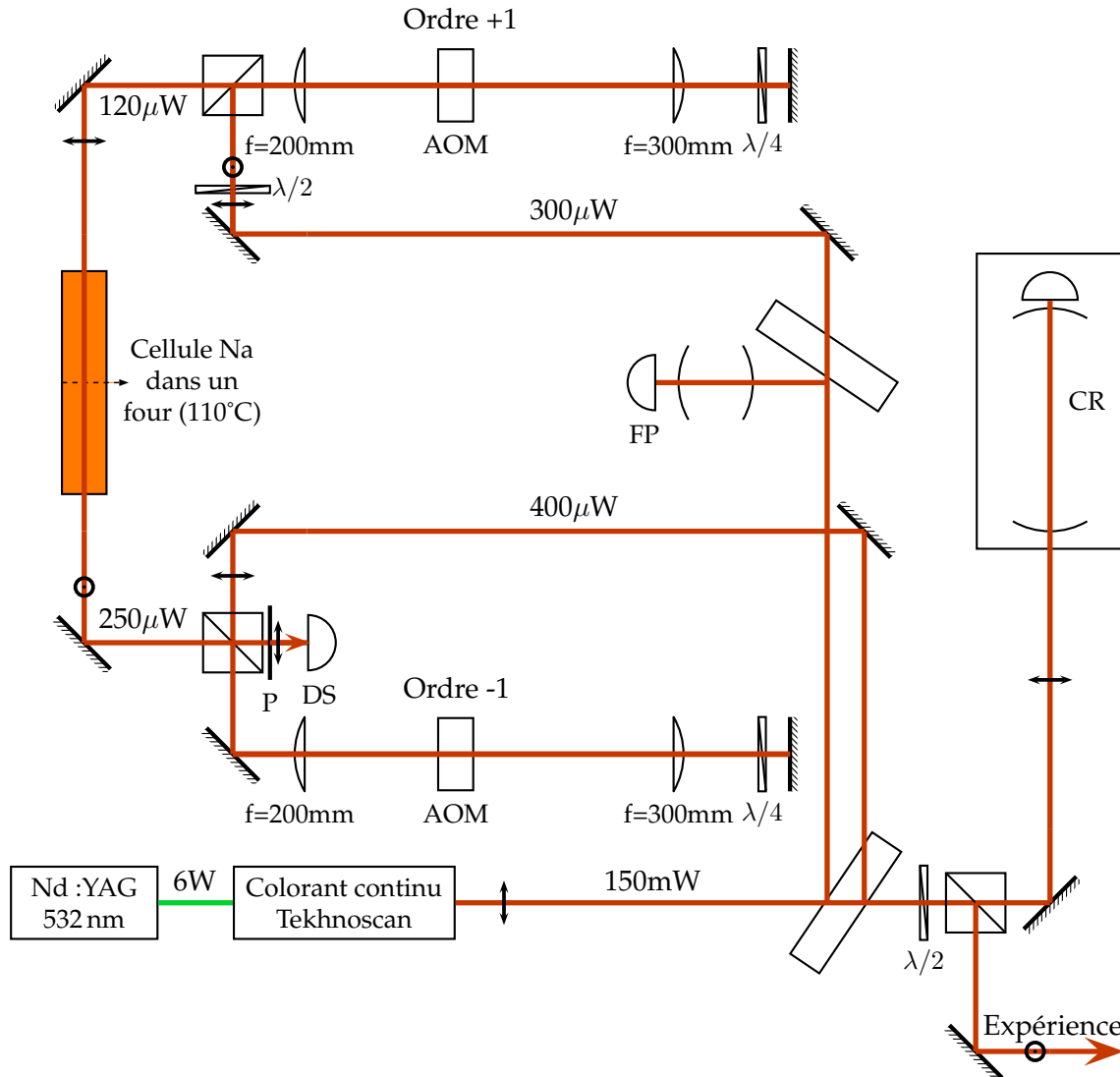


FIGURE 2.12 – Montage optique de l’asservissement en fréquence du laser à colorant sur une raie du sodium. **AOM** : Modulateur acousto-optique ( $f=110$  MHz), **P** : Polariseur, **FP** : Fabry-Perot (Intervalle Spectrale Libre = 750 MHz), **CR** : Cavité de référence du laser à colorant externe utilisée pour l’asservir en fréquence, **DS** : photodiode utilisée pour la détection synchrone permettant l’asservissement fréquentiel du laser.

Les atomes de sodium dans le jet sont détectés par fluorescence induite par laser en deux zones séparées de 15 cm. La première zone est située 6 cm après l’écorceur. Ces deux zones d’interactions nous permettent de faire des mesures par temps de vol et d’obtenir ainsi la vitesse des atomes de sodium dans le jet. Le profil du temps de vol permet de remonter à la température longitudinale  $T_{\parallel}$  du jet (figure 2.14).

## Préparation du laser de détection

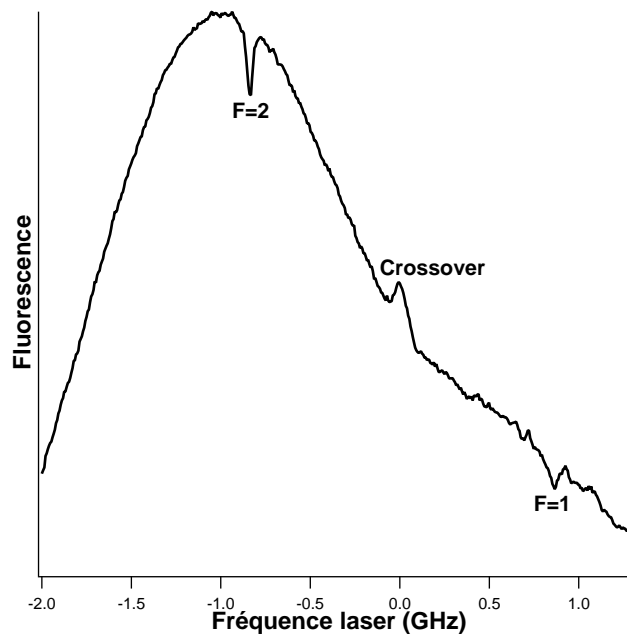


FIGURE 2.13 – Profil doppler réalisé dans la cellule de sodium servant à asservir le laser, chauffée à 110°C. Les deux raies visibles sont séparées de 1.7 GHz. Elles correspondent aux deux états hyperfins  $3^2S_{1/2}(F = 1)$  et  $3^2S_{1/2}(F = 2)$ .

Le laser utilisé pour détecter les atomes de sodium est un laser à colorant continu *Te-khmoscan* pompé optiquement par un laser *Millenia* 6 Watt de radiation 532 nm. Le laser à colorant est constitué d'une cavité qui peut être linéaire ou en anneau. Dans ce dernier cas, le laser a une largeur spectrale plus faible que 100 kHz et est balayable sur 20 GHz. Le colorant utilisé est un mélange de Rhodamine 610 (83%) et de Rhodamine 590 (17%) afin d'optimiser le maximum de puissance lumineuse à 589 nm. Le solvant est de l'éthylène glycol. Ce laser est asservi en fréquence sur une transition hyperfine du sodium ( $3^2S_{1/2}(F = 2) \rightarrow 3^2P_{1/2}(\text{Crossover } 2/3)$ ) à l'aide d'un dispositif d'absorption saturée représenté sur la figure 2.12. La figure 2.13 montre le profil Doppler obtenu sur les atomes de la cellule de sodium représentée sur la figure 2.12, en balayant la fréquence du laser et en enregistrant le signal à l'aide de la photodiode DS. L'électronique de l'asservissement (détection synchrone et génération d'un signal d'erreur) a été développée par le service d'électronique du laboratoire.

Quelques précisions sur la figure 2.12. Le Fabry-Perot **FP** sert à analyser le faisceau sortant du laser : monomodicité, dérive fréquentielle rapide. La cavité de référence **CR** est une cavité Fabry-Perot de finesse 300-400 et d'intervalle spectral libre de 750 MHz livrée avec le laser pour l'asservir en fréquence. Elle sert à compenser les dérives rapides, les dérives lentes sont évitées par le montage d'absorption saturée et la rétro-action sur la fréquence du laser (détection synchrone).



### Détection des atomes de sodium dans le jet

Le laser de détection étant continu, on détecte les atomes de sodium du jet en fonction de leur temps d'arrivée. Le diamètre du laser à l'entrée de la chambre est de 1.5 mm et le faisceau n'est pas focalisé. On collecte la fluorescence des atomes de sodium excités par le laser à l'aide du système représenté sur la figure 2.5 : un miroir et un système de lentilles envoient la lumière collectée sur une photodiode *Thorlabs Det 100/A*. L'efficacité de collection est estimée à 4% du signal total (2% sans le miroir). Le volume excité est de  $0.05 \text{ cm}^3$ . On en déduit une densité de  $\approx 5 \cdot 10^8 \text{ atomes/cm}^3$ . La transition permettant la détection des atomes est très facilement saturée :  $10 \text{ mW/cm}^2$  suffisent (c.f. table 2.2).

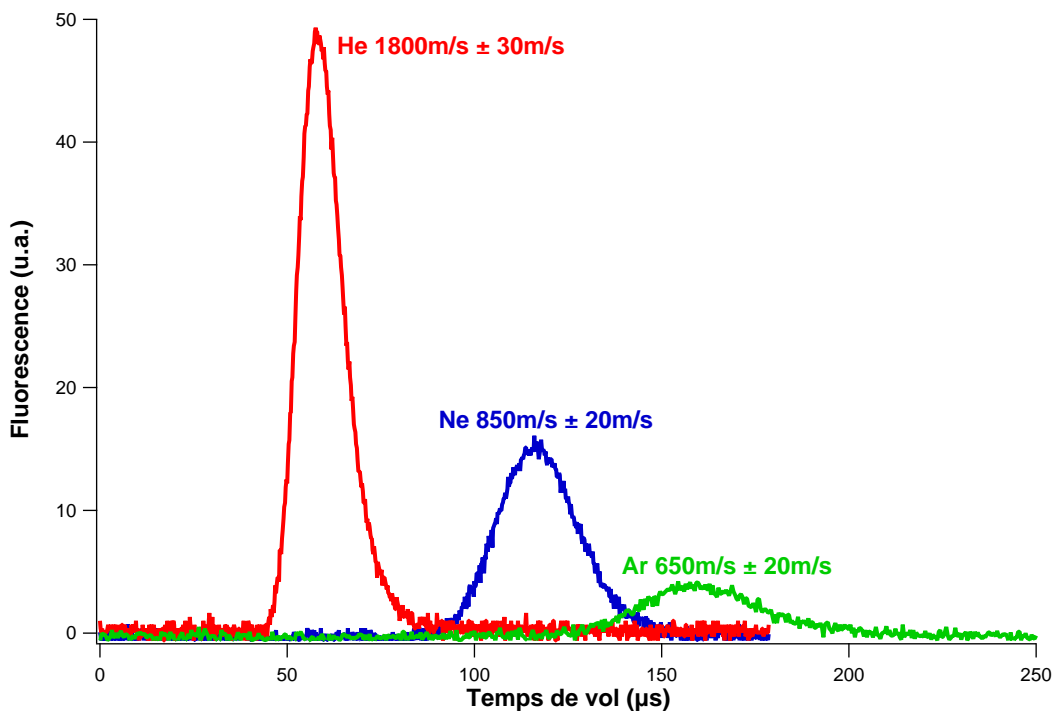


FIGURE 2.14 – Temps de vol d'atomes de sodium chargés dans différents gaz porteurs et détectés par fluorescence dans la première zone d'interaction soit 6 cm après l'écorceur.

On réalise des mesures de temps de vol en chacune des deux zones d'interactions séparées de 15 cm et présentées sur la figure 2.5. On extrait de ces temps de vol la vitesse des atomes de sodium entre ces deux zones. Le jet est supposé sans collisions dans cette partie de l'expérience ; la vitesse mesurée correspond alors à celle des atomes de sodium depuis l'écorceur. La figure 2.14 représente les temps de vol acquis dans la première zone d'interactions pour différents gaz porteurs : hélium, néon et argon.

Les profils mesurés correspondent au temps d'arrivée des atomes de sodium dans la zone de détection en ayant volé à la vitesse  $v$ . La distribution en vitesse des atomes  $\mathcal{V}$  dans le jet peut être modélisée par une distribution de Maxwell de largeur  $\delta v = \sqrt{kT_{\parallel}/m}$  (où  $k$

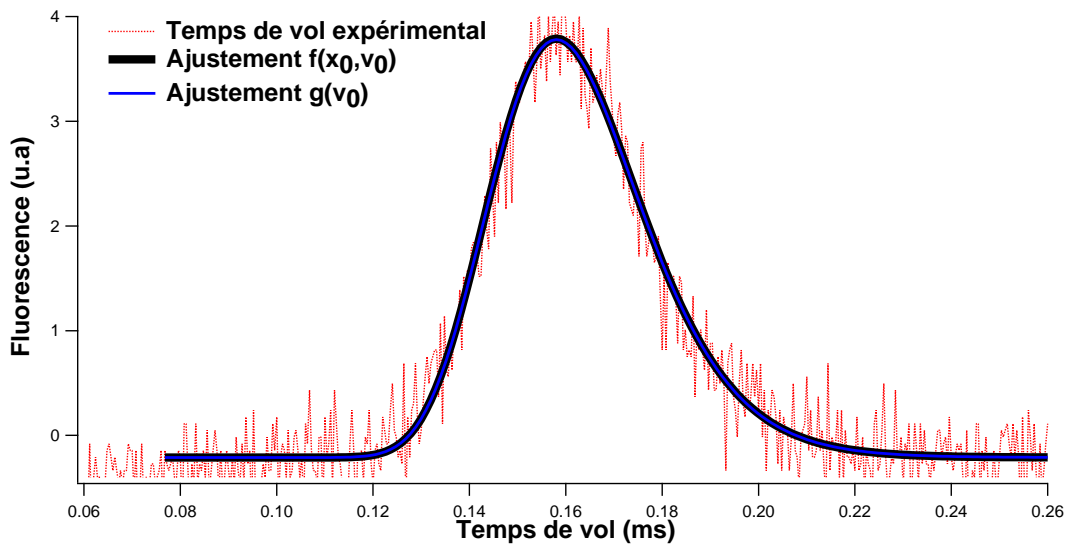


FIGURE 2.15 – Analyse du temps de vol des atomes de sodium chargés dans l'argon à 6 bars acquis dans la première zone d'interactions.

est la constante de Boltzmann,  $m$  la masse du sodium et  $T_{\parallel}$  la température du jet) :

$$\mathcal{V}(v) \propto v^2 e^{-\frac{(v-v_0)^2}{2\delta v^2}} \quad (2.25)$$

Si on considère un nuage d'atomes de sodium d'extension initiale  $\delta x_0$  ayant une telle distribution en vitesse, le temps  $t$  mis par ce nuage pour atteindre la zone de détection s'exprime de la façon suivante :

$$f(v_0, \delta v_0, \delta x_0) = A \frac{\delta x_0^2 v_0 t + a(\delta v_0 t)^2}{\sqrt{2\pi t}(\delta x_0^2 + (\delta v_0 t)^2)^{3/2}} e^{-\frac{(v_0 t - a)^2}{2(\delta x_0^2 + \delta v_0^2 t^2)}} \quad (2.26)$$

où  $A$  et  $a$  sont des paramètres ajustables.

Si par contre, on néglige son extension initiale et qu'on ne considère que sa distribution en vitesse  $\mathcal{V}$ , le temps  $t$  mis par ce nuage pour atteindre la zone de détection par rapport au temps  $t_0$  mis par une particule se déplaçant avec une vitesse  $v_0$  s'exprime par :

$$g(t_0, \delta v_0) = \frac{B}{t^2} e^{-\frac{(t-t_0)^2}{2\delta v_0^2 t^2}} \quad (2.27)$$

$B$  est dans cette fonction un paramètre ajustable.

On ajuste les données expérimentales avec ces deux fonctions afin de déterminer si l'extension initiale du nuage joue un rôle dans les temps de vol observés. La figure 2.15 montre le résultat de ces ajustements sur un temps de vol d'atomes de sodium chargés dans de l'argon. La première fonction s'ajuste avec les paramètres  $v_0=650$  m/s,  $\delta v_0=60$  m/s et  $\delta x_0$  est compatible avec 0 mm. La seconde s'ajuste avec  $t_0=0.161$  ms qui est compatible avec une vitesse de 650 m/s et  $\delta v_0=9\%$  qui est compatible avec une largeur en vitesse de 60 m/s.

Les deux fonctions reproduisent parfaitement le temps de vol expérimental. Nous en déduisons que le temps de vol obtenu est dominé par la distribution initiale en vitesse et donc qu'il s'agit d'une image du profil des vitesses longitudinales des atomes de sodium dans le jet. On remarque que les vitesses mesurées sont légèrement supérieures aux vitesses finales prédites dans la table 2.7. J'y reviendrai au paragraphe 2.4.3.

On remarque aussi que les signaux obtenus avec de l'argon comme gaz porteur sont moins importants que ceux obtenus avec de l'hélium. L'explication vient du paragraphe 2.3.3 : on forme plus d'agrégats quand on ensemence les produits de l'ablation dans un gaz porteur lourd que dans un gaz porteur léger. Ainsi on doit produire plus d'agrégats avec l'argon qu'avec l'hélium, diminuant ainsi le nombre d'atomes de sodium dans le jet d'argon par rapport à celui d'hélium.

### 2.4.1.2 Profil Doppler

La mesure du temps de vol donne la distribution longitudinale des vitesses des atomes de sodium dans le jet. Pour obtenir celle des vitesses transverses, on balaye la fréquence  $\nu$  du laser de détection autour de la fréquence de résonance, c'est à dire que l'on sonde le profil doppler du jet.

La fréquence du laser est enregistrée pour ces expériences par un lambdamètre fibré *High Finesse WS-8* de résolution 10 MHz sur la fréquence absolue du laser. Il est calibré avec le faisceau asservi par l'absorption saturée. Il est capable de mesurer des longueurs d'onde comprises entre 350 et 1100 nm, sur des faisceaux aussi bien continus que pulsés. C'est pourquoi, il sera utilisé dès lors que la fréquence d'un laser est balayée. On obtient alors la figure 2.16.

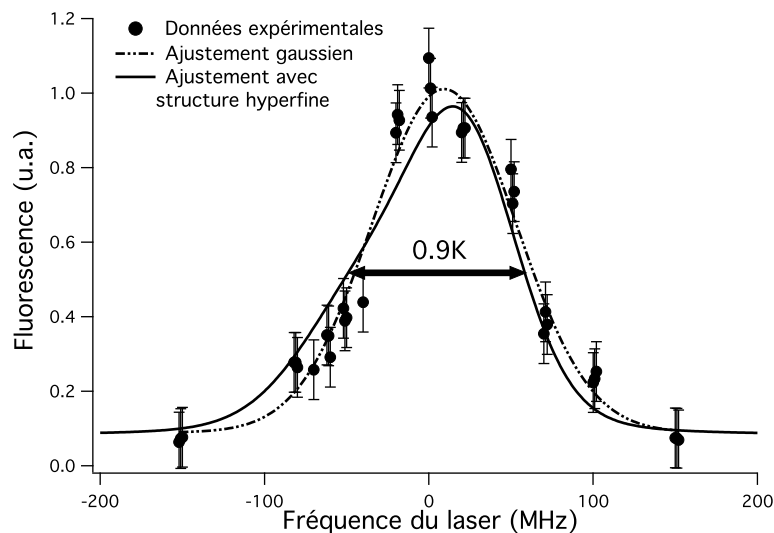


FIGURE 2.16 – Mesure du profil doppler et ajustement en prenant en compte les effets de la structure hyperfine. On obtient une température de 0.9K. Le gaz porteur est de l'argon (pression 6 bar). Énergie délivrée par le laser d'ablation : 0.47 mJ/pulse

Le profil doppler est analysé de deux façons différentes. Une première consiste à négliger

la structure hyperfine : on considère que la température transverse  $T_{\perp}$  est trop élevée pour que la structure hyperfine de l'état  $3^2P_{3/2}$  apparaisse dans le profil doppler. Dans ce cas le profil de raie est gaussien centré sur la transition  $3^2P_{3/2}-3^2S_{1/2}$  de fréquence  $\nu_0$  :

$$f(\nu_0, T_{\perp}) = Ae^{-\frac{(\nu-\nu_0)^2}{\nu_0^2 \frac{kT_{\perp}}{mc^2}}} \quad (2.28)$$

Le second point de vue consiste à prendre en considération la structure hyperfine. Il faut donc considérer trois transitions :  $3^2S_{1/2}(F=2) \rightarrow 3^2P_{3/2}(F=1, 2 \text{ ou } 3)$ . On assigne à chacune un profil de Voigt et le profil doppler est ajusté avec la somme des trois :

$$g(T_{\perp}) = \sum_i A_i \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{s_i}{1 + s_i + \frac{(u-\delta_i)^2}{(\Gamma/2)^2}} \frac{1}{\nu_0 \sqrt{\frac{2\pi kT_{\perp}}{mc^2}}} e^{-\frac{u^2}{\nu_0 kT_{\perp}/mc^2}} du \quad (2.29)$$

Dans cette équation les  $A_i$  et les  $s_i$  sont les amplitudes et les saturations relatives de chacune des raies et les  $\delta_i = \nu - \Delta_i$  avec  $\Delta_i$  écart fréquentiel entre les transitions hyperfines. Les paramètres libres de cette fonction sont les  $A_i$ , les  $s_i$ ,  $T_{\perp}$  et  $\nu_0$ .

On représente sur la figure 2.16 l'ajustement des données de l'expérience avec ces deux fonctions. L'ajustement gaussien donne une température de 1.8K alors que celui, plus complet, prenant en compte la structure hyperfine donne une température de 0.9K. La température du jet est donc suffisamment faible pour voir un effet de la structure hyperfine sur son profil Doppler.

## 2.4.2 Influence du gaz porteur

Il s'agit dans ce paragraphe d'étudier l'influence de la pression du gaz porteur sur la vitesse moyenne longitudinale et sur la température longitudinale  $T_{\parallel}$ . Les figures 2.17(a) et 2.17(b) présentent cette étude. La vitesse longitudinale du jet est normalisée à la vitesse finale attendue prévue (voir table 2.7) afin de pouvoir comparer son comportement avec la pression entre les différents gaz porteurs.

Sur la figure 2.17(b), on remarque que la température longitudinale du jet évolue de la même façon pour les trois gaz étudiés. La température diminue alors que la pression augmente, jusqu'à une valeur minimum (un plateau apparaît après 10 bar pour l'hélium et 5 bar pour l'argon). On remarque aussi que plus le gaz est lourd et plus la température finale est basse. Les collisions lors de l'expansion sont plus efficaces avec un gaz porteur plus lourd et donc la thermalisation meilleure.

Sur la figure 2.17(a), l'effet de la variation de la pression du gaz porteur dans la vanne n'est pas le même pour tous les gaz. En effet, pour l'hélium, la vitesse des atomes de sodium dans le jet ne semble pas varier avec la pression alors que pour l'argon, on remarque que plus la pression augmente et plus la vitesse finale mesurée se rapproche de la vitesse finale attendue (expansion isentropique d'un gaz d'argon à 300K). Ce comportement n'est pas attendu dans une expansion supersonique ; la vitesse finale ne doit dépendre que de la température initiale. On note aussi une vitesse finale plus élevée que celle attendue, ce qui suggère alors une température initiale plus élevée que 300K. On en déduit qu'il y a probable-

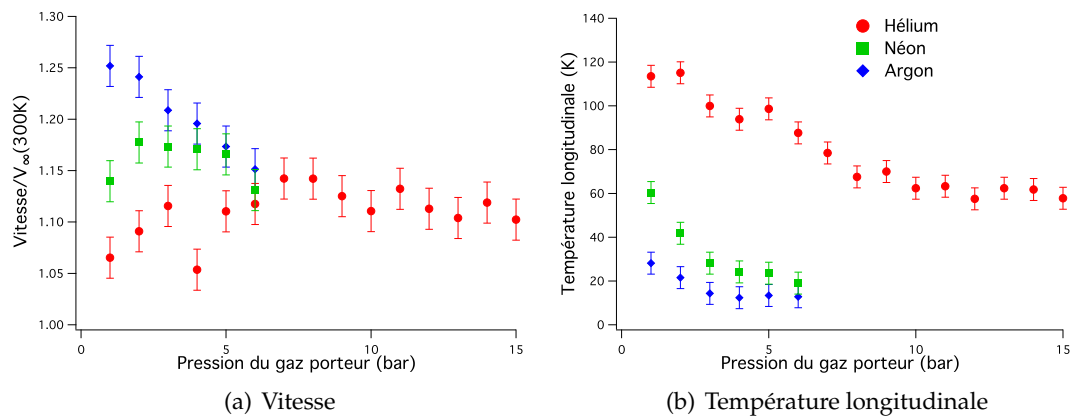


FIGURE 2.17 – Influence de la pression du gaz porteur sur la température (fig. 2.17(b)) et la vitesse moyenne du jet (fig. 2.17(a)) pour différents gaz ; l'énergie du laser d'ablation utilisée est 0.6 mJ/pulse.

ment un effet de chauffage du gaz porteur lors de l'ablation. Cette hypothèse est cohérente avec le comportement de la vitesse finale des atomes dans le jet quand on augmente la pression : en augmentant la pression, on augmente le nombre d'atomes du gaz porteur présents lors de l'ablation et donc la thermalisation par collisions sera plus efficace. Cette hypothèse se vérifie facilement en variant l'énergie apportée par l'impulsion laser.

### 2.4.3 Influence de l'énergie d'ablation

Il s'agit dans ce paragraphe d'étudier l'influence de l'énergie du pulse laser utilisé pour l'ablation sur la vitesse moyenne longitudinale et sur la température longitudinale  $T_{\parallel}$ . Les figures 2.18(a) et 2.18(b) présentent cette étude. Comme au paragraphe précédent, la vitesse finale est normalisée pour pouvoir comparer les différents gaz porteurs. En d'autres termes, la température des atomes de sodium au moment de l'ensemencement diminue avec l'énergie apportée pour l'ablation.

Sur la figure 2.18(b), on remarque que la température longitudinale du jet évolue de la même façon pour les trois gaz étudiés. La température longitudinale diminue avec l'énergie du pulse laser. On retrouve le même phénomène que lors de l'étude en pression : la thermalisation est meilleure pour des gaz porteurs lourds.

La figure 2.18(a), montre le comportement de la vitesse finale obtenue lors d'une variation de l'énergie du pulse laser. On observe un comportement net et similaire pour les trois gaz étudiés, contrairement au cas de la variation de pression du gaz porteur. La vitesse finale mesurée diminue avec l'énergie du pulse laser.

En conclusion, on observe un effet très net de l'énergie apportée par le laser d'ablation sur la vitesse finale et la température des atomes de sodium. L'hypothèse d'un gaz initial plus chaud est valide : plus le laser apporte d'énergie et plus les atomes vaporisés récupèrent d'énergie (sous forme d'énergie cinétique comme le montre [Götz et al., 1996]) et donc plus le processus de thermalisation est long.

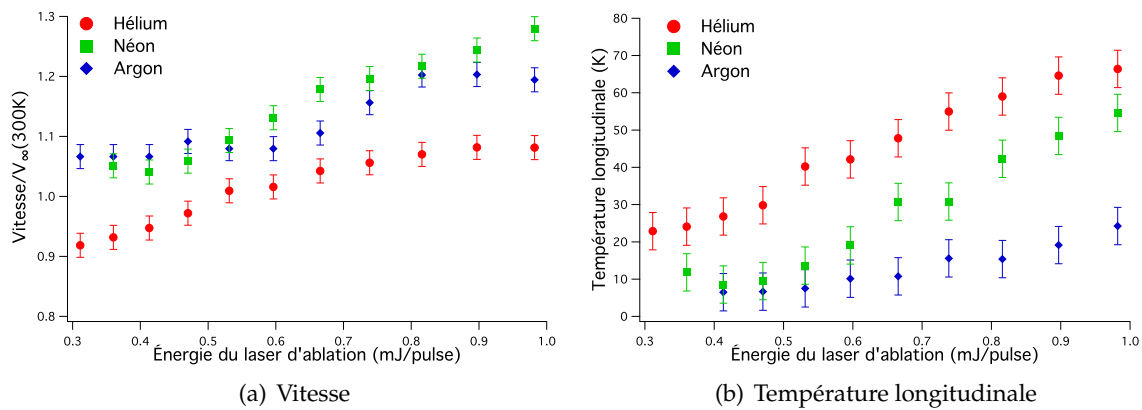


FIGURE 2.18 – Influence de l'énergie du laser d'ablation sur la température (fig. 2.18(b)) et la vitesse moyenne du jet (fig. 2.18(a)) pour différents gaz porteurs dont la pression initiale est de 6 bars.

#### 2.4.4 Conclusion sur la caractérisation du jet d'atomes de sodium

On a donc produit un jet supersonique d'atomes de sodium par ablation d'une cible solide puis ensemencement de ces atomes dans un gaz en expansion supersonique dans le vide. C'est un processus assez efficace : jusqu'à  $5 \cdot 10^8$  atomes de sodium sont chargés dans le jet.

On a mis en évidence un phénomène de chauffage dû au laser utilisé pour l'ablation. L'utilisation de pressions plus élevées (au niveau de la vanne) permet d'obtenir un meilleur jet (meilleure thermalisation des atomes de sodium avec le gaz porteur).

Les meilleures caractéristiques de jet ont été obtenues pour de l'argon avec une pression de 6 bar et une énergie d'ablation de 0.5 mJ/pulse. En effet, dans ces circonstances, on a obtenu une vitesse finale de 590m/s, une température longitudinale de 7 K et une température transverse de 0.9 K.

## 2.5 Excitation des atomes de sodium vers un état de Rydberg

Dans cette section, je traite de l'excitation vers un état de Rydberg de l'atome de sodium (le schéma d'excitation est représenté sur la figure 2.21(a)). Il s'agit d'une excitation à deux couleurs. L'énergie du premier photon est accordée sur la transition  $3^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$  (environ 330.2 nm) alors que celle du second permet d'explorer la série Rydberg (on l'accorde autour de 900 nm). La première section traite du protocole expérimental. Les autres traitent de la caractérisation de l'excitation Rydberg (profil Doppler, carte Stark, etc).

### 2.5.1 Réalisation de l'excitation

Le dispositif expérimental a été modifié pour étudier l'excitation des atomes de sodium du jet vers un état de Rydberg. Ces modifications sont présentées en détail sur la figure 2.19.

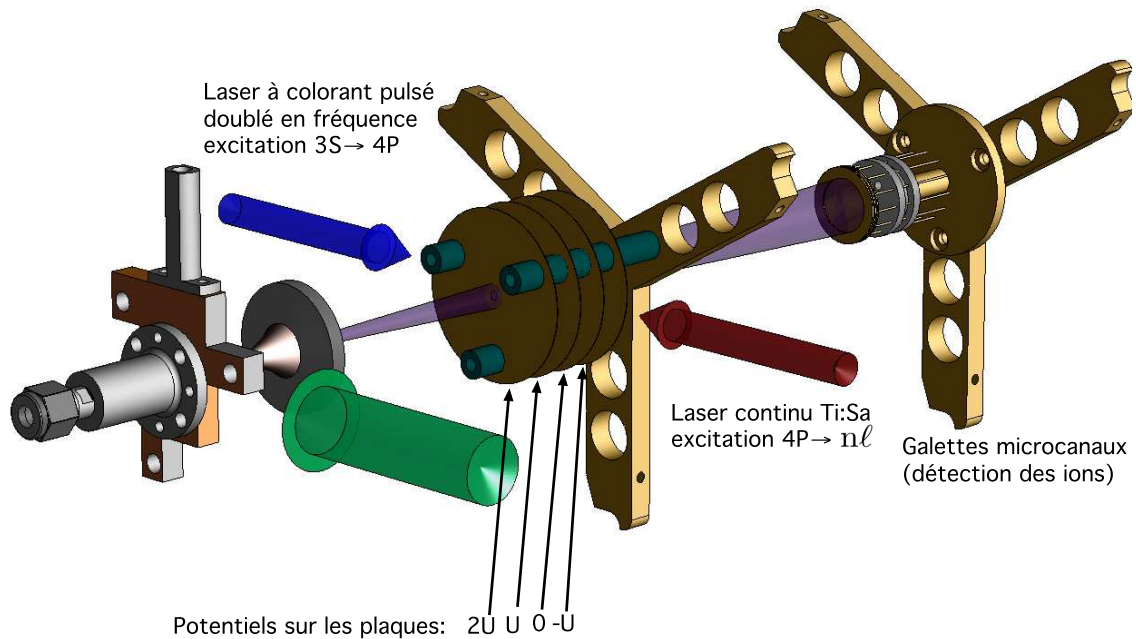


FIGURE 2.19 – Dispositif expérimental. La partie production du jet supersonique de sodium (vanne, dispositif d'ablation, écorceur) reste identique à celle de la figure 2.5. Par contre la partie contenue dans la chambre expérience a évolué. Le second dispositif de collection de la fluorescence (celui de la seconde zone d'interaction) a été complètement retiré ; le premier n'est pas représenté sur la figure mais reste partiellement en place (le miroir a été retiré). On conserve donc la possibilité de détecter le jet de sodium par fluorescence via la transition  $3^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$ . Les atomes de sodium sont ionisés puis détectés avec les galettes microcanaux. Un système de quatre plaques de  $200 \mu\text{m}$  d'épaisseur, percées en leur centre ( trou de 3 mm de diamètre) et séparées de 10 mm permet d'exciter puis de faire évoluer les atomes de sodium dans un champ électrique. Dans le sens de propagation du jet, les tensions appliquées sont proportionnelles à une tension de référence  $U$  : sur la première  $2*U$ , sur la seconde  $U$ , la troisième est à la masse et enfin la quatrième est soumise à  $-U$ . Ce choix de tension permet de définir une zone de champ électrique homogène accélérant les ions vers le détecteur. Les atomes de sodium sont excités dans l'état  $4^2P_{3/2}$  à l'aide d'un laser à colorant pulsé doublé en fréquence, puis dans un état de Rydberg  $n\ell$  à l'aide d'un laser Ti :Sa continu. Enfin les atomes de Rydberg sont détectés à l'aide d'une ionisation par impulsion de champ électrique. Cette impulsion peut être produit entre les plaques deux et trois ou entre les plaques trois et quatre en portant la plaque trois ou quatre à la haute tension (positive ou négative selon la circonstance). Les ions sont ensuite détectés sur les galettes micro-canaux (MCP). Les électrons ne sont pas collectés. Les plaques sont montées sur le système à hélice décrit au paragraphe 2.3.2 ; il est ainsi possible d'ajuster la distance entre les MCP et la dernière plaque.

Le système de production du jet d'atomes de sodium reste identique à celui décrit précédemment. La chambre expérimentale accueille un nouveau dispositif constitué de quatre électrodes (les plaques trouées) qui vont permettre de contrôler les champs électriques au voisinage des atomes de Rydberg lors des expériences car ces derniers y sont extrêmement sensibles (c.f. le paragraphe 2.2.7). La détection des atomes de Rydberg se fait grâce au détecteur ionique (MCP). On garde de plus la possibilité de détecter les atomes de sodium dans l'état fondamental avec une partie du dispositif précédent et ce à des fins de diagnostic.

La méthode usuelle pour réaliser l'excitation Rydberg est d'utiliser un laser à colorant pulsé ; cependant, la largeur spectrale de ce type de laser est tellement importante qu'il est impossible d'exciter un seul état à la fois. Nous avons opté pour un schéma d'excitation combinant un laser à colorant pulsé avec un laser Ti :Sa continu (fin spectralement). Cette combinaison a l'avantage de permettre l'excitation d'un seul état ; mais l'intérêt de ce choix vient surtout des expériences de décélération. En effet nous sommes intéressés par l'expérience suivante : l'excitation dans un état de Rydberg des atomes de sodium, puis décélération et enfin désexcitation stimulée des atomes de Rydberg avec le laser Ti :Sa. On comprend bien ainsi l'intérêt du laser continu pour l'excitation Rydberg dans ce contexte.

#### Excitation de l'état $4^2P_{3/2}$ avec un laser à colorant pulsé

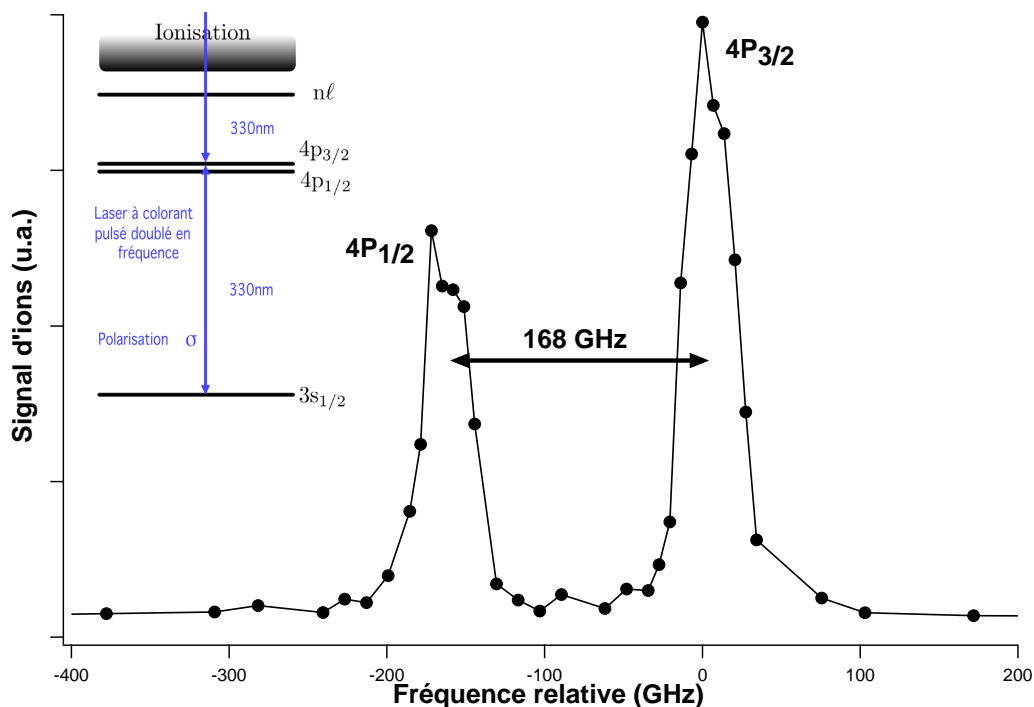


FIGURE 2.20 – Spectre obtenu en balayant la fréquence du laser à colorant pulsé sur 600 GHz. Le schéma d'excitation est représenté dans l'insert. Chaque point est la moyenne de 200 acquisitions.

Pour exciter les atomes de sodium du jet dans l'état  $4^2P_{3/2}$ , on utilise un laser à colorant



*Continuum ND6000*. Ce laser a une largeur spectrale de  $\sim 1.5$  GHz et une durée d'impulsion de  $\sim 9$  ns ; son taux de répétition est de 10Hz (c'est lui qui impose la cadence de l'expérience). Le colorant utilisé est du DCM , pompé par un laser Nd :YAG (*Continuum Powerlite Precision 8050*) doublé en fréquence (532 nm, durée d'impulsion : 9 ns, 160 mJ/pulse, largeur spectrale :  $1 \text{ cm}^{-1}$ ).

Le laser est ensuite doublé en fréquence par un cristal BBO de type I (un seul passage du faisceau pompe à travers le cristal). L'énergie maximum par impulsion du laser doublé est d'environ  $260 \mu\text{J}$ . Le faisceau envoyé dans l'expérience a un diamètre d'environ 2 mm.

La fréquence du laser est accordée sur celle de la transition  $3^2\text{S}_{1/2} \rightarrow 4^2\text{P}_{3/2}$  (environ 330.2 nm) en balayant la fréquence du laser. L'énergie contenue dans l'impulsion laser est suffisante pour que les atomes dans l'état  $4^2\text{P}_{3/2}$  absorbent un second photon et s'ionisent ; ils sont détectés sur les MCP. On obtient le spectre représenté sur la figure 2.20. Les séquences d'excitation sont répétées à une cadence de 10 Hz, imposée par le taux de répétition du laser pulsé. Le tir du laser est synchronisé avec le tir du laser d'ablation, de façon à synchroniser la présence des atomes de sodium avec celle du laser.

### Excitation Rydberg avec un laser Ti :Sa

Pour exciter les atomes de sodium depuis l'état  $4^2\text{P}_{3/2}$  vers un état de Rydberg  $n\ell$ , on utilise un laser Titane :Saphire (Ti :Sa) continu et monomode. Il s'agit d'un laser dont la cavité est en anneau. Il couvre des longueurs d'onde comprises entre 700 nm et 1000 nm. Deux modèles ont été utilisés successivement. Le premier est un *Coherent Ring 899*. Ce laser a une largeur spectrale de l'ordre de  $\sim 1$  MHz ; il est balayable sur des plages de 30 GHz sans saut de mode. Il délivre environ 300 mW à 900 nm.

Le second est un laser *Coherent MBR-110* ; il est utilisé depuis janvier 2009. Sa largeur spectrale est inférieure à 75 kHz ; il est balayable sur des plages de 40 GHz sans saut de mode. Il délivre environ 1 W à 900 nm. Le balayage de la fréquence du MBR-110 est contrôlable par l'ordinateur ; il est possible de lui spécifier l'intervalle, la durée et l'offset du balayage ce qui est très pratique pour les expériences où l'on fait varier la fréquence du laser (synchronisation avec l'expérience). Le diamètre du faisceau envoyé dans l'expérience est de 1.2 mm.

La fréquence absolue est mesurée à 10MHz près (et enregistrée) au besoin par un lambda-mètre fibré calibré sur l'absorption saturée du sodium (voir le paragraphe 2.4.1.1).

Après avoir été excités du niveau  $3^2\text{S}_{1/2}$  vers le niveau  $4^2\text{P}_{3/2}$  par le laser pulsé, les atomes sont excités vers un état de Rydberg  $ns$  ou  $nd$  par le laser continu. Le faisceau bleu est atténué de façon à ne plus produire d'ions. Les séquences d'excitation sont répétées à une cadence de 10 Hz, imposée par le taux de répétition du laser pulsé.

Dans un premier temps, on laisse les atomes de Rydberg en vol libre dans le jet jusqu'au détecteur situé suivant l'axe du jet (les galettes micro-canaux). Les atomes de Rydberg sont ionisés au voisinage du détecteur. La figure 2.22(a) montre différents temps de vol obtenus pour l'état 48s avec différentes puissances du laser d'excitation Ti :Sa. On remarque que la puissance du Ti :Sa influe sur la quantité d'atomes excités. On analyse les temps de vol enregistrés comme ceux des atomes de sodium (figure 2.15) : on ajuste les données expéri-

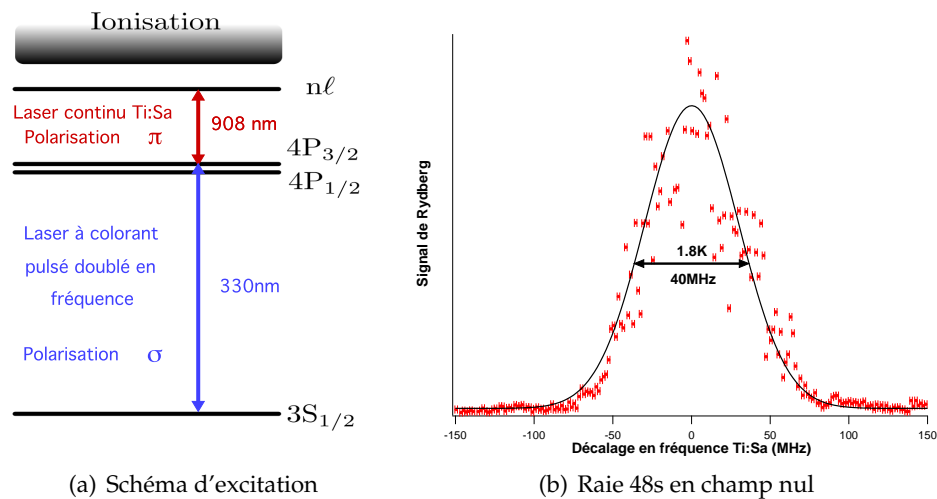


FIGURE 2.21 – Excitation d'un état de Rydberg

mentales avec une distribution en vitesse. Cette analyse révèle que la température longitudinale des atomes de Rydberg est identique pour tous les temps de vol et est de 7.5 K dans les conditions de l'expérience (He à 6 bar). L'excitation laser fait donc une sélection dans la distribution en vitesse initiale des atomes de sodium (He à 6 bar :  $T_{\parallel} \sim 50\text{K}$ ).

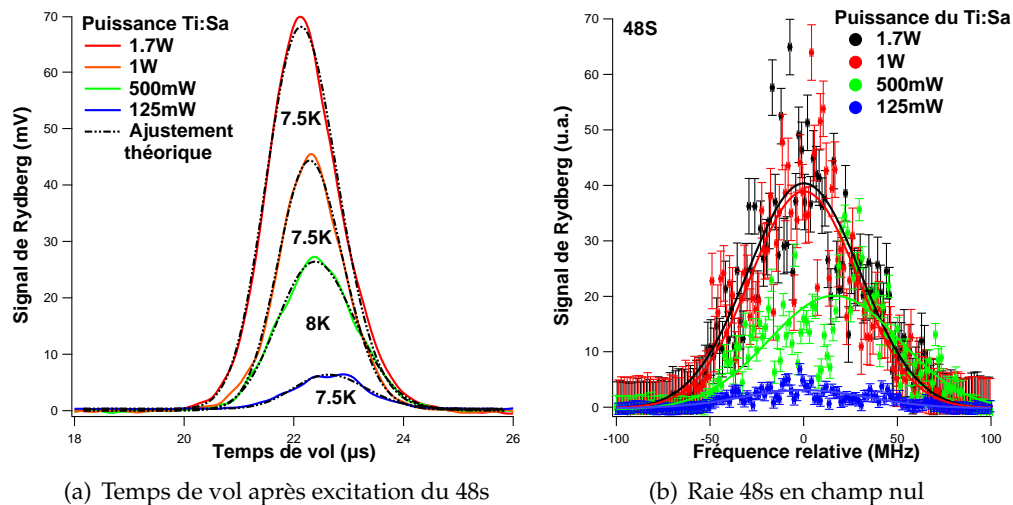


FIGURE 2.22 – Excitation d'un état de Rydberg. Le gaz porteur est de l'hélium à 6 bar. L'énergie du laser d'ablation est d'environ 0.6 mJ/pulse. Sur la figure 2.22(b) les traits continus correspondent à l'ajustement du profil doppler. Ils correspondent à une température de 1.8 K.

Nous analysons les profils Doppler obtenus pour chacune de ces puissances laser avec la fonction 2.28 décrite précédemment. On obtient une largeur de raie identique pour toutes les puissances laser : 40 MHz. Cela correspond à une température de 1.8 K. L'intensité maximum obtenue avec 1.7 W est la même que celle obtenue pour 1 W. On en déduit qu'au dessus de 1

W, la transition est saturée. En revanche, on ne constate pas d'élargissement dû à la puissance du laser.

### 2.5.2 Détection ionique des atomes de Rydberg

Une fois les atomes de Rydberg formés, ils sont détectés sélectivement par ionisation à l'aide d'une rampe de champ électrique. Cette rampe de champ électrique est appliquée entre la seconde et la troisième plaque si l'on veut détecter juste après l'excitation ; sinon cette rampe est appliquée entre la troisième et la dernière plaque. Le sens du champ créé est choisi de façon à accélérer les ions vers le détecteur ionique. En augmentant, l'amplitude du champ électrique atteint les seuils d'ionisation d'états de Rydberg de plus en plus liés. Nous pouvons appliquer des tensions suffisamment intenses pour ioniser l'état 21d ce qui correspond à un seuil de 2 kV/cm.

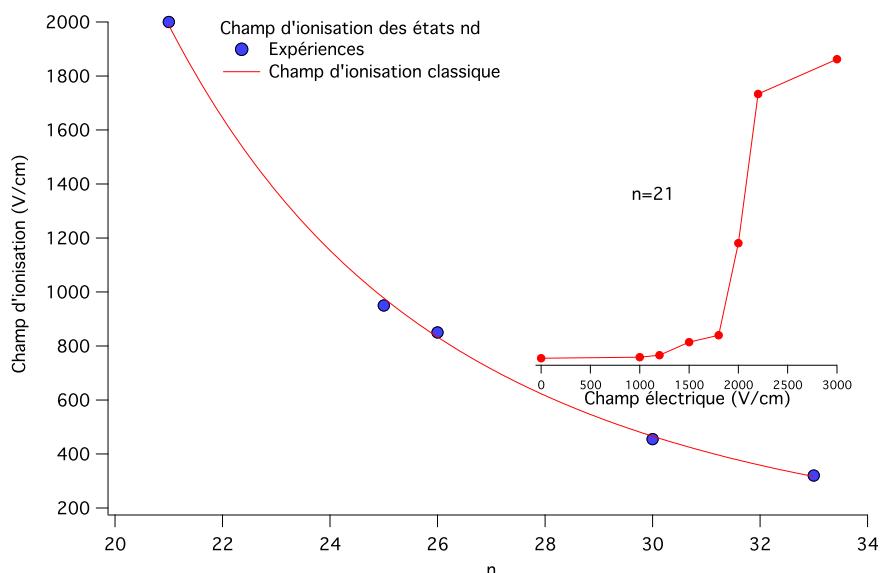


FIGURE 2.23 – Ionisation des états de Rydberg.

Les ions produits sont accélérés vers les galettes micro-canaux, en passant par une zone de temps de vol de 10 cm. Le signal résolu en temps est visualisé, intégré et enregistré sur l'oscilloscope numérique. Le délai entre l'excitation des atomes et leur ionisation par le champ électrique peut être contrôlé à l'aide de boîtes à retard *Stanford DG-535* dont la précision est de l'ordre de la nanoseconde.

En façonnant l'impulsion de champ électrique ionisante, nous sommes capables de détecter successivement en séparant les temps d'arrivée sur le détecteur d'environ une microseconde, les états 48S et 48P dont les champs d'ionisation sont séparés de 5 V/cm environ (le champ d'ionisation classique de l'état 48s est de 75 V/cm).

### 2.5.3 Contrôle de la polarisation

Pendant l'excitation, un champ électrique peut être appliqué entre les plaques deux et trois (c'est entre ces deux plaques qu'est réalisée l'excitation). Ce champ électrique peut être utilisé notamment pour polariser les atomes de Rydberg dans un état  $|n\ell jm_j\rangle$  donné.

Le laser pulsé réalisant l'excitation  $3^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$  est polarisé linéairement dans une direction orthogonale à celle du champ électrique appliqué. Ne disposant pas d'optique de polarisation adaptée à la longueur d'onde de cette radiation, nous n'avons pas pu tester l'effet de la polarisation de ce laser sur l'état de Rydberg excité. La polarisation vue par les atomes est donc  $\sigma^\pm$ . On passe donc d'un état  $|m_\ell = 0\rangle$  à un état  $|m_\ell = 1\rangle$ . L'état excité est  $4^2P_{3/2}$  les  $m_j$  accessibles sont 1/2 et 3/2. L'excitation Rydberg est réalisée par une radiation dont nous pouvons contrôler la polarisation. Dans le cas d'une polarisation vue par les atomes  $\pi$ , l'état final est de moment angulaire  $|m_\ell = 1\rangle$  et les  $m_j$  accessibles sont 1/2 et 3/2. Dans le cas d'une polarisation  $\sigma$ , l'état final est de moment angulaire  $|m_\ell = 0\rangle$  ou  $|m_\ell = 2\rangle$  et les  $m_j$  accessibles sont 1/2 pour  $|m_\ell = 0\rangle$  et 3/2 et 5/2 pour  $|m_\ell = 2\rangle$ .

C'est ce que l'on observe sur la figure 2.24 qui compare l'excitation pour différentes polarisations du laser Ti :Sa de l'état 21d à un champ électrique de 15 V/cm. En effet, lorsque la polarisation du laser Ti :Sa est parallèle à la direction du champ électrique appliqué (c'est la polarisation horizontale sur la figure), il est possible d'exciter les états de  $m_j = 1/2$  et  $m_j = 3/2$ ; pour ces derniers seuls les états de  $m_\ell = 1$  sont accessibles. De même, lorsque la polarisation du laser Ti :Sa est orthogonale à la direction du champ électrique appliqué (c'est la polarisation verticale sur la figure), il est possible d'exciter les états de  $m_\ell = 0$ ,  $m_j = 1/2$  (le pic obtenu est moins large que pour l'excitation en polarisation  $\pi$  et est centré du côté rouge du spectre) et  $m_\ell = 2$ ,  $m_j = 3/2$  et  $m_j = 5/2$  (apparition du pic à la position  $m_\ell = 2$ ).

On comprend donc qu'il est possible d'exciter un seul état dès lors que les champs électromagnétiques sont très bien contrôlés. Cela est indispensable à la fois pour analyser proprement l'excitation en fonction du champ électrique et aussi pour les expériences de décélération où l'on ne veut exciter qu'un seul état de Rydberg; l'état voulu doit avoir l'orbite la moins pénétrante possible (durée de vie la plus longue) on est donc intéressé par l'état de nombres quantiques  $m_\ell = 2$ . Actuellement, les champs électriques appliqués sur l'expérience sont définis à 20 mV/cm près (l'incertitude vient des instabilités des alimentations en tension utilisées).

### 2.5.4 Comportement d'un état de Rydberg en champ électrique

Nous avons réalisé des spectres expérimentaux de haute résolution des états de Rydberg en champ électrique. C'est ce qui est représenté sur la figure 2.25. Nos calculs (voir la figure 2.2) sont reportés sur la même figure. On constate un très bon accord de ces spectres avec le modèle théorique. Cependant, ils ne sont pas suffisamment résolus pour obtenir de nouvelles valeurs plus précises des défauts quantiques du sodium.

Cette spectroscopie de haute résolution nous permet, par contre, d'extraire la valeur expérimentale des moments dipolaires des états, ce qui sera très utile pour la suite. De même, un petit champ électrique de 10 V/cm pour  $n=21$  permet de lever la dégénérescence des

états de la multiplicité et de les peupler avec le laser Ti :Sa.

À ma connaissance, les seules cartes Stark expérimentales de l'atome de sodium ont été publiées en 1976 [Littman et al., 1976]. Ces cartes Stark ont été réalisées avec des lasers pulsés bien plus larges que le laser Ti :Sa que nous avons utilisé : leur résolution est de 6 GHz ( $0.2 \text{ cm}^{-1}$ ) alors que celle de nos spectres est inférieure au 1 MHz. Il nous suffit donc de faibles champs électriques pour adresser individuellement les états de la multiplicité.

## 2.6 Conclusion

La réalisation d'un jet supersonique pulsé d'atomes de sodium est une tâche complexe et importante : de nombreux paramètres jouent un rôle non négligeable. Par conséquent, cette étape fut longue à franchir mais elle a permis de réaliser les expériences présentées dans le chapitre suivant avec un dispositif expérimental stable.

J'ai présenté l'atome de sodium, ses premiers états excités qui nous servent à caractériser le jet et ses états de Rydberg que nous utiliserons dans les expériences suivantes. J'ai également présenté les moyens mis en oeuvre pour réaliser un jet supersonique pulsé d'atomes de sodium : l'ablation laser d'une cible solide de sodium, l'ensemencement d'un jet supersonique pulsé de gaz rare avec les produits de l'ablation et la détection par fluorescence induite par laser des atomes de sodium dans le jet.

Nous avons montré qu'il est possible de réaliser, sur notre dispositif expérimental, un tel jet avec les caractéristiques de température suivantes :  $T_{\parallel} \sim 5K$  et  $T_{\perp} \sim 1K$  pour l'argon à 6 bar. Nous avons également mis en évidence un effet de chauffage lors de l'ablation.

Nous avons ensuite réalisé l'excitation des atomes de ce jet dans un état de Rydberg à l'aide d'un laser pulsé et d'un laser continu. Cette excitation sélectionne une partie des atomes de sodium. Les caractéristiques de température du nuage excité sont meilleures que celle du nuage initial ( $T_{\parallel} \sim 8K$  et  $T_{\perp} \sim 2K$  pour le nuage d'atomes dans l'état de Rydberg contre  $T_{\parallel} \sim 50K$  et  $T_{\perp} \sim 8K$  dans le jet de sodium dans l'état fondamental pour l'hélium à 6 bar). Les états de Rydberg sont détectés sélectivement en les ionisant avec une rampe de champ électrique. Il est de plus, possible d'exciter un état de Rydberg  $|nljm_j\rangle$  bien défini en contrôlant bien les polarisations des lasers d'excitation et les champs électriques.

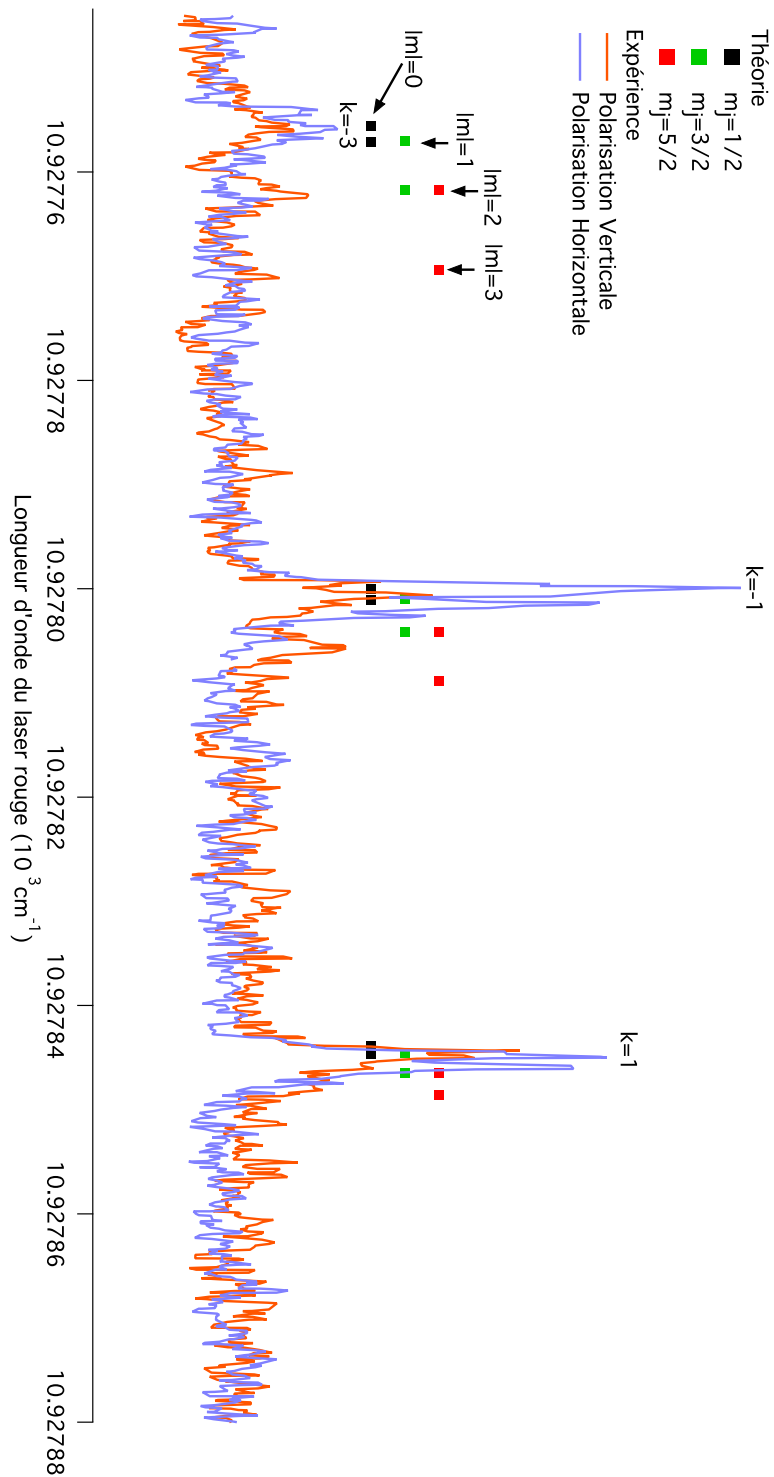
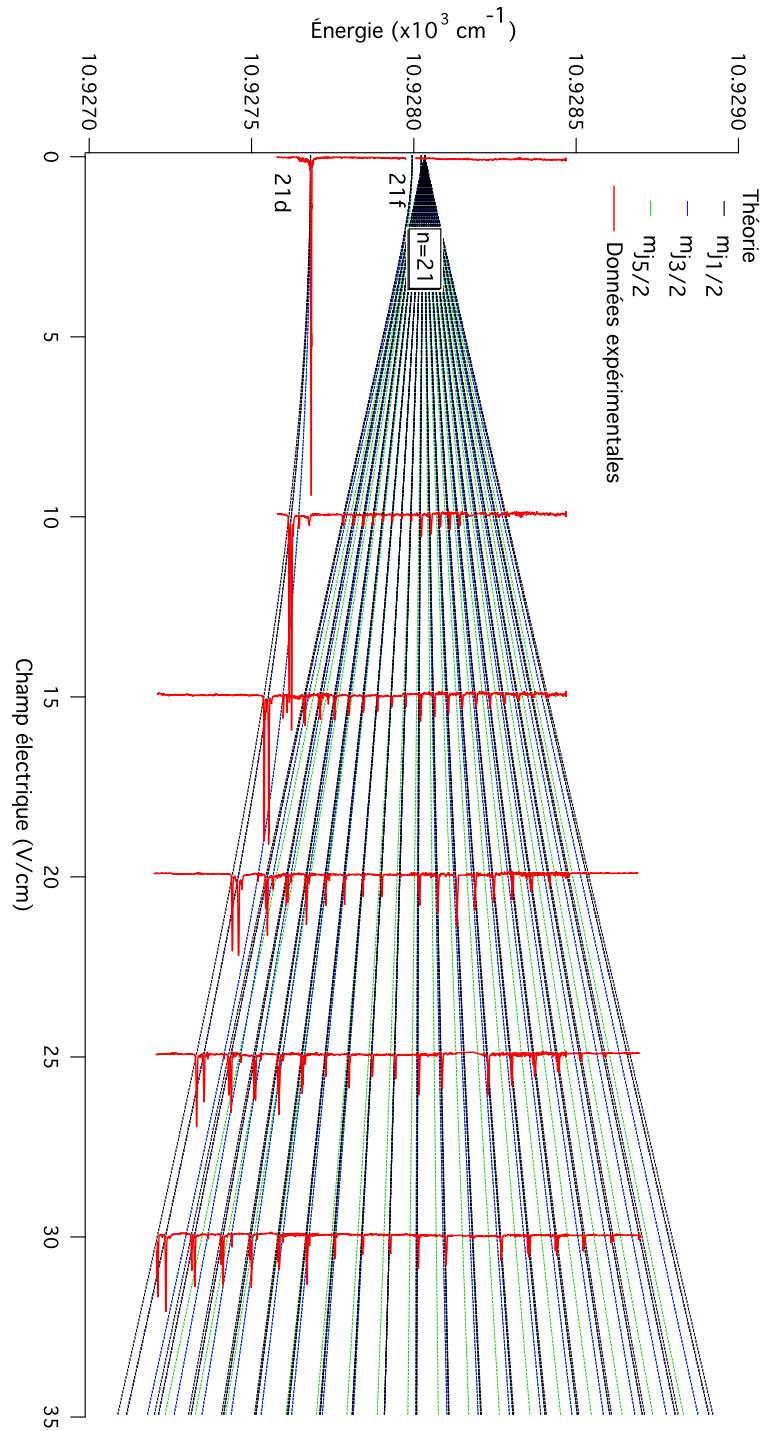


FIGURE 2.24 – Effet de la polarisation du laser Ti :Sa sur les états accessibles. Le champ électrique appliqué est de 15 V/cm. Le manifold  $n=21$  est excité. Les valeurs de  $k=n_1 - n_2$  est mentionné pour chaque raie. Spectre réalisé avec le laser Ti :Sa *Cohérent 899*.

FIGURE 2.25 – Carte Stark expérimentale réalisée avec le laser Ti :Sa *Cohérent* 899.

## Chapitre 3

# Changement d'état interne d'une paire d'atomes de Rydberg assisté par champ électrique

*The most exciting phrase to hear in science,  
the one that heralds new discoveries,  
is not 'Eureka !' (I found it !) but 'That's funny ...'*  
Isaac Asimov

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b> . . . . .	<b>82</b>
<b>3.2</b>	<b>Le modèle théorique : approche Landau-Zener</b> . . . . .	<b>86</b>
<b>3.3</b>	<b>Dépendances de la probabilité de changement d'état</b> . . . . .	<b>90</b>
3.3.1	Distance entre atomes . . . . .	90
3.3.2	Influence de la dérivée du champ électrique au champ de résonance . . . . .	91
3.3.3	Dépendance en nombre quantique principal . . . . .	91
<b>3.4</b>	<b>Expériences</b> . . . . .	<b>93</b>
3.4.1	Dispositif et caractéristiques de l'expérience . . . . .	93
3.4.2	Expériences avec excitation Rydberg en champ nul . . . . .	97
3.4.3	Investigations sur d'autres résonances . . . . .	100
3.4.4	Influence de la vitesse de passage sur l'adiabaticité de la transition . . . . .	101
3.4.5	Conclusions sur les expériences . . . . .	102
<b>3.5</b>	<b>Double passage Landau-Zener dans un gaz dipolaire gelé</b> . . . . .	<b>102</b>
<b>3.6</b>	<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>105</b>

---



### 3.1 Introduction

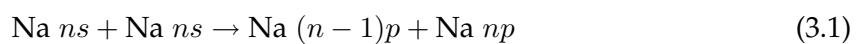
Dans ce chapitre, je m'intéresse au comportement d'une paire d'atomes de Rydberg plus proches voisins dans le jet supersonique, en présence d'un champ électrique. Les niveaux d'énergie des atomes sont alors déplacés par effet Stark. Comme dans le cas d'un diagramme Stark pour un atome, les niveaux Stark d'une paire d'atomes peuvent se croiser pour certaines valeurs de champ électrique. Les énergies des deux états de la paire d'atomes sont alors dégénérées. Pour de telles valeurs du champ électrique, il est possible que la paire d'atomes de Rydberg change d'état interne s'il existe un couplage entre les deux courbes se croisant. C'est le cas, des états que nous considérons ici :  $ns+ns - (n-1)p+np$ . Pour l'atome de sodium, il existe en effet une dégénérescence pour les deux états de la paire d'atome ( $ns+ns$  et  $(n-1)p+np$ ) à un champ électrique donné nommé par la suite champ de résonance. Cette dégénérescence est levée du fait de l'interaction dipôle-dipôle entre les deux atomes. Cela peut se traduire par un changement de l'état interne de la paire d'atomes.

Ce changement d'état interne a déjà été observé dans deux contextes très différents. Il a tout d'abord été mis en évidence dans des jets effusifs ( $T \sim 300$  K) d'atomes de Rydberg en 1981. Le changement d'état interne se produit lors de collisions binaires lorsque le champ électrique correspond au champ de résonance. On parle de collisions résonantes. Des expériences plus récentes réalisées en 1998 rapportent, dans des gaz gelés ( $100 \mu\text{K}$ ), un changement d'état des atomes de Rydberg lorsque le champ électrique est au champ de résonance. L'interaction dipôle-dipôle entre les atomes de Rydberg de la paire explique ce changement d'état. On parle de transitions résonantes entre états de Rydberg. Je propose de détailler ces deux contextes.

#### Collisions résonantes

Une des premières expériences de transfert résonant d'excitation est réalisée avec des atomes de Rydberg de sodium [Safinya et al., 1981]. Les atomes de sodium d'un jet effusif ( $T \sim 300$  K) sont optiquement excités dans un état de Rydberg en présence d'un champ électrique. La présence du champ électrique modifie les énergies des états par effet Stark. Les atomes de Rydberg sont ionisés par une rampe de champ électrique. Cette rampe permet de discriminer entre différents  $n$ ,  $\ell$  et  $|m_\ell|$ . La figure 3.1 montre le résultat d'une de ces expériences issue de [Gallagher et al., 1982] où l'état  $17s$  est excité en présence d'un champ électrique variable autour de  $540$  V/cm. Les atomes dans l'état  $17p$  sont sélectivement ionisés par une impulsion de champ électrique  $2 \mu\text{s}$  après l'excitation laser. Des résonances apparaissent à chaque fois que le champ électrique modifie l'énergie afin que l'état  $17s$  soit équidistant en énergie dans le diagramme Stark des états  $16p$  et  $17p$ .

Dans ces expériences, les atomes excités dans l'état  $ns$  échangent de façon résonante leur énergie interne au cours de collisions binaires en présence d'un champ électrique statique suivant la réaction :



Si l'on prend en compte la structure magnétique de l'atome, quatre résonances dont la

position dépend du champ électrique (c.f. figure 3.1) peuvent être observées :

$$\text{Na } ns (m = 0) + \text{Na } ns (m = 0) \rightarrow \text{Na } (n - 1)p (m = 0) + \text{Na } np (m = 0) \quad (3.2)$$

$$\text{Na } ns (m = 0) + \text{Na } ns (m = 0) \rightarrow \text{Na } (n - 1)p (m = 0) + \text{Na } np (m = 1) \quad (3.3)$$

$$\text{Na } ns (m = 0) + \text{Na } ns (m = 0) \rightarrow \text{Na } (n - 1)p (m = 1) + \text{Na } np (m = 0) \quad (3.4)$$

$$\text{Na } ns (m = 0) + \text{Na } ns (m = 0) \rightarrow \text{Na } (n - 1)p (m = 1) + \text{Na } np (m = 1) \quad (3.5)$$

L'interaction dipôle-dipôle entre les deux atomes de Rydberg rend ces collisions binaires très efficaces. Cette interaction dépend de la distance internucléaire  $r$  entre les deux atomes :  $\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 / r^3 - 3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) / r^5$ .  $\mu_1$  et  $\mu_2$  correspondent aux moments dipolaires électriques de transition entre les états  $ns$  et  $(n - 1)p$  et  $ns$  et  $np$  respectivement. La figure 3.1 (en haut, à droite) décrit la collision binaire : les deux atomes de Rydberg 1 et 2 de vitesse relative  $\vec{v}$  effectuent une collision de paramètre d'impact  $\vec{b}$ . La distance interatomique s'écrit  $\vec{r} = \vec{b} + \vec{v}t$ .

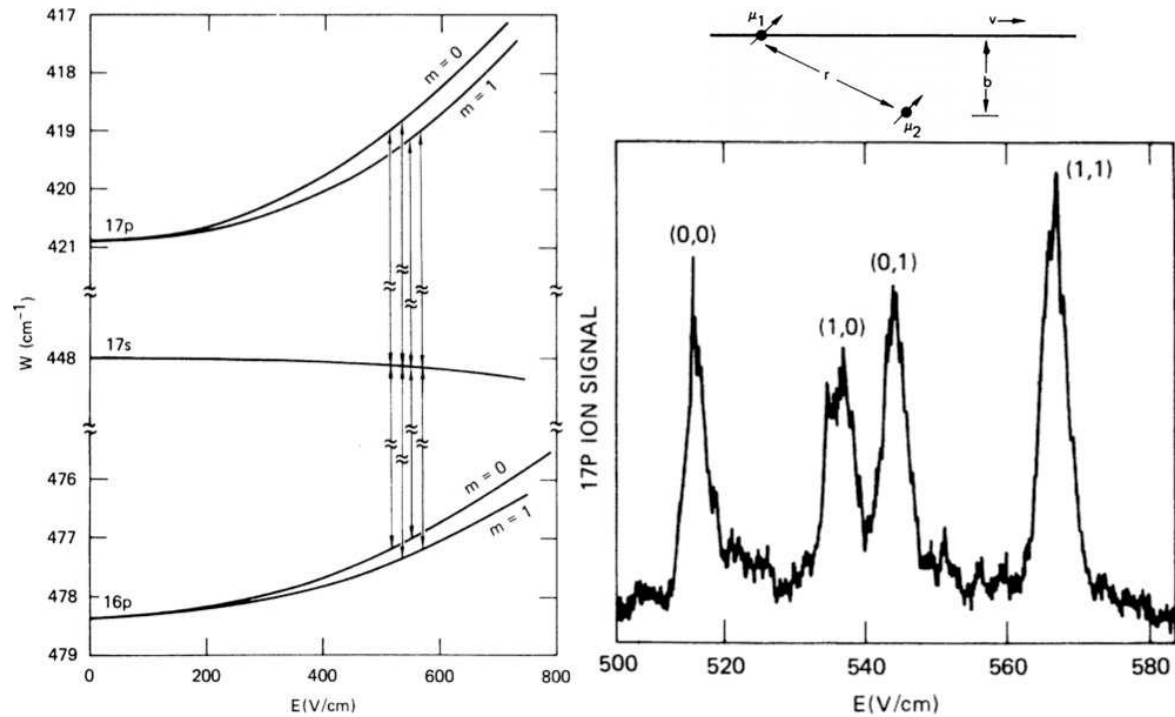


FIGURE 3.1 – Collisions résonnantes entre atomes de Rydberg de sodium dans un jet thermique. Figures issues de [Gallagher et al., 1982]. À gauche sont représentés les niveaux d'énergie pour les états 16p, 17s et 17p du sodium en champ électrique. Les résonances sont indiquées par des flèches. À droite, en haut, figure un schéma décrivant la collision résonnante. En bas, à droite, il s'agit du signal de 17p après l'excitation du 17s. Les résonances apparaissent à chaque fois que l'état 17s est équidistant en énergie des états 16p et 17p.

Pour fixer les ordres de grandeur, on peut considérer que le couplage entre les deux atomes est constant et de l'ordre de  $\mu_1 \mu_2 / b^3$  où  $\mu_1 \sim \mu_2 \sim 0.6n^2$  et le temps d'une collision est de l'ordre de  $2b/v$ . La probabilité de changer d'état à résonance vaut  $P(b) = \sin^2(2\mu_1 \mu_2 / b^2 v)$ . Le paramètre d'impact donnant la plus grande probabilité de transition vaut :

$b_0^2 = 4\mu_1\mu_2/\pi v$ . La section efficace de collisions  $\sigma$  en unité atomique est de l'ordre de  $\pi b_0^2 \sim 4\mu_1\mu_2/v$ .

Dans un jet thermique à 300 K, la vitesse relative moyenne est d'environ  $v = 350$  m/s. Le paramètre d'impact donnant une probabilité maximum vaut  $b_0 \approx 0.6 \mu\text{m}$  pour  $n=17$ . La section efficace vaut  $\sigma \approx 10^{-8} \text{ cm}^2$ . Le temps de collision vaut environ 1.5 ns [Kachru et al., 1983; Gallagher and Pillet, 2008].

### Transfert résonant d'excitation

Dans le cas d'un gaz ultra-froid ( $T \sim 100 \mu\text{K}$ ) dans un piège magnéto-optique, un changement d'état interne des atomes de Rydberg se produit en présence d'un champ électrique comme par exemple dans l'expérience décrite dans [Mourachko et al., 1998; Anderson et al., 1998]. Dans l'expérience [Mourachko et al., 1998], la réaction étudiée est  $\text{Cs } np_{3/2} + \text{Cs } np_{3/2} \rightarrow \text{Cs } ns + \text{Cs } (n+1)s$ . La vitesse des atomes est de l'ordre de 10 cm/s, ce qui conduirait si on raisonne en terme de collisions, à un très grand paramètre d'impact  $b_0 \approx 60 \mu\text{m}$  proche de la taille du nuage atomique. Le temps caractéristique d'une collision serait de l'ordre de 500  $\mu\text{s}$  ce qui est bien plus grand que le temps de vie des niveaux de Rydberg considérés. Durant le temps de l'expérience, quelques microsecondes, le mouvement des atomes ( $\sim 100$  nm) est bien plus faible que la distance internucléaire moyenne, ce qui permet de le négliger en première approximation. On parle alors de gaz de Rydberg gelé. En conséquence, il n'est plus possible de représenter le système comme des paires d'atomes proches en collisions. Le système doit être perçu comme un ensemble d'atomes en interaction (interaction dipôle-dipôle sans collisions).

Le résultat de l'expérience [Mourachko et al., 1998] est donné par la figure 3.2. Comme dans le cas des collisions résonnantes, on observe, pour une valeur de champ électrique donné, la résonance attendue. Elle correspond à un transfert d'atomes dans l'état 24s du césium alors que les atomes ont été excités dans l'état 23p. Aux fortes densités, on observe un fort élargissement de ces résonances. Ce résultat est totalement différent de celui des collisions résonnantes où la largeur est de l'ordre de  $v/b$  et est indépendante de la densité du gaz de Rydberg. En considérant que l'interaction dipôle-dipôle entre atomes de Rydberg proches voisins pilote principalement l'évolution du système, on s'attend effectivement à un comportement d'élargissement en fonction de la densité mais inférieur d'un ou deux ordres de grandeur. La compréhension des largeurs fait intervenir la migration des produits de réaction  $ns$  et  $(n+1)s$  dans l'environnement du gaz excité :  $ns+np \rightarrow np+ns$  et  $(n+1)s+np \rightarrow np+(n+1)s$ .

### Notre cas : gaz de Rydberg gelé - collisions à très basses énergie

Nous considérons ici un gaz d'atomes de sodium excités dans un état de Rydberg décrit précédemment. La température de ce gaz de Rydberg est de l'ordre de 8 K. Nous considérons la résonance (3.1). Ce régime de température est intermédiaire par rapport au jet effusif et au gaz gelé. La vitesse relative moyenne entre deux atomes est  $v \sim 53$  m/s. Dans une vision collisionnelle, pour  $n=48$ , on a une section efficace de collision  $\sim 8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$ . Le temps de

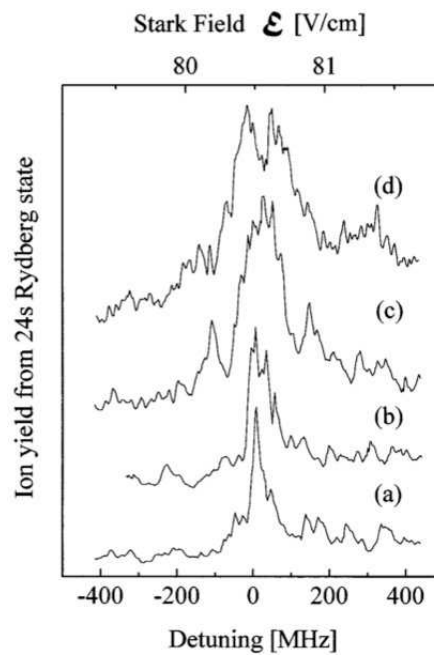


FIGURE 3.2 – Signal de  $(n+1)s$  mesuré pour  $n=23$  pour différentes densités comprises entre  $4 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$  (a) et  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  (d). Figure issue de [Mourachko et al., 1998]

collision vaut environs  $0.2 \mu\text{s}$  ce qui reste bien inférieur à la durée de vie de l'état  $48s$  ( $\sim 70 \mu\text{s}$ ). En  $200 \text{ ns}$ , le mouvement relatif entre les deux atomes de Rydberg est de  $\sim 10 \mu\text{m}$ . On se trouve dans une situation où le gaz va se comporter comme un gaz de Rydberg en collisions. Cependant, on peut se placer dans le régime des gaz de Rydberg gelé en considérant des temps d'interaction dipôle-dipôle très inférieurs à  $200 \text{ ns}$  c'est à dire en appliquant par exemple des variations de champ électrique très rapides. Nous nous proposons dans ce chapitre de réaliser une transition à la résonance (3.1) par une variation rapide et adiabatique à travers la résonance. Le but est de réaliser une transition Landau-Zener au croisement évité entre les états  $|ns, ns\rangle$  et  $|(n-1)p, np\rangle$ .

J'étudie dans ce chapitre la transition (3.1) du système à deux atomes de Rydberg de sodium. Je me limite aux états de paire d'atomes de sodium  $|ns, ns\rangle$  et  $|(n-1)p, np\rangle$ . Je propose d'interpréter cette transition avec une vision moléculaire où l'interaction dipôle-dipôle lève la dégénérescence entre les états  $|ns, ns\rangle$  et  $|(n-1)p, np\rangle$  d'une paire d'atomes de Rydberg. Cette levée de dégénérescence va être traitée avec le modèle Landau-Zener puisque la paire d'atomes va être soumise à un champ électrique dépendant du temps et atteignant au cours de sa variation le champ correspondant à la résonance. On s'attend à un changement d'état interne correspondant à la transition Landau-Zener.

L'étude de ces résonances est importante car elle peut jouer un rôle dans les expériences de décélération Stark-Rydberg (c.f. chapitre 4). En effet, dans l'expérience de décélération, nous appliquons à des atomes de Rydberg un gradient de champ électrique de façon à exercer une force et donc manipuler leur quantité de mouvement. Des résonances en champ électrique pour des paires d'atomes de Rydberg peuvent être traversées pendant la décélé-

ration [Kachru et al., 1983]; lors de ces résonances une partie des atomes de Rydberg change d'état interne et donc de moment dipolaire. Or le décélérateur est optimisé pour des particules ayant un certain moment dipolaire que l'on veut maintenir constant. Par conséquent, le gradient de champ électrique ressenti par ces atomes n'est alors plus optimisé et ceux-ci sont perdus pour la décélération.

La première partie de ce chapitre concerne la présentation des transitions Landau-Zener et de l'interaction dipôle-dipôle responsable de ces transitions. Je détaille l'influence des différents paramètres (distance entre atomes, état de Rydberg initial, variation du champ électrique, ...) sur la probabilité de transition. Dans une seconde partie, je présente les expériences réalisées mettant en évidence ces transitions dans un jet supersonique d'atomes de sodium excités dans un état de Rydberg. Enfin dans une dernière partie, je propose un schéma d'expérience utilisant deux de ces résonances pour sélectionner des paires d'atomes de Rydberg séparés d'une distance bien définie. L'obtention de ce type d'échantillons est intéressante pour le blocage dipolaire et l'information quantique.

## 3.2 Le modèle théorique : approche Landau-Zener

### Paires d'atomes de Rydberg en champ électrique

Le système que j'étudie est constitué d'une paire d'atomes de Rydberg en interaction dans un champ électrique. Les états considérés sont ceux d'une paire d'atomes de Rydberg : si, par exemple, les deux atomes sont chacun dans un état  $|ns\rangle$ , l'état de la paire sera  $|ns, ns\rangle$ . L'énergie d'une paire d'atomes de Rydberg est modifiée au cours du temps en modifiant l'énergie de chaque atome à l'aide d'un champ électrique  $\mathcal{F}$ .

Nous sommes intéressés par la réaction (3.2) impliquant les états  $|ns, ns\rangle$  et  $|(n-1)p, np\rangle$  des paires d'atomes de Rydberg de sodium. Cette réaction peut être vue comme un système à deux niveaux ( $|ns, ns\rangle$  et  $|(n-1)p, np\rangle$ ). Le couplage  $\mathcal{W}$  entre les états d'une paire d'atomes de Rydberg est réalisé par l'interaction dipôle-dipôle entre les deux atomes de la paire (on pose de plus pour la suite  $W_{12} = W$ ).

Le hamiltonien  $\mathcal{H}$  de ce système s'écrit comme la somme du hamiltonien du système sans couplage  $\mathcal{H}_0$  et de l'interaction  $\mathcal{W}$  :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{W} = \begin{pmatrix} E_1 + W_{11} & W_{12} \\ W_{21} & E_2 + W_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1 + W_{11} & W \\ W & E_2 + W_{22} \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

Le système à deux états soumis à une perturbation tel que celui-ci est résolu dans l'annexe A. La figure 3.3(b) en propose une représentation pour la réaction  $\text{Na } 27s + \text{Na } 27s \rightarrow \text{Na } 26p + \text{Na } 27p$ . Cette figure montre le diagramme des énergies lorsque l'interaction dipôle-dipôle est éteinte (courbe en pointillés) ou allumée (trait plein). La dégénérescence au champ électrique où les énergies se croisent (appelé champ de résonance  $\mathcal{F}_r$ ) est levée par l'interaction dipôle-dipôle.

Lorsque le champ électrique est varié linéairement autour du champ de résonance  $\mathcal{F}_r$ , les énergies des états de la paire d'atomes changent et la probabilité  $P_{LZ}$  de transiter d'un état

$|ns, ns\rangle$  vers un état  $|(n-1)p, np\rangle$  est donnée par la théorie de Landau et de Zener :

$$P_{LZ} = P_{ns+ns \rightarrow (n-1)p+np} = 1 - e^{-\frac{2\pi}{\hbar} \frac{|W|^2}{|\alpha|}} \quad (3.7)$$

où  $\alpha$  est le taux de variation de la différence des énergies des deux états  $|ns, ns\rangle$  et  $|(n-1)p, np\rangle$  au cours du temps. On suppose de plus que cette variation est linéaire autour de la résonance.

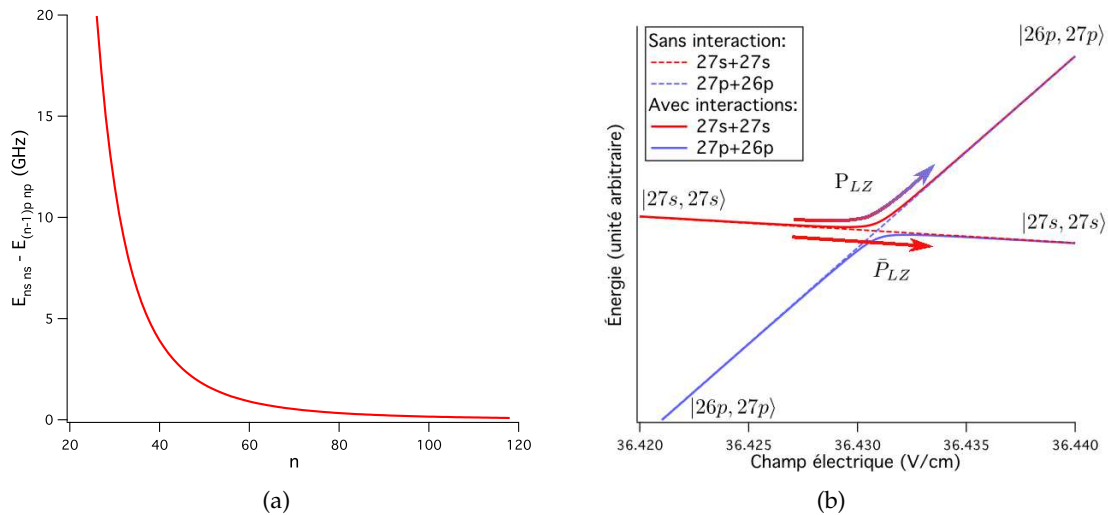


FIGURE 3.3 – 3.3(a) Écart d'énergie entre les niveaux  $|ns, ns\rangle$  et  $|(n-1)p, np\rangle$  pour le sodium en champ électrique nul, en fonction de  $n$ , le nombre quantique principal. On y voit que cette différence est toujours positive. 3.3(b) Comportement en champ électrique des niveaux d'énergie des états  $|27s, 27s\rangle$  et  $|26p, 27p\rangle$  d'une paire d'atomes de sodium. Le champ électrique couple les deux états par l'interaction dipolaire transformant le croisement de ces énergies en anti-croisement.

### Existence des résonances

L'existence de ces dégénérescences en énergie dépend du comportement en champ électrique des états de Rydberg d'un atome de sodium. Le signe de l'effet Stark atomique ne dépend que du moment angulaire de l'état. Tous les états  $|ns\rangle$  (et réciproquement  $|np\rangle$ ) se comportent donc de la même façon en champ électrique. Il en découle que les états  $|ns, ns\rangle$  (et réciproquement  $|(n-1)p, np\rangle$ ) des paires d'atomes de sodium se comportent aussi de la même manière en champ électrique : les états  $|ns, ns\rangle$  gagnent de l'énergie Stark alors que les états  $|(n-1)p, np\rangle$  en perdent. La figure 3.3(a) représente la position des niveaux d'énergies des états  $|ns, ns\rangle$  par rapport aux états  $|(n-1)p, np\rangle$  en fonction de  $n$  ( $E_{ns,ns} - E_{(n-1)p,np} = E_{ns} + E_{ns} - (E_{(n-1)p} + E_{np})$ ). Les états  $|ns\rangle$  sont toujours intercalés entre les états  $|(n-1)p\rangle$  et  $|np\rangle$ . On constate l'existence des résonances pour toute la série de Rydberg.

## Interaction dipôle-dipôle

L'interaction levant la dégénérescence en énergie des paires d'atomes est l'interaction dipôle-dipôle entre les atomes de Rydberg ( $\mathcal{W}$ ). C'est une interaction à longue portée entre les deux atomes (notés 1 et 2) séparés par une distance  $r$ . On appelle  $\vec{n} = \vec{r}/r$  le vecteur unitaire reliant les deux atomes. Ce couplage entre les états de la paire d'atomes de Rydberg s'exprime de la façon suivante :

$$\mathcal{W} = \frac{q\vec{r}_1 \cdot q\vec{r}_2 - 3(q\vec{r}_1 \cdot \vec{n})(q\vec{r}_2 \cdot \vec{n})}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (3.8)$$

$\vec{r}_1$  et  $\vec{r}_2$  sont les positions des électrons de Rydberg des atomes 1 et 2 dans le référentiel de l'atome concerné. On notera la dépendance en  $r^{-3}$  de l'interaction.

Nous étudions un ensemble d'atomes sans orientation particulière ; par conséquent, toutes les orientations de  $\vec{r}_1$  et de  $\vec{r}_2$  par rapport à  $\vec{n}$  sont possibles dans le nuage. L'effet de l'interaction dipôle-dipôle, compte tenu de toutes les orientations possibles, peut être simplifié comme tel :

$$W = \langle ns0, ns0 | \mathcal{W} | (n-1)pm_1, npm_2 \rangle \approx \left\langle ns0, ns0 \left| \frac{q\vec{r}_1 \cdot q\vec{r}_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \right| (n-1)pm_1, npm_2 \right\rangle \quad (3.9)$$

Le terme de couplage  $W$  entre les états de la paire d'atomes de Rydberg est calculé à partir des fonctions d'onde pour chaque atome exprimées en (2.6). On utilise les éléments de matrice réduits :

$$W = \frac{\langle ns || q\vec{r}_1 || (n-1)p \rangle \langle ns || q\vec{r}_2 || np \rangle}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (3.10)$$

On peut réécrire le couplage en fonction des moments dipolaires  $\mu_{n'\ell',nl} = \langle n'\ell' || q\vec{r} || n\ell \rangle$

$$W = \frac{\mu_{ns,(n-1)p} \cdot \mu_{ns,np}}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (3.11)$$

Il reste à évaluer ces moments dipolaires. On utilise les fonctions d'onde exprimées en (2.6) pour les calculer. À partir des valeurs obtenues en calculant ces intégrales, il est possible d'établir le comportement des moments dipolaires en fonction du nombre quantique principal effectif  $n^*$  (il ne faut pas oublier de prendre en compte le défaut quantique du sodium lors du calcul des moments dipolaires). On obtient alors :

$$-\mu_{ns,np} = 1.5n^* + 0.58n^{*2} \quad \text{et} \quad \mu_{ns,(n-1)p} = 1 + 1.2n^* + 0.58n^{*2} \quad (3.12)$$

Ces valeurs sont très proches de celles utilisées dans [Gallagher, 1994] chapitre 14 et [Gallagher et al., 1982] :  $\mu_{ns,np} \approx \mu_{ns,(n-1)p} \approx 0.6n^{*2}$ .

## Caractéristiques du système étudié

Le système étudié est composé de **deux atomes de sodium** dans le jet, excités dans un état de Rydberg  $|ns, ns\rangle$  (voir §2.5 et figure 2.19) et évoluant **dans un champ électrique dépendant du temps**. À l'état  $|ns, ns\rangle$  est associée l'énergie  $E_1(\mathcal{F}(t))$ . Le second état du système à



deux niveaux est l'état  $|(n-1)p, np\rangle$  d'énergie  $E_2(\mathcal{F}(t))$  correspondant à un atome dans l'état de Rydberg  $|(n-1)p\rangle$  et le second dans l'état de Rydberg  $|np\rangle$ . Les énergies du système ont été représentées en fonction du champ électrique sur la figure 3.3(b) pour  $n=27$ .

Le champ électrique utilisé dans l'expérience est parallèle à l'axe du jet. Les caractéristiques du jet sont présentées dans le chapitre précédent ( $T_{\parallel} \approx 8$  K et  $T_{\perp} \approx 2$  K). La distribution des atomes de Rydberg est homogène dans le volume excité.

### Adiabaticité à la traversée des résonances

L'équation 3.7 exprime la probabilité de traverser adiabaticquement le croisement quand on varie le champ électrique. L'adiabaticité du croisement est caractérisée par le rapport  $(W^2/\hbar|\alpha|)$  entre la largeur du croisement évité ( $W$ ) et la vitesse de changement de la différence d'énergie au point de croisement ( $\alpha = d(E_1(t) - E_2(t))/dt$ ); cette vitesse est fonction des états considérés. On appelle par la suite cette quantité vitesse de passage.  $\alpha$  se réécrit en fonction du champ électrique appliqué :

$$\alpha = \frac{\partial(E_1 - E_2)}{\partial\mathcal{F}} \frac{d\mathcal{F}}{dt} \Big|_{\mathcal{F}_r} \quad (3.13)$$

On note  $\frac{d\mathcal{F}}{dt} \Big|_{\mathcal{F}_r} = \mathcal{F}' \Big|_{\mathcal{F}_r}$  la dérivée temporelle du champ électrique prise au champ  $\mathcal{F}_r$ . Des valeurs de ces paramètres sont rassemblées dans la table 3.1 pour différents états. On remarque que, pour une dérivée temporelle de champ électrique prise au champ  $\mathcal{F}_r$  constante,  $\alpha$  augmente avec  $n$ .

### Probabilité de passage adiabatique

Dans notre système à deux niveaux du di-atome de Rydberg de sodium, la probabilité de transition de l'état  $|ns, ns\rangle$  à l'état  $|(n-1)p, np\rangle$  à la traversée du croisement s'exprime par :

$$P_{LZ} = P_{ns+ns \rightarrow (n-1)p+np} = 1 - \exp \left( \frac{-2\pi}{\hbar} \left( \frac{\mu_{ns,(n-1)p} \mu_{ns,np}}{4\pi\epsilon_0 r^3} \right)^2 \frac{1}{\frac{\partial(E_1-E_2)}{\partial\mathcal{F}} \mathcal{F}' \Big|_{\mathcal{F}_r}} \right) \quad (3.14)$$

À partir de cette expression, on comprend que pour de faibles dérivées de champ électrique ( $\hbar|\alpha| \ll W^2$ ) le passage du croisement évité sera adiabatique ; par contre pour des dérivées fortes, le passage sera diabatique.

Il s'agit de comprendre l'influence des paramètres ajustables expérimentalement tels que la distance entre les atomes  $r$ , la dépendance en temps du champ électrique autour du champ de résonance  $\mathcal{F}' \Big|_{\mathcal{F}_r}$  ou simplement la résonance étudiée (c'est à dire les états des atomes et donc leur nombre quantique principal  $n$ ) sur la probabilité de transition.



TABLE 3.1 – Quelques valeurs des paramètres de  $P_{LZ}$  liés à l'état initial

n	$\mathcal{F}_r$ (V/cm)	$\partial(E_1)/\partial\mathcal{F} _{\mathcal{F}_r}$ (MHz/V/cm)	$\partial(E_2)/\partial\mathcal{F} _{\mathcal{F}_r}$ (MHz/V/cm)	$\mu_{ns,np}$ (a.u.)	$\mu_{ns,(n-1)p}$ (a.u.)
25	56.33	-56	754	-306	319
27	36.48	-60	874	-391	376
30	20.18	-66	985	-486	470
31	16.81	-70	1116	-520	503
35	08.56	-75.5	1382	-668	649
43	02.80	-96	1890	-1069	1057
48	01.68	-110	2359	-1329	1198
50	01.22	-116	2708	-1443	1306
53	00.95	-125	2891	-1621	1476

### 3.3 Dépendances de la probabilité de changement d'état

#### 3.3.1 Distance entre atomes

On considère ici la probabilité de passage adiabatique  $P_{LZ}$  en fonction de la distance entre un atome de Rydberg et son plus proche voisin. La distance internucléaire d'une paire d'atomes de Rydberg apparaît dans le couplage des états par l'interaction dipôle-dipôle. La probabilité de passage adiabatique peut se réécrire sous la forme :

$$P_{LZ} = 1 - e^{-\left(\frac{r_0}{r}\right)^6} \quad (3.15)$$

$r_0$  est la distance internucléaire caractéristique de la transition. Elle dépend de l'état considéré ainsi que de la vitesse de passage :

$$r_0 = \left( 2\pi \left( \frac{\mu_{ns,(n-1)p}\mu_{ns,np}}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{\hbar \frac{\partial(E_1-E_2)}{\partial\mathcal{F}}|_{\mathcal{F}_r}} \right)^{1/6} \quad (3.16)$$

La distance  $r_0$  est évaluée dans la table 3.2 pour différentes résonances avec les données présentées dans la table 3.1 ainsi qu'en prenant une valeur de la dérivée du champ électrique  $\mathcal{F}'|_{\mathcal{F}_r}$  de 2.3V/cm/ $\mu$ s (comparable à celle utilisée dans l'expérience).

Connaissant cette distance, nous étudions la probabilité de transition adiabatique en fonction de la distance internucléaire. La probabilité  $P_{LZ}$  est représentée sur la figure 3.4 pour la résonance  $27s + 27s \rightarrow 26p + 27p$ . Pour cette résonance, la distance caractéristique vaut  $r_0 = 2.7 \mu\text{m}$ . Pour une distance internucléaire de  $3 \mu\text{m}$ ,  $P_{LZ}=0.4$  et pour  $r = 2.4 \mu\text{m}$ ,  $P_{LZ}=0.9$ . En conséquence, la distance internucléaire est un paramètre très sensible pour la probabilité de transition adiabatique. Dans le cadre des expériences, il est également raisonnable d'utiliser l'approximation suivante (représentée en rouge sur la figure 3.4) : la probabilité  $P_{LZ}$  vaut 1 si les deux atomes de Rydberg sont séparés d'une distance inférieure à  $r_0$  et 0 au-delà.

Pour  $n=27$ , la distance de  $r_0$  vaut  $2.7 \mu\text{m}$  alors que pour  $n=53$ , la distance de  $r_0$  vaut  $5.6 \mu\text{m}$  soit presque le double. La densité d'atomes dans l'état de Rydberg de l'échantillon

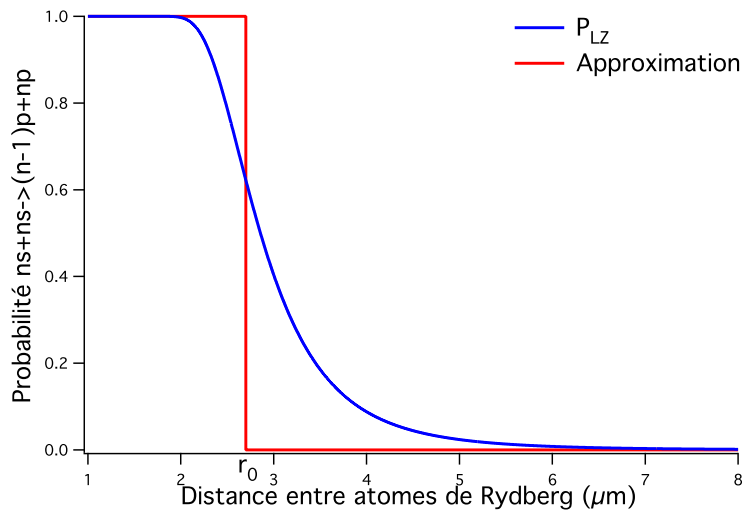


FIGURE 3.4 – État  $27s$  : Probabilité de passage adiabatique en fonction de la distance entre les atomes de Rydberg de la paire.

TABLE 3.2 – Quelques valeurs de la distance de coupure  $r_0$  pour  $\mathcal{F}'|_{\mathcal{F}_r}=2.3 \text{ V/cm}/\mu\text{s}$

Résonance	$27s+27s$	$35s+35s$	$43s+43s$	$48s+48s$	$50s+50s$	$53s+53s$
$r_0$	$2.7 \mu\text{m}$	$3.6 \mu\text{m}$	$4.7 \mu\text{m}$	$5.0 \mu\text{m}$	$5.2 \mu\text{m}$	$5.6 \mu\text{m}$

joue un rôle important dans l'obtention de paires d'atomes dans l'état  $|(n-1)p, np\rangle$ . Une distance entre atomes de Rydberg inférieure à  $5.6 \mu\text{m}$  est plus facilement réalisable expérimentalement qu'une distance de  $2.7 \mu\text{m}$ . Pour observer des transitions Landau-Zener, il est donc intéressant d'étudier des états de Rydberg élevés.

### 3.3.2 Influence de la dérivée du champ électrique au champ de résonance

On étudie dans ce paragraphe la probabilité  $P_{LZ}$  en fonction de la dérivée du champ électrique au champ de résonance  $\mathcal{F}'|_{\mathcal{F}_r}$ . Cette dépendance est représentée pour la résonance  $27s + 27s \rightarrow 26p + 27p$  sur la figure 3.5 pour une distance entre atomes de Rydberg  $r=2.7 \mu\text{m}$ .

Plus la dérivée du champ électrique au champ de résonance est faible et plus la probabilité  $P_{LZ}$  de passage adiabatique est forte. En effet les faibles dérivées correspondent aux faibles vitesses de croisement ; plus cette vitesse est faible et plus l'état suit la courbe adiabatique. Ainsi, pour une paire d'atomes dans l'état  $|27s, 27s\rangle$ , la probabilité d'une transition Landau-Zener est plus forte aux très faibles valeurs de la dérivée de champ électrique ( $\sim 0.1 \text{ V/cm}/\mu\text{s}$ ) que pour une dérivée bien plus importante de  $3 \text{ V/cm}/\mu\text{s}$ .

### 3.3.3 Dépendance en nombre quantique principal

Lors de la description du modèle, l'existence des résonances, pour l'atome de sodium, a été constatée au paragraphe 3.2 pour toute la série de Rydberg (figure 3.3(a)). En revanche,

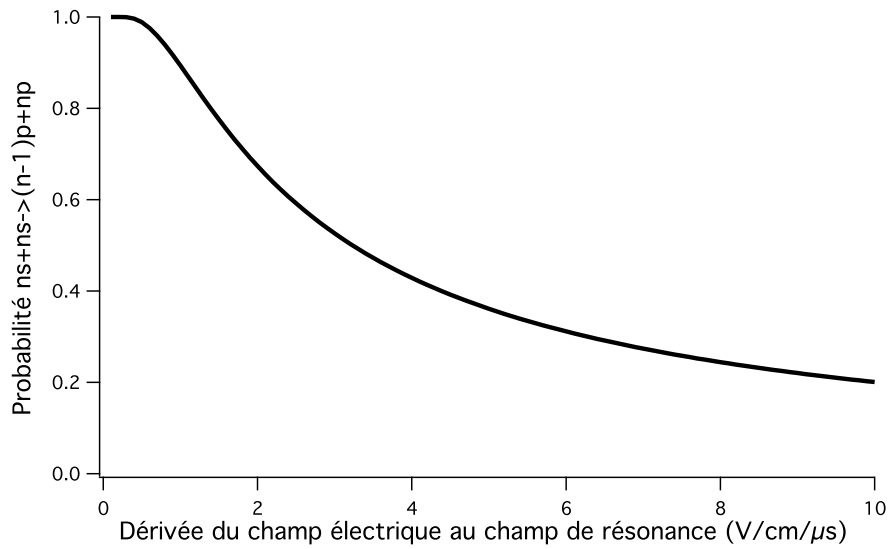


FIGURE 3.5 – État 27s : Probabilité de passage adiabatique en fonction de la dérivée du champ électrique au champ de résonance  $\mathcal{F}'|_{\mathcal{F}_r}$  pour  $r=2.7\mu\text{m}$ .

l'amplitude de l'interaction dipôle-dipôle ou la valeur du champ de résonance et donc au final la probabilité de transition Landau-Zener dépend de l'état initial de la paire d'atomes de Rydberg. Je propose donc dans ce paragraphe d'étudier comment varie cette probabilité avec le nombre quantique principal (effectif)  $n^*$  des états de Rydberg impliqués. La dépendance en nombre quantique principal effectif apparaît dans plusieurs grandeurs. Tout d'abord le moment dipolaire varie suivant  $n^{*2}$ ; la différence de variation en énergie par rapport au champ électrique des états  $|ns, ns\rangle$  et  $|(n-1)p, np\rangle$  ( $\partial(E_1 - E_2)/\partial\mathcal{F}$ ) est proportionnelle à  $n^{*2}$ ; enfin la valeur de champ électrique où cette dégénérescence énergétique arrive dépend aussi de  $n^*$ . Au final, la distance  $r_0$  varie linéairement avec  $n^*$  (c.f. l'équation 3.15 et la table 3.2). Ainsi, à densité d'atomes de Rydberg constante, lorsque le nombre quantique principal effectif  $n^*$  augmente, la probabilité  $P_{LZ}$  augmente. Entre les résonances 27s+27s et 53s+53s, on gagne un facteur 2 sur la distance caractéristique  $r_0$  entre les atomes de la paire. L'espace des paramètres assurant une probabilité de transition Landau-Zener supérieure à 80% (zone jaune sur les figures 3.6(a) et 3.6(b)) augmente considérablement avec  $n^*$ . Il est donc plus facile d'observer ces transitions pour des états initiaux de fort nombre quantique principal effectif.

On note que  $\mathcal{F}_r$  diminue avec  $n^*$  (un facteur 30 entre  $n=27$  et  $n=50$ ). Pour les grands  $n$  ( $n \approx 50$ ), il s'agira de contrôler des champs électriques faibles ( $\approx 1\text{V/cm}$ ) pour balayer la résonance. En pratique, les faibles champs permettent de façonner et d'explorer une plus grande plage de dérivées de champs électriques que pour les  $n$  plus petits ( $n \approx 27$ ). En effet, l'électronique actuelle manipule les basses tensions bien plus facilement que les hautes tensions. Enfin, les faibles valeurs de la dérivée du champ contribuent aussi à avoir une grande probabilité de passage adiabatique.

On note que dans le cas du sodium, l'intérêt à augmenter  $n^*$ , n'est limité que par l'expérience (précision du contrôle des champs électriques, détection, excitation d'un seul état,...).

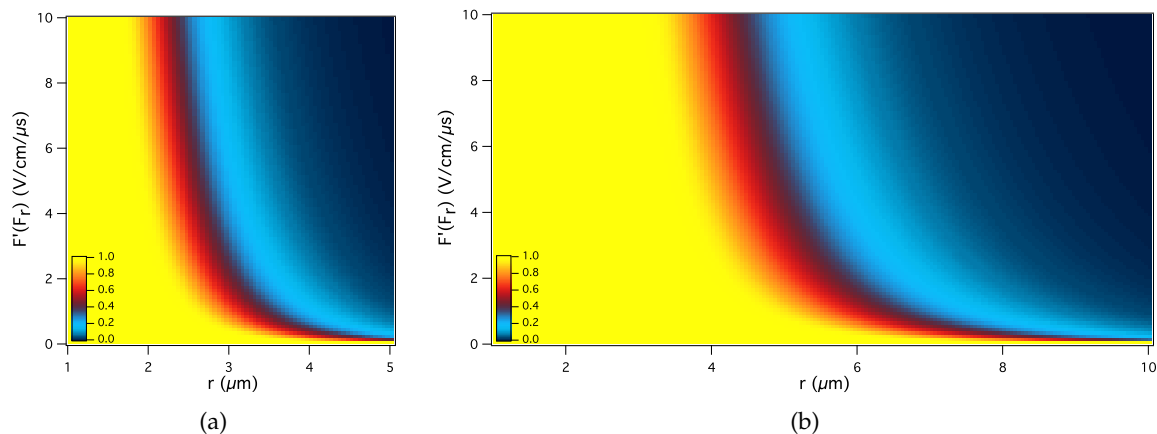


FIGURE 3.6 – Probabilité de passage adiabatique  $P_{LZ}$  en fonction de la distance moyenne entre atomes de Rydberg  $r$  et de la dérivée du champ électrique au champ de résonance  $\mathcal{F}'|_{\mathcal{F}_r}$ , pour deux résonance : 3.6(a)  $27s + 27s \rightarrow 26p + 27p$  et 3.6(b)  $48s + 48s \rightarrow 47p + 48p$ .

Dans le cas du césium, par exemple, ces résonances n'existent que pour  $n < 42$  [Vogt, 2006].

## 3.4 Expériences

### 3.4.1 Dispositif et caractéristiques de l'expérience

#### Dispositif

Le dispositif expérimental utilisé pour étudier le comportement d'une paire d'atomes de Rydberg en champ électrique est celui décrit dans le chapitre précédent en 2.5. Je le rappelle sur la figure 3.7(a). Les atomes de sodium obtenus par ablation laser sontensemencés, dans ces expériences, dans un gaz d'hélium (pression 6 bars). La vitesse moyenne des atomes de sodium est de 1800 m/s. Les atomes de sodium sont excités dans un état de Rydberg puis manipulés dans le système composé des quatre plaques de cuivre d'épaisseur 0.2 mm et séparées de 1 cm les unes des autres. Le trou en leurs centres permettant la progression du jet est de diamètre 3 mm.

Les plaques sont numérotées de 1 à 4 dans le sens de propagation du jet ( $P_1, P_2, P_3$  et  $P_4$ ). L'excitation des atomes de sodium, à deux couleurs, vers l'état de Rydberg est réalisée entre les plaques  $P_2$  et  $P_3$ ; on note  $\mathcal{F}_e$ , le champ électrique au moment de l'excitation. Ce dernier est homogène pendant l'excitation.

Le jet d'atomes de Rydberg est manipulé après son excitation entre les plaques  $P_2$  et  $P_3$  en variant le champ électrique à travers lequel les atomes se déplacent. Le champ électrique est varié à l'aide d'une impulsion de tension sur la plaque  $P_3$  (initialement à la masse) alors que la tension appliquée sur la plaque  $P_2$  ne varie pas.

Les atomes de Rydberg sont ionisés sélectivement à l'aide d'une rampe de champ électrique (figure 3.7(b)) appliquée entre les plaques  $P_3$  et  $P_4$ . Les ions sont collectés par des galettes micro-canaux, 8 cm après la dernière plaque.

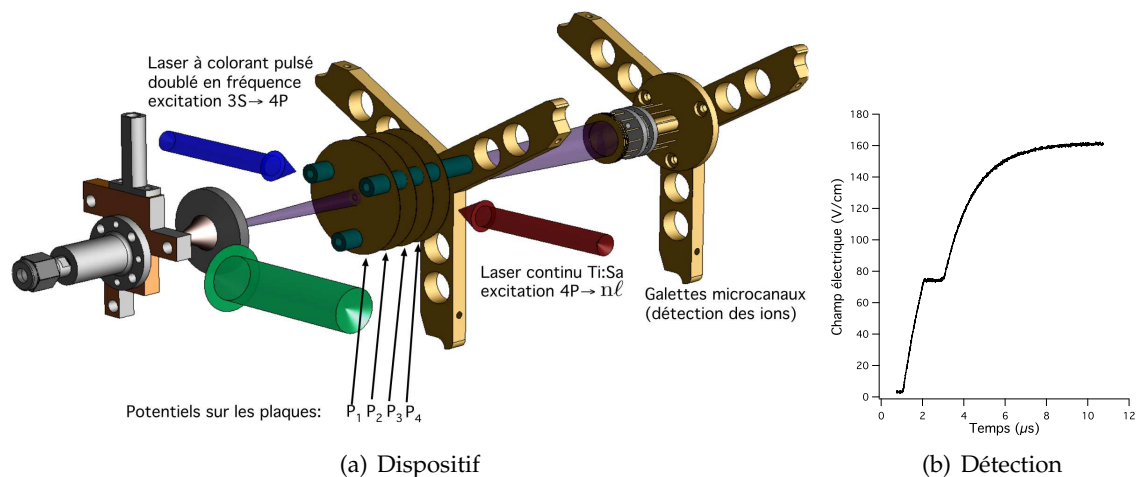


FIGURE 3.7 – Figure 3.7(a) : Dispositif expérimental utilisé. Figure 3.7(b) Double rampe de champ électrique utilisée pour ioniser des atomes de Rydberg. Ici la première permet d'ioniser l'état 48p et la seconde l'état 48s.

### Analyse des signaux collectés

La figure 3.8 montre, pour la courbe en noir, les signaux typiquement observés et enregistrés dans ces expériences. Les courbes rouge et bleue montrent le temps d'arrivée des ions issus des atomes excités dans les états 48s (en rouge) et 48p (en bleu). Ces deux signaux sont séparés de  $0.5 \mu\text{s}$ . La rampe de champ électrique ionisante utilisée a été particulièrement soignée pour réaliser cette séparation temporelle. Elle est réalisée en appliquant sur chaque plaque P<sub>3</sub> et P<sub>4</sub> une rampe exponentielle de tension (à l'aide d'un interrupteur *Behlke* et d'un circuit "RC") différente. En ajustant pour chaque rampe de tension la tension finale, la constante de temps RC et le temps de déclenchement de la rampe, il est possible de réaliser une rampe de champ électrique entre ces deux plaques telle que représentée sur la figure 3.7(b). Au final, elle permet de ioniser et de séparer temporellement ( $\sim 0.5 \mu\text{s}$ ) les atomes dans l'état  $n\text{p}$  (zones (b)) et ceux dans les états  $ns$  et  $(n-1)\text{p}$  (zones (c)).

Sur la figure 3.8, on remarque la présence d'un troisième signal dans la zone (a) précédant les signaux correspondant à l'ionisation des 48s et des 48p. Il s'agit d'ions issus d'états de Rydberg déjà présents dans le jet au moment où la rampe ionisante est appliquée. L'origine de ce signal n'est pas encore bien comprise mais fait l'objet d'études.

Par ailleurs, le signal issu des 48s (courbe rouge), n'est pas nul dans la zone (b) où les 48p sont détectés. Nous attribuons cette quantité de signal ( $\sim 10\%$  du signal total i.e. la somme des signaux intégrés dans les zones (b) et (c)) à l'effet du rayonnement de corps noir de l'enceinte à vide (300 K). Il se passe environ  $3.5 \mu\text{s}$  entre l'excitation et l'ionisation des atomes. Le transfert de population de l'état initial vers des niveaux adjacents par absorption de photons du corps noir durant ce temps est de l'ordre de  $10\%$ . L'effet du rayonnement de corps noir pourra être considéré comme constant en présence d'un champ électrique de quelques V/cm. En effet, l'effet Stark des états  $ns$  que nous considérons est petit ( $\sim 200 \text{ MHz}$ ) pour les faibles champs électriques ( $\sim 4 \text{ V/cm}$ ); par conséquent les fréquences de transitions

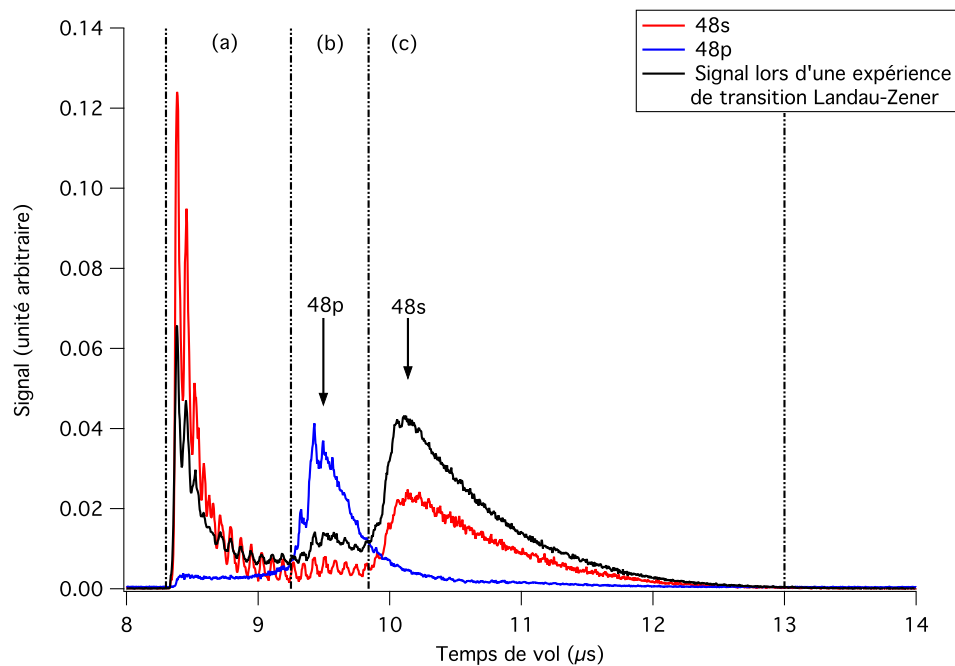


FIGURE 3.8 – Signaux typiques reçus sur le détecteur d’ions après application de la rampe ionisante de champ électrique décrite sur la figure 3.7(b). Le signal **rouge** correspond à des atomes excités dans l’état 48s. Le signal **bleu** correspond à des atomes excités en champ dans l’état 48p puis ionisés après retour en champ nul. Enfin le signal **noir** correspond à un signal typique obtenu dans les expériences décrites ci-après. Les lignes verticales en pointillés indiquent l’emplacement des portes d’intégration (a), (b) et (c) des différents signaux.

impliquant ces états changent très peu (c.f. 2.2.5.2) et le taux d’absorption de photons du corps noir ne doit pas changer sur cette plage de champ électrique.

Lors de ces expériences, nous nous sommes intéressés à la proportion d’atomes dans l’état  $np$  par rapport à la quantité d’atomes de Rydberg dans le jet. La quantité d’atomes dans l’état  $np$  est proportionnelle au signal intégré dans la zone (b). La quantité de signal dans la zone (c) reflète la quantité d’atomes de Rydberg dans les états  $ns$  ou  $(n-1)p$ . La quantité d’atomes de Rydberg détectée est donc la somme des intégrations du signal dans ces deux zones.

Le processus d’ablation ne fournit pas une quantité constante d’atomes de sodium dans le jet. Il en résulte que la quantité d’atomes de Rydberg varie d’une ablation à une autre. En conséquence, chaque expérience est répétée mille fois. On obtient alors des nuages de points tels que ceux représentés sur la figure 3.9. On remarque que la densité d’atomes de Rydberg dans le jet est suffisamment faible pour que quand on augmente cette densité, le nombre d’atomes de Rydberg ayant un plus proche voisin à une distance inférieure à la distance caractéristique  $r_0$  augmente linéairement.

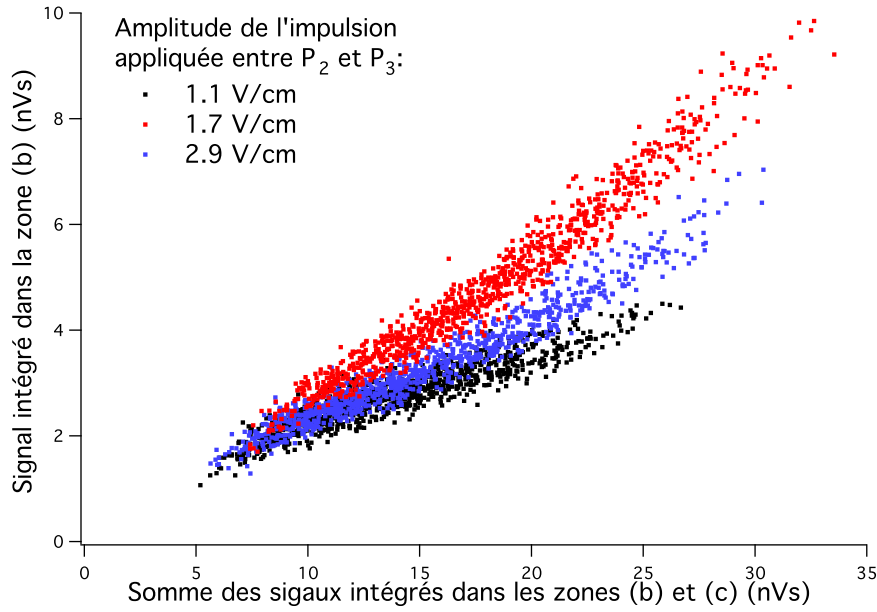


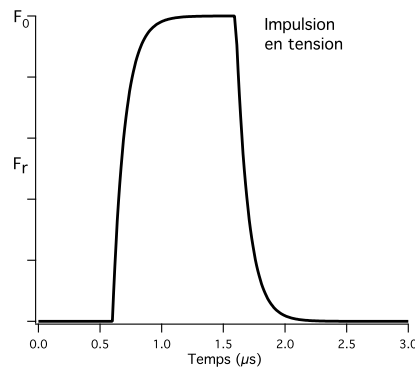
FIGURE 3.9 – Analyse des signaux collectés lors des expériences (c.f. courbe noire sur la figure 3.8). La quantité de signal d'ions issus d'atomes dans l'état 48p (zone (b)) est représenté en fonction de la somme des signaux des ions issus des états 47p et 48s (zones (b) et (c)). Chaque nuage de points (noire, bleu, rouge) correspond à la répétition de la même expérience 1000 fois. Lors de ces expériences, une impulsion de champ électrique d'amplitude variable est appliquée entre P<sub>2</sub> et P<sub>3</sub>.

### Impulsion de champ électrique permettant la manipulation de l'état interne d'une paire d'atomes de Rydberg

Dans cette configuration, on manipule les atomes de Rydberg à l'aide une impulsion de champ électrique appliquée entre les plaques P<sub>2</sub> et P<sub>3</sub> en contrôlant les tensions appliquée sur ces deux plaques. Cette impulsion d'amplitude maximum  $\mathcal{F}_0$  est générée à l'aide d'un générateur d'impulsion de tension *Stanford DG-535* et d'un circuit RC. La constante de temps du circuit RC,  $\tau=RC$  varie entre quelques nanosecondes et une microseconde. Un exemple d'impulsion typique utilisée est représenté sur la figure 3.10. Connaissant l'impulsion appliquée, il est possible de déduire analytiquement le terme  $\mathcal{F}'|_{\mathcal{F}_r}$  ressenti sur un front montant :

$$\mathcal{F}'|_{\mathcal{F}_r} = -\frac{\mathcal{F}_0 - \mathcal{F}_r}{\tau} \quad (3.17)$$

On en déduit que plus la constante  $\tau$  de l'impulsion de tension est importante et plus  $\mathcal{F}'|_{\mathcal{F}_r}$  est faible. Pour la résonance 48s+48s,  $\mathcal{F}_r=1.7$  V/cm. Ainsi une constante de temps de 220 ns et une impulsion d'amplitude  $\mathcal{F}_0=2.2$  V/cm correspondent à une dérivée  $\mathcal{F}'|_{\mathcal{F}_r}$  de 2.3V/cm/ $\mu$ s. La valeur de  $\mathcal{F}'|_{\mathcal{F}_r}$  utilisée dans le paragraphe précédent était donc réaliste.

FIGURE 3.10 – Impulsion de tension appliquée sur la plaque  $P_3$ .

### 3.4.2 Expériences avec excitation Rydberg en champ nul

Dans cette expérience, nous avons excité optiquement les atomes de sodium dans l'état de Rydberg  $48s$  en champ nul. Ensuite nous avons appliqué  $600$  ns après, une impulsion de champ électrique de durée  $1.2 \mu s$  dont l'amplitude a été balayée autour du champ de résonance  $\mathcal{F}_r = 1.68$  V/cm (pour  $n=48$ ) entre  $0$  V/cm et  $4$  V/cm. La durée durant laquelle les atomes peuvent interagir est le temps qu'ils ressentent le champ  $\mathcal{F}_r$ .

Ils sont ionisés  $3 \mu s$  plus tard entre les plaques  $P_3$  et  $P_4$ . La production résiduelle d'état  $48p$  que nous attribuons au rayonnement de corps noir est supposée constante ( $\approx 10\%$ ) pour tout le balayage (i.e. entre  $0$  V/cm et  $4$  V/cm). Dans un souci de clarté, **ce fond a été soustrait au signal mesuré dans toutes les mesures présentées**. La figure 3.11 montre la proportion d'ions issus de l'état  $np$  (zone (b) de la figure 3.8) normalisé sur le signal ionique total (zone (b) et (c) de la figure 3.8). Les barres d'erreurs montrent les erreurs dues aux fluctuations d'atomes de sodium dans le jet.

Trois comportements distincts se dégagent de la figure 3.11 en fonction du champ électrique appliqué (notés sur celle-ci : (I), (II) et (III)).

**Partie (I)** : dans ce cas,  $\mathcal{F} < \mathcal{F}_r$ . On observe une production résiduelle d'état  $p$  due au rayonnement de corps noir. Elle est identique à celle observée en champ nul. En effet, l'amplitude de l'impulsion de champ électrique appliquée entre  $P_2$  et  $P_3$  ne permet pas d'atteindre la dégénérescence des énergies de la paire d'atomes.

**Partie (II)** : ici,  $\mathcal{F} \sim \mathcal{F}_r$ . On remarque une forte augmentation de la proportion de l'état  $48p$ . Cette production est due à des collisions résonantes (voir l'introduction du chapitre et la figure 3.1) entre atomes de Rydberg. En effet, dans cette expérience, les atomes de Rydberg passent environ  $1.2 \mu s$  au champ de résonance. Le mouvement relatif d'un atome de Rydberg par rapport à son plus proche voisin est d'environ  $64 \mu m$  durant cette période. Des collisions résonantes se produisent ; compte tenu de la structure fine des états  $np$  et  $(n-1)p$ , on devrait observer quatre résonances (3.2), (3.3), (3.4) et (3.5). La première résonance (3.2) est séparée de la dernière (3.5) de  $0.2$  V/cm et ces résonances ont chacune une largeur de l'ordre de  $0.2$  V/cm. En conséquence, on n'observe qu'une seule résonance.

**Partie (III)** : dans ce cas,  $\mathcal{F} > \mathcal{F}_r$ . On détecte une proportion de l'état  $48p$  significative. Elle n'est pas aussi élevée que dans le cas où il y a des collisions. Elle est indépendante de



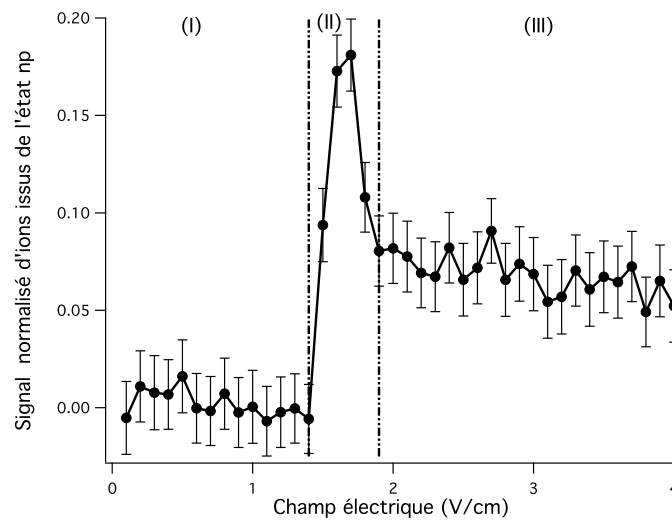


FIGURE 3.11 – Mesure de la proportion d'ion issus de l'état 48p dans le jet lorsque l'intensité de l'impulsion de champ électrique appliquée après l'excitation varie autour de  $\mathcal{F}_r$ . Chaque point résulte d'une mesure sur 1000 expériences.

l'amplitude de l'impulsion. Elle n'est pas aussi faible que dans le cas (I). On note également que les paires d'atomes de Rydberg ressentent le champ de résonance  $\mathcal{F}_r$  durant le front montant et durant le front descendant de l'impulsion. Le mouvement des atomes durant le temps passé à  $\mathcal{F}_r$  est négligeable devant la distance entre plus proche voisin. Pendant ce laps de temps, on considère que le nuage d'atomes de Rydberg est gelé. Entre les deux fronts (1.2  $\mu\text{s}$ ), le mouvement relatif des atomes donne un déplacement de 64  $\mu\text{m}$ . Par conséquent, un atome du nuage n'a plus le même plus proche voisin sur le front descendant (par rapport au front montant).

Il est possible d'expliquer ce comportement en utilisant le modèle Landau-Zener exposé au paragraphe précédent. Nous y avons montré que si deux atomes de Rydberg sont séparés d'une distance  $r$  inférieure à  $r_0$ , alors la probabilité de traverser adiabatement la résonance est maximum. Pour  $n=48$ , la table 3.2 indique que  $r_0 \sim 5\mu\text{m}$ . Nous avons une densité maximale d'atomes de Rydberg d'environ  $10^8$  atomes/ $\text{cm}^3$  pour un volume d'excitation d'environ  $10^{-2}$   $\text{cm}^3$ . Les atomes de Rydberg sont répartis de façon homogène dans ce volume. J'ai réalisé un petit programme qui place aléatoirement  $10^6$  atomes dans ce volume suivant une distribution uniforme. Je calcule ensuite la distance de chacun de ces atomes à son plus proche voisin. J'obtiens que la proportion des atomes de Rydberg ayant un plus proche voisin à moins de  $r_0=5\mu\text{m}$  est de 5%. J'en déduis, compte tenu de l'approximation réalisée au paragraphe 3.3.1 que 5% des atomes de Rydberg changent d'état interne à la traversée d'une résonance. Or, dans l'expérience, le nuage d'atome traverse deux résonances et un atome du nuage n'a plus le même plus proche voisin lors de la traversée de la seconde résonance. Au final, la proportion des atomes de Rydberg ayant subi une transition Landau-Zener est de 10%.

Dans l'expérience, nous détectons soit les atomes dans l'état 48p soit ceux dans les états 48s ou 47p. Donc si 10% des atomes ont subi une transition Landau-Zener, alors nous devons

détecter une proportion d'atome dans l'état 48p de 5%. Ce qui est en bon accord avec la valeurs obtenue dans l'expérience (figure 3.11, zone (III)). On constate donc un bon accord entre ce modèle et l'expérience.

Nous avons réalisé diverses autres expériences pour s'assurer que l'effet observé dans la zone (III) de la figure 3.11 est bien dû à un passage adiabatique d'une paire d'atomes. La première consiste à faire varier la durée de l'impulsion utilisée ; tous les autres paramètres restant identiques. Nous avons balayé la durée de l'impulsion entre 500 ns et  $2.5\mu s$ .

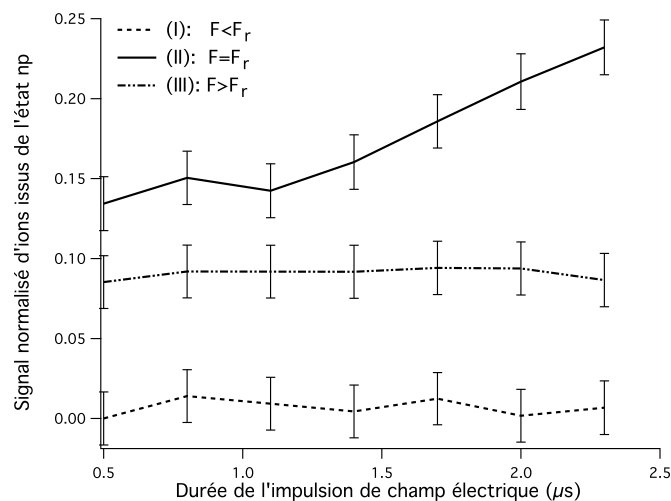


FIGURE 3.12 – Variation de la contribution de l'état 48p au signal total d'ions lorsque la durée de l'impulsion appliquée varie dans chacune des trois zones de la figure 3.11.

La figure 3.12 représente cette étude. On observe que pour  $\mathcal{F} < \mathcal{F}_r$  la proportion de l'état 48p est indépendante de la durée de l'impulsion. J'ai indiqué au paragraphe précédent que l'absorption du rayonnement de corps noir est peu modifiée par la présence d'un faible champ électrique car l'effet Stark de l'état 48s est petit pour ces valeurs de champ. Aussi l'absorption du rayonnement de corps noir est insensible à la durée d'application de ces faibles champs électriques. La proportion de l'état 48p due au rayonnement de corps noir est indépendante de la durée de l'impulsion.

Concernant la partie (II), la quantité d'atomes détectés dans l'état 48p varie linéairement avec la durée de l'impulsion. En effet plus l'impulsion est longue et plus les atomes de Rydberg peuvent collisionner. La contribution au signal de l'état 48p dans la partie (III) ne varie pas quand la durée de l'impulsion change. Nous en déduisons que les collisions non résonnantes ne sont pas à l'origine de ce signal. De plus, le comportement observé est cohérent avec le modèle Landau-Zener. En effet, c'est la vitesse à laquelle la dégénérescence est traversée qui compte, c'est à dire  $\mathcal{F}'|_{\mathcal{F}_r}$ . Quand nous varions la durée de l'impulsion, les dérivées du champ électrique ne sont pas modifiées ; par conséquent la proportion d'état 48p obtenu non plus.

### 3.4.3 Investigations sur d'autres résonances

Nous avons étudié l'influence du nombre quantique principal sur la probabilité de transition au paragraphe précédent. J'y ai montré que la distance de coupure  $r_0$  varie linéairement avec le nombre quantique principal. On en déduit que, si on ne change pas la densité d'atomes de Rydberg, quand on augmente  $n$ , on augmente également la proportion des paires d'atomes traversant la dégénérescence adiabatiquement. Nous avons donc reproduit la première expérience pour différents  $n$  :  $n=43$  et  $n=53$ .

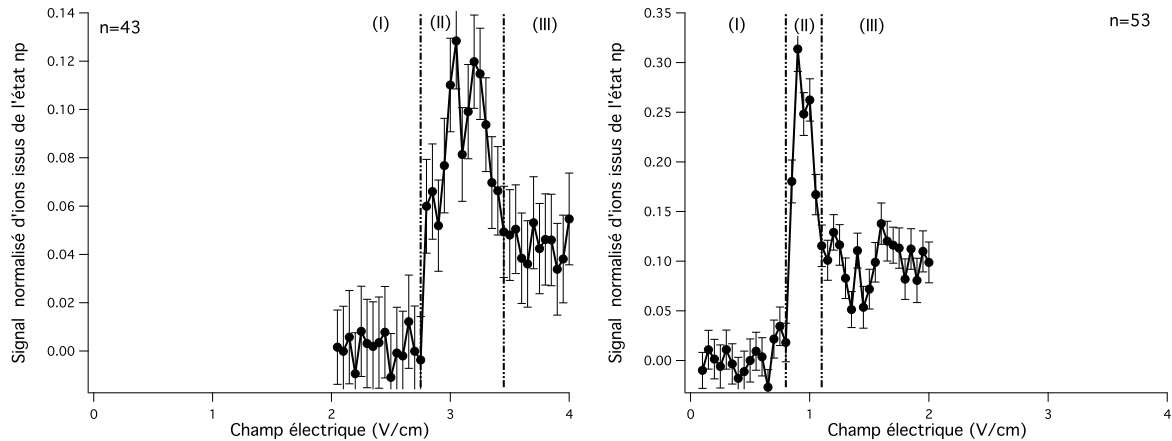


FIGURE 3.13 – Mesure de la proportion d'ions issus de l'état  $np$  dans le jet lorsque l'intensité de l'impulsion de champ électrique appliquée après l'excitation varie autour de  $\mathcal{F}_r$  pour  $n=43$  (figure de gauche) et pour  $n=53$  (figure de droite). Chaque point résulte d'une mesure sur 1000 expériences.

La figure 3.13 présente les données de ces expériences. Nous remarquons dans la zone (II) que la largeur du pic de résonance diminue avec  $n$ . Concernant  $n=53$ , les quatre résonances se recouvrent comme pour  $n=48$ ; il n'est donc pas possible de les résoudre. En revanche, pour  $n=43$ , le calcul de la carte Stark de la paire d'atomes (c.f. figure 3.3(b) pour  $n=27$ ) donne une séparation en champ électrique des résonances (3.2) et (3.5) de 0.34 V/cm. (3.2) et (3.3) sont séparées de 0.16 V/cm et les résonances (3.3) et (3.4) sont séparées sur la carte Stark de 0.02 V/cm. Sur la courbe expérimentale 3.13, on observe pour  $n=43$  trois pics dont les deux extrêmes sont séparés de 0.35 V/cm. Il est possible d'attribuer le premier pic à la résonance (3.2) et le dernier à (3.3). En revanche, notre pas, de 0.05 V/cm, ne permet pas de résoudre les résonances (3.3) et (3.4). Le pic du milieu correspond à ces deux résonances. Il est placé 0.02 V/cm après le premier ce qui correspond bien à l'écart entre (3.2) et (3.3).

Nous constatons, dans ces mesures, que la proportion du signal provenant d'atomes dans l'état  $np$  augmente avec  $n$  dans la zone (III). Les distances de coupure sont pour  $n=43$  :  $r_0=4.7 \mu m$  et pour  $n=53$  :  $r_0=5.6 \mu m$ . Si l'on considère que la densité d'atomes de Rydberg ne change pas (on sature les transitions), on calcule que pour  $n=43$ , la proportion d'atomes de Rydberg ayant un plus proche voisin à une distance inférieure à  $4.7 \mu m$  vaut 4% ; pour  $n=53$ , elle est égale à 7%. Comme au paragraphe précédent, les atomes passent à travers deux de ces résonances suffisamment distantes pour que les atomes constituant la paire lors de ces

résonances ne soient plus les mêmes ; de plus, on n'isole que la contribution de l'état  $np$  au signal total. On s'attend donc à obtenir les ratios suivants :  $n=43, 4\%$  et  $n=53, 7\%$ . La figure 3.13 montre que le modèle est en bon accord avec l'expérience.

### 3.4.4 Influence de la vitesse de passage sur l'adiabaticité de la transition

Dernière preuve que l'on observe bien une transition Landau-Zener dans la zone (III) de la figure 3.11 : nous avons étudié l'influence de la dérivée du champ électrique  $\mathcal{F}'|_{\mathcal{F}_r}$  sur la proportion d'état  $np$  détectés par rapport au signal total. Ces expériences ont été réalisées avec la résonance  $48s + 48s \rightarrow 47p + 48p$ . L'amplitude de l'impulsion utilisée est constante :  $2.3 \text{ V/cm}$  (on est bien dans la zone (III)). On varie le temps d'établissement du champ  $\tau$  entre  $0 \mu\text{s}$  et  $1 \mu\text{s}$ .

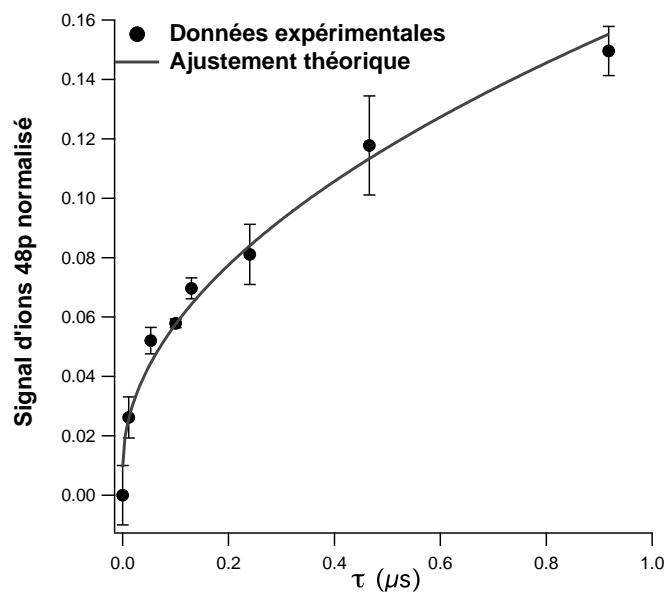


FIGURE 3.14 – Mesure de la proportion d'ions provenant de l'état  $np$  en fonction du temps d'établissement du champ  $\tau$ .

L'équation 3.17 montre le lien entre  $\tau$  et  $\mathcal{F}'|_{\mathcal{F}_r}$  :  $\mathcal{F}'|_{\mathcal{F}_r}$  varie en  $1/\tau$ . Les équations 3.15 et 3.16 donne une distance de coupure proportionnelle à  $\tau^{1/6}$ . Comme précédemment, on peut considérer que les atomes de Rydberg ayant leur plus proche voisin à une distance inférieure à  $r_0(\tau)$  traverseront le croisement adiabaticquement alors que les autres non. Reste à évaluer la proportion d'atomes séparés de moins de  $r_0(\tau)$  dans notre échantillon. Nous utilisons le même programme que celui décrit en 3.4.2 pour déterminer la distance au plus proche voisin dans notre nuage d'atomes de Rydberg pour calculer cette proportion. On note  $\Pi(x)$  la proportion de l'échantillon ayant un plus proche voisin à une distance inférieure à  $x$ . Le résultat de la simulation apparaît sur la figure 3.15 :  $\Pi(x)$  varie en  $x^3$ .

Les simulations que nous avons réalisées montrent que la proportion d'atomes de Rydberg ayant un plus proche voisin à une distance inférieure à  $r_0$  varie en  $r_0^3$ . Nous en déduisons par conséquent que la proportion d'atomes dans l'état  $np$  varie en  $\tau^{1/2}$ .

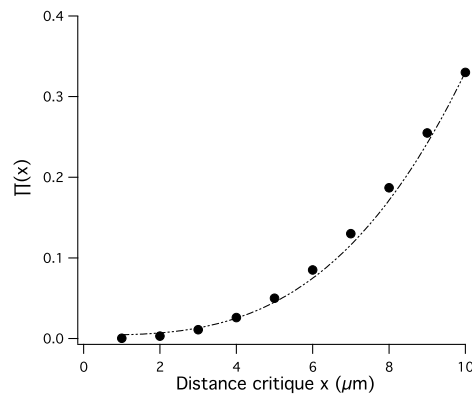


FIGURE 3.15 – Résultat de la simulation permettant de déterminer la proportion de l'échantillon ayant un plus proche voisin à une distance inférieur à  $x$ .

La figure 3.14 présente ces expériences. Nous avons ajusté les points expérimentaux avec la loi en  $\tau^{1/2}$  (ajustement avec une fonction à deux paramètres ajustable  $a$  et  $b$  :  $a*\tau^{1/2}+b$ ). Nous constatons que ce modèle simple permet de bien expliquer la production d'atomes de Rydberg dans l'état  $np$  dans notre expérience.

### 3.4.5 Conclusions sur les expériences

En conclusion, nous avons mis en évidence, lors de ces expériences, des transitions adiabatiques pour des paires d'atomes de Rydberg quasi-gelées. Ces transitions sont induites en variant temporellement un champ électrique homogène. L'efficacité de ces transitions repose d'une part sur la distance d'un atome à son plus proche voisin et d'autre part sur la vitesse de variation du champ électrique. Ces transitions permettent de détecter des paires d'atomes séparés d'une certaine distance maximum.

Nous avons construit un modèle fondé sur une interaction dipôle-dipôle avec un plus proche voisin qui reproduit très bien les expériences réalisées. Ce modèle propose un traitement Landau-Zener de l'effet de l'interaction dipôle-dipôle sur les énergies internes de la paire d'atomes de Rydberg. Le traitement Landau-Zener est combiné à l'effet de la distribution spatiale des atomes de Rydberg dans le nuage.

Nous avons également observé, dans les expériences, le régime où l'interaction entre les atomes de Rydberg d'une paire est décrite par une collision résonante. Ce régime est atteint lorsque l'amplitude de l'impulsion de champ électrique servant à manipuler l'état interne d'une paire d'atomes de Rydberg est celle du champ de résonance.

## 3.5 Double passage Landau-Zener dans un gaz dipolaire gelé

Dans les expériences réalisées, nous avons mis en évidence des transitions Landau-Zener dans une paire d'atomes de Rydberg. Nous avons remarqué que les atomes réalisant ces transitions ont un plus proche voisin en deçà d'une certaine distance. Ainsi une sélection sur la distance internucléaire d'une paire d'atomes de Rydberg est faite lors de ces transitions.

Certaines applications, telles que l'information quantique pourraient tirer parti de cette propriété. Je propose, dans la fin de ce chapitre d'étudier l'évolution d'une paire d'atomes de Rydberg gelée évoluant à travers deux résonances.

Lors des expériences réalisées jusqu'ici, les atomes sont soumis une impulsion de champ électrique d'une durée de l'ordre de la micro-seconde. En conséquence, lors de la traversée de ces deux passages, le mouvement relatif des atomes fait que les paires d'atomes ne sont plus les mêmes lors des deux passages. Dans ce paragraphe, je me place dans le cas où les atomes subissent également une impulsion de champ électrique ; cependant c'est la **même paire** qui passe à travers **les deux résonances**.

Si l'on pouvait discriminer entre les états  $ns$  et  $np$  après chacune des deux transitions, la probabilité de changer l'état interne de la paire après les deux passages serait le produit des deux probabilités  $P_{LZ}$ . En revanche, comme on ne peut discriminer l'état de la paire d'atome après le premier passage, la paire d'atomes est dans une superposition des deux états et des interférences entre les deux chemins  $|ns, ns\rangle \rightarrow |(n-1)p, np\rangle \rightarrow |(n-1)p, np\rangle$  et  $|ns, ns\rangle \rightarrow |ns, ns\rangle \rightarrow |(n-1)p, np\rangle$  sont possibles (c.f. figure 3.16).

Des effets d'interférences lors de multiples traversées de croisements évités pour des atomes de Rydberg ont déjà été observés [Rubbmark et al., 1981; Conover and Rentz, 1997]. Il s'agissait du croisement évité au champ d'Inglis-Teller dans la carte Stark d'un atome de Rydberg(c.f. figure 2.19). Je propose de traiter le cas des transitions Landau-Zener dans les paires d'atomes de Rydberg de façon analogue.

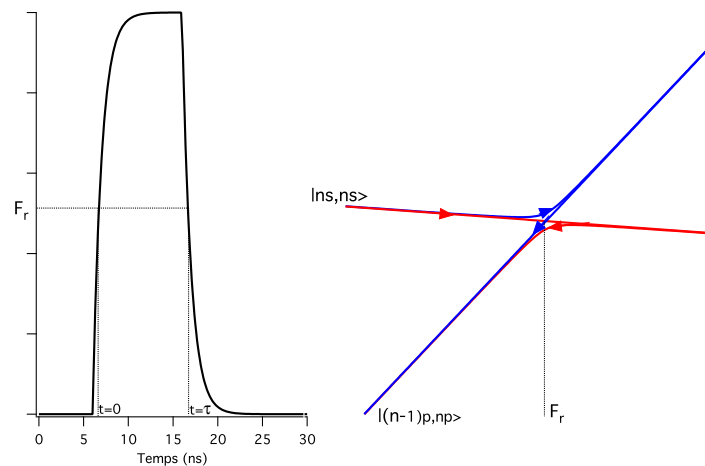


FIGURE 3.16 – Schéma de l'impulsion de champ électrique et du croisement évité discutés.

On considère une impulsion de champ électrique d'amplitude supérieure au champ de résonance et de durée suffisamment courte pour que le nuage d'atomes de Rydberg puisse être considéré gelé sur toute la durée de l'impulsion.

L'évolution des états pendant la traversée d'un croisement évité peut être exprimée à l'aide d'un opérateur d'évolution en fonction de la probabilité Landau-Zener  $P_{LZ}$  et d'un déphasage  $\phi$  :

$$T = \begin{pmatrix} \sqrt{1 - P_{LZ}} & \sqrt{P_{LZ}} e^{i\phi} \\ -\sqrt{P_{LZ}} e^{i\phi} & \sqrt{1 - P_{LZ}} \end{pmatrix} \quad (3.18)$$

Durant l'impulsion de champ électrique, les paires d'atomes de Rydberg traversent deux croisements évités. La matrice de transition unitaire  $\mathcal{T}$  décrit la probabilité de changer d'état pendant l'impulsion. Cette matrice de transition se décompose en trois facteurs : le premier concerne la première transition sur le front montant ( $T_0$ ), le second est un opérateur d'évolution libre entre les deux croisements évités ( $U$ ) et le dernier concerne la seconde transition sur le front descendant ( $T_\tau$ ). L'origine des temps est fixée au passage premier croisement évité ( $t = 0$ ). Le second croisement évité est traversé au temps  $t = \tau$  qui dépend de la durée de l'impulsion (c.f. figure 3.16).

$$\begin{aligned} \mathcal{T} &= T_\tau^{-1} U T_0 \\ &= \begin{pmatrix} \sqrt{1-P_\tau} & \sqrt{P_\tau} e^{i\phi_\tau} \\ -\sqrt{P_\tau} e^{i\phi_\tau} & \sqrt{1-P_\tau} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} e^{-i \int_0^\tau \frac{E_1(t)}{\hbar} dt} & 0 \\ 0 & e^{-i \int_0^\tau \frac{E_2(t)}{\hbar} dt} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{1-P_0} & \sqrt{P_0} e^{i\phi_0} \\ -\sqrt{P_0} e^{i\phi_0} & \sqrt{1-P_0} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.19)$$

Probabilité de changer d'état entre le début et la fin de l'impulsion correspond au terme  $|\mathcal{T}_{12}|^2$  de la matrice de transition. Il s'écrit en fonction des déphasages  $\phi_0$  et  $\phi_\tau$  de chaque transition ainsi que de la phase  $\Phi$  accumulée entre les deux passages :

$$P_{|ns,ns\rangle \rightarrow |(n-1)p,np\rangle} = (P_0(1-P_\tau) + P_\tau(1-P_0)) - 2\sqrt{P_0(1-P_\tau)P_\tau(1-P_0)} \cos(\Phi + (\phi_0 - \phi_\tau)) \quad (3.20)$$

où

$$\Phi = \int_0^\tau \frac{E_1(t) - E_2(t)}{\hbar} dt \quad (3.21)$$

Si l'impulsion de champ électrique est symétrique alors les croisements sont traversés avec la même vitesse, on peut alors écrire  $P_0 = P_\tau = P_{LZ}$  et  $\phi_0 = \phi_\tau$ . On obtient au final, une probabilité de transition égale à :

$$P_{|ns,ns\rangle \rightarrow |(n-1)p,np\rangle} = 4P_{LZ}(1-P_{LZ}) \sin^2(\Phi/2) \quad (3.22)$$

Ici,  $E_1(t) - E_2(t) = \alpha t$ , on en déduit que  $\Phi = \frac{\alpha}{2\hbar} \tau^2$ . (3.22) se réécrit en utilisant (3.15) :

$$P_{|ns,ns\rangle \rightarrow |(n-1)p,np\rangle} = 4e^{-\left(\frac{r_0}{r}\right)^6} \left(1 - e^{-\left(\frac{r_0}{r}\right)^6}\right) \sin^2\left(\frac{\alpha}{4\hbar} \tau^2\right) \quad (3.23)$$

On observe alors des franges d'interférences en variant la durée de l'impulsion. On remarque la dépendance en  $\tau^2$  du terme en  $\sin^2$  ce qui peut être vu comme une variation linéaire de la fréquence de la figure d'interférences.

Pour la résonance  $48s + 48s \rightarrow 47p + 48p$ , la table 3.2 indique  $r_0 = 5 \mu\text{m}$ . Si on prend une dérivée de champ électrique  $\mathcal{F}'|_{\mathcal{F}_r}$  de  $2.3\text{V/cm}/\mu\text{s}$ , le terme  $\alpha/4\hbar$  est de l'ordre de  $9 \cdot 10^{-3} \text{ns}^{-2}$ . J'ai représenté sur les figures 3.17(a) et 3.17(b) la probabilité de changer d'état en fonction de la distance au plus proche voisin et du temps  $\tau$  entre les deux passages. On observe bien sur la figure 3.17(b) la variation de la période des interférences mentionnée lors de l'analyse de (3.23). On observe sur 3.17(a) que seules les paires d'atomes séparées d'une distance bien

définie ont une probabilité non négligeable de changer d'état.

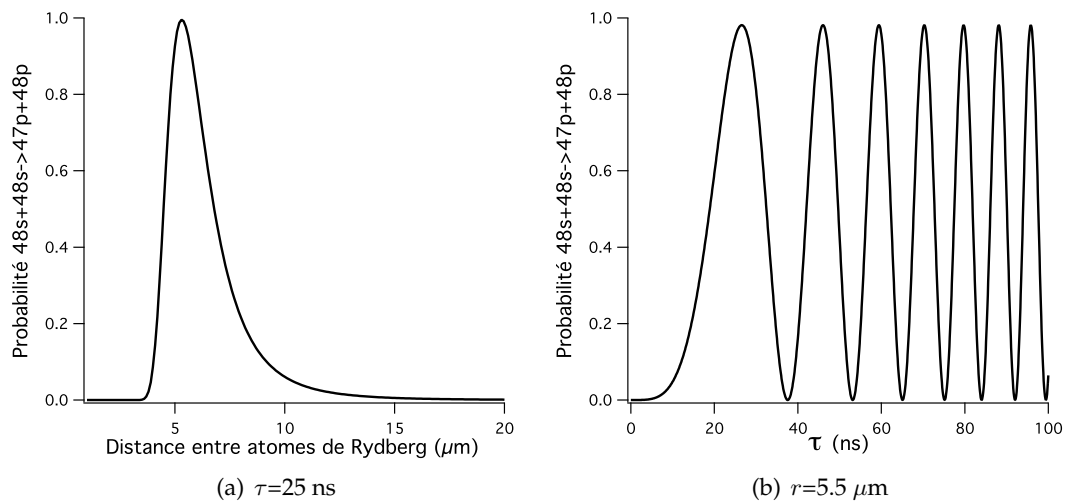


FIGURE 3.17 – Probabilité de changer d'état après deux passages d'une même paire d'atomes de Rydberg à travers un croisement évité, en fonction de la distance  $r$  entre les deux atomes (3.17(a)) et du temps entre les deux passages (3.17(b)).

### 3.6 Conclusion

Nous avons mis en évidence lors des expériences présentées, le changement d'état interne d'une paire d'atomes de Rydberg par évolution adiabatique du champ électrique appliqué. Nous avons également développé un modèle fondé sur une description Landau-Zener. Ce modèle décrit bien ces expériences. Les changements d'état interne sont induits par des champs électriques homogènes variant temporellement. Il a aussi été démontré que plus le nombre quantique principal de l'état initial de la résonance est élevé et plus le phénomène est facilement observable par l'expérience à condition de bien contrôler l'ensemble des paramètres (excitation laser, champs électriques, ...).

Je souhaite également replacer ces expériences dans le contexte des autres régimes (mentionnés dans l'introduction) où des changements d'état interne d'une paire d'atomes de Rydberg ont déjà été observés. Il y a, en premier lieu, les collisions résonantes ; il s'agit d'un phénomène binaire. Le changement d'état interne est lié à la collision et à l'interaction dipôle-dipôle. Les collisions résonantes ont été observées pour dans des jets thermique (300 K). L'autre régime est celui des gaz de Rydberg ultra-froids ( $100 \mu\text{K}$ ) ; le changement d'état interne est dû à l'interaction dipôle-dipôle. Il y a également une migration de l'excitation dans l'échantillon qui doit être prise en compte pour comprendre le phénomène qui est un phénomène à N corps. Nos expériences se déroulent à des températures intermédiaires (1-10 K). Le changement d'état interne est dû à l'interaction dipôle-dipôle entre deux atomes de Rydberg (phénomène binaire).

L'utilisation des transitions Landau-Zener est aussi un moyen efficace de discriminer des



paires d'atomes séparés d'une distance bien définie, à l'aide d'un double passage à travers une résonance pour une même paire d'atomes : seules les paires ayant une certaine distance internucléaire changent d'état. Cette discrimination dans les paires, fait également intervenir un phénomène d'interférence sur la fonction d'onde de la paire d'atomes. Il est possible de réaliser un interféromètre atomique en utilisant ces résonances dans lequel un croisement évité joue le rôle d'une séparatrice.

Compte tenu de ces caractéristiques et de la densité des atomes de Rydberg dans le jet, ces résonances ne perturberont pas les expériences de décélération que nous envisageons. Ces expériences consistent en la manipulation de la quantité de mouvement des atomes de Rydberg à l'aide de gradients de champ électriques se déplaçant de façon synchrone avec le nuage d'atomes de Rydberg. Les atomes seront donc soumis, comme dans ce chapitre, à des champs électriques dépendants du temps. Les expériences de décélération doivent être réalisées avec des atomes de nombre quantique principal de l'ordre de  $n \approx 20$  (*c.f.* chapitre 4). Pour ces valeurs de nombre quantique principal, la distance caractéristique  $r_0$  d'une transition est de l'ordre de  $2 \mu\text{m}$ . Dans le jet, il y a très peu de paires d'atomes de Rydberg qui sont séparées de moins de cette distance. On en conclue que les transitions Landau-Zener dans le nuage seront peu nombreuses.

## Chapitre 4

# Décélération d'un jet de sodium

*Full reverse ! Chewie, lock in the auxiliary power !*  
Harrison Ford as Han Solo, **Star Wars**

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>108</b>
<b>4.2</b>	<b>Principe de fonctionnement</b>	<b>108</b>
<b>4.3</b>	<b>Simulations Monte-Carlo 3D</b>	<b>110</b>
4.3.1	Modélisation et code	110
4.3.2	Résultats	112
<b>4.4</b>	<b>Dispositif expérimental prévu</b>	<b>117</b>
<b>4.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>117</b>

---

## 4.1 Introduction

La réalisation d'un jet supersonique d'atomes de sodium dans un état de Rydberg ainsi que le contrôle de l'état interne de ces atomes ont été exposés aux deux précédents chapitres. Celui-ci propose une méthode pour contrôler le mouvement de particules du jet excitées dans un état de Rydberg. Les intérêts de la réalisation d'un tel outil sont multiples (chapitre 1.2). D'une part, il est possible de produire des échantillons froids avec le jet supersonique et de décélérer jusqu'à une vitesse nulle ces échantillons. On peut alors piéger les particules décélérées pour diverses études (détermination des énergies avec une précision de 100 Hz [van Veldhoven et al., 2004] et mesure des durées de vie des états de la particule [Hogan et al., 2009]). D'autre part, des collisions entre deux faisceaux de particules dont on contrôle les degrés de liberté internes et externes sont réalisables afin d'étudier les mécanismes d'une réaction chimique par exemple [Gilijamse et al., 2006].

Le contrôle des degrés de liberté externes peut être réalisé en utilisant un décélérateur Stark pour atomes et molécules de Rydberg (décélérateurs Stark-Rydberg). Le fonctionnement de ces décélérateurs repose sur deux idées. Ils tirent parti des dipôles géants des particules de Rydberg ( $\propto n^2$ ). Des gradients de champ électrique en mouvement synchrone avec les particules de Rydberg sont utilisés afin d'optimiser la force exercée sur ces dernières. J'en expose d'abord le principe avant de proposer une mise en oeuvre expérimentale. Des simulations Monte-Carlo viennent soutenir la faisabilité d'une telle expérience.

## 4.2 Principe de fonctionnement

L'utilisation de champs électriques inhomogènes permet de modifier la vitesse d'atomes ou de molécules de Rydberg. Cette approche a été proposée il y a près de trente ans [Breden and Metcalf, 1981]. L'idée principale repose sur la dépendance linéaire (au premier ordre) de l'énergie des états de la multiplicité Rydberg en présence de champ électrique (figure 2.2). La force  $\vec{f}(\vec{r}, t)$  exercée par un champ électrique inhomogène sur une particule de Rydberg dépend du champ électrique ressenti par la particule  $\vec{\mathcal{F}}(\vec{r}, t)$  et du moment dipolaire électrique de celle-ci  $\vec{\mu}(\vec{\mathcal{F}}(\vec{r}, t))$  :

$$\vec{f}(\vec{r}, t) = -\nabla \left( \vec{\mu}(\vec{\mathcal{F}}(\vec{r}, t)) \cdot \vec{\mathcal{F}}(\vec{r}, t) \right) \quad (4.1)$$

$\vec{r}$  est la position de la particule et  $t$  le temps. Ainsi pour un atome d'hydrogène, cette équation devient, au premier ordre, en utilisant l'expression 2.15 :

$$\vec{f}(\vec{r}, t) = -\frac{3}{2}n(n_1 - n_2)\nabla\mathcal{F}(\vec{r}, t) \quad (4.2)$$

On remarque qu'un champ électrique inhomogène ( $\nabla\mathcal{F}(\vec{r}, t) \neq 0$ ) induit une force. Cette force devient importante du fait des dipôles géants des particules de Rydberg : pour l'état de l'atome de sodium  $n=19$ ,  $n_1 - n_2=14$  et  $m=2$  le moment dipolaire électrique est d'environ 1000 Debye.

Cependant, l'effet Stark d'un état de Rydberg (hors le cas de l'hydrogène) n'est linéaire qu'en deçà du champ d'Inglis-Teller (c'est le champ pour lequel les énergies d'états de deux

multiplicités adjacentes sont dégénérées - *c.f.* paragraphe 2.2.6). Du fait de cette dégénérescence en énergie et de l'interaction non nulle entre ces états (ce sont des croisements évités), l'état interne de la particule change si le croisement évité est traversé adiabatiquement. Ce changement d'état modifie son comportement en champ électrique ainsi que la force créée par le champ électrique inhomogène. L'utilisation de champs électriques inférieurs au champ d'Inglis-Teller est donc préférable.

Dans un cas idéal, il faudrait que la particule se déplace dans un gradient de champ électrique inhomogène constant ce qui aurait pour conséquence que la force ressentie reste constante (*c.f.* l'équation 4.1). Pour que le gradient de champ électrique ressenti par la particule soit constant, il faut que ce dernier se déplace continûment avec la particule.

Considérons dans un premier temps, une seule particule de masse  $m$  que l'on nomme particule synchrone se déplaçant dans un jet unidimensionnel ( $z$ ) avec une vitesse initiale  $v_i$ . Comme décrit, cette particule ressent un gradient de champ électrique inhomogène constant ; elle subit aussi une force constante  $f_s$ . Sa trajectoire s'écrit simplement  $z_s = f_s/2m t^2 + v_i t$  et la vitesse de cette particule diminue avec le temps. Le temps nécessaire pour arrêter la particule vaut  $\Delta t = -m/f_s v_i$  ce qui correspond à une distance de  $\Delta z = -m/2f_s v_i^2$ . La difficulté consiste en la réalisation d'un gradient de champ électrique se déplaçant de façon synchrone avec cette particule.

Si on considère un nuage de particules autour de la particule synchrone décrite précédemment, la force ressentie par cette particule peut être exprimée à partir de celle ressentie par la particule synchrone en utilisant un développement de Taylor au premier ordre :

$$f(z, t) = f(z_s(t), t) + \nabla f_s(z(t) - z_s(t)) \quad (4.3)$$

Dans cette expression,  $\nabla f_s = \nabla f|_{z_s(t)}$  est la dérivée spatiale de la force ressentie par la particule synchrone au point  $z_s(t)$ . Si  $\nabla f_s$  est négatif, le terme  $f(z_s(t), t)$  décélère les particules non-synchrones alors que le terme  $\nabla f_s(z(t) - z_s(t))$  confine ces particules autour de la particule synchrone. Le champ électrique peut être vu comme un puits de potentiel centré en  $z_s(t)$  et se déplaçant à la vitesse de la particule synchrone.

Du fait des moments dipolaires géants des particules de Rydberg, il est possible de créer des forces très importantes : par exemple pour un atome sodium dans l'état  $n=18$  ( $n_1 - n_2 = 16$ )  $m=1$  et dans un champ inhomogène de 900 V/cm, l'accélération  $f/m$  ressentie est d'environ  $9 \cdot 10^6$  m/s<sup>2</sup>. De tels atomesensemencés dans un jet supersonique de xénon volent à 300 m/s. Le temps nécessaire à leur décélération complète est  $\Delta t = 33 \mu s$ . Durant cette décélération, la distance parcourue sera d'environ 5 mm.

Le choix de l'état de Rydberg utilisé pour la décélération est important. D'une part il y a la question des durées de vie et d'autre part il y a celle des croisements entre états au-delà du champ d'Inglis-Teller. Le processus de décélération proposé utilise un effet Stark linéaire, c'est à dire que le champ électrique est compris entre 0 et le champ d'Inglis-Teller qui varie en  $1/3n^5$  unités atomiques. Le dipôle d'un état de Rydberg est proportionnel à  $n^2$ . En conséquence, l'énergie cinétique retirée à la particule au cours de la décélération dans un champ statique légèrement inférieur au champ d'Inglis-Teller est proportionnelle à  $n^{-3}$ . Les états de forts moments angulaires ( $m \geq 2$ ) ont des durées de vie plus longues et sont

moins sensibles aux changements d'états à la traversée de croisements évités. Ils constituent donc de très bon candidats aux expériences de décélération. On en déduit qu'un compromis devra être trouvé entre la durée de vie de l'état de Rydberg (qui varie en  $n^3$ ) et l'efficacité du décélérateur qui varie en  $n^{-3}$ .

## 4.3 Simulations Monte-Carlo 3D

### 4.3.1 Modélisation et code

J'ai développé au cours de ma thèse un outil de simulation d'un décélérateur Stark. Cet outil permet d'une part de reproduire et de valider des expériences et d'autre part de développer et de tester des dessins de décélérateurs. Ce simulateur est écrit en C++ et comporte deux parties. La première partie consiste à dessiner le décélérateur, c'est à dire un réseau d'électrodes 3D avec le logiciel SIMION (version 7.0) et à calculer par la méthode des éléments finis le potentiel créé par chaque électrode indépendamment des autres. La seconde partie est le programme en C++ qui utilise ces calculs pour déterminer la trajectoire de la particule dans le réseau d'électrodes. C'est un programme complexe où chaque particule est modélisée par une classe contenant la position, la vitesse, la masse, ainsi que les paramètres de l'effet Stark de l'état dans lequel se trouve la particule. Actuellement l'effet Stark  $E_S$  des états de Rydberg est modélisé à l'aide d'une partie linéaire  $\alpha_0$  et d'une partie quadratique  $\alpha_1$  (voir équation 2.15).

$$E_S = \alpha_0 \mathcal{F} + \alpha_1 \mathcal{F}^2 \quad (4.4)$$

Les coefficients  $\alpha_0$  et  $\alpha_1$  sont déterminés à partir des calculs de la carte Stark (figure 2.2). Le comportement en champ électrique de la particule est modélisé jusqu'au champ d'Inglist-Teller. Au-delà, les états des différentes multiplicités se mélangent et la particule est perdue pour le processus de décélération. La table 4.1 rassemble les paramètres des états de Rydberg de sodium utilisés lors des simulations.

Chacun des différents éléments composants l'expérience (vanne, écorceur, électrodes) sont également définis par des classes. Chaque électrode est définie par un fichier issu de SIMION ainsi que par un potentiel électrique dépendant du temps. Actuellement deux types de comportement sont mis en oeuvre : le premier, trivial, est celui d'un potentiel  $V$  constant au cours du temps. Le second est un potentiel  $V$  constant jusqu'à un temps  $t_0$  qui décroît exponentiellement après cet instant avec une constante de temps  $\tau$  :  $V.e^{-(t-t_0)/\tau}$ . Ces paramètres sont complètement libres et doivent être optimisés.

Il est également possible de modéliser un nuage de particules. On suppose une distribution gaussienne des positions et des vitesses des particules du nuage. Les positions et les vitesses initiales des particules du nuages sont déterminées aléatoirement à l'intérieur de ces distributions. Une condition supplémentaire est ajoutée sur la détermination aléatoire des paramètres initiaux des particules : il faut que ces particules passent à travers l'orifice de l'écorceur et atteignent la zone d'excitation au moment où le laser illumine le jet<sup>1</sup>. Enfin, un jeu de fonctions communes, permet de calculer la position et la vitesse de la particule à

1. En effet, un des lasers utilisés pour l'excitation des particules vers un état de Rydberg est impulsional.

TABLE 4.1 – Paramètres pour la modélisation de l'effet Stark pour différents états de Rydberg d'atomes de sodium.

$n$	$k = n_1 - n_2$	$m$	$\alpha_0$ (Debye)	$\alpha_1$ (Debye/V/cm)	Champ d'Inglis-Teller
15	13	1	777	-0.09	2120 V/cm
16	14	1	903	-0.12	1530 V/cm
17	15	1	1014	-0.16	1120 V/cm
18	16	1	1113	-0.19	920 V/cm
19	17	1	1243	-0.26	700 V/cm
20	18	1	1393	-0.36	545 V/cm
21	19	1	1543	-0.48	430 V/cm
18	16	1	1113	-0.19	920 V/cm
18	12	1	794	-0.09	1040 V/cm
18	10	1	644	-0.11	1120 V/cm
18	15	2	1032	-0.03	900 V/cm
18	11	2	609	-0.012	1115 V/cm
18	9	2	748	-0.014	1031 V/cm

l'étape suivante en fonction de sa position et de sa vitesse actuelle, et du champ électrique qu'elle ressent à l'aide d'une méthode d'intégration de type Runge-Kutta.

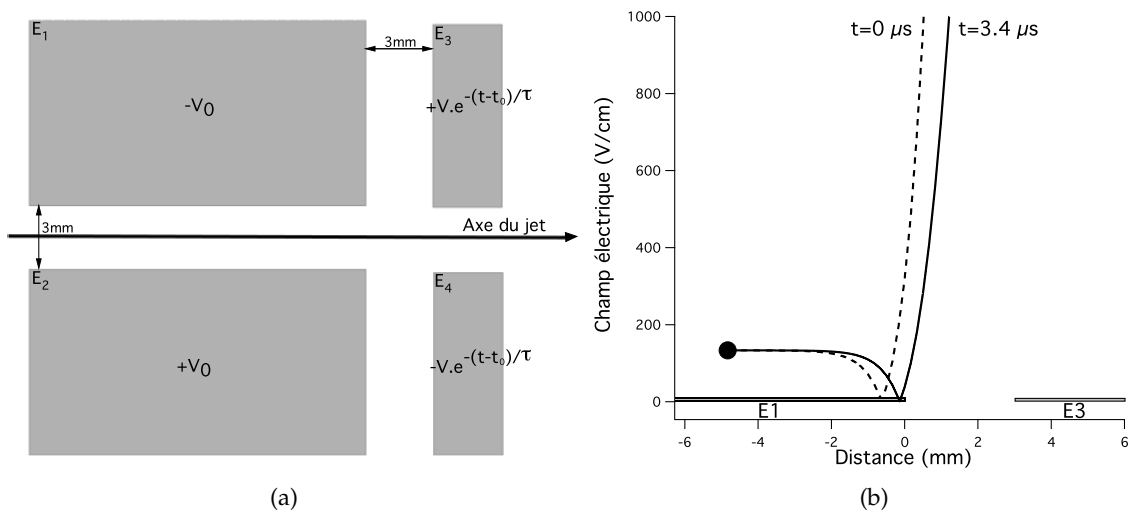


FIGURE 4.1 – **Figure 4.1(a)** : schéma modélisant le décélérateur à quatre électrodes. Le nom des électrodes et les tensions appliquées sont mentionnés.  $V_0=20$  V,  $t_0$  dépend de la vitesse du jet et les paramètres  $V$  et  $\tau$  sont ajustables. **Figure 4.1(b)** : champ électrique sur l'axe de propagation dans le décélérateur au moment de l'excitation et  $3.4 \mu\text{s}$  plus tard lorsque le potentiel appliqué sur les électrodes  $E_3$  et  $E_4$  vaut  $3000V.e^{-(t-t_0)/3.4\mu\text{s}}$ . La position des électrodes  $E_1$  et  $E_3$  est mentionnée pour repère.

Nous envisageons pour les premières expériences de décélération d'utiliser un ensemble constitué de quatre électrodes. Ce prototype de décélérateur est représenté sur les figures 4.5 et 4.1(a). On applique une tension constante  $V_0=\pm 20$  V sur la première paire d'électrodes

$\{E_1; E_2\}$ . La seconde,  $\{E_3; E_4\}$  est soumise à un potentiel dépendant du temps  $\mp V.e^{-(t-t_0)/\tau}$ . Le champ électrique ainsi généré sur l'axe du jet est représenté sur la figure 4.1(b) pour deux instants :  $t=0$  et  $t=t_0+\tau$ . La constante de temps  $\tau$  est ajustée de façon à ce que les particules ressentent le plus fort champ électrique possible tout en s'assurant que ce dernier reste inférieur au champ d'Inglis-Teller. Dans le programme, toutes les particules dépassant ce champ sont considérées comme perdues, même si dans la réalité ces particules ne sont plus décélérées (la vitesse finale de ces particules est proche de leur vitesse au moment où les particules ont senti le champ d'Inglis-Teller). Selon l'axe du jet, le champ électrique décroît jusqu'à un minimum de champ électrique nul avant de croître ; cela permet d'obtenir des gradients de champ plus importants et donc une plus grande force.

Les caractéristiques utilisées pour modéliser le nuage de particules sont inspirées par la taille de la chambre d'ablation et par les mesures de températures réalisées sur le jet. La distribution en vitesse est caractérisée par rapport à la vitesse moyenne initiale  $\bar{v}_i$  du jet qui dépend du gaz porteur dans lequel sont ensemencés les atomes de sodium. La table 4.2 mentionne les différents gaz proposés ainsi que la vitesse initiale des atomes. Les caractéristiques du nuage d'atomes de Rydberg (c.f. 2.5), lorsque le gaz porteur est l'hélium sont une température longitudinale de 8 K (soit une dispersion en vitesse de 70 m/s = 4% de  $\bar{v}_i$ ) et une température transverse de 1.8 K (soit une dispersion en vitesse de 1% de  $\bar{v}_i$ ). J'ai donc choisi pour les simulations, les largeurs des distributions de vitesse suivantes : dans l'axe du jet 4% de  $\bar{v}_i$  et dans la direction transverse 1% de  $\bar{v}_i$ .

Enfin, deux options sont possibles pour la détection des atomes de Rydberg dans la simulation : la première à temps fixé, on regarde alors la distribution en position des particules, ou bien la seconde, à position fixée et on observe alors la distribution des temps d'arrivée c'est à dire les temps de vol des particules. Dans l'expérience, la détection des atomes de Rydberg peut aussi se faire de ces deux façons. L'image du nuage peut être obtenue en ionisant les atomes de Rydberg entre deux grilles et en accélérant les ions produits dans une direction orthogonale au jet. Les ions sont détectés par des galettes micro-canaux équipées d'un écran phosphore et une caméra. Le temps de vol est obtenu en ionisant les atomes de Rydberg avec le champ généré par des galettes micro-canaux placées dans l'axe du jet. C'est par cette méthode que nous voulons détecter le nuage d'atomes de Rydberg sur l'expérience. En conséquence, j'ai utilisé cette détection dans toutes les simulations que je présente par la suite. Le détecteur est placé environ 4 cm après le décélérateur.

### 4.3.2 Résultats

#### Optimisation de l'efficacité du décélérateur

Outre le dessin du décélérateur, le programme de simulation laisse un grand nombre de paramètres ajustables : la vitesse initiale, les potentiels appliqués et leur dépendance temporelle, l'état de Rydberg utilisé, ... Si l'on fixe l'état de Rydberg excité ainsi que la vitesse initiale des atomes, l'espace des paramètres ajustables se réduit aux potentiels appliqués c'est à dire à  $V$ , à  $t_0$  et à  $\tau$  dans l'expression  $V.e^{-(t-t_0)/\tau}$ . L'étude de cet espace des paramètres est présenté sur la figure 4.2. On trouve naturellement que plus la tension  $V$  appli-

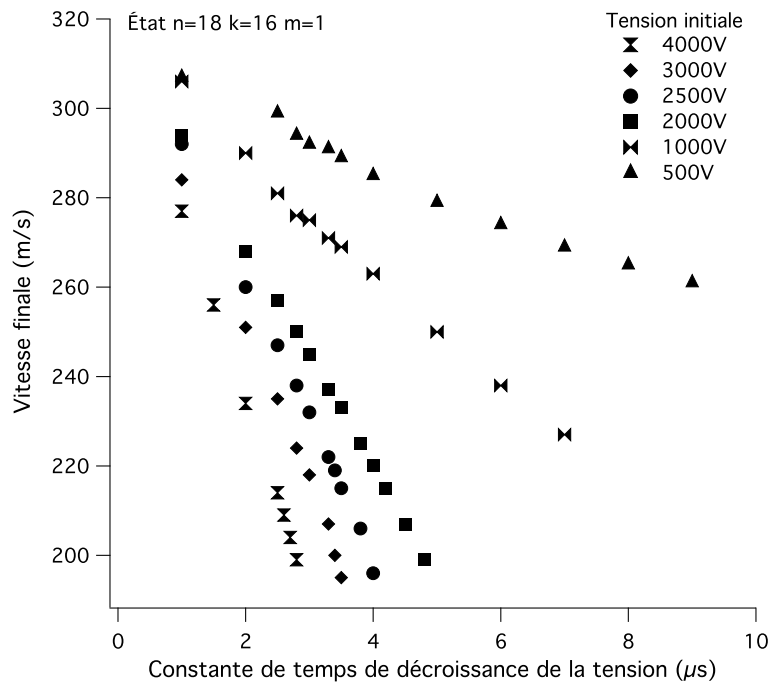


FIGURE 4.2 – Vitesse des particules décélérées pour différentes valeur de  $V$  et de  $\tau$ . L'état de Rydberg excité est  $n=18$ ,  $k = n_1 - n_2=16$ ,  $m=1$ . La vitesse initiale du jet est 300 m/s.

quée est faible et plus la constante de temps nécessaire pour atteindre une vitesse finale  $v_f$  est grande. On remarque que l'efficacité maximum du décélérateur est indépendante de la tension  $V$  : la plus petite vitesse obtenue pour  $V=4000$  V,  $V=3000$  V ou  $V=2500$  V est la même, seul la constante de temps  $\tau$  change. Le paramètre de temps  $t_0$  est ajusté entre l'excitation Rydberg et le moment où les atomes de Rydberg sortent des électrodes  $\{E_1; E_2\}$ . Durant les simulations, j'ai également remarqué que l'optimum de décélération dépend peu de  $t_0$ . On en déduit que la quantité d'énergie cinétique qu'il est possible de retirer ne dépend que de l'état de Rydberg excité et de la vitesse initiale des atomes puisque pour toute valeur de  $V$  ou de  $t_0$ , il est possible de trouver une valeur de  $\tau$  qui donne une efficacité maximum au décélérateur.

### Influence du gaz porteur : vitesse des atomes dans le gaz

Le gaz porteur dans lequel sontensemencés les atomes de sodium détermine la vitesse initiale de ceux-ci. La table 4.2 rassemble les données relatives à trois vitesses initiales : 600 m/s (Argon), 400 m/s (Krypton) et 300 m/s (Xénon). L'état de Rydberg utilisé lors de ces simulations est l'état  $n=18$ ,  $n_1 - n_2=16$ ,  $m=1$ . La tension utilisée sur les électrodes  $\{E_3; E_4\}$  est  $V=3000$  V. On constate que l'énergie cinétique retirée aux particules lors de la décélération dépend peu de la vitesse initiale du jet : il s'agit d'environ  $50 \text{ cm}^{-1}$ . Évidemment, la proportion d'énergie cinétique ôtée lors de la décélération,  $\Delta E/E$ , varie en fonction de la vitesse initiale.



TABLE 4.2 – Efficacité de décélération pour différentes vitesses initiale  $v_i$  du jet. La tension utilisée pour la décélération vaut  $3kV.e^{-(t-t_0)/\tau}$ . L'état de Rydberg excité est  $n=18$ ,  $n_1-n_2=16$ ,  $m=1$ .  $v_f$  est la vitesse après décélération.  $\Delta E/E$  est la proportion d'énergie cinétique retirée lors de la décélération.

Gaz Porteur	Énergie initiale	$v_i$	$v_f$	Énergie retirée	$\Delta E/E$	$\tau$
Argon	$346 \text{ cm}^{-1}$	600 m/s	551 m/s	$54 \text{ cm}^{-1}$	16%	$1.6 \mu\text{s}$
Krypton	$154 \text{ cm}^{-1}$	400 m/s	324 m/s	$53 \text{ cm}^{-1}$	34%	$2.6 \mu\text{s}$
Xénon	$86.5 \text{ cm}^{-1}$	300 m/s	195 m/s	$50 \text{ cm}^{-1}$	58%	$3.5 \mu\text{s}$

### Influence de l'état excité

L'efficacité du décélérateur dépend essentiellement de l'état de Rydberg excité. Je propose donc d'étudier d'une part l'influence du nombre quantique principal et d'autre part, au sein d'une même multiplicité celle des nombres quantiques paraboliques  $n_1, n_2$ .

TABLE 4.3 – Optimisation de la décélération en fonction de l'état de Rydberg utilisé. La vitesse initiale est de 300 m/s. Les états de Rydberg présentés ont une projection du moment angulaire  $m=1$ . Les nombres quantiques paraboliques  $n_1$  et  $n_2$  sont tels que  $n_1 - n_2 = n - 2$ .  $V=3 \text{ kV}$ .

$n$	Vitesse finale	Énergie retirée	$\Delta E/E$	$\tau$
20	218 m/s	$41 \text{ cm}^{-1}$	47%	$2.5 \mu\text{s}$
18	195 m/s	$50 \text{ cm}^{-1}$	58%	$3.5 \mu\text{s}$
15	132 m/s	$70 \text{ cm}^{-1}$	81%	$6.9 \mu\text{s}$

J'ai comparé l'efficacité du décélérateur pour trois états Stark. Ces états sont les plus bleus de leur multiplicité ( $k = n_1 - n_2 = n - 1 - m$  avec  $m=1$ ), c'est à dire qu'ils ont le plus fort moment dipolaire de leur multiplicité. La tension  $V$  utilisée est de 3 kV. L'optimisation de la constante de temps  $\tau$  pour chacun de ces états est représentée sur la figure 4.3; une synthèse est proposée dans la table 4.3. On remarque qu'il est possible de retirer plus d'énergie aux états de nombre quantique principal faible. La faiblesse du moment dipolaire ( $\propto n^2$ ) est largement compensée par un champ d'Inglis-Teller plus élevé ( $\propto n^{-5}$ ). En revanche la constante de temps  $\tau$  optimum pour ces états est plus longue que leur durée de vie, c'est à dire que certains des atomes décélérés se désexcitent durant le processus et sont donc perdus pour la décélération (ils ne sont plus sensibles au champ électrique). Il faut donc soit utiliser une tension  $V$  plus élevée (c.f. figure 4.2), soit chercher un compromis entre efficacité de décélération et durée de vie de l'état décéléré.

Enfin, j'ai comparé l'efficacité du processus pour différents états de Rydberg issus de la même multiplicité :  $n = 18$ . Tant que le champ électrique ressenti est inférieur au champ d'Inglis-Teller, la projection du moment orbital  $m$  ne joue pas, par contre au-delà, les états de  $m$  plus élevés sont moins sensibles aux anti-croisements. La table 4.4 présente l'étude. On remarque que l'état le plus bleu de  $m=1$  ou de  $m=2$  conduit à une vitesse finale équivalente. Par conséquent, il sera préférable d'exciter un nuage de particules dans l'état de  $m=2$ . On constate également qu'au sein d'une même multiplicité, l'efficacité de décélération varie as-

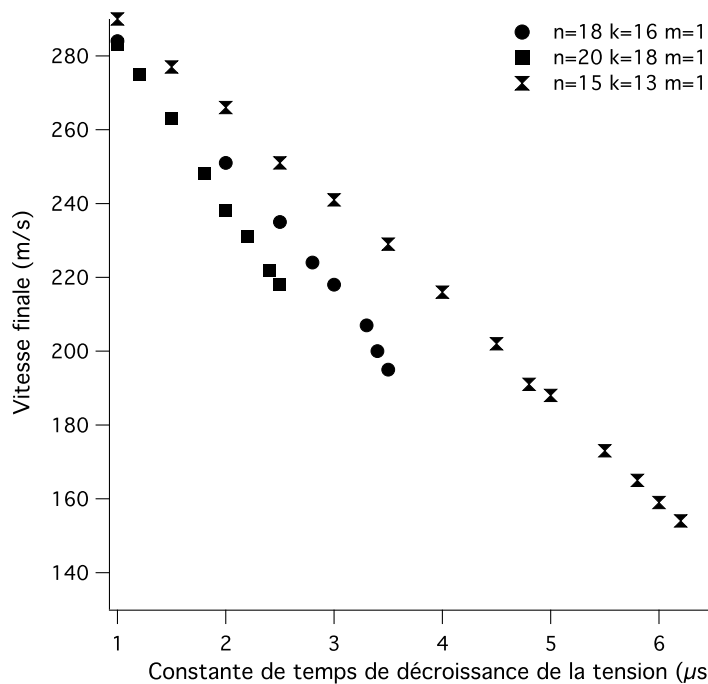


FIGURE 4.3 – Optimisation de la décélération en fonction de l'état de Rydberg utilisé.

sez brutalement. Cela s'explique par la variation du moment dipolaire (qui est proportionnel à  $n_1 - n_2$ ).

TABLE 4.4 – Optimisation de la décélération en fonction de l'état de Rydberg utilisé. Ces états sont issus de la multiplicité  $n = 18$ . La vitesse initiale est de 300 m/s.  $V=3$  kV.

$n$	$k = n_1 - n_2$	$m$	Vitesse finale	Énergie retirée	$\Delta E/E$
18	16	1	195 m/s	$50 \text{ cm}^{-1}$	58%
18	12	1	216 m/s	$42 \text{ cm}^{-1}$	48%
18	10	1	228 m/s	$36 \text{ cm}^{-1}$	42%
18	15	2	199 m/s	$48 \text{ cm}^{-1}$	55%
18	11	2	222 m/s	$39 \text{ cm}^{-1}$	45%
18	9	2	234 m/s	$34 \text{ cm}^{-1}$	39%

### Conclusions de l'étude

L'énergie cinétique retirée lors du processus de décélération dans notre réseau de quatre électrodes dépend principalement de l'état de Rydberg excité. Il est en effet possible de trouver un jeu de paramètres associés aux tensions appliquées sur la seconde paire d'électrodes pour optimiser le processus. J'ai mis en évidence que la décélération est plus efficace avec des états de Rydberg de nombre quantique principal petit du fait d'une valeur de champ d'Inglis-Teller plus forte. De même, au sein d'une même multiplicité, les états de forts moments dipolaires sont mieux décélérés. Augmenter la valeur du moment angulaire rend le

processus de décélération moins dépendant de la diabaticité des croisements au-delà du champ d'Inglis-Teller.

### Vol d'un nuage d'atomes

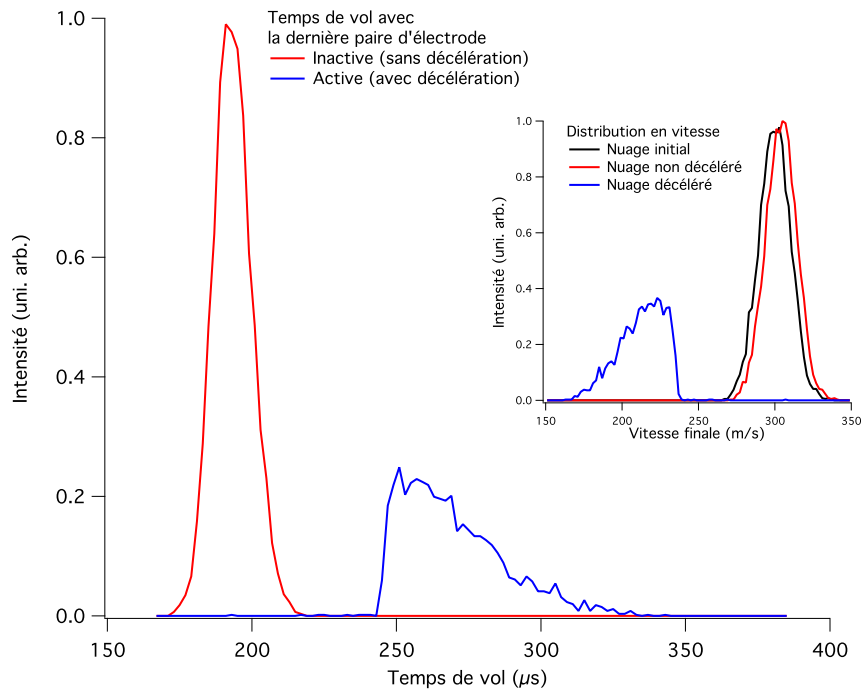


FIGURE 4.4 – Simulation d'un nuage de particules dans l'état  $n=18$ ,  $n_1 - n_2=16$ ,  $m=1$  volant initialement à 300 m/s à travers un décélérateur optimisé pour cet état ( $V=3000V$ ,  $\tau=3.5 \mu s$ ). Les distributions en vitesse et les temps de vol sont représentés.

Je présente dans ce paragraphe, le vol non plus d'une seule particule comme aux paragraphes précédents mais d'un nuage de particules. Ces particules sont détectées 4 cm après la dernière électrode du décélérateur. Dans la simulation présentée dans la figure 4.4, le nuage comporte 5000 atomes de sodium. La distribution en vitesse utilisée est large de 4% de la vitesse moyenne selon l'axe de propagation et de 1% dans la direction transverse.

La moitié environ du nuage excité est ralenti. On observe sur le temps de vol une nette séparation entre un nuage non décéléré et un nuage décéléré. Le nuage non décéléré a été excité en champ électrique alors que la dernière paire d'électrodes est connectée à la masse ; il y a donc un champ électrique entre les électrodes servant à l'excitation Rydberg et celles servant à la décélération. Ce champ accélère un peu le nuage (glissement de la vitesse moyenne de 300 m/s vers 305 m/s). L'autre moitié est constituée de particules ayant ressenti un champ électrique supérieur au champ d'Inglis-Teller. En conséquence, ces particules ont été considérées comme perdues pour la décélération par le programme de simulation. Une amélioration du programme consisterait à prendre en compte ces particules qui sont également décélérées en partie. Un traitement simple de ces particules serait l'arrêt de la décélération dès que la particule est dans un champ électrique supérieur à celui d'Inglis-Teller.

## 4.4 Dispositif expérimental prévu

Le dispositif expérimental devrait être modifié pour réaliser les expériences de décélération. Ces modifications sont présentées sur la figure 4.5. Par rapport, au montage présenté au chapitre précédent (figure 3.7(a)), le système des quatre plaques a été retiré et remplacé par le décélérateur. Ce dernier est composé de deux paires d'électrodes (voir la photographie de la figure 4.5 : {E1 ;E2} et {E3 ;E4}). Dans le sens de propagation du jet la première paire d'électrode, {E1 ;E2}, mesure 15 mm de long et sa dimension transverse est de 20 mm. E1 et E2 sont placées de part et d'autre du jet et sont distantes de 3 mm. Un espace de 3 mm sépare les deux paires d'électrodes. La seconde paire, {E3 ;E4} mesure 3 mm dans l'axe du jet, 20 mm dans la direction transverse. Ces électrodes sont également placées de façon symétrique par rapport au jet et sont distantes de 3 mm.

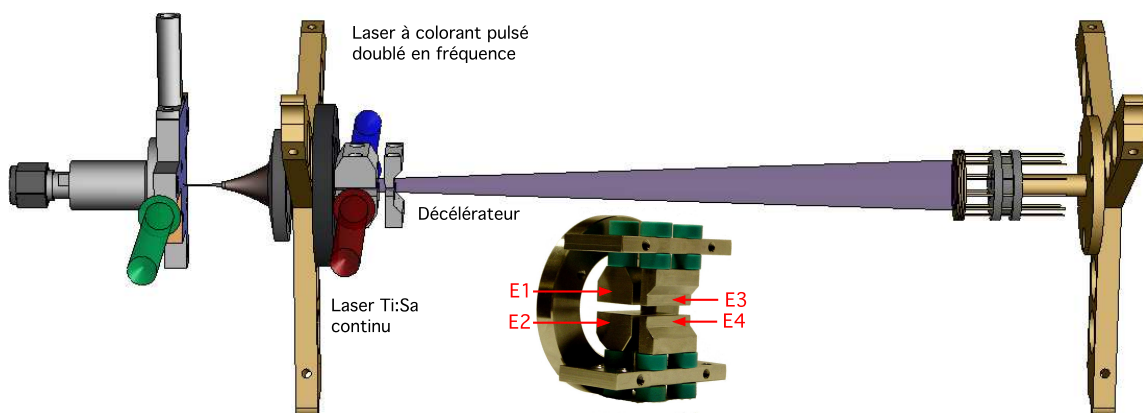


FIGURE 4.5 – Modifications apportées au dispositif expérimental : mise en place d'un décélérateur comportant quatre électrodes.

On applique une tension constante sur les électrodes {E1 ;E2}. Pour décélérer, les atomes de Rydberg, on cherche à appliquer une tension de la forme  $V = U \cdot e^{-(t-t_0)/\tau}$  où  $U$  est de l'ordre de 3 kV. On utilise pour ce faire, un interrupteur haute tension *Behlke GHTS 60 A* qui produit des impulsions crénaux de haute tension (maximum 0 V-6 kV) avec des temps de montée de l'ordre de 50 ns. Le *Behlke* est synchronisé avec l'expérience à l'aide d'un signal TTL. On place cet interrupteur dans le circuit représenté sur la figure 4.6 afin de modifier les temps d'établissement et de coupure  $\tau$  de la haute tension. Un interrupteur multi-positions permet de faire varier la constante de temps  $\tau$  entre 1  $\mu$ s et 2  $\mu$ s par pas de 0.1  $\mu$ s.

Les atomes de Rydberg sont ionisés et détectés par des galettes micro-canaux situées dans l'axe du jet environ 4 cm après le décélérateur.

## 4.5 Conclusion

Les simulations en trois dimensions montrent qu'il est possible de manipuler la vitesse d'atomes de Rydberg. Les paramètres utilisées dans ces simulations (taille du nuage de sodium, distributions initiales en vitesse, états Stark, ...) sont très proches de ceux de l'expé-

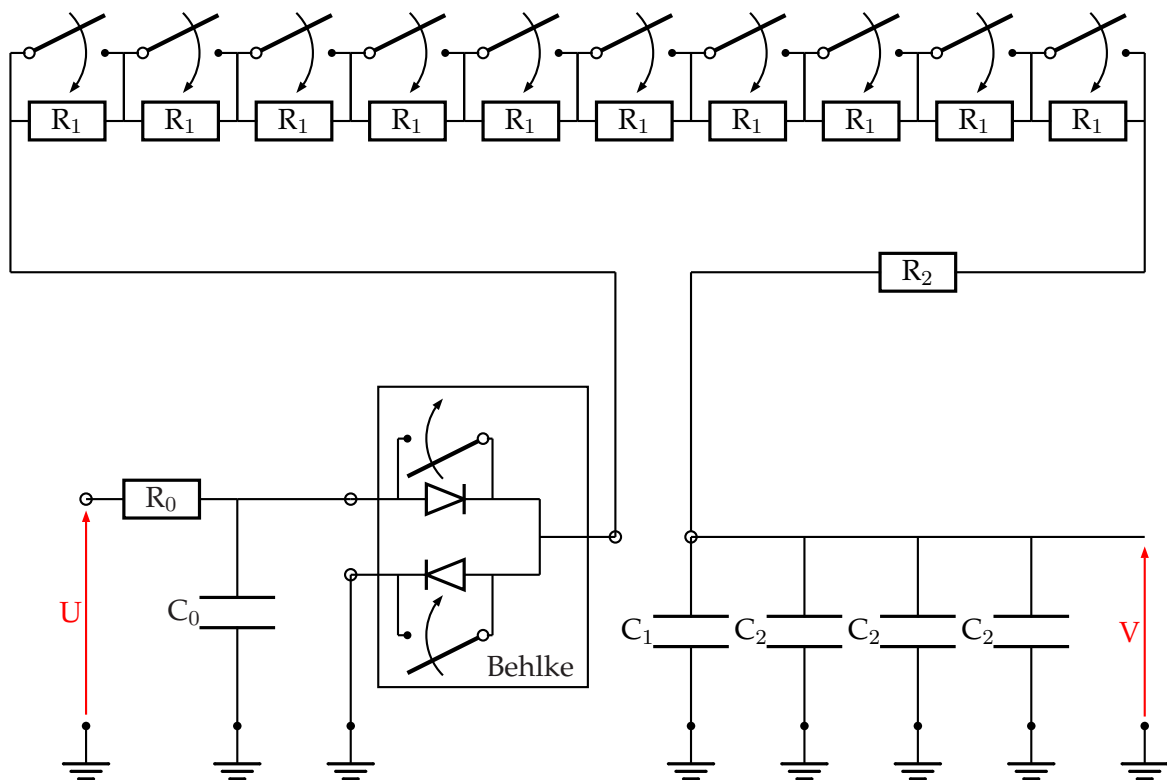


FIGURE 4.6 – Circuit électrique utilisé pour contrôler la tension  $v$  appliquée sur les électrodes du décélérateur.  $R_0$  :  $1\text{M}\Omega$  (7kV max.),  $C_0$  :  $150\text{nF}$  (12kV max.),  $R_1$  :  $1\text{k}\Omega$  (200V max.),  $R_2$  : 15 résistances en série de  $1\text{k}\Omega$  (500V max.),  $C_1$  :  $100\text{pF}$  (6kV max),  $C_2$  :  $1\text{pF}$  (6kV max)

riences. Ces simulations montrent que le processus de décélération est plus efficace pour des états de Rydberg de nombre quantique  $n$  peu élevé ( $n \approx 15-20$ ). Le comportement des particules ayant ressenti un champ supérieur au champ d'Inglis-Teller n'est pas encore modélisé dans le programme mais la prise en compte de ces particules est la prochaine amélioration du simulateur.

Les simulations numériques montrent que la manipulation d'atomes de sodium dans un état de Rydberg à l'aide de champs électriques dépendant du temps est très efficace : il est possible de retirer à l'énergie cinétique de ces atomes  $50\text{ cm}^{-1}$  en  $4\text{ }\mu\text{s}$  sur  $3\text{ mm}$  de distance. La mise en oeuvre expérimentale d'un tel décélérateur au laboratoire devrait se faire très prochainement.

# Chapitre 5

## Vers la décélération de molécules : cas du dimère de sodium

*In physics, you don't have to go around making trouble for yourself - nature does it for you.*

Frank Wilczek

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>120</b>
<b>5.2</b>	<b>Notations spectroscopiques du dimère de Sodium Na<sub>2</sub></b>	<b>120</b>
5.2.1	Hamiltonien moléculaire et approximations	120
5.2.2	Premiers états moléculaires considérés	122
5.2.3	Cas (d) de Hund : $\Delta E^{rot} \gg \Delta E^{el} \gg \Delta E^{SO}$	122
5.2.4	Conventions de notation	124
<b>5.3</b>	<b>États de Rydberg moléculaires</b>	<b>124</b>
<b>5.4</b>	<b>Vers l'excitation d'un état de Rydberg de Na<sub>2</sub></b>	<b>125</b>
5.4.1	La distribution initiale en vibration	125
5.4.2	États relais et optimisation du transfert de population	127
<b>5.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>131</b>

---

## 5.1 Introduction

Jusqu'au présent chapitre, le système étudié a été l'atome de sodium. L'objectif de cette expérience, dans un proche avenir, est de produire indifféremment des échantillons d'atomes ou de molécules de Rydberg froids au repos dans le référentiel du laboratoire. J'ai exposé au chapitre précédent une méthode pour contrôler l'énergie cinétique d'un nuage d'atomes refroidis thermodynamiquement en utilisant des champs électriques inhomogènes et dépendants du temps après excitation de ces atomes dans un état de Rydberg. Cette méthode est transposable aux molécules à condition de réussir à les exciter dans un état de Rydberg dont la durée de vie est suffisamment longue [Hogan et al., 2009].

Nous envisageons de réaliser la démonstration de l'expérience de décélération Stark-Rydberg de molécules avec le dimère de sodium. Il est en effet, très probable (c.f. paragraphe 2.3.3) que des molécules de sodium dont  $\text{Na}_2$  soient produites lors du processus d'ablation et emportées dans le jet en expansion supersonique. Cela a déjà été observé par [Labazan and Milošević, 2003]. Sans modification, le jet actuellement produit est utilisable pour démontrer qu'il est également possible de produire des molécules froides au repos dans le référentiel du laboratoire par décélération Stark-Rydberg.

Le dimère de sodium est de plus, un très bon candidat pour cette démonstration car la spectroscopie de  $\text{Na}_2$  est bien connue [Kusch and Hessel, 1978; Qi et al., 2007; Chaudhuri et al., 2008].  $\text{Na}_2$  a déjà été excité dans un état de Rydberg [Chang et al., 1999; Li et al., 2001; Chaudhuri et al., 2008], des schémas d'excitation efficaces sont donc envisageables.

Je vais m'intéresser dans ce chapitre au spectre du dimère de sodium dans le but de déterminer un schéma d'excitation efficace de ce dernier depuis l'état fondamental vers un état de Rydberg. Seuls les éléments nécessaires à la compréhension du chapitre sont rappelés succinctement, pour plus de détails on pourra se référer aux ouvrages suivants [Herzberg, 1950; Jean et al., 1993; Landau and Lifshitz, 1977] ainsi qu'aux thèses [Comparat, 1999; Viteau, 2008] par exemple.

## 5.2 Notations spectroscopiques du dimère de Sodium $\text{Na}_2$

### 5.2.1 Hamiltonien moléculaire et approximations

Pour simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger du système moléculaire, il faut considérer les symétries du système. Le système étudié est le dimère de sodium, *i.e.* une molécule diatomique homonucléaire composée de deux atomes de sodium. Selon les termes dominants dans l'hamiltonien moléculaire, les symétries de ce dernier ne sont plus les mêmes. Les "bons" nombres quantiques, pertinents pour la description du système, changent ainsi que les notations des états. Les autres termes sont alors traités comme perturbations.

Dans le référentiel du centre de masse de la molécule, il est raisonnable, pour traiter la fonction d'onde et l'énergie des électrons du dimère, de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux (les noyaux ont un mouvement beaucoup plus lent que les électrons à cause du rapport des masses); on les considère quasi-fixes séparés de la distance  $R$ . C'est l'approximation de Born-Oppenheimer. Les noyaux subissent l'effet du potentiel créé par les

TABLE 5.1 – Notations spectroscopiques usuelles

Moment angulaire	Opérateur	Valeur propre	Projection sur l'axe moléculaire	Notation spectroscopiques
Spin nucléaire	$\vec{I} = \sum_N \vec{I}_N$	$I(I + 1)$		
Spin électronique	$\vec{s}_i$	$1/2$	$\sigma_i$	
Orbital de l'électron	$\vec{\ell}_i$	$\ell_i(\ell_i + 1)$	$\lambda_i$	$\sigma, \pi, \delta, \dots$ pour $ \lambda  = 0, 1, 2, \dots$
Total de l'électron	$\vec{j}_i = \vec{\ell}_i + \vec{s}_i$	$j_i(j_i + 1)$	$\omega_i = \lambda_i + \sigma_i$	
Total spin de l'électron	$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$	$S(S + 1)$	$\Sigma$	
Total orbital électronique	$\vec{L} = \sum_i \vec{\ell}_i$	$L(L + 1)$	$\Lambda$	$\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ pour $ \Lambda  = 0, 1, 2, \dots$
Rot. de la molécule	$\vec{O}$ ou $\vec{R}$		$0$	
Total sans spin	$\vec{N} = \vec{L} + \vec{O}$	$N(N + 1)$	$\Lambda$	$\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ pour $ \Lambda  = 0, 1, 2, \dots$
Total sans spin nucléaire	$\vec{J} = \vec{S} + \vec{N}$	$J(J + 1)$	$\Omega = \Lambda + \Sigma$	$0, 1, 2, \dots$ pour $ \Omega  = 0, 1, 2, \dots$
Total	$\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$	$F(F + 1)$		

électrons  $E^{el} = \langle \Psi^{el} | H^{el} | \Psi^{el} \rangle$  moyenné sur la fonction d'onde électronique  $\Psi^{el}$ . La forme du potentiel  $E^{el}(\mathbf{R})$  s'explique en considérant que les deux atomes ne peuvent se rapprocher indéfiniment du fait de la répulsion coulombienne, et qu'à grande distance internucléaire leur énergie est constante car les noyaux sont si loin l'un de l'autre que le système est équivalent à deux atomes indépendants (l'énergie du dimère est égale à la somme des énergies des deux atomes). Quand ce potentiel admet un minimum, on dit que l'état électronique est lié. Les courbes de potentiel du dimère de sodium ont été obtenues à partir d'un calcul de chimie quantique réalisé par l'équipe théorique du laboratoire (O. Dulieu et *al.*, figure 5.1).

Trois composantes du hamiltonien suffisent à définir les symétries du système. Il s'agit de la composante électronique (on note  $\Delta E^{el}$  l'écart entre deux états électroniques), de celle de spin-orbite (notée  $\Delta E^{SO}$ , c'est la perturbation des états électroniques par l'interaction spin-orbite) et de la composante due à la rotation (notée  $\Delta E^{rot}$ ). On note que la vibration n'intervient pas dans la définition des symétries de la molécule. Les symétries de la molécule et donc les bons nombres quantiques la décrivant changent en fonction de l'importance relative de ces quantités. Différents moments angulaires de la molécule (spin électronique, orbital électronique, rotation) forment le moment angulaire total  $\vec{J}$ . Si le spin  $\vec{S}$  et le moment orbital électronique  $\vec{L}$  sont nuls alors on a un état  $^1\Sigma$  et le moment angulaire total est égal à la rotation  $\vec{O}$ . Dans tous les autres cas, nous devons distinguer les différents cas de couplage (cas de Hund) entre ces moments angulaires. Dans le cas du dimère de sodium, le cas (a) ou le cas (b) de Hund décrivent la molécule aux nombres quantiques principaux  $n$  faibles. Pour des  $n$  plus élevés, il faut considérer le cas (d) de Hund. Je présente ici brièvement ces deux



cas ici.

Une dernière convention de nomenclature concerne les états électroniques. L'état fondamental sera nommé X. Les notations A, B, C, ... seront utilisées pour désigner les états excités de même spin que l'état fondamental et les notations a, b, c, ... le seront pour des états excités de spin différent.

### 5.2.2 Premiers états moléculaires considérés

Dans le cas du dimère de sodium, le cas (a) et le cas (b) de Hund décrivent la molécule aux nombres quantiques principaux  $n$  faibles. On ne considère ici que des états singulets (c.f. figure 5.1) aussi la distinction entre cas (a) et cas (b) de Hund est inutile [Herzberg, 1950]; on a alors  $J=N$  et  $\Omega=\Lambda$ .

La notation spectroscopique utilisée pour décrire les premiers états moléculaires est la suivante :

$${}^{2S+1}|\Lambda|_{g/u}^{\pm} \quad (5.1)$$

$\Lambda$  : La projection du moment cinétique orbital des électrons sur l'axe moléculaire. Elle est notée :  $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$  pour les valeurs de  $|\Lambda|=0,1,2, \dots$

$S$  : Spin total des électrons.

$\pm$  : Symétrie de réflexion des coordonnées des orbitales des électrons par rapport à un plan contenant l'axe internucléaire. Cette symétrie n'est utile que pour les états  $\Sigma$  ( $|\Lambda|=0$ ).

$g/u$  : Symétrie d'inversion par rapport au centre de masse.  $g$  (gerade) pour les états pairs et  $u$  (ungerade) pour les états impairs. Cette symétrie n'est valable que pour les molécules homonucléaires.

Par exemple, la notation spectroscopique associée à l'état électronique fondamental de  $\text{Na}_2$  est la suivante :  ${}^1\Sigma_g^+$ .

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

Ce cas est celui des grands  $n$  (états de Rydberg, les niveaux électroniques sont très peu espacés) et  $\ell \neq 0$  [Martin et al., 1983] ou celui des niveaux rotationnels très élevés  $J \gg 1$ . Le couplage entre le moment cinétique orbital électronique et la rotation est très fort. Il n'est plus possible de séparer le mouvement électronique du mouvement nucléaire.  $\Lambda$  n'est plus bien défini. La notation spectroscopique associée à ce cas est la suivante :

$$n\ell N_N^+ \quad (5.2)$$

$n\ell$  : Nombre quantique principal et moment angulaire orbital de l'électron dans l'état de Rydberg.

$N^+$  : Moment cinétique total sans spin du coeur ionique.

$N$  : Moment cinétique total sans spin.

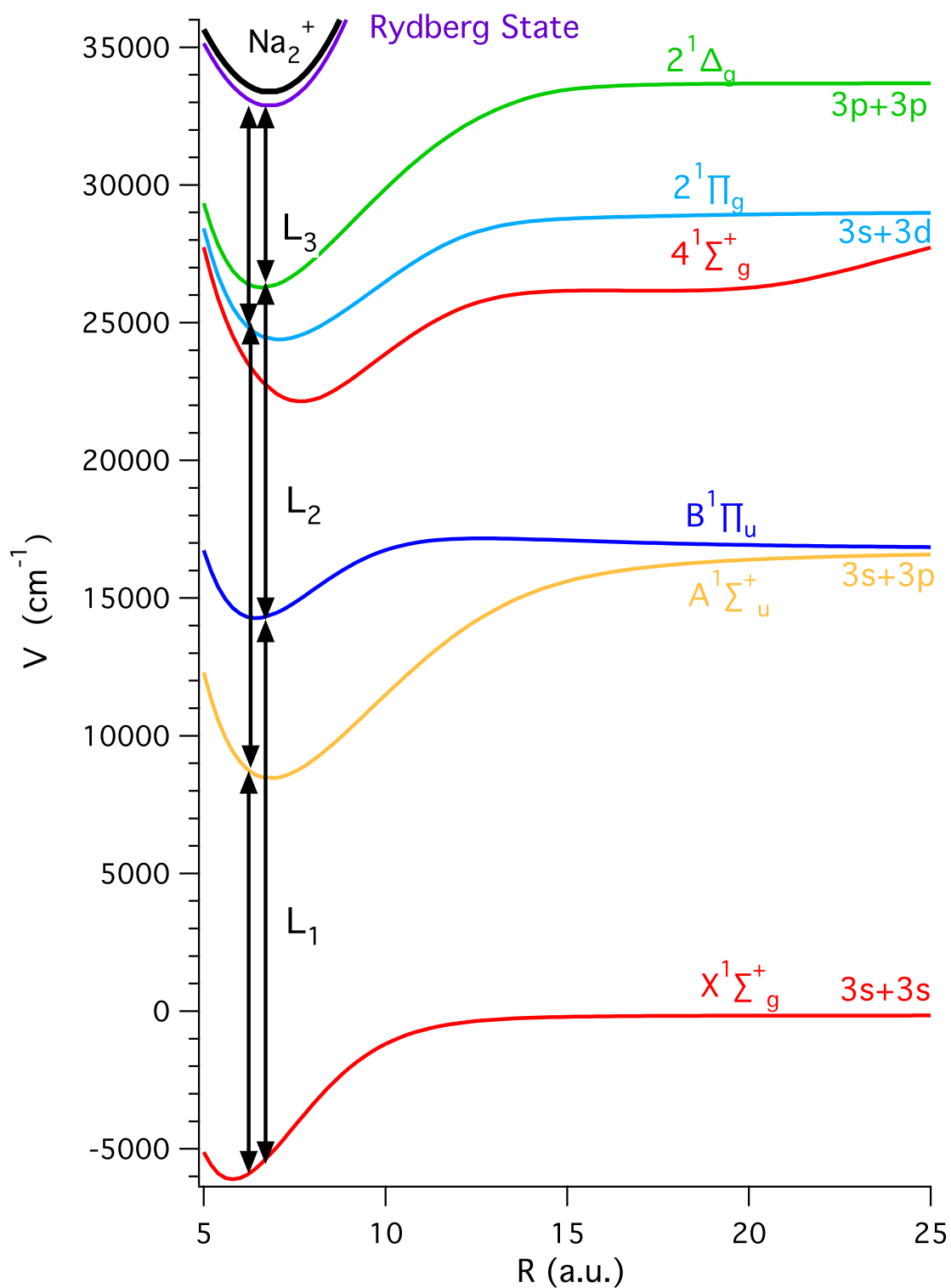


FIGURE 5.1 – Cette figure représente les états singulets (de spin  $S=0$ ) intéressants pour exciter un dimère de sodium dans un état de Rydberg.

### 5.2.4 Conventions de notation

J'utilise par la suite la convention standard de notation spectroscopique en émission et en absorption :

- (i) Concernant la notation des états, les termes en  $X''$  correspondent à l'état le plus lié (état "bas") et ceux en  $X'$  au plus excité (état "haut").
- (ii) Les écarts sont toujours définis par  $\Delta X = X' - X''$
- (iii) Les transitions s'écrivent toujours dans le sens de l'émission (convention à caractère historique : dans les premières expériences de spectroscopie, on mesurait des spectres de fluorescence) :  $A \ ^1\Sigma_u^+ - X \ ^1\Sigma_g^+$ . On utilisera éventuellement une flèche pour préciser s'il s'agit d'absorption ou d'émission.

### 5.3 États de Rydberg moléculaires

Les états de Rydberg d'une molécule sont, comme pour les atomes, des états très excités, de nombre quantique principal élevé ( $n \geq 10$ ). L'électron est alors considéré comme indépendant du coeur ionique. Le traitement des états de Rydberg atomiques est fait au paragraphe 2.2.4 ; les états de Rydberg moléculaires ont un grand nombre de propriétés en commun avec les états atomiques. Les différences viennent des degrés de liberté internes supplémentaires que sont la vibration et la rotation. Ces degrés de liberté supplémentaires impliquent, tout d'abord un plus grand nombre de niveaux d'énergies. Ensuite, deux nouveaux processus sont à prendre en compte : l'autoionisation et la prédissociation. Ils résultent de l'interaction entre le coeur ionique et l'électron de Rydberg.

On peut considérer, dans une vision simpliste, qu'il y a une série de Rydberg qui converge vers chaque niveau rovibrationnel du coeur ionique. Si on considère un  $n$  suffisamment grand, les niveaux électroniques sont moins espacés en énergie que les niveaux vibrationnels ou rotationnels du coeur ionique. La molécule est alors bien décrite par le cas (d) de Hund présenté au paragraphe précédent. Une version moléculaire de la théorie du défaut quantique a été développée et prédit le comportement d'états de Rydberg de façon précise pour certaines molécules ( $H_2$ ,  $N_2$  ou  $Na_2$  [Bordas et al., 1985] par exemple).

L'**autoionisation** se passe quand le coeur ionique est excité et que l'électron de Rydberg le pénètre. Il y a alors interaction et l'électron de Rydberg a une probabilité non nulle d'acquiescer suffisamment d'énergie pour être ionisé. L'excitation du coeur ionique peut être électronique, vibrationnelle ou rotationnelle. Comme l'énergie associée à un mode électronique ou vibrationnel est beaucoup plus importante que celle associée à un mode rotationnel, la probabilité d'ioniser l'électron de Rydberg à partir d'un coeur ionique excité électroniquement ou vibrationnellement est plus grande. Ces processus d'autoionisation dépendent de la probabilité de présence de l'électron de l'état de Rydberg dans le coeur ionique. Quand le coeur ionique est dans l'état électronique fondamental et dans un état vibrationnel  $v^+ = 0$ , l'autoionisation électronique ou vibrationnelle est impossible énergétiquement. Cependant, pour les grands  $n$ , il faut prendre en compte la rotation : de même que pour la vibration,

l'énergie contenue dans un mode de rotation peut être transférée à l'électron et il peut y avoir autoionisation rotationnelle.

La **prédissociation** existe pour la plupart des molécules même pour  $v^+=0$  de l'état électronique fondamental du coeur ionique. Dans ce cas, l'énergie de l'état de Rydberg se trouve au-dessus d'un des seuils de dissociation. Des états de valence répulsifs peuvent croiser l'état de Rydberg et conduire à une dissociation. Des expériences ont déjà mis en évidence ce processus (N<sub>2</sub>, NO).

Ces deux phénomènes (prédissociation et autoionisation) sont liés à la probabilité de présence de l'électron de Rydberg dans le coeur ionique. Ils sont donc liés aux orbites pénétrantes (de petit  $\ell$ ). Pour des états de grand moment angulaire  $\ell$ , les orbites sont de moins en moins pénétrantes quand  $\ell$  augmente *i.e.* la probabilité de présence de l'électron de Rydberg au niveau du coeur ionique est de plus en plus faible. Pour ces états, les taux de désexcitation radiative, d'autoionisation et de prédissociation sont considérablement réduits. Par exemple, dans H<sub>2</sub>, cette réduction apparaît dès  $\ell=3$ .

En présence d'un champ électrique variant, lors de croisements de niveaux entre états de Rydberg moléculaires, la probabilité de suivre adiabatiquement l'état diminue fortement lorsque l'état initial est associé à une orbite non pénétrante.

Nous cherchons à exciter un état de Rydberg du dimère de sodium dans l'optique de décélérer cette molécule. Nous sommes donc intéressés fortement par des états de durée de vie de la molécule longue et de moments dipolaires importants pour optimiser ce processus. Le temps de vie des états de Rydberg moléculaires varient comme ceux atomiques : il augmente avec  $n$  et  $\ell$ . Les orbites de plus grand moment angulaire (orbites non pénétrantes) sont plus stables [Li et al., 2001; Chen et al., 2007].

En conclusion, les états de Rydberg les plus intéressants pour notre expérience, sont ceux dont les orbites ne sont pas pénétrantes.

## 5.4 Vers l'excitation d'un état de Rydberg de Na<sub>2</sub>

### 5.4.1 La distribution initiale en vibration

Lors de l'ablation puis de l'ensemencement dans le jet supersonique, seuls quelques états vibrationnels sont peuplés. Lors de l'expansion supersonique, le nombre de collisions n'est probablement pas suffisamment important pour refroidir la vibration [Scoles et al., 1989] (typiquement  $\sim 50$  K); par contre la rotation doit être refroidie [Bethlem, 2002; Jung, 2006] (typiquement  $\sim 5$  K). Seule l'expérience, via des mesures spectroscopiques, nous informera sur les températures vibrationnelle et rotationnelle finales.

D'après la caractérisation des propriétés du jet atomique (2.3.3), la température du milieu au moment de l'ablation est au maximum de 500 K. On suppose que la probabilité de créer des molécules de Na<sub>2</sub> lors de l'ablation dans l'état vibrationnel  $v = i$  de l'état électronique

fondamental ( $X^1\Sigma_g^+$ ) est reliée à cette température par la loi de Maxwell-Boltzmann :

$$\frac{N_{v=i}}{N} = \frac{e^{\frac{-E_i}{k_B T_{vib}}}}{\sum_j e^{\frac{-E_j}{k_B T_{vib}}}} \quad (5.3)$$

où  $N$  est le nombre total de molécules de  $\text{Na}_2$  dans l'état  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $N_{v=i}$  est le nombre de molécules de  $\text{Na}_2$  dans l'état  $X^1\Sigma_g^+(v=i)$ ,  $T_{vib}$  la température vibrationnelle du gaz,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $E_i$  la différence d'énergie entre le niveau vibrationnel considéré ( $v=i$ ) et le fondamental ( $v=0$ ).

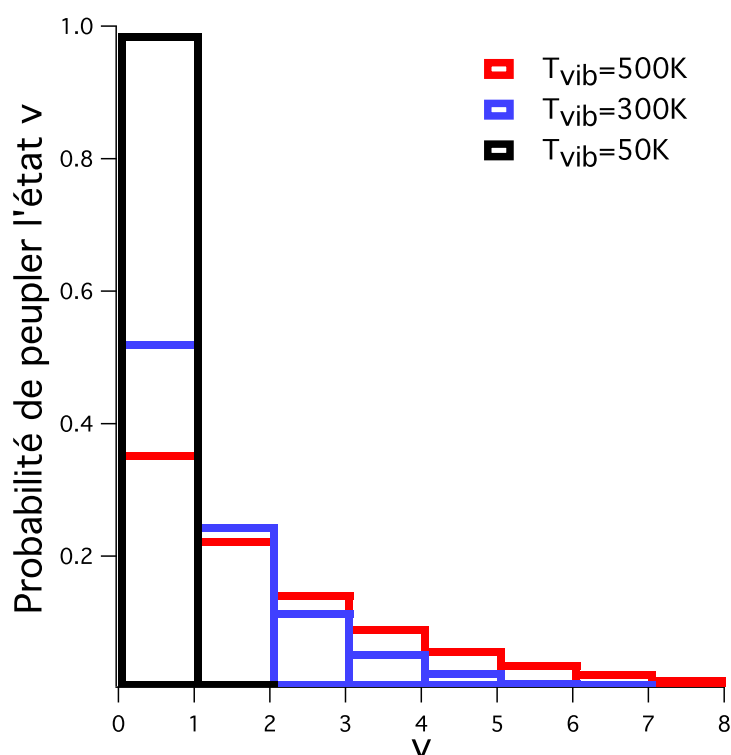


FIGURE 5.2 – Ici est représentée la probabilité de peupler un niveau vibrationnel  $v$  de l'état  $X^1\Sigma_g^+$  en fonction de la température vibrationnelle

D'après la figure 5.2, on remarque qu'il est raisonnable de considérer que seuls les niveaux vibrationnels de  $v=0$  à  $v=2$  sont probablement peuplés dans le jet. Les calculs suivants concernant l'excitation Rydberg doivent prendre en compte cette répartition.

TABLE 5.2 – Constantes spectroscopiques de  $\text{Na}_2(X^1\Sigma_g^+)$

$\omega_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$D_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
159.12	0.155	$0.588 \cdot 10^{-6}$

### 5.4.2 États relais et optimisation du transfert de population

J'ai mentionné aux paragraphes précédents l'intérêt d'exciter un état de Rydberg dont l'orbite est non pénétrante pour les expériences de décélération. Cela implique une excitation à plusieurs photons. Je propose d'étudier une excitation à deux [Martin et al., 1982, 1983; Li et al., 2001; Chen et al., 2007] ou trois photons [Chang et al., 1999] depuis l'état fondamental  $X^1\Sigma_g^+$ . On notera de même l'intérêt d'exciter un état de Rydberg de  $v=0$  : on limite les phénomènes d'autoionisation à ceux dus à la rotation.

Il s'agit donc de calculer l'intensité lumineuse nécessaire pour saturer les transitions optiques. Pour cela, nous avons besoin des énergies et des fonctions d'onde des états vibrationnels de Na<sub>2</sub> qui sont calculées à partir des potentiels électroniques (figure 5.1) via le programme *Fourier grid*, développé au laboratoire [Kokoouline et al., 1999, 2000] par le groupe théorique. C'est un programme qui calcule les énergies et les fonctions d'onde à partir d'un jeu de potentiels en utilisant une méthode numérique de type grille de Fourier à pas variable pour résoudre l'équation de Schrödinger radiale.

On aurait pu se référer à [Kusch and Hessel, 1978; Camacho et al., 1998; Whang et al., 2004; Chen et al., 2007; Qi et al., 2007] pour obtenir l'expression des potentiels considérés ( $X^1\Sigma_g^+$ ,  $A^1\Sigma_u^+$ ,  $B^1\Pi_u$ ,  $2^1\Pi_g$  et  $2^1\Delta_g$ ). Nous n'avons pas considéré le couplage spin-orbite entre les états  $A^1\Sigma_u^+$  et  $b^3\Pi_u$  car d'après [Qi et al., 2007] l'interaction entre ces deux états est faible.

#### 5.4.2.1 Coefficient $A$ d'Einstein

L'intensité lumineuse nécessaire à la saturation d'une transition est une grandeur pratique pour comparer différents schémas d'excitation. Pour calculer cette intensité, nous avons besoin de calculer les coefficients d'Einstein  $A_{v',v''}$  :

$$A_{v',v''} = \frac{2\omega_{v',v''}^3}{3h\epsilon_0 c^3} \left| \langle \Psi' | \mu^{lab} | \Psi'' \rangle \right|^2 \quad (5.4)$$

Dans cette expression,  $\hbar\omega_{v',v''} = E' - E''$  est l'énergie de la transition considérée et  $\mu^{lab}$  est le moment dipolaire de transition exprimé dans le référentiel du laboratoire. On préfère utiliser ce référentiel plutôt que le référentiel de la molécule car la polarisation de la lumière utilisée pour la transition est en général bien déterminée (utilisation de lasers). Enfin, les états qui nous intéressent, sont décrits par des cas (a) ou des cas (b) de Hund ; le spin de ces états est de plus nul. Les nombres quantiques  $J$  et  $\Omega$  sont ici de bons nombres quantiques (sinon il faudrait utiliser  $F$  et sa projection sur l'axe moléculaire) ; on les utilise donc pour décrire nos états.

Le vecteur polarisation de cette lumière s'écrit  $\vec{\epsilon}^{lab} = \sum_{p=0,\pm 1} \epsilon_p^{lab} \vec{e}_p$  où  $\epsilon_0 \vec{e}_0$  correspond à une polarisation linéaire et  $\epsilon_{\pm 1} \vec{e}_{\pm 1}$  correspondent à des polarisations circulaires. Dans le référentiel moléculaire, le vecteur moment dipolaire s'écrit  $\vec{\mu}^{mol} = \sum_{q=0,\pm 1} \mu_q^{mol} \vec{e}_q$  où  $\mu_0 \vec{e}_0$  correspond à une transition  $\Delta\Omega=0$  et  $\mu_{\pm 1} \vec{e}_{\pm 1}$  correspondent à des transitions  $\Delta\Omega=\pm 1$ .

Dans le référentiel fixe, le moment dipolaire de transition s'exprime donc en fonction de la polarisation des photons de la transition et du moment dipolaire de transition dans le

référentiel de la molécule :

$$\mu^{lab} = \vec{\mu}^{lab} \cdot \vec{\epsilon}^{lab} = \sum_{p,q} (-1)^p \epsilon_{-p}^{lab} \mu_q^{mol} \mathcal{D}_{pq}^{*1}(\vartheta, \varphi, 0) \quad (5.5)$$

Si l'on considère un photon polarisé linéairement  $\vec{\epsilon}^{lab} = \epsilon_0^{lab} \vec{e}_0$ , cette expression devient :

$$\mu^{lab} = \sum_q \mu_q^{mol} \mathcal{D}_{0q}^{*1}(\vartheta, \varphi, 0) \quad (5.6)$$

Introduisons les fonctions d'onde des états considérés, utilisées pour le calcul des éléments de matrice  $\langle \Psi' | \mu^{lab} | \Psi'' \rangle$ . Elles s'écrivent dans l'approximation de Born-Oppenheimer :

$$\Psi(\vec{r}_i, R) = \frac{\Psi_v(R)}{R} \Psi_r(\vartheta, \varphi) \Psi_e(\vec{r}_i, R) \quad (5.7)$$

L'élément de matrice  $\langle \Psi' | \mu^{lab} | \Psi'' \rangle$  se réécrit dans le référentiel de la molécule :

$$\langle \Psi' | \mu^{lab} | \Psi'' \rangle = \sum_q \left\langle \Psi'_v(R) \Psi'_r(\vartheta, \varphi) \Psi'_e(\vec{r}_i, R) \left| \mathcal{D}_{0q}^{*1}(\vartheta, \varphi, 0) \mu_q^{mol} \right| \Psi''_v(R) \Psi''_r(\vartheta, \varphi) \Psi''_e(\vec{r}_i, R) \right\rangle \quad (5.8)$$

Le moment dipolaire de transition n'agit que sur les coordonnées électroniques. On note

$$\mu_q(R) = \left\langle \Psi'_e(\vec{r}_i, R) \left| \mu_q^{mol} \right| \Psi''_e(\vec{r}_i, R) \right\rangle \quad (5.9)$$

L'élément de matrice  $\langle \Psi' | \mu^{lab} | \Psi'' \rangle$  se réécrit :

$$\begin{aligned} \langle \Psi' | \mu^{lab} | \Psi'' \rangle &= \sum_q \left\langle \Psi'_v(R) \Psi'_r(\vartheta, \varphi) \left| \mathcal{D}_{0q}^{*1}(\vartheta, \varphi, 0) \mu_q(R) \right| \Psi''_v(R) \Psi''_r(\vartheta, \varphi) \right\rangle \\ &= \sum_q \underbrace{\int_{\vartheta, \varphi} \Psi'_r(\vartheta, \varphi) \mathcal{D}_{0q}^{*1}(\vartheta, \varphi, 0) \Psi''_r(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi}_{HLF(\Omega', J', \Omega'', J'')} \underbrace{\int_0^\infty \Psi'_v(\vartheta, \varphi) \mu_q(R) \Psi''_v dR}_{\mu_q^{v', v''}} \end{aligned} \quad (5.10)$$

$HLF(\Omega', J', \Omega'', J'')$  est le facteur de Hönl-London. Il correspond à la partie angulaire du moment de transition.

$$HLF^2(\Omega', J', \Omega'', J'') = (2J' + 1)(2J'' + 1) \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -m'_J & 0 & m''_J \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -\Omega' & \Delta\Omega & \Omega'' \end{pmatrix}^2 \quad (5.11)$$

Le moment de transition s'écrit finalement :

$$\left| \langle \Psi' | \mu^{lab} | \Psi'' \rangle \right|^2 = \sum_{\Delta\Omega=0, \pm 1} HLF^2(\Omega', J', \Omega'', J'') \left( \mu_{\Delta\Omega}^{v', v''} \right)^2 \quad (5.12)$$

Enfin le terme  $\mu_{\Delta\Omega}^{v', v''}$  est calculé numériquement avec le programme *Overlap* à partir des fonctions d'onde des états de la transition générées avec le programme *Fourier grid*. *Overlap* est un programme développé par le groupe théorique du laboratoire (comme *Fourier grid*) ; ce programme calcule numériquement l'intégrale  $\langle 2 | \hat{X} | 1 \rangle$  d'un opérateur  $\hat{X}$  entre deux fonctions

d'onde  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$ .

On trouve dans [Dwivedi and Lin, 1978] le calcul des facteurs de Franck-Condon (c'est à dire le recouvrement entre les fonctions d'onde vibrationnelles) de la transition  $B^1\Pi_u-X^1\Sigma_g^+$  et dans [Stevens et al., 1977; Garcia-Fernandez et al., 2005; Ahmed et al., 2008] ceux des moments de transitions et des durées de vie pour les transitions  $A^1\Sigma_u^+-X^1\Sigma_g^+$  et  $B^1\Pi_u-X^1\Sigma_g^+$ .

#### 5.4.2.2 L'intensité de saturation

Le calcul de l'intensité de saturation d'une transition fait également intervenir la durée de vie de l'état excité. Le temps de vie de l'état excité  $\Gamma_{v'}$  s'exprime en fonction des coefficients d'Einstein  $A_{v',v''}$ .

$$\Gamma_{v'} = \sum_{v''} A_{v',v''} \quad (5.13)$$

Finalement, l'intensité de saturation vaut :

$$I_s(v', v'') = \frac{\hbar \Gamma_{v'}^2 \omega_{v',v''}^3}{6\pi c^2 A_{v',v''}} \quad (5.14)$$

On remarque que l'intensité de saturation est inversement proportionnelle au carré du moment de transition : plus le recouvrement entre deux fonctions d'onde est bon, plus le moment de transition est élevé, et plus il est facile de saturer l'excitation.

TABLE 5.3 – Transitions d'intérêt pour l'excitation Rydberg

	Vibration ( $v', v''$ )	$E_{v'} - E_{v''}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{v',v''}$ (nm)	$I_s(v', v'')$ mW/cm <sup>2</sup>
$A^1\Sigma_u^+-X^1\Sigma_g^+$	(0,0)	14557.6	686.9	9500
	(1,0)	14674.5	681.5	1600
	(3,0)	14906.15	670.9	270
$2^1\Pi_g-A^1\Sigma_u^+$	(0,0)	15881.84	629.6	155
	(0,1)	15764.96	634.3	510
	(0,3)	15533.34	643.8	3000
$B^1\Pi_u-X^1\Sigma_g^+$	(0,0)	20382	490.6	678
	(1,0)	20503	487.7	280
	(2,0)	20623	484.9	215
$2^1\Delta_g-B^1\Pi_u$	(0,0)	11964.5	835.8	20
	(0,1)	11843.4	844.4	110
	(0,2)	11723.9	853	5000

La figure 5.3 représente ces moments de transition pour les potentiels étudiés. J'ai résumé dans la table 5.3 les caractéristiques des transitions étudiées. Ces états sont des étapes possibles pour l'excitation d'un état de Rydberg du dimère de sodim. On envisage d'exciter un niveau de Rydberg de nombre quantique principal  $n \approx 20$ . D'après la théorie du défaut quantique, le niveau  $n=20$  se situe environ 500 cm<sup>-1</sup> sous la limite d'ionisation. Les écarts en énergie sont donc les suivants :



TABLE 5.4 – Écarts entre les potentiels électroniques étudiés avec l'état de Rydberg

État relai ( $R \sim 6.6$ a.u.)	Écart en énergie
$A^1\Sigma_u^+$	$24000 \text{ cm}^{-1}$
$2^1\Pi_g$	$8500 \text{ cm}^{-1}$
$B^1\Pi_u$	$18500 \text{ cm}^{-1}$
$2^1\Delta_g$	$6500 \text{ cm}^{-1}$

Les courbes de potentiels électroniques des états de Rydberg sont très parallèles avec celles des états  $2^1\Pi_g$  et  $2^1\Delta_g$ . Les recouvrements entre ces états seront donc très bons et les transitions facilement saturables.

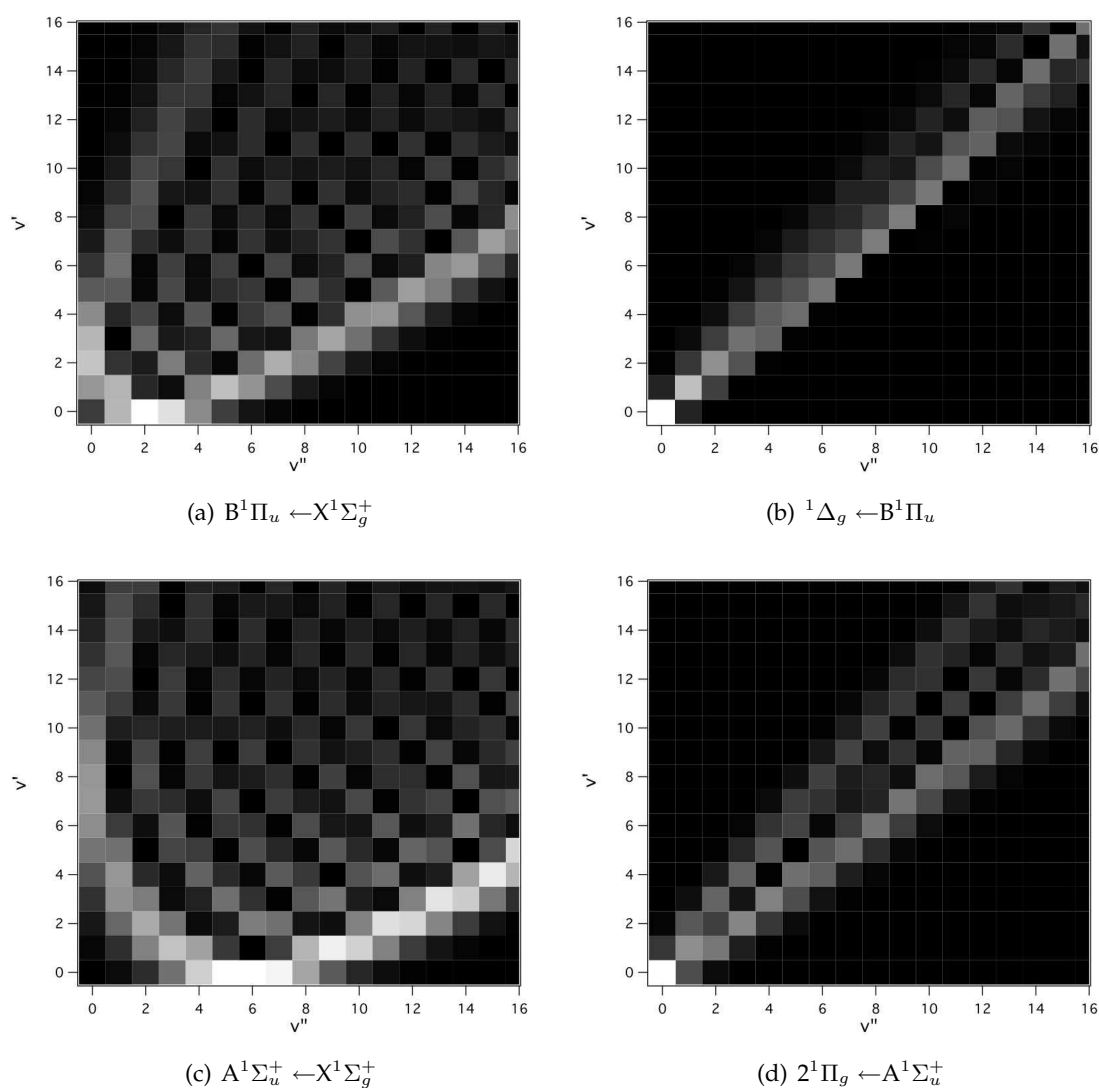


FIGURE 5.3 – Allure des moments de transition entre les états étudiés

## 5.5 Conclusion

Le but de ce chapitre, était de rapporter des études préliminaires visant à considérer le dimère de sodium comme candidat à la décélération dans le dispositif Stark-Rydberg. Bien que nous ne l'ayons pas mis en évidence, il est probable que le dimère de sodium soit présent dans le jet supersonique. La spectroscopie des états  $A^1\Sigma_u^+$ ,  $B^1\Pi_u$  et  $2^1\Delta_g$  est bien connue. Un gros travail de spectroscopie sur les états de Rydberg est toutefois nécessaire. Une carte Stark théorique et expérimentale devra être réalisée sur l'état d'intérêt. Les états de Rydberg du dimère de sodium peuvent être obtenus soit par une excitation à deux photons soit par une excitation à trois photons.

Si l'on considère une excitation à deux photons, le meilleur schéma est :  $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Pi_u \rightarrow n\ell$ . La première transition est réalisée avec un photon à 490 nm. Cette transition peut être réalisée avec un laser à Ti :Sa doublé en fréquence par exemple. La seconde transition nécessite une radiation à 540 nm. Cette transition peut être réalisée avec un laser à colorant donc accordable afin de balayer plusieurs  $n$ .

Si l'on considère une excitation à trois photons, le meilleur schéma est :  $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Pi_u \rightarrow 2^1\Delta_g \rightarrow n\ell$ . La première transition est réalisée avec un photon à 490 nm. Cette transition peut être réalisée avec un laser à Ti :Sa doublé en fréquence par exemple. La seconde transition, facilement saturable, nécessite une radiation à 836 nm. Cette transition peut être réalisée avec une diode laser. Enfin, pour l'excitation Rydberg : il faudrait un laser accordable autour de 1540 nm afin de balayer plusieurs  $n$  ; cette longueur d'onde peut être obtenue avec une diode laser.

Il semble possible d'exciter facilement dans  $v=0$  un état de Rydberg à partir des états  $B^1\Pi_u$  ou  $2^1\Delta_g$ . À cause des règles de sélection  $\Delta\ell = \pm 1$ , une excitation à trois couleurs semble préférable (en incrémentant  $\ell$  et  $m$  d'une unité à chaque étape en choisissant la polarisation du photon). Une excitation à deux étapes est plus facile à réaliser mais les états de Rydberg accessibles auront des durées de vie plus courtes et les croisements évités seront plus larges, que si l'on considère des états de Rydberg de  $|m|=3$ .



## Chapitre 6

# Production d'un gaz froid d'oxygène par photodissociation au seuil d'un échantillon froid de dioxyde de soufre immobile dans le référentiel du laboratoire

*There's two possible outcomes : if the result confirms the hypothesis, then you've made a discovery.  
If the result is contrary to the hypothesis, then you've made a discovery.*

Enrico Fermi

### Sommaire

---

<b>6.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>134</b>
<b>6.2</b>	<b>Notations spectroscopiques dans SO<sub>2</sub></b>	<b>134</b>
<b>6.3</b>	<b>Principe de fonctionnement du décélérateur Stark</b>	<b>136</b>
<b>6.4</b>	<b>Dispositif expérimental</b>	<b>140</b>
6.4.1	Le système laser	140
6.4.2	Le jet supersonique de dioxyde de soufre	141
<b>6.5</b>	<b>Dissociation au seuil de SO<sub>2</sub></b>	<b>143</b>
6.5.1	Détection des fragments	144
6.5.2	Dissociation via la bande vibrationnelle (1,4,2)	146
6.5.3	Dissociation via la bande vibrationnelle (5,1,0)	148
<b>6.6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>149</b>

---

## 6.1 Introduction

Je présente dans ce chapitre des travaux réalisés dans le cadre de la collaboration avec l'équipe du Pr. Tiemann<sup>1</sup> de l'Institut d'Optique Quantique de l'Université de Hanovre. Ces travaux concernent l'étude de la photodissociation de la molécule de dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>). L'objectif de cette expérience est de produire des échantillons d'atomes d'oxygène froids. Cette expérience fait suite à la décélération Stark d'un jet supersonique de dioxyde de soufre (cette molécule a un moment dipolaire permanent de 1.63 D) [Bucicov et al., 2008]. L'idée de l'expérience est de dissocier au seuil les molécules de dioxyde de soufre du jet décéléré (donc froides avec peu d'énergie cinétique) en des molécules d'oxyde de soufre (SO) et des atomes d'oxygène (O) : il est possible d'exciter optiquement un état de SO<sub>2</sub> proche d'une limite de dissociation tel que les fragments sont produits avec peu d'énergie cinétique en excès. De cette façon, les fragments produits pourraient être utilisés par la suite pour l'étude de réactions en les accumulant dans un piège magnétique. Enfin, il est intéressant de noter que le processus de dissociation peut être contrôlé par des champs extérieurs [Jung et al., 2006].

Je présente d'abord quelques éléments de la structure de SO<sub>2</sub> nécessaires à la compréhension du chapitre. Je décris ensuite le dispositif expérimental : le décélérateur Stark et son principe de fonctionnement ainsi que les systèmes lasers utilisés. Je termine enfin par les expériences de dissociation réalisées et à venir.

## 6.2 Notations spectroscopiques dans SO<sub>2</sub>

Comme dans le chapitre précédent, je rappelle, dans cette section, seulement les notations spectroscopiques nécessaires à la compréhension du chapitre, on pourra consulter, par exemple, [Herzberg, 1946; Landau and Lifshitz, 1977] pour plus de détails (ou n'importe quel ouvrage traitant des molécules polyatomiques).

La molécule de dioxyde de soufre est une molécule triatomique. On considère qu'il est possible de factoriser la fonction d'onde totale  $\Psi^{tot}$  en terme électronique  $\Psi^{el}$ , un terme vibrationnel  $\Psi^{vib}$  et un terme rotationnel  $\Psi^{rot}$  :

$$\Psi^{tot} = \Psi^{el}\Psi^{vib}\Psi^{rot} \quad (6.1)$$

Le système est complexe, on l'aborde avec des considérations de symétries car elles jouent, dans la description des molécules polyatomiques, un rôle essentiel. La molécule de dioxyde de soufre présente des symétries de type C<sub>2v</sub> : elle est symétrique par rapport à une rotation de  $\pi$  autour de l'axe b (figure 6.1) ainsi que par rapport à deux plans orthogonaux  $\sigma_v$  et  $\sigma_{v'}$  ; le premier contient l'axe b ainsi que le plan de la molécule alors que le second contient l'axe b mais est orthogonal au plan de la molécule. La table 6.1 présente et classe les symétries de la molécule.

Le dioxyde de soufre admet trois modes normaux de vibration : deux de type A<sub>1</sub> et un de type B<sub>2</sub>. Ces trois modes normaux de vibration sont représentés sur la figure 6.2. On les note

1. Pr. Tiemann, Dr. Lisdat et O. Bucicov

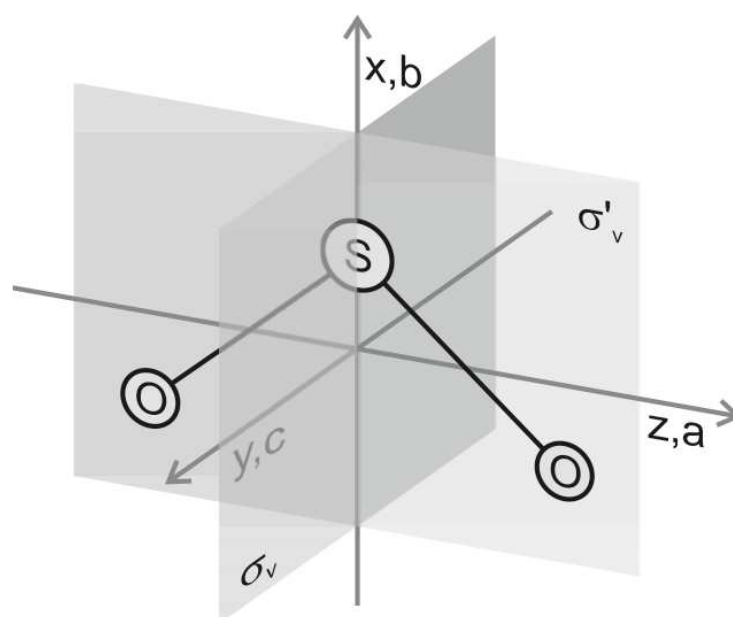


FIGURE 6.1 – Représentation schématique de la molécule de dioxyde de soufre. Les deux plans de symétrie  $\sigma_v$  et  $\sigma_{v'}$  sont également représentés. La molécule présente également une symétrie d'ordre 2 ( $C_2$ ) par rapport à l'axe  $b$ .

TABLE 6.1 – Table de caractères du groupe  $C_{2v}$

Symétrie	E	$C_2(b)$	$\sigma_v(bc)$	$\sigma_{v'}(ab)$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	-1	1
$B_2$	1	-1	1	-1

$(v_1, v_2, v_3)$ .  $v_1$  correspond à un étirement symétrique,  $v_2$  au pliage et  $v_3$  à un étirement asymétrique de la molécule. Sa structure rotationnelle est décrite par une toupie asymétrique. Son moment d'inertie  $\vec{J}$  est caractérisé par trois paramètres  $A, B, C$ .  $\vec{J}$  et sa projection  $J$  sont les seuls bons nombres quantiques associés à la rotation. Pour décrire la rotation, on leur adjoint les nombres  $K_+$  et  $K_-$ ; ce sont les projections de  $\vec{J}$  sur l'axe de rotation dans les configurations linéaires ("prolate") et pliées ("oblate").

On adopte, pour décrire un niveau, la notation suivante :

$${}^{2S+1}\Gamma(v_1, v_2, v_3)J_{K_- K_+} \quad (6.2)$$

- $\Gamma$  : La représentation irréductible de la fonction d'onde électronique. Elle en contient les symétries.  $\Gamma = A_1, A_2, B_1$  ou  $B_2$ .
- $S$  : Spin total des électrons.
- $(v_1, v_2, v_3)$  : Modes normaux de vibration. Ces nombres quantiques caractérisent une progression vibrationnelle.

$J_{K_-K_+}$  : Nombres quantiques caractérisant un état rotationnel.

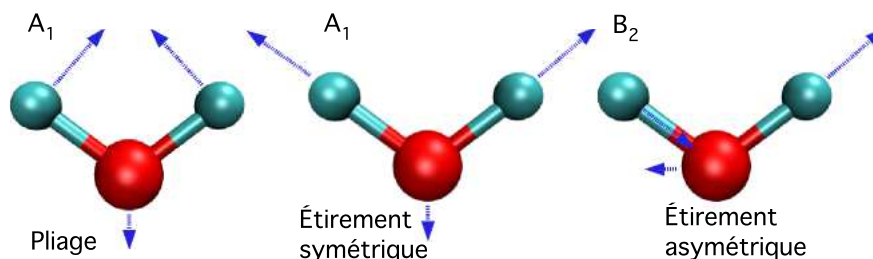


FIGURE 6.2 – Cette figure présente les trois modes normaux de vibration : les deux modes de symétrie  $A_1$  correspondent au pliage ( $\nu_2$ ) et à un étirement symétrique ( $\nu_1$ ) de la molécule alors que le mode de type  $B_2$  est associé à un étirement asymétrique ( $\nu_3$ ) de la molécule.

Une dernière convention de nomenclature concerne les états électroniques. L'état fondamental sera nommé X. Les notations A, B, C, ... seront utilisés pour désigner les états excités de même spin que l'état fondamental et les notations a, b, c, ... le seront pour des états excités de spin différent. Enfin, pour éviter toute confusion avec la représentation  $\Gamma$ , on ajoute un  $\sim$  sur cette notation.

### 6.3 Principe de fonctionnement du décélérateur Stark

J'expose dans cette section le principe de la décélération Stark appliquée au dioxyde de soufre. Il est valable pour toute espèce ayant un moment dipolaire permanent ( $\vec{\mu}$ ).

L'expérience part d'un jet supersonique de dioxyde de soufre pulsé. Ce jet produit des échantillons froids de dioxyde de soufre mais ces échantillons se déplacent à grande vitesse dans le référentiel du laboratoire. Nous sommes intéressés par interagir longuement avec ces échantillons, ou par contrôler leurs vitesses (donc leurs énergies cinétiques) pour des applications de piégeages, collisions, photodissociation puis étude des fragments, ... Pour ce faire, nous générons une force  $\vec{f}$  qui résulte de l'interaction entre le moment dipolaire permanent du dioxyde de soufre ( $\mu = 1.63$  D) avec un champ électrique  $\vec{F}$  inhomogène :  $\vec{f} = -\nabla(-\vec{\mu} \cdot \vec{F})$ . Ce champ électrique inhomogène est créé par un réseau de paires d'électrodes de polarités opposées à travers lequel passe le jet moléculaire. Ces paires d'électrodes sont séparées d'une distance L. Ces paires sont soit sous haute tension soit à la masse et il est possible de les commuter d'un état à l'autre en moins de 400 ns ; de plus, dans l'axe du décélérateur, la particule rencontre successivement une paire sous tension et une paire à la masse. À un instant  $t$ , l'énergie potentielle d'une molécule polaire est une fonction périodique de sa position dans le décélérateur, de période  $2L$ . Ce dispositif est décrit sur la figure 6.3. Pour des molécules dans un état chercheur de champ faible ("low field seeker") tel que l'état  $1_{11} M=0$  de l'état vibronique fondamental du dioxyde de soufre sur la figure 6.4, l'énergie potentielle est maximum quand elle est dans une paire d'électrodes sous tension. En entrant dans le champ électrique, la molécule gagne de l'énergie potentielle et perd de l'énergie cinétique puis les électrodes sont commutées et la molécule perd subitement l'énergie potentielle accumulée sans regagner d'énergie cinétique. L'opération est répétée avec la paire d'électrodes

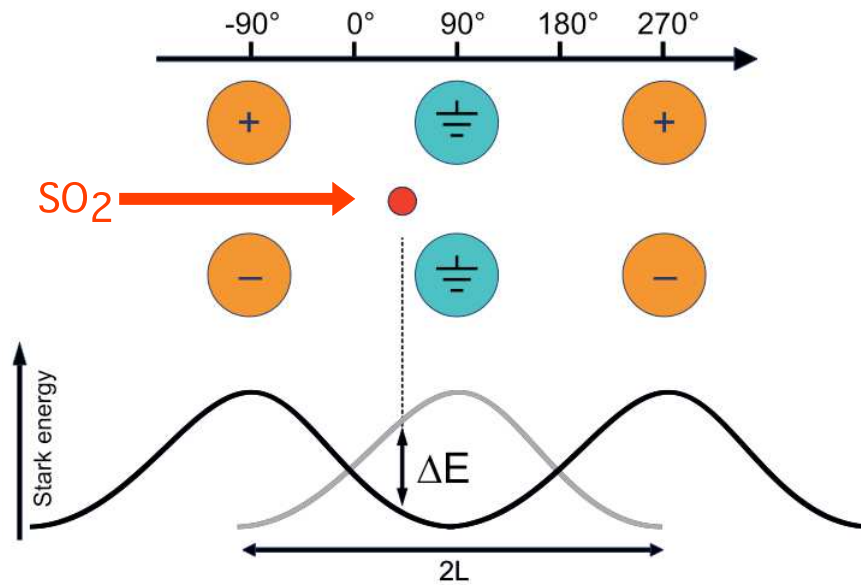


FIGURE 6.3 – Cas simple du **décélérateur Stark à une dimension**. Le réseau d'électrodes du décélérateur Stark est représenté par les grands cercles. La polarité des électrodes est indiquée dans ces derniers. La particule synchrone est représentée par le petit cercle. Une période du décélérateur est composée de deux étages de longueur  $L$ , un étage étant composé de deux paires d'électrodes. La particule synchrone vole dans le décélérateur de gauche à droite. Elle subit le champ électrique généré par le réseau d'électrodes, cela se traduit par une variation de son énergie potentielle. Cette variation est représentée sur la courbe noire. Quand cette particule entre dans le champ électrique dû à une paire d'électrodes sous tension, elle gagne de l'énergie potentielle et perd de l'énergie cinétique. L'inverse se produit quand elle en sort. Si, par contre, on commute la tension appliquée aux électrodes (celles sous tension sont connectées à la masse et inversement), la particule perd subitement l'énergie potentielle accumulée sans regagner d'énergie cinétique et entre de nouveau dans un gradient de champ électrique. La courbe grise représente la nouvelle énergie potentielle de la particule après la commutation. L'énergie potentielle ôtée à la particule lors de la commutation est représentée par  $\Delta E$ . En répétant ce processus tout du long du décélérateur, on peut réduire considérablement l'énergie cinétique de la particule. Enfin, à chaque commutation, le potentiel est déplacé d'une demi-période. L'énergie retirée dépend de la position de la particule synchrone sur la colline de potentiel au moment de la commutation. Cette position, et donc cette quantité d'énergie, est représentée par l'angle de phase mentionné sur l'échelle au dessus des électrodes.

suivante. On peut ainsi contrôler la vitesse de la molécule. L'énergie que perd la molécule dépend de sa position au moment de la commutation. Cette position est indiquée par l'angle de phase  $\phi$ . La position  $\phi=0$  est définie au milieu de deux paires d'électrodes (c.f. figure 6.3) alors que  $\phi = \pi/2$  revient à être au milieu d'une paire d'électrodes.

Par définition, une molécule dont la phase reste constante durant son vol dans le décélérateur est qualifiée de synchrone [Bethlem et al., 2002; Bethlem, 2002]. Cette molécule



perd une quantité d'énergie constante à chaque commutation :  $\Delta E$ . Une molécule ayant une "phase" ou une vitesse légèrement différente de celles d'une molécule synchrone va subir une correction automatique par rapport à la vitesse et/ou à la phase de la molécule synchrone. Prenons une molécule ayant une phase un peu plus grande à un certain temps : cette molécule perdra plus d'énergie cinétique à la commutation suivante, ce qui la ralentira plus que la molécule synchrone et à la commutation suivante, sa phase sera plus faible ; en conséquence à la commutation d'après elle perdra moins d'énergie que la molécule synchrone et ira un peu plus vite, etc. Les molécules proches de la molécule synchrone dans l'espace des phases se comporteront de cette façon durant la décélération. Ce mécanisme est appelé stabilité dans l'espace des phases et assure qu'un paquet de molécules est décéléré avec la molécule synchrone.

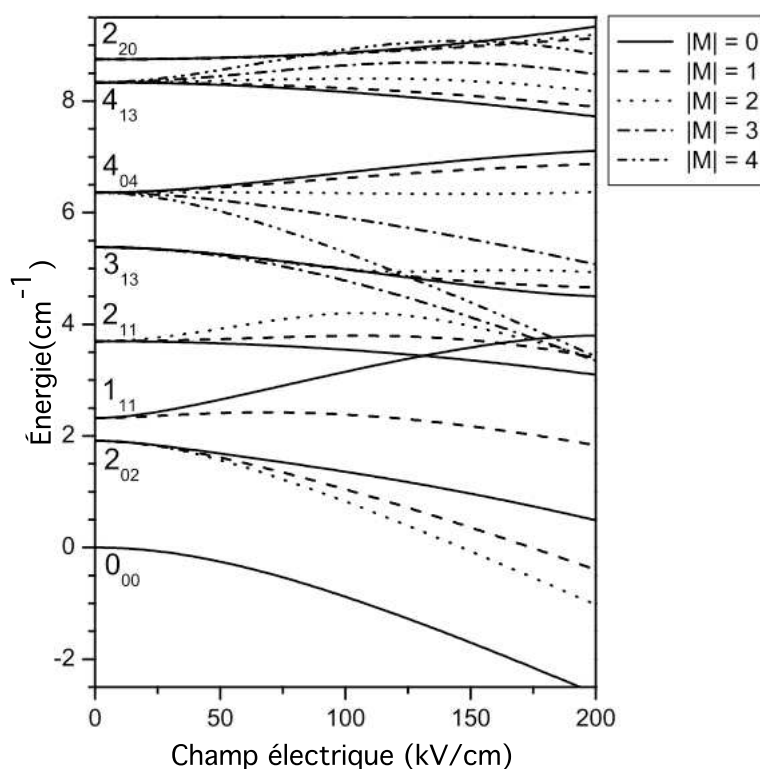


FIGURE 6.4 – Effet Stark des états rotationnels  $J_{K-K+}$  de l'état fondamental électronique et vibrationnel de SO<sub>2</sub>  $\tilde{X}^1A_1(0,0,0)$ .

Dans une paire d'électrodes, le champ électrique proche des électrodes est plus important que celui au centre où passe le jet. Il en résulte un gradient de champ électrique transverse qui focalise, dans le plan orthogonal au jet, les molécules polaires dans un état chercheur de champ faible vers l'axe du jet. Si l'on veut confiner le jet dans les deux dimensions transverses, il faut positionner les paires d'électrodes alternativement verticalement et horizontalement telles que représentées sur la figure 6.6.

La décélération complète des molécules de dioxyde de soufre a été réalisée au printemps

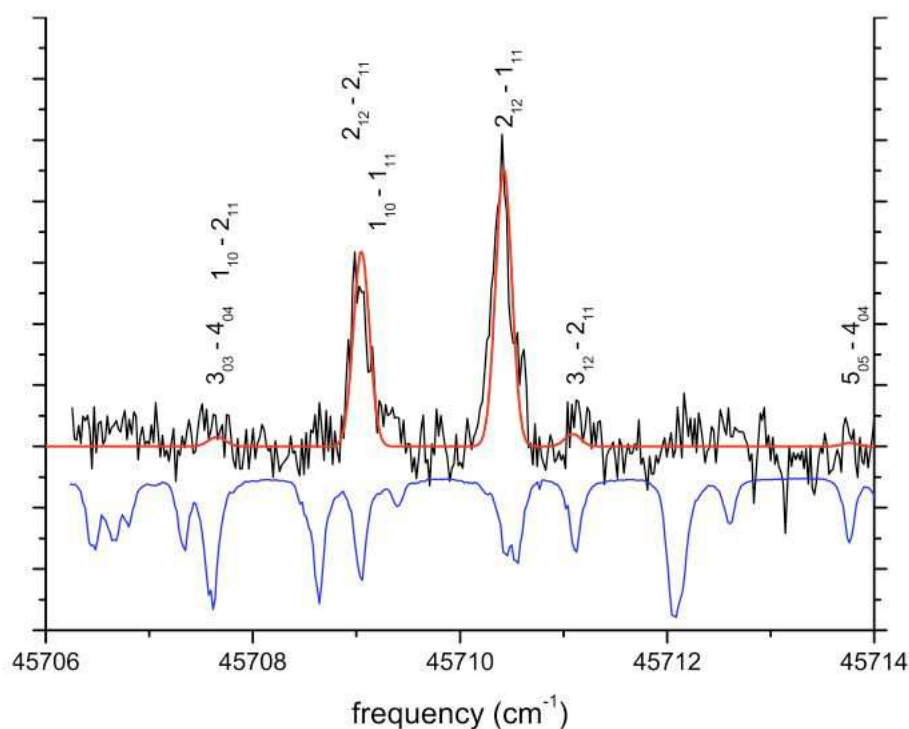


FIGURE 6.5 – Figure issue de [Bucicov et al., 2008]. Spectres obtenus par fluorescence induite par laser de la partie décélérée du jet moléculaire (courbe noire) et simulation Monte-Carlo (courbe rouge superposée aux données expérimentales noires) du spectre avec les paramètres de l'expérience. La courbe bleue inversée est un spectre expérimental de référence avant la décélération avec une distribution thermique de 6.5 K. Les lignes observées correspondent aux transitions  $\tilde{C}^1B_2(1,4,2)J'_{K'_-K'_+} - \tilde{X}^1A_1(0,0,0)J''_{K''_-K''_+}$ . Elles sont repérées par les nombres  $J'_{K'_-K'_+} - J''_{K''_-K''_+}$ . L'axe des abscisses correspond à la fréquence du laser.

2007. Elle est rapportée dans [Bucicov et al., 2008]. Le dispositif expérimental est décrit dans la section 6.4 : il consiste en un jet supersonique de dioxyde de soufre de vitesse initiale 285 m/s et de température longitudinale 3.5 K. Le décélérateur utilisé comporte 326 étages (ou paires d'électrodes). La température rotationnelle<sup>2</sup> des molécules de SO<sub>2</sub> est de 6.5K ; ces molécules sont principalement dans l'état électronique et vibrationnel fondamental. Les molécules sont détectées par fluorescence induite par laser avec un laser accordable. Le spectre inversé, en bleu, sur la figure 6.5 montre les états rotationnels de l'état vibronique peuplés dans le jet ; parmi ces états rotationnels, la figure 6.4 nous renseigne sur ceux qui sont chercheurs de champs faibles : ce sont les états 1<sub>11</sub>, 2<sub>11</sub>, 4<sub>04</sub> et 2<sub>20</sub>. Ce spectre est enregistré entre la vanne et le décélérateur.

Les molécules de dioxyde de soufre sont ralenties par le décélérateur à 53 m/s. Un spectre des états rotationnels de l'état vibronique fondamental est pris après décélération. C'est la courbe noire sur la figure 6.5. Une sélection en état quantique lors de la décéléra-

2. La distribution des états rotationnels suit une statistique de Maxwell-Boltzmann. La largeur de cette distribution est la température rotationnelle.

tion est mise en évidence. Les molécules ralenties sont dans les états rotationnels chercheurs de champs faibles  $1_{11}$ ,  $2_{11}$  et  $4_{04}$ . Cela s'explique par le fait que le décélérateur est dessiné pour des états chercheurs de champs faibles. Les autres états ne sont pas ralenties et donc les molécules dans ces états n'apparaissent pas sur ce spectre.

Le spectre expérimental après la décélération est bien reproduit par des simulations Monte-Carlo (courbe en rouge sur la figure 6.5). La trajectoire des particules dans le décélérateur est calculée pour des molécules dans un état quantique défini et dont les vitesses et temps initiaux sont tirés aléatoirement. L'ensemble des paramètres (vitesses, temps, effet Stark, ...) est adapté à la situation expérimentale. Les équations classiques du mouvement sont intégrées à partir des forces ressenties par les molécules. Ces forces sont calculées à partir du champ électrique ressenti par la particule à une position et un instant donnés et de l'effet Stark subi par la particule. Le champ électrique est issu de calculs avec le logiciel SIMION. Le calcul de l'effet Stark d'un état rotationnel est détaillé dans [Jung et al., 2006].

## 6.4 Dispositif expérimental

Il s'agit dans cette expérience de photo-dissocier des molécules de dioxyde de soufre de telle sorte que les fragments obtenus aient la plus faible énergie cinétique possible. Pour cela, nous avons le projet de photodissocier les molécules de SO<sub>2</sub> refroidies par l'expansion supersonique puis décélérées jusqu'à l'arrêt. Le montage expérimental utilisé est donc celui utilisé pour la décélération. Je le présente brièvement ainsi que les lasers utilisés : les molécules de dioxyde de soufre peuvent être détectées en deux points (voir figure 6.6) par fluorescence induite par laser. Un autre laser est utilisé pour photodissocier ces molécules. Les fragments sont détectés par fluorescence.

### 6.4.1 Le système laser

Deux lasers sont opérationnels sur ce montage. Il s'agit de deux lasers à colorant pulsés *Lambda Physik* LPD pompés par deux lasers excimères *Lambda Physik* Compex indentiques. Les deux lasers LPD sont quasi identiques : il s'agit de deux versions du même modèle.

**Lambda Physik Compex :** L'eximère utilisé est XeF ; la longueur d'onde émise est 351 nm. Ces lasers délivrent des impulsions de 10 ns. L'énergie maximum d'un pulse est 150 mJ. Leur taux de répétition maximum est de 20Hz.

**Lambda Physik LPD 1 :** le premier laser à colorant est utilisé avec du Coumarin 120 (ou Coumarin 440). Le faisceau est ensuite doublé avec un cristal BBO de type II. Le faisceau doublé est accordable entre 210 et 235 nm. L'impulsion dure 10 ns ; elle est large de  $0.05 \text{ cm}^{-1}$  (1.5 GHz). L'énergie maximale d'un pulse est d'environ 0.5 mJ.

**Lambda Physik LPD 2 :** le second laser à colorant est utilisé avec du Coumarin 102 (ou Coumarin 480). Le faisceau est ensuite doublé avec un cristal BBO de type I. Le faisceau doublé est accordable entre 225 et 255 nm. L'impulsion dure 10 ns ; elle est large de  $0.05 \text{ cm}^{-1}$  (1.5 GHz). L'énergie maximale d'un pulse est d'environ 0.3 mJ.

La longueur d'onde du faisceau fondamental d'un des lasers à colorant est mesurée à l'aide d'un lamdamètre *HighFinesse* WS-7. Il est précis à 100 MHz.

### 6.4.2 Le jet supersonique de dioxyde de soufre

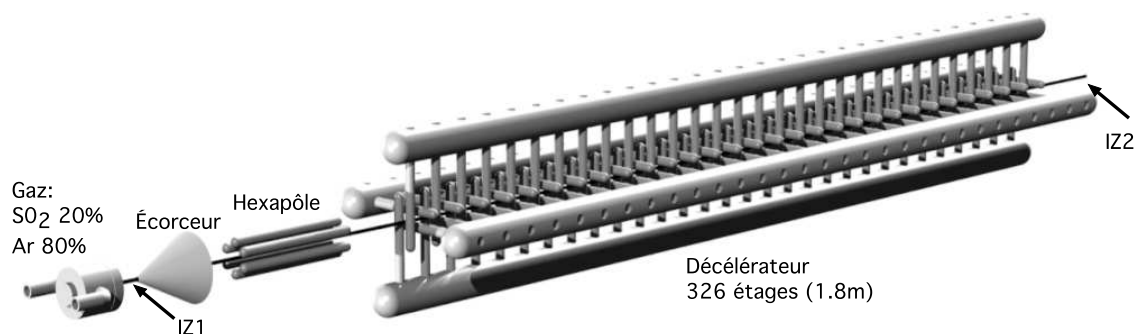


FIGURE 6.6 – Montage expérimental. **IZ1** et **IZ2** sont deux zones d'interactions entre le laser de détection et le jet de dioxyde de soufre. La longueur d'un étage est de 5.5 mm.

#### Le système à vide

L'expérience prend place dans une enceinte à vide composée de deux chambres : dans la première le jet supersonique est produit alors que dans la seconde il est manipulé. Le vide est opéré dans ces chambres par deux turbopompes (340 L/s et 500 L/s) pompées par des pompes primaire à membrane (12.6 m<sup>3</sup>/h). Le dioxyde de soufre est corrosif et dangereux pour la santé. Un piège froid récupère le gaz entre la pompe turbomoléculaire et la pompe à membrane : il s'agit d'une zone amovible, refroidie à l'azote liquide, à travers laquelle passe le gaz entre les deux pompes (la primaire et la turbo-moléculaire) ; compte tenu de la température des parois, le dioxyde de soufre condense dessus et le gaz qui est émis dans la pièce est sans danger. Le vide en fonctionnement à l'intérieur de la chambre source est de 10<sup>-5</sup> mbar ; celui dans l'autre est de 5. 10<sup>-8</sup> mbar. Le taux de répétition est de 10 Hz.

#### Le jet supersonique de SO<sub>2</sub> et sa détection

Le principe du jet supersonique est exposé au paragraphe 2.3.1. Le dioxyde de soufre est disponible commercialement sous forme gazeuse. Il est prémélangé sur l'expérience avec un gaz porteur ( Ar, Xe,...). La proportion optimum de SO<sub>2</sub> est d'environ 1-10%. Le gaz est libéré dans l'enceinte à vide par une vanne *Parker - General Valve* série 9 pilotée par un contrôleur *IOTA One*. Cette vanne est modifiée comme en 2.3.2 ; elle est de plus refroidie et stabilisée à 210 K par de l'azote liquide. Le diamètre de l'opercule de la vanne est de 200 μm. La durée d'ouverture de la vanne est typiquement de 300 μs. La pression du mélange de gaz est 2 bar. Un écorceur de diamètre 1 mm est placé 2 cm après la vanne.

Les molécules de dioxyde de soufre peuvent être détectées par fluorescence induite par laser en deux zones d'interactions mentionnées sur la figure 6.6. Ces zones sont situées 1cm après la vanne pour **IZ1** et 4 cm après le décélérateur pour **IZ2**. Les molécules sont excitées depuis l'état fondamental dans l'état vibrationnel (1,4,2) de l'état électronique  $\tilde{C}^1B_2$  (45692

cm<sup>-1</sup>) à l'aide du laser à colorant pulsé Lambda Physik LPD 1. Des hublots en quartz assurent une transmission supérieure à 99% entre 200 et 300 nm. Les molécules excitées, se désexcitent vers l'état électronique fondamental en émettant un photon. La fluorescence des molécules est collectée, en chacune des deux zones d'interactions, par un tube photomultiplicateur (PMT) *Hamamatsu* R955 à l'aide d'un système à deux lentilles. La lumière du laser ainsi que la fluorescence vers l'état vibrationnel initial (l'état  $\tilde{X}^1A_1(0,0,0)$ ) est masquée au PMT grâce à un filtre *Schott* WG280 (270-380 nm). En revanche, la fluorescence vers les autres états vibrationnels est détectée par le PMT.

En mesurant la fluorescence des molécules de SO<sub>2</sub> dans ces deux zones d'interaction (plus précisément le temps où le signal est détecté), et connaissant la distance entre les deux zones d'interaction (1.98 m), il est possible de déterminer la vitesse des molécules. Le laser de détection étant pulsé, le signal obtenu en balayant le délai entre l'ouverture de la vanne et le moment où l'impulsion lumineuse est émise, permet d'imager le nuage de gaz et donc de déterminer sa température longitudinale. Enfin le balayage de la fréquence du laser permet de réaliser le spectre des états rotationnels de l'état vibronique fondamental ce qui donne accès à la température rotationnelle du gaz. Comme dans l'expérience présentée au chapitre 2, les caractéristiques du jet dépendent de la pression et de la quantité du gaz d'intérêt dans le gaz porteur. Ces caractéristiques sont la vitesse moyenne du jet, sa température translationnelle et sa température rotationnelle (comme mentionné au paragraphe 5.4.1, l'expansion refroidit la rotation). Typiquement, ces paramètres valent pour un mélange (5% SO<sub>2</sub>, 95% Xe) :  $v=300$  m/s,  $T_{translation} \approx 3.5K$  et  $T_{rotation} \approx 6.5K$ . L'étude de ces paramètres en fonction du gaz porteur, de la pression et de la proportion de dioxyde de soufre est détaillée dans [Jung, 2006]. Une densité de  $3 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>3</sup> est déduite de ces mesures.

## L'hexapôle

Après l'écorceur, le jet passe à travers l'hexapôle. C'est une lentille électrostatique qui permet de focaliser les états chercheurs de champs faibles (ceux qui gagnent de l'énergie quand le champ électrique augmente c.f. 6.4) qui vont être décélérés sur l'entrée du décélérateur. Les autres états (les états chercheurs de champs forts) sont, au contraire, défocalisés. Il commence 5 cm après la vanne et mesure 8 cm de long. Les tensions appliquées sur les électrodes sont de l'ordre de  $\pm 11$  kV. Les tensions appliquées sur l'hexapôle sont optimisées pour maximiser le signal des molécules ralenties.

## Le décélérateur

Il s'agit du coeur du dispositif. Il est placé 1.7 cm après l'hexapôle. C'est un réseau d'électrodes organisées par paires comme représenté sur la figure 6.6. Chaque paire constitue un étage, il y a en tout 326 étages. Les électrodes constituant un étage sont cylindriques, en acier inoxydable et sont espacées de 2 mm. Le polissage de ces électrodes nécessite un soin particulier compte tenu des tensions appliquées. La distance entre deux étages est de 5.5 mm. Les électrodes d'une même polarité sont montées sur une barre. Cela donne un peigne d'électrodes d'une longueur de 1.8 m. Il y a deux jeux de barres orientés à 90° l'un de l'autre, ils

interagissent successivement avec le jet moléculaire. Cela permet aussi de guider les molécules dans les deux directions transverses.

La tension appliquée sur les électrodes est de  $\pm 10$  kV. Le principe de décélération est exposé au paragraphe 6.3 : il s'agit de déplacer une colline de potentiel (ou un gradient de champ électrique) avec la molécule en commutant les potentiels appliqués sur les électrodes du décélérateur. Pour ce faire, quatre interrupteurs haute tension *Behlke* HTS 151-03-GSM sont utilisés. Le champ électrique maximum appliqué sur le jet moléculaire est de 90 kV/cm. Le courant de charge des électrodes est assuré par quatre condensateurs d'une capacité 1  $\mu$ F. Ces condensateurs sont rechargés entre deux expériences de décélération. Le taux de répétition de l'expérience est de 10 Hz.

### Contrôle et acquisition

Les différents éléments de l'expérience (les deux systèmes lasers, les interrupteurs ultra-rapides, la vanne, ...) sont synchronisés par l'intermédiaire de signaux "TTL". Ces signaux sont générés par un ordinateur à l'aide d'un programme LabView.

L'acquisition des signaux se fait via un oscilloscope *Tektronix* RTD720 directement dans le programme Labview. La résolution du RTD720 est de 2 ns. La longueur d'onde des lasers (celles des radiations fondamentales des lasers à colorant) est mesurée par le lambdamètre USB WS-7 et enregistrée par le programme.

## 6.5 Dissociation au seuil de SO<sub>2</sub>

Dans cette section, je présente les différents processus de photodissociation envisagés à partir de l'état électronique  $\tilde{C}^1B_2$  du dioxyde de soufre. La limite dissociative  $SO_2(\tilde{C}^1B_2) \rightarrow SO(X^3\Sigma^- v=0,1,2) + O(^3P_2)$  a été étudiée et caractérisée précédemment à Hanovre : on pourra consulter [[Braatz, 1993](#); [Becker, 1994](#); [Becker et al., 1995](#); [Braatz and Tiemann, 1998](#)] pour plus de détails. Ces limites sont  $\mathcal{D}_0(v=0) = 45725.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\mathcal{D}_0(v=1) = 46863.3 \text{ cm}^{-1}$  et  $\mathcal{D}_0(v=2) = 47988.5 \text{ cm}^{-1}$ .

La figure 6.7 présente l'idée de l'expérience : on excite un état ro-vibrationnel de l'état électronique  $\tilde{C}^1B_2$  de SO<sub>2</sub> au dessus de la limite de dissociation. La molécule de dioxyde de soufre se dissocie en deux fragments. La différence d'énergie interne  $\Delta\mathcal{E}$  entre l'état initial et les états finaux est convertie en énergie cinétique. On appelle la quantité  $\Delta\mathcal{E}$  "excès d'énergie". Les deux fragments n'ont pas la même masse donc du fait de la conservation de l'impulsion, ils n'auront pas la même énergie cinétique ; le rapport entre l'énergie cinétique finale de l'atome d'oxygène  $\mathcal{E}(O)$  et celle de la molécule de monoxyde de soufre  $\mathcal{E}(SO)$  vaut environ :  $\mathcal{E}(O) \approx 3\mathcal{E}(SO)$ . La motivation de cette étude est de pouvoir ensuite piéger un des fragments. On est donc fortement intéressé par des états se dissociant avec un excès d'énergie  $\Delta\mathcal{E}$  très faible. C'est pourquoi je ne présente que l'étude de deux bandes vibrationnelles : la bande (1,4,2) de l'état  $\tilde{C}^1B_2$  de SO<sub>2</sub> qui se dissocie dans la bande  $v=0$  de l'état fondamental de SO et la bande (5,1,0) de l'état  $\tilde{C}^1B_2$  de SO<sub>2</sub> qui se dissocie dans la bande  $v=2$  de l'état fondamental de SO. Les bandes vibrationnelles (1,4,2) et (5,1,0) ont l'avantage d'être très proches de ces deux limites dissociatives. Cependant, la bande (5,1,0) de l'état  $\tilde{C}^1B_2$



de SO<sub>2</sub> se dissocie également dans les bandes  $v=1$  et  $v=0$  de l'état fondamental mais l'excès d'énergie est beaucoup plus important.

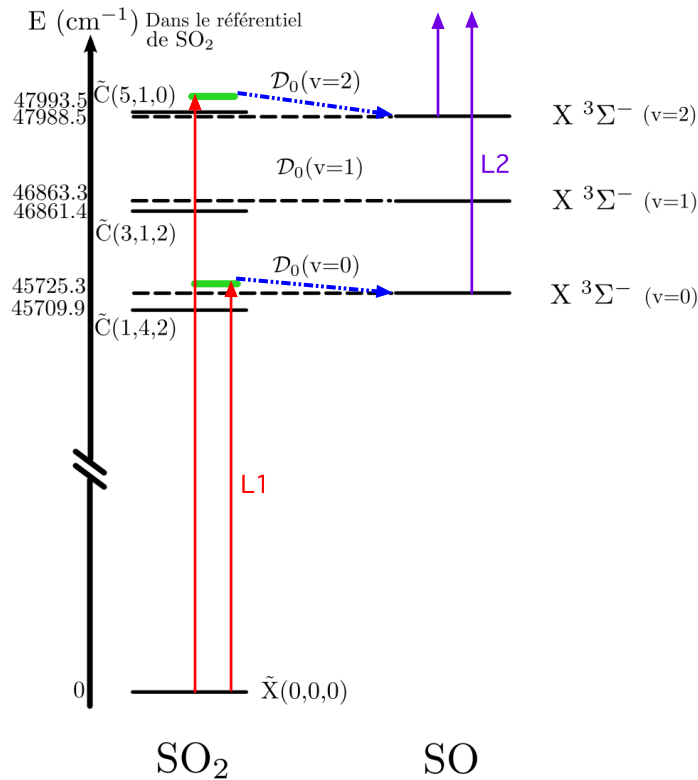


FIGURE 6.7 – Principe de l'expérience. Nous excitions un état de SO<sub>2</sub> au dessus de la limite de dissociation avec le laser L1. Nous détectons le fragment SO par fluorescence induite par laser à l'aide du laser L2.

### 6.5.1 Détection des fragments

Nous détectons un des fragments (SO) par fluorescence induite par laser 100 ns après la dissociation. L'état électronique de plus basse énergie de SO est peuplé par la dissociation. Le laser de détection (LPD 2) sonde la transition électronique A<sup>3</sup>Π-X<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> (L2 sur la figure 6.7). L'état A<sup>3</sup>Π est décrit par le cas (a) de Hund alors que l'état fondamental X<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> est décrit par le cas (b)<sup>3</sup>.

L'état fondamental est toutefois perturbé par un couplage spin-spin. Cet état est dans un cas intermédiaire mais une représentation de cas (b) de Hund est choisie. La dégénérescence sur les états rotationnels est levée par le couplage spin-rotation : il y a trois niveaux sauf quand la rotation est nulle (N=0). Dans ce cas il n'y a que deux niveaux : le moment angulaire

3. Dans le cas (b) de Hund, on a  $\Delta E^{el} \gg \Delta E^{rot} \gg \Delta E^{SO}$ . C'est le cas décrivant les états de spin non nul et de moments orbitaux nul. Les états sont notés  $^{2S+1}|\Lambda|^{\pm}$ . Les quantités S,  $|\Lambda|$  et  $\pm$  ont la même signification que dans le cas (a) de Hund (c.f. section 5.2).

total  $J = N + S$  vaut  $J=0$  ou  $J = 1$ . Dans un cas (b) de Hund, la fonction d'onde rotationnelle est décrite dans la base des  $|NSJm\rangle$ . Dans le cas intermédiaire de l'état  $X^3\Sigma^-$ , elle s'écrit, pour  $J \geq 1$ , dans la base  $|F_iSJm\rangle$  qui est reliée à la base du cas (b) par un coefficient de mélange  $\alpha$  :

$$|F_1SJm\rangle = \cos \alpha |N=(J-1) SJm\rangle + \sin \alpha |N=(J+1) SJm\rangle \quad (6.3)$$

$$|F_2SJm\rangle = |N=J SJm\rangle \quad (6.4)$$

$$|F_3SJm\rangle = -\sin \alpha |N=(J-1) SJm\rangle + \cos \alpha |N=(J+1) SJm\rangle \quad (6.5)$$

où  $F_1$ ,  $F_2$  et  $F_3$  sont des notations pour  $N = J - 1$ ,  $N = J$  et  $N = J + 1$ . On retrouve le cas (b) pur pour  $\alpha \rightarrow 0$ ; dans le cas de l'état fondamental de SO, cette limite est atteinte pour  $N \geq 5$ . Les énergies des états rotationnels peuvent être calculées à partir des constantes spectroscopiques de  $SO(X^3\Sigma^-)$  dont certaines (la constante vibrationnelle  $\omega_0$ , la constante rotationnelle  $B_0$ , la constante d'interaction spin-spin  $\lambda_0$ , les constantes de distorsion rotationnelle  $D_0$ ,  $\rho_0$  et la constante spin-rotation  $\gamma_0$ ) sont présentées dans la table 6.2. Le calcul

TABLE 6.2 – Constantes spectroscopiques de  $SO(X^3\Sigma^-)$  issues du NIST

$\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$B_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$\gamma_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$D_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$\rho_0$ (cm <sup>-1</sup> )
1150.7	0.721	5.263	-0.0056	$1.134 \cdot 10^{-6}$	$9.9 \cdot 10^{-6}$

des premiers états rotationnels de  $SO(X^3\Sigma^- v=0)$  apparaît dans la table 6.3 et les valeurs des énergies sont reportées dans les graphes ci-après. Elles seront de plus utilisées pour calculer l'excès d'énergie  $\Delta\mathcal{E}$ .

TABLE 6.3 – Premiers états rotationnels de  $SO(X^3\Sigma^- v=0)$  issues de [Lique et al., 2005]

N	J	$F_i$	Énergie (cm <sup>-1</sup> )
1	0	$F_3$	0.0000
0	1	$F_1$	1.0000
1	2	$F_1$	3.0978
2	3	$F_1$	6.4078
1	1	$F_2$	10.5447
2	1	$F_3$	10.9795
3	4	$F_1$	11.0137
2	2	$F_2$	13.4145
3	2	$F_3$	14.6213
4	5	$F_1$	16.9672

Du fait que les états  $X^3\Sigma^-$  et  $A^3\Pi$  sont décrits par deux cas de Hund différents, les règles de sélection régissant les transitions entre ces deux états sont celles qui sont communes aux deux cas c'est à dire celles concernant le moment angulaire total  $\vec{J}$  :  $\{\Delta J = 0, \pm 1 \text{ sauf } (\Delta J = 0 \text{ et } J'' = 0)\}$ . Les transitions rotationnelles entre ces deux états seront notées :  $\Delta J_{F'F''}(N'')$  avec les mêmes conventions sur les états initiaux et finaux que celles décrites dans la section 5.2.  $F$  correspond donc au moment angulaire total.  $F''=1$  correspond à  $F_1$ ,  $F''=2$  à  $F_2$  et  $F''=3$

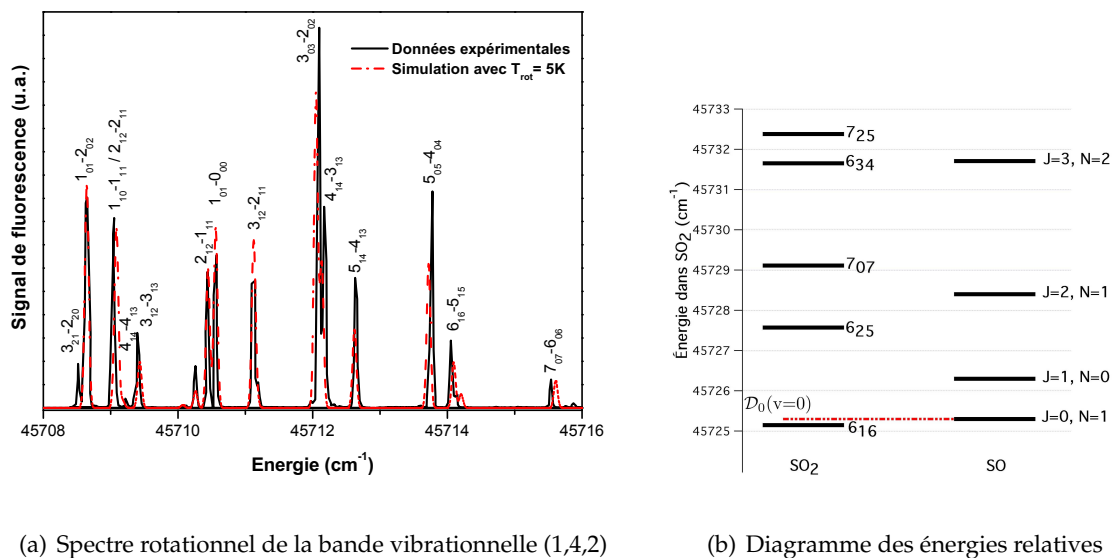


à  $F_3$ . De même,  $F'=1$  correspond à  $\Omega'=2$ ,  $F'=2$  à  $\Omega'=1$  et  $F'=3$  à  $\Omega'=0$  ( $\Omega$  est tel que définit en section 5.2). Ces notations sont inspirées des travaux réalisés dans le passé : [Braatz, 1993; Braatz and Tiemann, 1998].

Dans un premier temps, nous observons la dissociation dans la zone d'interaction IZ1, juste après la vanne. La densité de molécules de dioxyde de soufre est très importante et de nombreux états rotationnels sont peuplés. Nous utilisons cette zone pour repérer les transitions, l'objectif étant de réaliser la dissociation après décélération du jet moléculaire (seule une faible partie du nuage initial est décélérée ce qui implique des signaux de fluorescence encore plus faibles). Les expériences réalisées ont démontré que les signaux de fluorescence sont très faibles et qu'il n'est pas envisageable de détecter des fragments de SO par fluorescence induite par laser après dissociation des molécules décélérées.

Nous avons décidé de mettre en place une détection ionique en utilisant une ionisation résonante à 1+1 photons de la molécule de SO (via l'état A <sup>3</sup>Π). L'efficacité de collection des ions est bien meilleure que celle des photons de fluorescence ; de plus le signal d'ions est sur fond noir contrairement au signal de fluorescence où le PMT capte tous les photons environnants. Nous collectons les ions sur des galettes micro-canaux. Cette nouvelle méthode de détection est en cours de réalisation.

### 6.5.2 Dissociation via la bande vibrationnelle (1,4,2)



(a) Spectre rotationnel de la bande vibrationnelle (1,4,2)

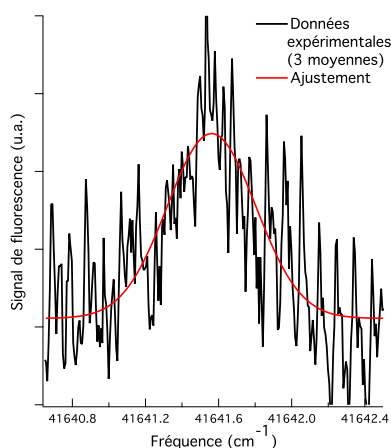
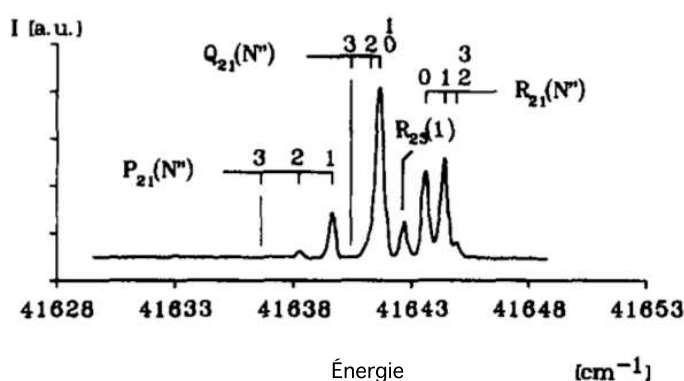
(b) Diagramme des énergies relatives

FIGURE 6.8 – La figure 6.8(a) présente un spectre du jet moléculaire réalisé dans la zone d'interaction IZ1 (figure 6.6). La transition sondée est  $\tilde{C}^1B_2(1,4,2) - \tilde{X}^1A_1(0,0,0)$ . La figure 6.8(b) présente les positions relatives des états rotationnels de SO<sub>2</sub> avec ceux de l'état  $X^3\Sigma^- v=0$  de SO dont le zéro en énergie correspond à  $\mathcal{D}_0(v=0)$ . Les états rotationnels de SO<sub>2</sub> représentés se situent dans l'état  $\tilde{C}^1B_2(1,4,2)$ . Les états rotationnels de SO représentés se situent dans l'état  $X^3\Sigma^- v=0$ .

On s'intéresse dans cette partie aux états rotationnels de l'état  $\tilde{C}^1B_2(1,4,2)$  pouvant se dissocier car comme le montre la figure 6.7, l'état fondamental de cette vibration est en dessous de la limite de dissociation  $D_0(v=0)$ . La figure 6.8(b) présente ces états. Seuls les états rotationnels d'énergie supérieure à celle de l'état  $6_{16}$  dissocient. On se limite à ceux dissociant dans un état rotationnel de  $X^3\Sigma^- v=0$  proche de l'état fondamental. Il s'agit des états  $6_{25}, 7_{07}, 6_{34}, 7_{25}$ . Ces états peuvent se dissocier dans les états de  $X^3\Sigma^- v=0$  suivants :  $\{J=3, N=2\}$ ,  $\{J=2, N=1\}$ ,  $\{J=1, N=0\}$  et  $\{J=0, N=1\}$ . Les excès d'énergie  $\Delta\mathcal{E}$  associés à ces dissociations sont référencés dans la table 6.4. Les excès d'énergie varient entre  $0.67 \text{ cm}^{-1}$  et  $7.08 \text{ cm}^{-1}$ . Cela correspond à une vitesse finale des molécules de monoxyde de soufre variant entre  $9.14 \text{ m/s}$  pour  $0.67 \text{ cm}^{-1}$  et  $29.68 \text{ m/s}$  pour  $7.08 \text{ cm}^{-1}$ .

TABLE 6.4 – Excès d'énergie  $\Delta\mathcal{E}$ 

SO <sub>2</sub> ( $\tilde{C}^1B_2(1,4,2)$ )	SO ( $X^3\Sigma^- v=0$ )			
	J=3, N=2	J=2, N=1	J=1, N=0	J=0, N=1
7 <sub>25</sub>	$0.67 \text{ cm}^{-1}$	$3.98 \text{ cm}^{-1}$	$6.08 \text{ cm}^{-1}$	$7.08 \text{ cm}^{-1}$
6 <sub>34</sub>	-	$3.25 \text{ cm}^{-1}$	$5.35 \text{ cm}^{-1}$	$6.35 \text{ cm}^{-1}$
7 <sub>07</sub>	-	$0.71 \text{ cm}^{-1}$	$2.81 \text{ cm}^{-1}$	$3.81 \text{ cm}^{-1}$
6 <sub>25</sub>	-	-	$1.27 \text{ cm}^{-1}$	$2.27 \text{ cm}^{-1}$

(a) Transition Q<sub>21</sub>(0,1)

(b) Spectre issu de [Braatz, 1993]

FIGURE 6.9 – La figure 6.9(a) représente le signal de fluorescence associé à la transition Q<sub>21</sub>(0,1) après dissociation de l'état 7<sub>07</sub> (moyenne de trois acquisitions). La figure 6.9(b) le spectre autour de cette même transition après dissociation de l'état 6<sub>34</sub> issu de [Braatz, 1993].

La figure 6.8(a) nous renseigne sur les états de SO<sub>2</sub> accessibles dans le jet. Le seul état accessible dans le jet moléculaire qui dissocie est l'état 7<sub>07</sub>. Nous avons donc étudié la dissociation de SO<sub>2</sub> à partir de cet état. Les molécules de SO sont détectées 100 ns après l'excitation de cet état dissociatif avec le laser LPD 2. Nous détectons le fragment SO avec les deux transitions  $Q_{F'F''}(N'')$  ( $\Delta N=0$ ) suivantes :  $A^3\Pi v'=9 J'=1 \leftarrow X^3\Sigma^- v''=0 J''=1 N''=0$  (transition Q<sub>21</sub>(0)) et  $A^3\Pi v'=9 J'=2 \leftarrow X^3\Sigma^- v''=0 J''=2 N''=1$  (transition Q<sub>21</sub>(1)). On trouve dans la

thèse de Master de Braatz [Braatz, 1993] le spectre 6.9(b) qui montre les différents états peuplés de  $X^3\Sigma^- v''=0$  après dissociation de l'état  $6_{34}$ . Les états  $6_{34}$  et  $7_{07}$  peuplent les mêmes états de  $X^3\Sigma^- v''=0$  en se dissociant.

Nous avons enregistré sur la figure 6.9(a) le spectre associé aux transitions  $Q_{21}(0)$  et  $Q_{21}(1)$ . Ce spectre résulte de la moyenne de trois balayages en fréquence de cette transition. Le rapport signal sur bruit est très faible. Nous en déduisons qu'après décélération le signal de fluorescence sera encore plus faible. En conséquence, ce signal ne serait pas mesurable ; nous avons donc envisagé un autre système de détection. Il est présenté au paragraphe précédent : photo-ionisation résonante puis détection des ions.

### 6.5.3 Dissociation via la bande vibrationnelle (5,1,0)

J'ai mentionné au paragraphe 6.3 que le décélérateur Stark effectue une sélection en état quantique et que seul les états  $1_{11}$ ,  $2_{11}$  et  $4_{04}$  sont décélérés. Il ne sera donc pas possible de dissocier des molécules décélérées en peuplant la bande vibrationnelle (1,4,2). C'est pourquoi, nous proposons d'utiliser la bande (5,1,0) pour dissocier les molécules de dioxyde de soufre. Cette bande vibrationnelle offre la possibilité de dissocier SO<sub>2</sub> en SO( $X^3\Sigma^- v=2$ ) + O( $^3P_2$ ) avec de très faibles excès en énergie (figure 6.7).

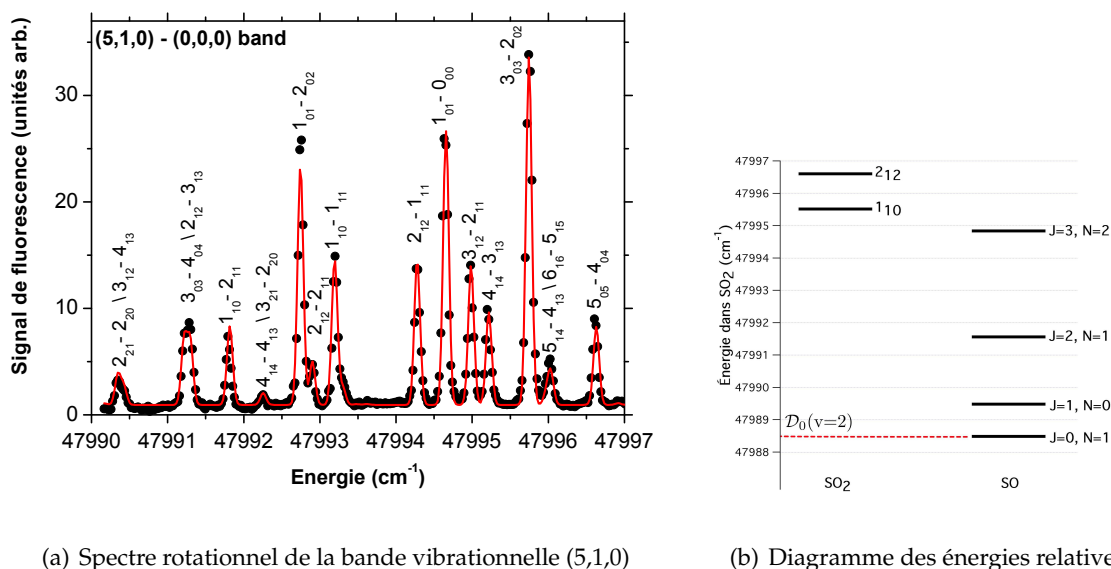


FIGURE 6.10 – La figure 6.10(a) présente un spectre du jet moléculaire réalisé dans la zone d'interaction IZ1 (figure 6.6). Ce spectre est issu de travaux antérieurs mais pas encore publiés. La transition sondée est  $\tilde{C}^1B_2(5,1,0) - \tilde{X}^1A_1(0,0,0)$ . La figure 6.10(b) présente les positions relatives des états rotationnels de SO<sub>2</sub> avec ceux de l'état  $X^3\Sigma^- (v=2)$  de SO dont l'énergie est exprimée à partir de  $D_0(v=2)$ . Les états rotationnels de SO<sub>2</sub> représentés se situent dans l'état  $\tilde{C}^1B_2(1,4,2)$ . Les états rotationnels de SO représentés se situent dans l'état  $X^3\Sigma^- v=2$ .

L'état rotationnel de plus basse énergie de  $\tilde{C}^1B_2(5,1,0)$  est situé  $7.03 \text{ cm}^{-1}$  au-dessus de la limite de dissociation  $\mathcal{D}_0(v=2)$  ( $47988.5 \text{ cm}^{-1}$ ). En conséquence, tous les états rotationnels de cette bande vibrationnelle dissocient. La figure 6.10(a) montre les états de cette bande accessibles dans le jet moléculaire. Il n'est possible de peupler, depuis l'état  $\tilde{X}^1A_1(0,0,0)_{111}$ , que les états  $\tilde{C}^1B_2(5,1,0)_{110}$  et  $2_{12}$ . Ces états dissocient en partie dans les états  $SO(X^3\Sigma^- v=2)$   $\{J=2, N=1\}$ ,  $\{J=1, N=0\}$  et  $\{J=0, N=1\}$ . Les excès d'énergie relatifs à ces dissociations sont présentés dans la table 6.5. Ils varient de  $0.68 \text{ cm}^{-1}$  à  $8.12 \text{ cm}^{-1}$ . Cela correspond à une vitesse finale des molécules de monoxyde de soufre variant entre  $9.2 \text{ m/s}$  pour  $0.68 \text{ cm}^{-1}$  et  $31.78 \text{ m/s}$  pour  $8.12 \text{ cm}^{-1}$ .

TABLE 6.5 – Excès d'énergie  $\Delta\mathcal{E}$ 

$SO_2(\tilde{C}^1B_2(5,1,0))$	$SO(X^3\Sigma^- v=2)$			
	$J=3, N=2$	$J=2, N=1$	$J=1, N=0$	$J=0, N=1$
$2_{12}$	$1.77 \text{ cm}^{-1}$	$5.04 \text{ cm}^{-1}$	$7.12 \text{ cm}^{-1}$	$8.12 \text{ cm}^{-1}$
$1_{10}$	$0.68 \text{ cm}^{-1}$	$3.95 \text{ cm}^{-1}$	$6.04 \text{ cm}^{-1}$	$7.03 \text{ cm}^{-1}$

La figure 6.10(a) montre qu'il est envisageable de peupler les deux états  $1_{10}$  et  $2_{12}$ . À ce jour, aucune expérience de dissociation par cette voie n'a encore été réalisée. Cependant, les excès d'énergie possibles sont comparables à ceux des dissociations à partir de la bande vibrationnelle  $\tilde{C}^1B_2(1,4,2)$  ( $0.68 \text{ cm}^{-1}$  dans  $(5,1,0)$  contre  $0.67 \text{ cm}^{-1}$  dans  $(1,4,2)$  par exemple).

## 6.6 Conclusion

Cette étude a mis en évidence qu'il est possible en photodissociant au seuil des échantillons de molécules froides de dioxyde de soufre ayant une faible énergie cinétique ( $< 1 \text{ cm}^{-1}$ ), de produire des molécules de monoxyde de soufre et des atomes d'oxygène capturables dans un piège magnétique. Il est de plus proposé dans [Jung et al., 2006] de contrôler les processus de dissociation et les énergies en excès à l'aide de champs électriques extérieurs. Il serait envisageable d'utiliser les fragments produits et piégés pour étudier des collisions avec d'autres espèces.

À cause de la sélectivité en état quantique du décélérateur, il n'est pas possible de dissocier après décélération à partir de l'état vibrationnel  $\tilde{C}^1B_2(1,4,2)$  très étudié à l'Université de Hanovre : [Braatz, 1993; Becker, 1994; Jung, 2006]. Une autre voie de photodissociation est donc à l'étude : il s'agit d'exciter l'état  $\tilde{C}^1B_2(5,1,0)$  des molécules de dioxyde de soufre ralenties afin de les dissocier avec très peu d'énergie en excès ( $\sim 0.68 \text{ cm}^{-1}$ ).



# Conclusions

*Alles hat ein Ende, nur die Wurst hat zwei.  
Everything has an end, only the sausage has two of them.*  
Proverbe allemand

*Le peu que je sais,  
c'est à mon ignorance que je le dois.*  
Sacha Guitry

Cette thèse s'est organisée autour de deux expériences distinctes de décélération Stark. La première est réalisée au Laboratoire Aimé Cotton et la seconde a été menée à l'Université d'Hanovre (Institute for Quantum Optics) sur un montage déjà existant. Si l'essentiel de ma thèse s'est déroulé au Laboratoire Aimé Cotton, les quelques mois passés à Hanovre m'ont beaucoup appris, de manière générale, sur la décélération Stark. Le décélérateur Stark de l'expérience de Hanovre produit des paquets de molécules froides et lentes de dioxyde de soufre. Ces molécules sont ralenties par un décélérateur Stark de 326 étages de 2 m de long. Si le concept de ralentissement à l'aide de gradients de champs électriques dépendants du temps est le même dans les deux expériences, les moments dipolaires électriques associés aux molécules polaires et aux états de Rydberg d'un atome ou d'une molécule diffèrent de trois ordres de grandeur. Il faut, à chaque étage du décélérateur Stark d'Hanovre, appliquer des champs électriques de 90 kV/cm alors que des champs de 800 V/cm sont employés dans le cas du ralentisseur Stark-Rydberg. Cependant, l'avantage d'utiliser des champs électriques modestes se paye par l'utilisation de lasers nécessaires pour l'excitation d'atomes ou de molécules dans un état de Rydberg. Un intérêt de passer par les états de Rydberg est cependant l'universalité a priori de l'approche.

Dans la première partie de ce manuscrit, la réalisation d'un jet supersonique d'atomes de sodium ensemencés dans un jet de gaz rare a été présentée. La réalisation de ce jet a nécessité la préparation d'une salle d'expérience, la conception et la mise en plan de tous les constituants de l'expérience et leur réalisation à l'atelier de mécanique. Tous les éléments ont été assemblés et testés dans la salle d'expériences. Les conditions pour réaliser un jet de sodium par ablation laser ont été étudiées et déterminées de manière à obtenir le jet le plus stable possible. Les dispositifs de détection de fluorescence induite par laser ont permis une bonne détermination des propriétés du jet. L'expérience a mis en évidence un effet de chauffage du gaz porteur lors de l'ablation, ce qui conduit à une vitesse du jet un peu plus grande que celle attendue pour un gaz à 300 K. Les caractéristiques du jet de sodium obtenu sont une tempé-

rature longitudinale de 5 K et une température transverse de 1 K. Les atomes de sodium ont ensuite été excités dans un état de Rydberg à l'aide d'un laser pulsé et d'un laser continu. Les caractéristiques de température du gaz d'atomes de Rydberg sont meilleures que celles du gaz d'atomes dans l'état fondamental du fait de la sélection en vitesse des atomes de sodium lors de l'excitation optique. Les états de Rydberg sont sélectivement détectés en les ionisant avec une rampe de champ électrique. Enfin, grâce à la finesse spectrale du laser continu et au bon contrôle du champ électrique dans le volume illuminé, il est possible d'exciter un état Stark  $(n, k, m)$  bien défini en contrôlant les polarisations des lasers. Toutes ces études ont permis de caractériser complètement le jet atomique et de contrôler l'excitation Rydberg, condition nécessaire pour la réalisation du décélérateur Stark-Rydberg.

À ce point de la thèse, nous avons réalisé des échantillons de gaz de Rydberg relativement froids ( $< 1$  K). Ces gaz sont cependant beaucoup plus chaud que ceux obtenus dans un piège magnéto-optique après excitation Rydberg ( $\sim 100 \mu\text{K}$ ), mais ils constituent un domaine d'énergie intéressant entre le gaz gelé et le gaz thermique où des collisions interviennent. Il est clair que pour tous ces systèmes, le comportement du gaz d'atomes de Rydberg est régi par les interactions dipôle-dipôle. Il est important de bien comprendre et de bien contrôler ces interactions de manière à ce qu'elles n'amènent pas d'effets parasites lors de la décélération Stark-Rydberg (changement d'état, ionisation, ...). Un résultat notable de cette thèse a été la mise en évidence d'interactions de type dipôle-dipôle entre les atomes de Rydberg du jet. Ces interactions conduisent dans certaines conditions au changement d'état interne de la paire d'atomes de Rydberg. En effet, il existe une valeur de champ électrique pour laquelle l'énergie Stark de l'état  $(ns, ns)$  de la paire d'atomes est dégénérée avec celle de l'état  $((n-1)p, np)$ . L'interaction dipôle-dipôle lève la dégénérescence en énergie de ces deux états de la paire d'atomes ; on parle de croisement évité. En balayant le champ électrique à travers le croisement évité, il est possible de réaliser des transitions Landau-Zener. Nous avons expérimentalement mis en évidence de telles transitions pour les trois résonances ( $n=43$ ,  $n=48$  et  $n=53$ ). Dans ces expériences, les atomes de sodium du jet sont excités dans l'état  $(ns)$  ; ils sont ensuite manipulés avec une impulsion de champ électrique d'amplitude variable : on balaye de cette façon le croisement évité. Les atomes de Rydberg sont sélectivement ionisés par une rampe de champ électrique spécialement conçue pour séparer temporellement les atomes de Rydberg dans l'état  $(np)$  de ceux dans des états plus liés. Pour la résonance  $48s+48s \rightarrow 47p+48p$ , environ 5% des atomes de notre échantillon ont un voisin suffisamment proche pour interagir et réaliser une transition Landau-Zener. Nous avons modélisé avec succès ces transitions à l'aide du modèle Landau-Zener. La force de ces interactions et donc la probabilité de changement d'état de la paire d'atomes de Rydberg dépendent fortement de la densité du gaz (c'est à dire de la distance probable entre deux atomes de Rydberg) et des dipôles mis en jeu (c'est à dire le nombre quantique principal  $n$  des atomes de Rydberg). Nous avons montré que pour des états de Rydberg de faible nombre quantique principal, ces interactions sont négligeables. On ne s'attend pas à ce qu'elles induisent des changements d'état interne et le processus de décélération ne devrait donc pas être perturbé. Pour des  $n$  plus importants, la transition Landau-Zener est observées. Ces interactions peuvent être utilisées pour discriminer des paires d'atomes séparés par une distance bien définie ce qui

peut être utile pour des expériences de blocage dipolaire par exemple.

Le chapitre quatre est consacré à la conception d'un décélérateur Stark-Rydberg. Il présente un premier prototype de décélérateur Stark pour atomes et molécules de Rydberg. Ce prototype comporte quatre électrodes. Les simulations Monte-Carlo effectuées montrent qu'il est possible d'enlever environ  $50 \text{ cm}^{-1}$  à l'énergie cinétique des atomes de Rydberg du jet avec ce décélérateur très simple. Ce prototype a été usiné à l'atelier mécanique et devrait être mis en place très rapidement sur l'expérience.

Le chapitre cinq étudie un schéma d'excitation du dimère de sodium vers un état de Rydberg en vue de la décélération de ce dernier. Une spectroscopie des états de Rydberg de  $\text{Na}_2$  est nécessaire pour identifier les états pour lesquels les phénomènes de prédissociation ou d'autoionisation de  $\text{Na}_2$  sont minimum. Ces deux processus sont préjudiciables pour la décélération car la durée de vie de ces états est très courte. De plus, l'autoionisation de quelques molécules peut conduire à la formation rapide d'un plasma froid comme observé dans les pièges magnéto-optiques [Robinson et al., 2000]. L'excitation à trois couleurs en champ électrique afin d'exciter des états de Rydberg de moments angulaires  $\ell \geq 3$  devrait permettre l'excitation d'un état dont l'autoionisation est minimum. J'ai également mis en évidence, lors de cette étude, que l'excitation du dimère de sodium dans état de vibration  $v=0$  est possible si l'on choisi bien les états intermédiaires.

Concernant le travail expérimental réalisé à l'Université de Hanovre, j'ai montré qu'il devrait être possible de produire des molécules d'oxyde de soufre et des atomes d'oxygène froids à partir d'un jet froid décéléré de dioxyde de soufre par dissociation au seuil  $\text{SO}_2$ . Les molécules de monoxyde de soufre et les atomes d'oxygène sont produits de cette manière avec très peu d'énergie cinétique ( $\sim 0.7 - 5 \text{ cm}^{-1}$ ). Il devrait donc être possible de piéger les produits de cette dissociation à l'aide d'un piège magnétique. Du point de vue expérimental, la faiblesse des signaux de fluorescence observés a conduit à la mise en place d'une méthode de détection plus efficace des produits de la dissociation. Cette méthode consiste en la photoionisation des molécules de monoxyde de soufre produites et la détection des ions par des galettes micro-canaux. Cette détection nouvelle sur l'expérience devrait produire d'intéressants résultats prochainement.

Le montage réalisé au cours de cette thèse est très modulable et un grand nombre d'expériences exposées dans le chapitre un sont envisageables : spectroscopie d'espèces froides, interaction dipôle-dipôle (c.f. chapitre quatre), plasmas moléculaires ultrafroids, formation de molécules exotiques (trimères hétéronucléaires avec par exemple un atome de Rydberg de sodium et un atome du gaz porteur dans l'état fondamental), collisions froides avec par exemple des molécules issues du décélérateur Zeeman en cours de réalisation au laboratoire.

Enfin, les décélérateurs Stark-Rydberg offrent des possibilités intéressantes pour obtenir des échantillons froids d'atomes qu'on ne sait refroidir par laser ou de molécules diverses. Après la réalisation d'un décélérateur permettant de retirer toute l'énergie cinétique d'atomes (les simulations montrent qu'un nuage volant à  $370 \text{ m/s}$  peut être arrêté et éventuellement piégé en  $3 \text{ mm}$  à l'aide de 40 électrodes et un champ électrique de  $800 \text{ V/cm}$ ), nous envisageons de ralentir des atomes d'oxygène. Ces atomes sont produits dans un état métastable puis excités dans un état de Rydberg avec un schéma d'excitation semblable à



---

celui du sodium. Pour ce qui concerne les molécules, plusieurs candidats peuvent être considérés : j'ai mentionné  $\text{Na}_2$ , mais on pense également à  $\text{NaH}$ ,  $\text{NO}$ , ... Les échantillons froids obtenus sont cependant dans un état de Rydberg ce qui peut présenter un intérêt pour différentes études de gaz gelé ou de plasma ultra-froids. Contrôler la désexcitation de ces états vers l'état fondamental sera un enjeu important.

# ANNEXES



## Annexe A

# Systeme à deux niveaux couplés

Je propose dans cette annexe de détailler le traitement d'un système à deux niveaux soumis à une perturbation. Je commence par le cas simple indépendant du temps.

### Cas stationnaire

De prime abord, considérons un système à deux niveaux. Notons  $|\phi_1\rangle$  et  $|\phi_2\rangle$  les deux états propres de l'hamiltonien  $\mathcal{H}_0$  de ce système (on parle d'états diabatiques); les deux valeurs propres associées sont  $E_1$  et  $E_2$ . Supposons une perturbation extérieure  $\mathcal{W}$ . L'hamiltonien devient :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{W} = \begin{pmatrix} E_1 + W_{11} & W_{12} \\ W_{21} & E_2 + W_{22} \end{pmatrix} \quad (\text{A.1})$$

$\mathcal{H}_0$  est appelé hamiltonien non perturbé et  $\mathcal{W}$  est la perturbation ou le couplage. On suppose  $W_{11}$  et  $W_{22}$  réels et  $W_{12} = W_{21}^\dagger$ . En l'absence de couplage  $E_1$  et  $E_2$  sont les énergies propres du système et les états  $|\phi_1\rangle$  et  $|\phi_2\rangle$  sont les états stationnaires. En présence de couplage, il faut déterminer les nouveaux états propres et les nouvelles énergies propres en diagonalisant  $\mathcal{H}$ . Je propose de simplifier la discussion en posant  $W_{11} = W_{22} = 0$  (sinon, pour en tenir compte, il suffit de poser  $\tilde{E}_1 = E_1 + W_{11}$  et  $\tilde{E}_2 = E_2 + W_{22}$  et de remplacer dans la suite  $E_1$  et  $E_2$  par  $\tilde{E}_1$  et  $\tilde{E}_2$ ). On pose  $E_m = (E_1 + E_2)/2$  et  $\Delta = (E_1 - E_2)/2$ . Après diagonalisation de  $\mathcal{H}$ , on trouve les énergies propres :

$$\begin{cases} E_+ &= E_m + \sqrt{\Delta^2 + |W_{12}|^2} \\ E_- &= E_m - \sqrt{\Delta^2 + |W_{12}|^2} \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

et les états propres (adiabatiques) en prenant  $e^{i\varphi} = W_{12}/|W_{12}|$  et  $\tan \theta = |W_{12}|/\Delta$  :

$$\begin{cases} |\Psi_+\rangle &= \cos \theta/2 e^{-i\varphi/2} |\phi_1\rangle + \sin \theta/2 e^{i\varphi/2} |\phi_2\rangle \\ |\Psi_-\rangle &= -\sin \theta/2 e^{-i\varphi/2} |\phi_1\rangle + \cos \theta/2 e^{i\varphi/2} |\phi_2\rangle \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

La figure A.1 représente les énergies des deux niveaux avec et sans couplage. Lorsque  $\Delta$  varie,  $E_+$  et  $E_-$  décrivent les deux branches d'une hyperbole sphérique par rapport aux axes des coordonnées (énergies et  $\Delta$ ) en admettant pour asymptotes les deux droites de pente  $E_1$  et  $E_2$  et dont les sommets sont séparés de  $2|W_{12}|$ . En l'absence de couplage, les

niveaux se croisent pour  $\Delta=0$ . Sous l'effet du couplage les niveaux se repoussent : on parle d'anticroisement ou de croisement évité. En développant les deux énergies  $E_+$  et  $E_-$  aux deux conditions limites  $|\Delta| \gg |W_{12}|$  et  $|W_{12}| \gg |\Delta|$ , on constate que l'effet du couplage est beaucoup plus important lorsque les deux niveaux non perturbés ont la même énergie. De même pour ces deux conditions, on peut réécrire les vecteurs propres : aux asymptotes, on retrouve les vecteurs propres  $|\phi_1\rangle$  et  $|\phi_2\rangle$  par contre lorsque les deux niveaux non perturbés ont la même énergie, les états propres sont dans une superposition des deux états :

$$\begin{cases} |\Psi_+\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( e^{-i\varphi/2} |\phi_1\rangle + e^{i\varphi/2} |\phi_2\rangle \right) \\ |\Psi_-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( e^{-i\varphi/2} |\phi_1\rangle - e^{i\varphi/2} |\phi_2\rangle \right) \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

Enfin si l'état initial du système est  $|\phi_1\rangle$ , la probabilité à l'instant  $t$  de se trouver dans l'état  $|\phi_2\rangle$  est donnée par la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$P_{1 \rightarrow 2}(t) = \frac{|W_{12}|^2}{|W_{12}|^2 + \Delta^2} \sin^2 \left( \sqrt{|W_{12}|^2 + \Delta^2} \frac{t}{\hbar} \right) \quad (\text{A.5})$$

L'état oscille entre  $|\phi_1\rangle$  et  $|\phi_2\rangle$  avec la fréquence de Rabi  $(E_+ - E_-)/\hbar$ .

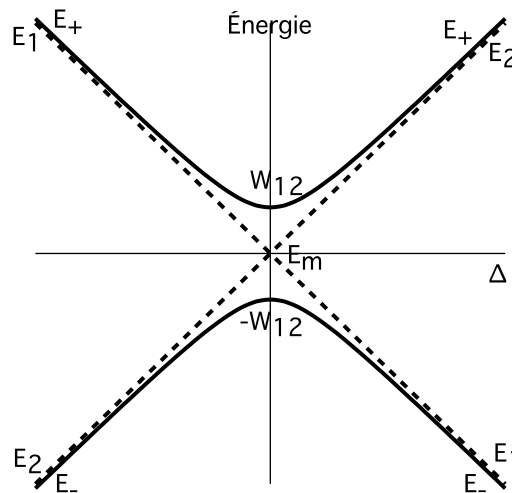


FIGURE A.1 – Système à deux niveaux en présence d'une perturbation

## Cas dépendant du temps

Lorsque les énergies  $E_1$  et  $E_2$  sont variées linéairement au cours du temps ( $\Delta = \alpha t$ ) et qu'un croisement évité est traversé, la probabilité, aux grands temps, de se trouver dans l'état  $|\phi_2\rangle$  alors que l'état initial ( $t=0$ ) du système est  $|\phi_1\rangle$  a été calculée en 1933 par Landau [Landau, 1932] et Zener [Zener, 1932]. Elle vaut :

$$P_{LZ} = P_{1 \rightarrow 2} = 1 - e^{-\frac{2\pi}{\hbar} \frac{|W_{12}|^2}{|\alpha|}} \quad (\text{A.6})$$

On pourra également consulter [Wittig, 2005] pour une démonstration plus mathématique de cette probabilité.



**Annexe B**

**Publication**





# Landau-Zener transitions in frozen pairs of Rydberg atoms

Nicolas Saquet,<sup>1</sup> Anne Cournol,<sup>1</sup> Jérôme Beugnon\*,<sup>1</sup> Jacques Robert,<sup>1</sup> Pierre Pillet,<sup>1</sup> and Nicolas Vanhaecke<sup>†1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire Aimé Cotton, CNRS, Bât 505, Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France

(Dated: December 9, 2009)

We have induced adiabatic transitions of pairs of frozen Rydberg sodium atoms of a supersonic beam. The diatomic  $ns+ns \rightarrow np+(n-1)p$  transition takes place in a time-dependent electric field and originates from the adiabatic change of the internal state of the pair induced by the dipole-dipole interaction. This is experimentally achieved by sweeping an electric field across the energy degeneracy  $ns\ ns - np\ (n-1)p$ . Our results fully agree with a two-level Landau-Zener model in the diatom system.

PACS numbers: 32.80.Ee, 32.60.+i, 37.20.+j

Samples of Rydberg atoms have long been known to exhibit enormous long-range interactions and to be particularly suited for observation thanks to their very long radiative lifetimes. This has stimulated a variety of investigations aiming at controlling these long-range interactions. Dipole-dipole interactions between Rydberg atoms [1] have been investigated first through thermal energy collisions [2], and radiatively assisted collisions [3], then through energy transfers in frozen Rydberg gases [4–6], in which the relative motion of the atoms becomes negligible on the timescale of the experiment. Fascinating prospects in quantum information science have triggered many experiments on the Rydberg excitation blockade in cold atomic ensembles, a key ingredient for quantum gates [7, 8]. The dipole blockade, induced by dipole-dipole interactions, has been observed at Förster resonances [9]. These blockade effects have led to the observation of collective Rydberg excitation, which produces a highly entangled many-body state [10–12].

In this Letter, we report on the control of the internal state of pairs of Rydberg atoms in a supersonic beam, which constitutes a step forward toward correlations within pairs, and toward the entanglement within such pairs. Such an entanglement opens the possibility to investigate Rydberg pair interferences in a supersonic beam and constitutes a pathway of fine tuning of reactive scattering. It is also of great importance in the context of dipole blockade and controlled interactions between Rydberg atoms, especially in the quest of neutral-atom quantum gates using two or more interacting Rydberg atoms [11, 12].

When pairs of Rydberg atoms experience a time-varying electric field, the adiabatic following of states depends parametrically on the interatomic distance (see Fig.1, top right), as the Rydberg atoms interact *via* the dipole-dipole interaction, which scales as  $r^{-3}$ , where  $r$

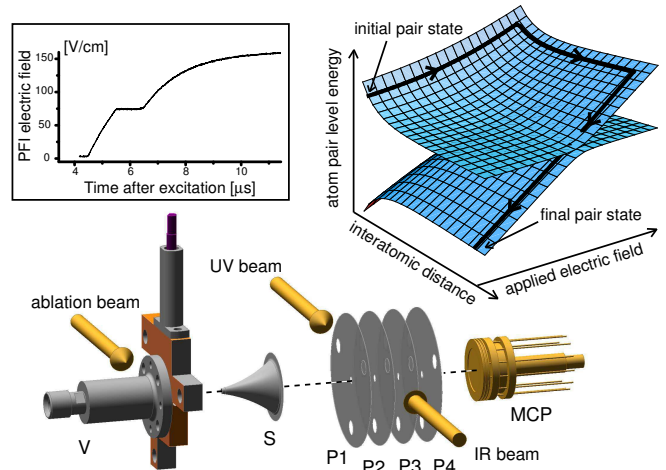


FIG. 1: Top right: Atom pair level energies as a function of interatomic distance and electric field, as well as a schematic path followed by a given pair as time goes by. top left: Measured time dependence of the PFI electric field, starting  $4.5\ \mu\text{s}$  after the optical excitation of the atoms (see text).

stands for the interatomic distance. In the present work, thanks to a time-varying applied electric field, a given pair of Rydberg atoms experiences two passages back and forth across an avoided crossing induced by the dipole-dipole interaction. We identify pairs of Rydberg atoms which have experienced exactly one adiabatic and one diabatic transition. This is allowed by the temperature ( $\simeq 1\ \text{K}$ ) of our supersonic atomic beam: the motion within a pair of atoms is frozen on the timescale of a single passage, but the interatomic distance evolves significantly between the two passages, as represented by the trajectory on Fig.1 (top right). Starting from  $ns+ns$  Rydberg atom pairs (initial pair state) and by ramping the electric field back and forth across the avoided crossing, pairs of  $np+(n-1)p$  atoms are produced (final pair state). Our results fully agree with a model based on Landau-Zener (LZ) passages, which are responsible for the multiple paths in the pulsed-field ionization (PFI) of both diluted gases and dense frozen gases of Rydberg atoms [13, 14].

\*Present address: Laboratoire Kastler Brossel, Ecole Normale Supérieure, 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France

<sup>†</sup>Corresponding author: nicolas.vanhaecke@u-psud.fr

The experimental setup consists of an atomic beam machine, schematically depicted in Fig.1. A pulsed supersonic beam of ground-state sodium atoms is produced by expanding helium through a solenoid valve (V) (General Valve series 9, repetition rate 10 Hz, stagnation pressure 6 bars) in vacuum, using the technique of laser-induced ablation of sodium. On the front plate of the valve is mounted an ablation chamber, in which a rotating rod of solid sodium is ablated by focussing on it the output of a frequency-doubled pulsed YAG laser (Ekspla 220NL, 1.1 mJ/pulse at 532 nm). The beam passes through a skimmer (S) (Molecular Beams, 0.8 mm diameter) 20 mm downstream from the exit of the ablation chamber and enters the experimental chamber. This chamber hosts four cylindrical copper plates (P1-P4), 10.0 mm apart from each other, with a 3 mm-diameter opening in their center, through which the atoms fly. The supersonic atomic beam has a mean velocity of about 1900 m/s and a temperature on the order of 1 K. We excite the sodium atoms into a well-controlled Rydberg state using a two-color resonant excitation  $3S_{1/2} \rightarrow 4P_{3/2} \rightarrow ns$ . Between P2 and P3, the atomic beam intersects counterpropagating ultraviolet (UV) and infrared (IR) laser beams (both  $\simeq 2$  mm waist) at right angles. The UV radiation is tuned to the  $3S_{1/2}-4P_{3/2}$  transition and is produced by a frequency-doubled pulsed dye laser (Continuum ND6000, 7 ns pulse,  $150 \mu\text{J}/\text{pulse}$  at 330 nm, 1.5 GHz bandwidth). The IR radiation is provided by a cw Ti:Sa laser (Coherent MBR110, up to 1.5 W at 910 nm) and is tuned to resonance with the desired  $ns$  Rydberg state. From laser-induced fluorescence measurements carried out on our beam of sodium atoms in the ground state, we evaluate the density of Rydberg atoms to be about  $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ . Plates P2 and P3 are used to apply a (time-dependent) electric field to the Rydberg atoms after the excitation. Plates P3 and P4 are used to pulsed field ionize the Rydberg states. The subsequent ions are then accelerated toward microchannel plates (MCP) located 8 cm downstream from P4.

The top right panel of Fig.1 shows the measured temporal dependence of a typical electric field used for pulsed field ionization, which is obtained by applying exponentially rising voltages on P3 and P4. These voltages are set to ionize atoms in the  $np$  state just below the field of the plateau, while atoms in the  $ns$  state are ionized in the second rising part of the rising field. This allows us to fully separate the time-of-flight profiles of the ions originating from the  $np$  and the  $ns$  Rydberg states, which we have checked experimentally by exciting both states selectively. Both signals are then gated and integrated for acquisition and treatment.

The optical excitation of the atoms into the  $ns$  Rydberg state is done under field-free conditions, then a variable homogeneous electric field is applied for  $1.2 \mu\text{s}$  between P2 and P3, starting 600 ns after the excitation (see Fig.2, right panel). The cloud of Rydberg atoms

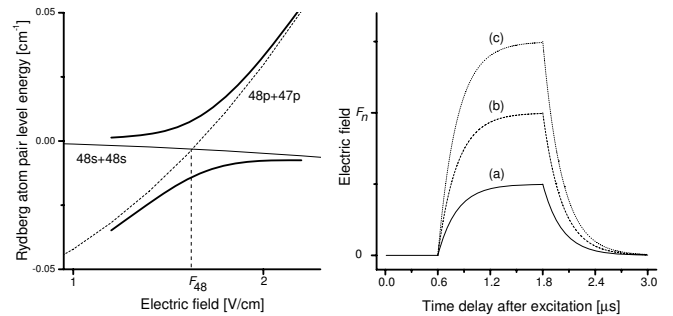


FIG. 2: The left panel shows the level energies of a pair of Rydberg sodium atoms, showing the  $48s+48s - 48p+47p$  energy degeneracy, which occurs at the electric field  $F_{48}$ . A schematical removal of the energy degeneracy by the dipole-dipole interaction is also represented (bold line). The right panel schematically shows the time-dependence of the applied electric field  $F$ , for three values of its strength. (a)  $F < F_n$ , (b)  $F \simeq F_n$ , (c)  $F > F_n$ .

flies slowly enough such that the atoms experience both the rising and the falling of the electric field, which vary exponentially with a time constant of 220 ns. From now on we label  $ss$  (resp.  $pp'$ ) the  $ns+ns$  (resp.  $np+(n-1)p$ ) state of the atom pair. We denote hereafter  $F_n$  the electric field which corresponds to the energy degeneracy of the pair of Rydberg atoms in states  $ss$  and  $pp'$  (see Fig.2, left panel).

On Fig.3 are reported the normalized ion signals resulting from the  $np$  state, as a function of the applied electric field, while the optical excitation is done into the  $ns$  state (curve (a):  $n=53$ , (b):  $n=48$ , (c):  $n=43$ ). The signals have been normalized to the total ion signal resulting from the pulsed field ionized Rydberg states. Each data point results from a 1000-shot measurement and the indicated error bars are inferred from ten such measurements. As a function of the applied electric field, three behaviours are clearly identified. If the applied field  $F$  lies below  $F_n$ , a small background signal of  $np$  states is present. It results from the blackbody radiation absorption by atoms in the  $ns$  state and is not different than in zero field in this range of electric field strength [15]. For the sake of clarity, we have set the origin of the vertical axis of all figures to this blackbody-induced background signal. If the applied field is equal to  $F_n$ , an additional production of  $np$  states is observed, due to resonant collisions between  $ns$  atoms taking place at this field. Although not resolved in our experiment, four collision resonances take place in the vicinity of this field, due to the fine structure of the  $np$  and  $(n-1)p$  states [2]. If the applied field lies above the resonance field  $F_n$ , then the atoms experience a time-varying electric field which crosses the field of the  $ss-pp'$  energy degeneracy. In this case, independently of the amplitude of the applied field, we observe the appearance of a significant amount of additional atoms in the  $np$  state.

In order to explain these results, let us consider the time dependence of the electric field  $F$ , which crosses the field  $F_n$ . Within a pair of Rydberg atoms at a distance  $r$  from each other, the dipole-dipole interaction, which scales as  $r^{-3}$ , removes the energy degeneracy and the energy curves exhibit an avoided crossing (left panel of Fig.2). Using a LZ picture, we evaluate the probability that a pair of Rydberg atoms initially prepared in the  $ns$  state undergoes an adiabatic transition across the avoided crossing [16, 17]. This reads

$$P_{ad} = 1 - \text{Exp}[-(r/r_0)^{-6}], \quad (1)$$

with

$$r_0 = \left( \frac{2\pi |\langle ns|\mu|np \rangle|^2 |\langle ns|\mu|(n-1)p \rangle|^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar \Delta\mu (dF/dt)} \right)^{1/6}, \quad (2)$$

where  $\langle ns|\mu|np \rangle$  (resp.  $\langle ns|\mu|(n-1)p \rangle$ ) is the electric dipole matrix element connecting the  $ns$  and the  $np$  (resp.  $(n-1)p$ ) states,  $\Delta\mu$  stands for the difference in effective dipole moment between pair states  $ns+ns$  and  $np+(n-1)p$ , while  $dF/dt$  is the rate at which the electric field changes in time, taken at the field of the avoided crossing  $F_n$ . Given the time-dependent electric field used in our experiment, rising in 220 ns, and for atoms initially prepared in the 48s state, one finds  $r_0 \simeq 5 \mu\text{m}$ . The probability  $P_{ad}$  for an adiabatic transition of the Rydberg pair exhibits a sharp behaviour as a function of  $r$ , effectively converting all pairs of  $ns$  atoms with an interatomic distance smaller than  $r_0$  into pairs in the  $np+(n-1)p$  state. At our atomic beam density, the fraction of Rydberg atoms having their nearest neighbour at less than  $r_0$  is calculated to be about 5%. This implies a transfer of atoms from the initial 48s state to one of the 48p or 47p of 5%, hence a production of atoms in the 48p state through an adiabatic LZ transition of 2.5% of the initial 48s Rydberg atoms.

Let us emphasize here three points which back up the presented model. (i) This model assumes that the pairs of Rydberg atoms are frozen during the time the avoided crossing is traversed. We can define a typical duration of the crossing [16, 17], which shows that the relative motion of a pair of Rydberg atoms during the crossing is about 100 nm, much smaller than the interatomic distance  $r_0$  evaluated previously. (ii) As mentioned above, because of the fine structure of the  $p$  states, the Stark map of the atom pair exhibits actually four avoided crossings. Two adjacent avoided crossings are separated by about 100 mV/cm in terms of electric field in the case of  $n=48$ . Given the rising time of the applied electric field and the temperature of the Rydberg cloud, this corresponds to a typical relative motion in a pair of atoms of about 500 nm. Therefore, to a good approximation, only the first resonance that is crossed plays a role. (iii) In the experiment described above, the electric field is first ramped up, then down, crossing twice the field  $F_n$  1.2  $\mu\text{s}$

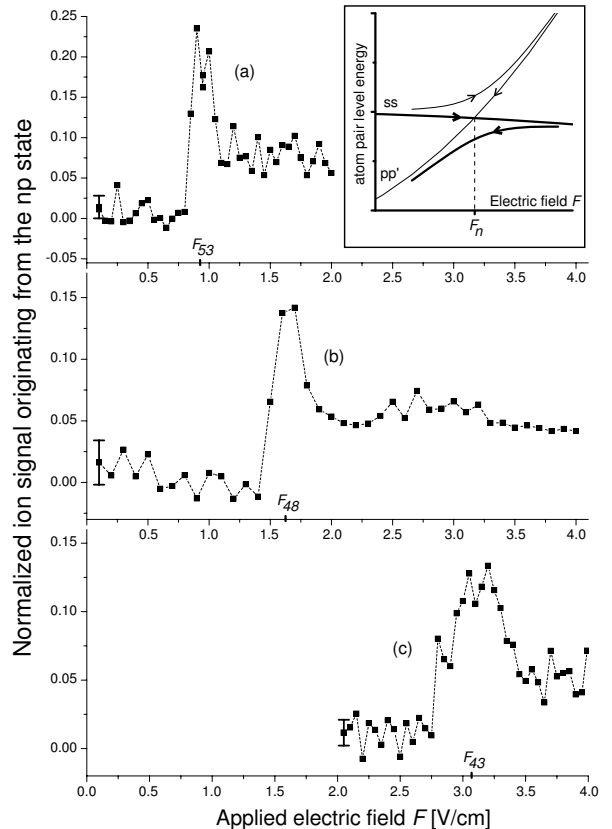


FIG. 3: Normalized ion signal resulting from the  $np$  state, after excitation to the  $ns$  state, as a function of the strength of the time-dependent applied electric field, (a)  $n=53$ , (b)  $n=48$ , (c)  $n=43$ . The inset shows the two mechanisms for the production of  $pp'$  atom pairs (see text).

apart in time (see Fig.2, right panel). During this 1.2  $\mu\text{s}$ , the atoms of a given pair move relative to each other by more than 20  $\mu\text{m}$ . Therefore, a pair of atoms which experiences an adiabatic transition at the rise of the electric field will very likely undergo a diabatic transition at the fall of the electric field 1.2  $\mu\text{s}$  later (path represented by the thin line in the inset of Fig.3). When the avoided crossing is traversed for the second time, however, other pairs of  $ns$  atoms fulfill the condition for an adiabatic transition, which have experienced a diabatic transition at the rise of the electric field (path in bold line in the inset of Fig.3), hence doubling the production of  $np$  atoms. One therefore expects a signal of  $np$  atoms of about 5% of the initial 48s Rydberg atoms, which agrees reasonably well with the experimental data (see Fig.3).

In a second series of measurements, we varied the rise time of the electric field which we apply after excitation of the sodium atoms to the 48s state. We set the strength of this electric field to 2.3 V/cm, i.e., 0.5 V/cm greater than  $F_{48}$ . All other parameters remain as above. In the left panel of Fig.4 is shown the measured dependence of the normalized ion signal originating from the 48p state, as a function of the rise time  $\tau$  of the applied electric field.

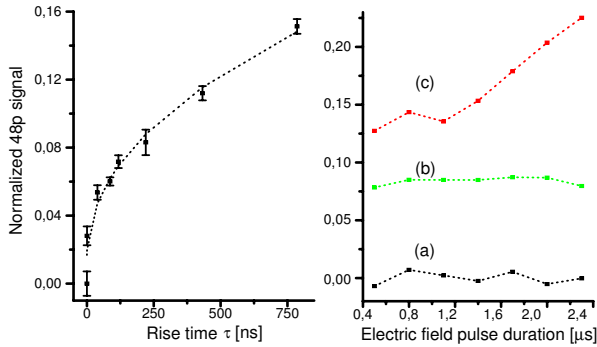


FIG. 4: Left: normalized ion signal resulting from the  $48p$  Rydberg atoms, as a function of the rising time  $\tau$  of the applied electric field. Dashed line: adjustment of the  $\tau^{1/2}$  law to the experimental data, which accounts for the LZ adiabatic transitions (see text). Right: normalized ion signal resulting from the  $48p$  Rydberg atoms, as a function of the duration of the applied electric field, for various strengths of this field, (a)  $F < F_{48}$ : no transfer, (b)  $F > F_{48}$ : LZ transfer, (c)  $F \simeq F_{48}$ : resonant collisions.

As can be seen above,  $r_0$  scales as  $(dF/dt)^{-1/6}$  hence as  $\tau^{1/6}$ . The fraction of atoms having their nearest neighbor at less than  $r_0$  scales as  $r_0^3$ , leading to a production of  $48p$  Rydberg atoms through adiabatic transitions scaling as  $\tau^{1/2}$ . This law is very well reproduced experimentally, as illustrated by the least-squares adjustment to the experimental data shown in the left panel of Fig.4 (dashed line).

Moreover, we have investigated the production of  $48p$  atoms as a function of the time the Rydberg atoms spend in the applied electric field. To do so, we set the rising time of the applied electric field to 220 ns again and we vary the duration of the pulse. The right panel of Fig.4 shows the dependence of the normalized ion signal originating from the  $48p$  atoms, as a function of the duration of the applied field for three values of the field strength. If the electric field  $F$  does not exceed  $F_{48}$  (curve (a): 1.1 V/cm), the  $48p$  atoms are solely produced by blackbody-induced transitions. If the field allows resonant collisions ( $F \simeq F_{48}$ , curve (c): 1.8 V/cm) the additional  $48p$  atom signal varies linearly with the duration of the pulse. However, if the applied electric field is greater than  $F_{48}$  (curve (b): 2.3 V/cm), a constant additional amount of  $48p$  atoms is observed, independently of the time duration the atoms experience the applied electric field. This rules out any effect of non-resonant collisions between  $48s$  atoms, and confirms that only the way the electric field varies with time and crosses  $F_n$  matters for the production of pairs of  $np+(n-1)p$  atoms.

To conclude, we have presented the experimental evidence for adiabatic Landau-Zener transitions in pairs of Rydberg atoms in a supersonic beam, induced by varying in time a homogeneous electric field. We control the efficiency of the process by tuning the sweeping rate of the electric field. In the context of deceleration of Rydberg

atoms or molecules [18, 19], the changes of the internal state of Rydberg particles, induced by changes of the state of pairs experiencing a changing electric field, might reduce the efficiency of deceleration and trapping of Rydberg species. As our final pair state is by nature an entangled state, due to the indistinguishability of both atoms, we expect this work to lead to a new, convenient method to entangle atoms in a controlled manner, which would be of great interest for neutral-atom quantum gates.

This work has been mainly financed with an ANR grant (No. NT05-2 41884) and by the “Institut Francilien de Recherche sur les Atomes Froids” (IFRAF). J.B. acknowledges support from the aforementioned ANR grant. The authors thank F. Merkt for enlightening discussions. The Laboratoire Aimé Cotton belongs to the “Fédération de recherche lumière et matière”.

- 
- [1] T. F. Gallagher and P. Pillet (Academic Press, 2008), vol. 56 of *Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics*, pp. 161 – 218.
  - [2] K. A. Safinya, J. F. Delpech, F. Gounand, W. Sandner, and T. F. Gallagher, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 405 (1981).
  - [3] M. J. Renn and T. F. Gallagher, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2287 (1991).
  - [4] W. R. Anderson, J. R. Veale, and T. F. Gallagher, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 249 (1998).
  - [5] I. Mourachko, D. Comparat, F. de Tomasi, A. Fioretti, P. Nosbaum, V. M. Akulin, and P. Pillet, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 253 (1998).
  - [6] A. Fioretti, D. Comparat, C. Drag, T. F. Gallagher, and P. Pillet, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1839 (1999).
  - [7] D. Jaksch, J. I. Cirac, P. Zoller, S. L. Rolston, R. Côté, and M. D. Lukin, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2208 (2000).
  - [8] M. D. Lukin, M. Fleischhauer, R. Cote, L. M. Duan, D. Jaksch, J. I. Cirac, and P. Zoller, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 037901 (2001).
  - [9] T. Vogt, M. Viteau, J. Zhao, A. Chotia, D. Comparat, and P. Pillet, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 083003 (2006).
  - [10] R. Heidemann, U. Raitzsch, V. Bendkowsky, B. Butscher, R. Löw, and T. Pfau, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 033601 (2008).
  - [11] A. Gaetan, Y. Miroshnychenko, T. Wilk, A. Chotia, M. Viteau, D. Comparat, P. Pillet, A. Browaeys, and P. Grangier, *Nat Phys* **5**, 115 (2009), ISSN 1745-2473.
  - [12] E. Urban, T. A. Johnson, T. Henage, L. Isenhower, D. D. Yavuz, T. G. Walker, and M. Saffman, *Nat Phys* **5**, 110 (2009), ISSN 1745-2473.
  - [13] J. R. Rubbmark, M. M. Kash, M. G. Littman, and D. Kleppner, *Phys. Rev. A* **23**, 3107 (1981).
  - [14] J. Han and T. F. Gallagher, *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)* **77**, 015404 (2008).
  - [15] T. F. Gallagher, *Rydberg Atoms*, Cambridge monographs on atomic, molecular and chemical physics (Cambridge University Press, Cambridge, 1994).
  - [16] L. Landau, *Phys. Z. Sowjetunion* **2**, 46 (1932).
  - [17] C. Zener, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **137**, 696 (1932).
  - [18] E. Vliegen, S. D. Hogan, H. Schmutz, and F. Merkt,

Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics) **76**, 023405 (2007).

[19] N. Vanhaecke, D. Comparat, and P. Pillet, Journal of

Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics **38**, S409 (2005).



# Bibliographie

- Ahmed, E. H., Qi, P., Beser, B., Bai, J., Field, R. W., Huennekens, J. P., and Lyyra, A. M. (2008). Experimental mapping of the absolute magnitude of the transition dipole moment function  $\mu_e(R)$  of the  $\text{Na}_2$   $A^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$  transition. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 77(5) :053414.
- Akindinova, E. V., Chernov, V. E., Kretinin, I. Y., and Zon, B. A. (2009). Molecular polarizability in quantum defect theory : Nonpolar molecules. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 79(3) :032506.
- Anderson, W. R., Veale, J. R., and Gallagher, T. F. (1998). Resonant Dipole-Dipole Energy Transfer in a Nearly Frozen Rydberg Gas. *Phys. Rev. Lett.*, 80(2) :249–252.
- Ashcroft, N. W. and Mermin, D. N. (1976). *Solid State Physics*. Thomson Learning, Toronto.
- Baugh, J. F., Burkhardt, C. E., Leventhal, J. J., and Bergeman, T. (1998). Precision stark spectroscopy of sodium  $2p$  and  $2d$  states. *Phys. Rev. A*, 58(2) :1585–1588.
- Becker, S. (1994). *Vollständige zustandsselektive Untersuchung der elektronischen Prädissociation eines dreiatomigen Moleküls :  $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO} + \text{O}$* . PhD thesis, Leibniz Universität Hannover.
- Becker, S., Braatz, C., Lindner, J., and Tiemann, E. (1995). Investigation of the predissociation of  $\text{SO}_2$  : state selective detection of the  $\text{SO}$  and  $\text{O}$  fragments. *Chemical Physics*, 196(1-2) :275 – 291.
- Bell, M. T. and P. Softley, T. (2009). Ultracold molecules and ultracold chemistry. *Molecular Physics : An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, 107(2) :99–132.
- Belov, S., Tretyakov, M., Kozin, I., Klisch, E., Winnewisser, G., Lafferty, W., and Flaud, J.-M. (1998). High Frequency Transitions in the Rotational Spectrum of  $\text{SO}_2$ . *Journal of Molecular Spectroscopy*, 191(1) :17 – 27.
- Bendkowsky, V., Butscher, B., Nipper, J., Shaffer, J. P., Löw, R., and Pfau, T. (2009). Observation of ultralong-range Rydberg molecules. *Nature*, 458 :1005–1008.
- Beterov, I. I., Ryabtsev, I. I., Tretyakov, D. B., and Entin, V. M. (2009). Quasiclassical calculations of blackbody-radiation-induced depopulation rates and effective lifetimes of Rydberg  $nS$ ,  $nP$ , and  $nD$  alkali-metal atoms with  $n \leq 80$ . *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 79(5) :052504.



- Bethe, H. A. and Salpeter, E. E. (1957). *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*.
- Bethlem, H. L. (2002). *Deceleration and trapping of polar molecules using time-varying electric fields*. PhD thesis, Katholieke Universiteit Nijmegen.
- Bethlem, H. L., Berden, G., and Meijer, G. (1999). Decelerating neutral dipolar molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 83(8) :1558–1561.
- Bethlem, H. L., Crompvoets, F. M. H., Jongma, R. T., van de Meerakker, S. Y. T., and Meijer, G. (2002). Deceleration and trapping of ammonia using time-varying electric fields. *Phys. Rev. A*, 65(5) :053416.
- Boisseau, C., Simbotin, I., and Côté, R. (2002). Macrodimers : Ultralong Range Rydberg Molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 88(13) :133004.
- Bordas, M., Broyer, M., Chevaleyre, J., Labastie, P., and Martin, S. (1985). Multichannel quantum defect theory analysis of the Rydberg spectrum of Na<sub>2</sub>. *Journal de Physique*, 46(1) :27–38.
- Braatz, C. (1993). *Erprobung einer Molekularstrahlapparatur zur Untersuchung der zustandsselektiven Photodissoziation von SO<sub>2</sub>*. Diplomarbeit, Leibniz Universität Hannover.
- Braatz, C. and Tiemann, E. (1998). State-to-state dissociation of SO<sub>2</sub> in  $\tilde{C}^1B_2$  : Rotational distributions of the fragment SO. *Chemical Physics*, 229(1) :93 – 105.
- Breiden, T. and Metcalf, H. (1981). Stark Acceleration of Rydberg Atoms in Inhomogeneous Electric Fields. *Phys. Rev. Lett.*, 47(24) :1726–1729.
- Brion, E., Comparat, D., and Harel, G. (2006). Implementation of a CNOT gate in two cold Rydberg atoms by the nonholonomic control technique. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 38(2) :381–387.
- Bucicov, O., Nowak, M., Jung, S., Meijer, G., Tiemann, E., and Lisdat, C. (2008). Cold SO<sub>2</sub> molecules by Stark deceleration. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 46(3) :463–469.
- Camacho, J. J., Pardo, A., Polo, A. M., Reyman, D., and Poyato, J. M. L. (1998). Analysis and Transition Probabilities for the Na<sub>2</sub> B<sup>1</sup>Π<sub>u</sub> → X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> System Using as Excitation the 4727 Å Ar<sup>+</sup> Laser Line. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 191(2) :248 – 257.
- Campargue, R. (1984). Progress in overexpanded supersonic jets and skimmed molecular beams in free-jet zones of silence. *The Journal of Physical Chemistry*, 88(20) :4466–4474.
- Carr, L. D., DeMille, D., Krems, R. V., and Ye, J. (2009). Cold and ultracold molecules : science, technology and applications. *New Journal of Physics*, 11(5) :055049.
- Chang, E. S., Li, J., Zhang, J., Tsai, C.-C., Bahns, J., and Stwalley, W. C. (1999). Theory and analysis of sodium dimer rydberg states observed by all-optical triple resonance spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 111(14) :6247–6252.

- Chaudhuri, C., Chang, R.-Y., Tsai, C.-C., Cheng, C.-P., and Whang, T.-J. (2008). Observation of the  $nd\ ^1\Delta_g$  ( $n = 6, 7,$  and  $8$ ) Rydberg states of  $\text{Na}_2$  by optical-optical double resonance spectroscopy : L uncoupling and perturbations. *The Journal of Chemical Physics*, 129(2) :024303.
- Chen, W.-X., Chang, R.-Y., Whang, T.-J., Chaudhuri, C., and Tsai, C.-C. (2007). The third and fourth  $^1\Delta_g$  states of  $\text{Na}_2$  : A pair of twins. *Chemical Physics Letters*, 439(1-3) :29 – 34.
- Chung, H.-K., Kirby, K., and Babb, J. F. (2001). Theoretical study of the absorption spectra of the sodium dimer. *Phys. Rev. A*, 63(3) :032516.
- Cockett, M. (2005). Photoelectron spectroscopy without photoelectrons : Twenty years of ZEKE spectroscopy. *Chemical Society Reviews*, 34(11) :935–948.
- Comparat, D. (1999). *Formation de molécules froides par photoassociation d'atomes froids de césium. Mise en évidence de forces à longue portée entre atomes froids excités de césium.* PhD thesis, Université Paris Sud XI.
- Comparat, D. (2008). *Expériences avec des atomes de Rydberg et des molécules ultra-froids.* Habilitation à diriger des recherches, Université Paris Sud XI.
- Conover, C. W. S. and Rentz, J. H. (1997). Quantum interference in half-cycle microwave multiphoton transitions. *Phys. Rev. A*, 55(5) :3787–3796.
- Cubel, T., Teo, B. K., Malinovsky, V. S., Guest, J. R., Reinhard, A., Knuffman, B., Berman, P. R., and Raithel, G. (2005). Coherent population transfer of ground-state atoms into Rydberg states. *Phys. Rev. A*, 72(2) :023405.
- Cummings, E. A., Daily, J. E., Durfee, D. S., and Bergeson, S. D. (2005). Fluorescence Measurements Of Expanding Strongly Coupled Neutral Plasmas. *Phys. Rev. Lett.*, 95(23) :235001.
- de Angelis, M., Gagliardi, G., Gianfrani, L., and Tino, G. M. (1996). Test of the Symmetrization Postulate for Spin-0 Particles. *Phys. Rev. Lett.*, 76(16) :2840–2843.
- deCarvalho, R., Doyle, J. M., Friedrich, B., Guillet, T., Kim, J., Patterson, D., and Weinstein, J. D. (1999). Buffer-gas loaded magnetic traps for atoms and molecules : A primer. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 7(3) :289–309.
- Deiglmayr, J., Grochola, A., Repp, M., Mörtilbauer, K., Glück, C., Lange, J., Dulieu, O., Wester, R., and Weidemüller, M. (2008). Formation of Ultracold Polar Molecules in the Rovibrational Ground State. *Physical Review Letters*, 101(13) :133004.
- Deléglise, S., Dotsenko, I., Sayrin, C., Bernu, J., Brune, M., Raimond, J.-M., and Haroche, S. (2008). Reconstruction of non-classical cavity field states with snapshots of their decoherence. *Nature*, 455 :510–514.
- Delpech, J. F. and Gauthier, J. C. (1972). Electron-Ion Recombination in Cryogenic Helium Plasmas. *Phys. Rev. A*, 6(5) :1932–1939.

- DeMille, D. (2002). Quantum Computation with Trapped Polar Molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 88(6) :067901.
- Demille, D., Hamilton, P., Bickman, S., Jiang, Y., Smith, H., and Vutha, A. (2008). Current status and future directions for the PbO electron EDM experiment. *APS Meeting Abstracts*.
- Diedrich, F., Peik, E., Chen, J. M., Quint, W., and Walther, H. (1987). Observation of a Phase Transition of Stored Laser-Cooled Ions. *Physical Review Letters*, 59(26) :2931–2934.
- Dietz, T. G., Duncan, M. A., Powers, D. E., and Smalley, R. E. (1981). Laser production of supersonic metal cluster beams. *The Journal of Chemical Physics*, 74(11) :6511–6512.
- Doyle, J. and Friedrich, B. (1999). Molecules are cool. *Nature*, 401(6755) :749.
- Dulieu, O. and Gabbanini, C. (2009). The formation and interactions of cold and ultracold molecules : new challenges for interdisciplinary physics. *Reports on Progress in Physics*, 72(8) :086401 (35pp).
- Dwivedi, P. H. and Lin, C. S. (1978). An accurate analytic method for the calculation of the Franck–Condon factors : Its application to the study of rotational dependence. *The Journal of Chemical Physics*, 69(9) :3987–3991.
- Dyubko, S., Efimenko, M., Efremov, V., and Podnos, S. (1995). Microwave spectroscopy of s, p, and d states of sodium rydberg atoms. *Phys. Rev. A*, 52(1) :514–517.
- Dyubko, S., Efremov, V., Podnos, S., Sun, X., and MacAdam, K. B. (1997). Quantum defects of the sodium atom in f, g and h states. *Journal of Physics B Atomic Molecular Physics*, 30 :2345–2349.
- Ebata, T. and Nakazawa, O. and Ito, M. (1988). Rovibrational dependences of the predissociation in the  $\tilde{C}^1B_2$  state of  $SO_2$ . *Chemical Physics Letters*, 143(1) :31 – 37.
- Egorov, D., Weinstein, J. D., Patterson, D., Friedrich, B., and Doyle, J. M. (2001). Spectroscopy of laser-ablated buffer-gas-cooled PbO at 4 K and the prospects for measuring the electric dipole moment of the electron. *Phys. Rev. A*, 63(3) :030501.
- Elioff, M. S., Valentini, J. J., and Chandler, D. W. (2003). Subkelvin Cooling NO Molecules via “Billiard-like” Collisions with Argon. *Science*, 302 :1940–1943.
- Falke, S., Knöckel, H., Friebe, J., Riedmann, M., Tiemann, E., and Lisdat, C. (2008). Potassium ground-state scattering parameters and Born-Oppenheimer potentials from molecular spectroscopy. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 78(1) :012503.
- Fano, U. (1970). Quantum Defect Theory of  $l$  Uncoupling in  $H_2$  as an Example of Channel-Interaction Treatment. *Phys. Rev. A*, 2(2) :353–365.
- Fioretti, A., Comparat, D., Crubellier, A., Dulieu, O., Masnou-Seeuws, F., and Pillet, P. (1998). Formation of Cold  $Cs_2$  Molecules through Photoassociation. *Phys. Rev. Lett.*, 80(20) :4402–4405.

- Fulton, R., Bishop, A., Shneider, M., and Barker, P. (2006). Controlling the motion of cold molecules with deep periodic optical potentials. *Nature Physics*, 2(7) :465–468.
- Fulton, R., Bishop, A. I., and Barker, P. F. (2004). Optical stark decelerator for molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 93(24) :243004.
- Gaëtan, A., Miroshnychenko, Y., Wilk, T., Chotia, A., Viteau, M., Comparat, D., Pillet, P., Bro-waeyns, A., and Grangier, P. (2009). Observation of collective excitation of two individual atoms in the Rydberg blockade regime. *Nature Physics*, 5 :115–118.
- Gallagher, T. (1994). *Rydberg Atoms*. Cambridge Monographs on Atomic, Molecular and Chemical Physics.
- Gallagher, T. F. and Pillet, P. (2008). Dipole-Dipole Interactions of Rydberg Atoms. volume 56 of *Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics*, pages 161 – 218. Academic Press.
- Gallagher, T. F., Safinya, K. A., Gounand, F., Delpech, J. F., Sandner, W., and Kachru, R. (1982). Resonant Rydberg-atom — Rydberg-atom collisions. *Phys. Rev. A*, 25(4) :1905–1917.
- Garcia-Fernandez, R., Ekers, A., Klavins, J., Yatsenko, L. P., Bezuglov, N. N., Shore, B. W., and Bergmann, K. (2005). Autler-townes effect in a sodium molecular-ladder scheme. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 71(2) :023401.
- Gilijamse, J. J., Hoekstra, S., van de Meerakker, S. Y. T., Groenenboom, G. C., and Meijer, G. (2006). Near-Threshold Inelastic Collisions Using Molecular Beams with a Tunable Velocity. *Science*, 313(5793) :1617–1620.
- Götz, T., Bergt, M., Hoheisel, W., Träger, F., and Stuke, M. (1996). Non-thermal laser-induced desorption of metal atoms with bimodal kinetic energy distribution. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 63(4) :315–320.
- Gounand, F. (1979). Calculation of radial matrix elements and radiative lifetimes for highly excited states of alkali atoms using the coulomb approximation. *Journal de Physique*, 40(5) :457–460.
- Granger, B. E., Hamilton, E. L., and Greene, C. H. (2001). Quantum and semiclassical analysis of long-range Rydberg molecules. *Phys. Rev. A*, 64(4) :042508.
- Greene, C. H., Dickinson, A. S., and Sadeghpour, H. R. (2000). Creation of Polar and Nonpolar Ultra-Long-Range Rydberg Molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 85(12) :2458–2461.
- Greene, C. H., Hamilton, E. L., Crowell, H., Vadla, C., and Niemax, K. (2006). Experimental Verification of Minima in Excited Long-Range Rydberg States of Rb<sub>2</sub>. *Physical Review Letters*, 97(23) :233002.
- Gupta, M. and Herschbach, D. (2001). Slowing and Speeding Molecular Beams by Means of a Rapidly Rotating Source. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(9) :1626–1637.

- Haberland, H. (1995). Clusters of atoms and molecules(theory, experiment, and clusters of atoms). *Springer series in chemical physics*.
- Hahn, Y. (2002). Threshold lowering effects on an expanding cold plasma. *Physics Letters A*, 293(5-6) :266 – 271.
- Hamilton, E. L., Greene, C. H., and Sadeghpour, H. R. (2002). Shape-resonance-induced long-range molecular Rydberg states. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 35(10) :L199–L206.
- Heidemann, R., Raitzsch, U., Bendkowsky, V., Butscher, B., Löw, R., Santos, L., and Pfau, T. (2007). Evidence for coherent collective rydberg excitation in the strong blockade regime. *Physical Review Letters*, 99(16) :163601.
- Herzberg, G. (1946). *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules.*, volume 2 of *Molecular spectra and molecular structure*. Van Nostrand Reinhold, New York.
- Herzberg, G. (1950). *Spectra of diatomic molecules*, volume 1 of *Molecular spectra and molecular structure*. Van Nostrand Reinhold, New York.
- Hilborn, R. C. (1982). Einstein coefficients, cross sections,  $f$  values, dipole moments, and all that. *The American Journal of Physics*, 50 :982.
- Hilborn, R. C. and Yuca, C. L. (1996). Spectroscopic Test of the Symmetrization Postulate for Spin-0 Nuclei. *Phys. Rev. Lett.*, 76(16) :2844–2847.
- Hogan, S. D. and Merkt, F. (2008). Demonstration of Three-Dimensional Electrostatic Trapping of State-Selected Rydberg Atoms. *Physical Review Letters*, 100(4) :043001.
- Hogan, S. D., Seiler, C., and Merkt, F. (2009). Rydberg-state-enabled deceleration and trapping of cold molecules. *Physical Review Letters*, 103(12) :123001.
- Hogan, S. D., Sprecher, D., Andrist, M., Vanhaecke, N., and Merkt, F. (2007). Zeeman deceleration of H and D. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 76(2) :023412.
- Hogan, S. D., Wiederkehr, A. W., Schmutz, H., and Merkt, F. (2008). Magnetic Trapping of Hydrogen after Multistage Zeeman Deceleration. *Physical Review Letters*, 101(14) :143001.
- Hollenstein, U., Seiler, R., Schmutz, H., Andrist, M., and Merkt, F. (2001). Selective field ionization of high Rydberg states : Application to zero-kinetic-energy photoelectron spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 115(12) :5461–5469.
- Hudson, E. R., Lewandowski, H. J., Sawyer, B. C., and Ye, J. (2006). Cold Molecule Spectroscopy for Constraining the Evolution of the Fine Structure Constant. *Physical Review Letters*, 96(14) :143004.
- Hudson, J. J., Sauer, B. E., Tarbutt, M. R., and Hinds, E. A. (2002). Measurement of the Electron Electric Dipole Moment Using YbF Molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 89(2) :023003.

- Inouye, S., Andrews, M., Stenger, J., Miesner, H., Stamper-Kurn, D., and Ketterle, W. (1998). Observation of Feshbach resonances in a Bose–Einstein condensate. *Nature*, 392(6672) :151–154.
- Jean, Y., Volatron, F., and Burdett, J. K. (1993). *An Introduction to Molecular Orbitals*. Oxford University Press.
- Jung, S. (2006). *Erzeugung kalter SO<sub>2</sub> Moleküle zur Untersuchung ihrer schwellnahen Photodissoziation*. PhD thesis, Leibniz Universität Hannover.
- Jung, S., Tiemann, E., and Lisdat, C. (2006). The Stark effect of the excited  $\tilde{C}^1B_2$  state of SO<sub>2</sub> and manipulation of dissociation channels. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 39(19) :S1085–S1095.
- Junglen, T., Rieger, T., Rangwala, S. A., Pinkse, P. W. H., and Rempe, G. (2004). Two-Dimensional Trapping of Dipolar Molecules in Time-Varying Electric Fields. *Phys. Rev. Lett.*, 92(22) :223001.
- Kachru, R., Gallagher, T. F., Gounand, F., Pillet, P. L., and Tran, N. H. (1983). Resonant collisions of Na  $nS$  and  $nD$  Rydberg atoms. *Phys. Rev. A*, 28(5) :2676–2683.
- Kaoru Yamanouchi and Misaki Okunishi and Yasuki Endo and Soji Tsuchiya (1995). Laser induced fluorescence spectroscopy of the  $\tilde{C}^1B_2$ — $\tilde{X}^1A_1$  band of jet-cooled SO<sub>2</sub> : rotational and vibrational analyses in the 235–210 nm region. *Journal of Molecular Structure*, 352–353 :541 – 559. *Molecular Structure and Spectroscopy*.
- Killian, T. C., Kulin, S., Bergeson, S. D., Orozco, L. A., Orzel, C., and Rolston, S. L. (1999). Creation of an Ultracold Neutral Plasma. *Phys. Rev. Lett.*, 83(23) :4776–4779.
- Killian, T. C., Lim, M. J., Kulin, S., Dumke, R., Bergeson, S. D., and Rolston, S. L. (2001). Formation of Rydberg Atoms in an Expanding Ultracold Neutral Plasma. *Phys. Rev. Lett.*, 86(17) :3759–3762.
- Killian, T. C., Pattard, T., Pohl, T., and Rost, J. M. (2007). Ultracold neutral plasmas. *Physics Reports*, 449 :77–130.
- Kittel, C. (1976). *Introduction to solid state physics*.
- Köhler, T., Góral, K., and Julienne, P. S. (2006). Production of cold molecules via magnetically tunable Feshbach resonances. *Reviews of Modern Physics*, 78(4) :1311.
- Kokoouline, V., Dulieu, O., Kosloff, R., and Masnou-Seeuws, F. (1999). Mapped Fourier methods for long-range molecules : Application to perturbations in the Rb[<sub>sub</sub>2](0[<sub>sub</sub>u][<sup>sup</sup> +]) photoassociation spectrum. *The Journal of Chemical Physics*, 110(20) :9865–9876.
- Kokoouline, V., Dulieu, O., and Masnou-Seeuws, F. (2000). Theoretical treatment of channel mixing in excited Rb<sub>2</sub> and Cs<sub>2</sub> ultracold molecules : Perturbations in 0<sub>u</sub><sup>+</sup> photoassociation and fluorescence spectra. *Phys. Rev. A*, 62(2) :022504.

- Kostelecký, V. A., Nieto, M. M., and Truax, D. R. (1988). Fine structure and analytical quantum-defect wave functions. *Phys. Rev. A*, 38(9) :4413–4418.
- Krems, R. V. (2008). Cold controlled chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics (Incorporating Faraday Transactions)*, 10 :4079.
- Kunz, C. (1965). Measurement of characteristic electron energy loss in alkali metals. *Physics Letters*, 15(4) :312 – 313.
- Kusch, P. and Hessel, M. M. (1978). An analysis of the  $B^1\Pi_u-X^1\Sigma_g^+$  band system of  $\text{Na}_2$ . *The Journal of Chemical Physics*, 68(6) :2591–2606.
- Kuzmin, S. G. and O’Neil, T. M. (2002). Numerical Simulation of Ultracold Plasmas : How Rapid Intrinsic Heating Limits the Development of Correlation. *Phys. Rev. Lett.*, 88(6) :065003.
- Labazan, I. and Milošević, S. (2003). Laser vaporized  $\text{Li}_2$ ,  $\text{Na}_2$ ,  $\text{K}_2$  and  $\text{LiNa}$  molecules observed by cavity ring-down spectroscopy. *Phys. Rev. A*, 68(3) :032901.
- Labazan, I. and Milosevic, S. (2002). Observation of lithium dimers in laser produced plume by cavity ring-down spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 352(3-4) :226 – 233.
- Landau, L. (1932). On the theory of transfer of energy at collisions II. *Phys. Z. Sowjetunion*, 2 :46.
- Landau, L. D. and Lifshitz, E. M. (1989, c1977). *Quantum Mechanics : Non-relativistic theory*, volume 3 of *Course of Theoretical Physics*. Pergamon Press, Oxford ; New York, third edition.
- Lenzer, T., Yourshaw, I., Furlanetto, M. R., Reiser, G., and Neumark, D. M. (1999). Zero electron kinetic energy spectroscopy of the  $\text{ArCl}^-$  anion. *The Journal of Chemical Physics*, 110(19) :9578–9586.
- Lett, P. D., Helmerson, K., Phillips, W. D., Ratliff, L. P., Rolston, S. L., and Wagshul, M. E. (1993). Spectroscopy of  $\text{Na}_2$  by photoassociation of laser-cooled Na. *Phys. Rev. Lett.*, 71(14) :2200–2203.
- Lev, B. L., Meyer, E. R., Hudson, E. R., Sawyer, B. C., Bohn, J. L., and Ye, J. (2006). Oh hyperfine ground state : From precision measurement to molecular qubits. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 74(6) :061402.
- Li, J., Liu, Y., Dai, X., Li, L., and Field, R. W. (2001). Relabeling and classification of the rydberg states. *The Journal of Chemical Physics*, 114(18) :7859–7865.
- Li, W., Noel, M. W., Robinson, M. P., Tanner, P. J., Gallagher, T. F., Comparat, D., Laburthe Tolra, B., Vanhaecke, N., Vogt, T., Zahzam, N., Pillet, P., and Tate, D. A. (2004). Evolution dynamics of a dense frozen Rydberg gas to plasma. *Phys. Rev. A*, 70(4) :042713.
- Liebisch, T. C., Reinhard, A., Berman, P. R., and Raithel, G. (2005). Atom Counting Statistics in Ensembles of Interacting Rydberg Atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 95(25) :253002.

- Lique, F., Spielfiedel, A., Dubernet, M.-L., and Feautrier, N. (2005). Rotational excitation of sulfur monoxide by collisions with helium at low temperature. *The Journal of Chemical Physics*, 123(13) :134316.
- Littman, M. G., Zimmerman, M. L., Ducas, T. W., Freeman, R. R., and Kleppner, D. (1976). Structure of Sodium Rydberg States in Weak to Strong Electric Fields. *Phys. Rev. Lett.*, 36(14) :788–791.
- Liu, I. and Rost, J. (2006). Polyatomic molecules formed with a Rydberg atom in an ultracold environment. *Eur. Phys. J. D*, 40(1) :65–71.
- Lukin, M. D., Fleischhauer, M., Cote, R., Duan, L. M., Jaksch, D., Cirac, J. I., and Zoller, P. (2001). Dipole Blockade and Quantum Information Processing in Mesoscopic Atomic Ensembles. *Phys. Rev. Lett.*, 87(3) :037901.
- Mahon, C. R., Dexter, J. L., Pillet, P., and Gallagher, T. F. (1991). Ionization of sodium and lithium Rydberg atoms by 10-MHz to 15-GHz electric fields. *Phys. Rev. A*, 44(3) :1859–1873.
- Marinescu, M., Sadeghpour, H. R., and Dalgarno, A. (1994). Dispersion coefficients for alkali-metal dimers. *Phys. Rev. A*, 49(2) :982–988.
- Martin, S., Chevaleyre, J., Bordas, M. C., Valignat, S., Broyer, M., Cabaud, B., and Hoareau, A. (1983). Highly excited Rydberg states of  $\text{Na}_2$  : Decoupling between electronic and nuclear motion. *The Journal of Chemical Physics*, 79(9) :4132–4141.
- Martin, S., Chevaleyre, J., Valignat, S., Perrot, J. P., Broyer, M., Cabaud, B., and Hoareau, A. (1982). Autoionizing rydberg states of the  $\text{Na}_2$  molecule. *Chemical Physics Letters*, 87(3) :235 – 239.
- Mazevet, S., Collins, L. A., and Kress, J. D. (2002). Evolution of Ultracold Neutral Plasmas. *Phys. Rev. Lett.*, 88(5) :055001.
- Messiah, A. (1959a). *Mécanique quantique, t.1*. Dunod, Paris, second edition.
- Messiah, A. (1959b). *Mécanique quantique, t.2*. Dunod, Paris, second edition.
- Meyer, E. R. and Bohn, J. L. (2008). Prospects for an electron electric-dipole moment search in metastable ThO and  $\text{ThF}^+$ . *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 78(1) :010502.
- Morrison, J. P., Rennick, C. J., and Grant, E. R. (2009). Very slow expansion of an ultracold plasma formed in a seeded supersonic molecular beam of NO. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 79(6) :062706.
- Morrison, J. P., Rennick, C. J., Keller, J. S., and Grant, E. R. (2008). Evolution from a Molecular Rydberg Gas to an Ultracold Plasma in a Seeded Supersonic Expansion of NO. *Physical Review Letters*, 101(20) :205005.



- Mourachko, I., Comparat, D., de Tomasi, F., Fioretti, A., Nosbaum, P., Akulin, V. M., and Pillet, P. (1998). Many-Body Effects in a Frozen Rydberg Gas. *Phys. Rev. Lett.*, 80(2) :253–256.
- Müller, H. S., Farhoomand, J., Cohen, E. A., Brupbacher-Gatehouse, B., Schäfer, M., Bauder, A., and Winnewisser, G. (2000). The Rotational Spectrum of SO<sub>2</sub> and the Determination of the Hyperfine Constants and Nuclear Magnetic Shielding Tensors of <sup>33</sup>SO<sub>2</sub> and SO<sup>17</sup>O. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 201(1) :1 – 8.
- Narevicius, E., Libson, A., Parthey, C. G., Chavez, I., Narevicius, J., Even, U., and Raizen, M. G. (2008a). Stopping Supersonic Beams with a Series of Pulsed Electromagnetic Coils : An Atomic Coilgun. *Physical Review Letters*, 100(9) :093003.
- Narevicius, E., Libson, A., Parthey, C. G., Chavez, I., Narevicius, J., Even, U., and Raizen, M. G. (2008b). Stopping supersonic oxygen with a series of pulsed electromagnetic coils : A molecular coilgun. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 77(5) :051401.
- Nikitin, E. (2006). Adiabatic and diabatic collision processes at low energies. *Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics*, pages 741–752.
- Nikitin, E. E. and Umanskii, S. I. (1984). *Theory of slow atomic collisions*. Springer Verlag Springer Series on Chemical Physics.
- Overstreet, K., Schwettmann, A., Tallant, J., Booth, D., and Shaffer, J. (2009). Observation of electric-field-induced Cs Rydberg atom macrodimers. *Nature Physics*, 5 :581–585.
- Pinkse, P., Junglen, P., Rieger, T., Rangwala, S., and Rempe, G. (2003). Filtering slow polar molecules from a thermal gas. In *Quantum Electronics Conference, 2003. EQEC'03. European*.
- Piuzzi, F. (2000). A simple laser vaporization source for thermally fragile molecules coupled to a supersonic expansion : application to the spectroscopy of tryptophan. *Chemical Physics Letters*, 320 :282–288.
- Pohl, T., Pattard, T., and Rost, J. M. (2004). Kinetic modeling and molecular dynamics simulation of ultracold neutral plasmas including ionic correlations. *Phys. Rev. A*, 70(3) :033416.
- Procter, S. R., Yamakita, Y., Merkt, F., and Softley, T. P. (2003). Controlling the motion of hydrogen molecules. *Chemical Physics Letters*, 374(5-6) :667 – 675.
- Protsenko, I. E., Raymond, G., Schlosser, N., and Grangier, P. (2002). Conditional quantum logic using two atomic qubits. *Phys. Rev. A*, 66(6) :062306.
- Qi, P., Bai, J., Ahmed, E., Lyyra, A. M., Kotochigova, S., Ross, A. J., Effantin, C., Zalicki, P., Vigué, J., Chawla, G., Field, R. W., Whang, T.-J., Stwalley, W. C., Knöckel, H., Tiemann, E., Shang, J., Li, L., and Bergeman, T. (2007). New spectroscopic data, spin-orbit functions, and global analysis of data on the A <sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> and b <sup>3</sup>Π<sub>u</sub> states of Na<sub>2</sub>. *The Journal of Chemical Physics*, 127(4) :044301.

- Quack, M., Stohner, J., and Willeke, M. (2008). High-resolution spectroscopic studies and theory of parity violation in chiral molecules. *Annual Review of Physical Chemistry*, 59(1) :741–769.
- Ralchenko, Y., Kramida, A., Reader, J., and Team, N. A. (2008). NIST Atomic Spectre Database (version 3.1.5). <http://physics.nist.gov/asd3>.
- Reinhold, E., Buning, R., Hollenstein, U., Ivanchik, A., Petitjean, P., and Ubachs, W. (2006). Indication of a Cosmological Variation of the Proton-Electron Mass Ratio Based on Laboratory Measurement and Reanalysis of H<sub>2</sub> Spectra. *Physical Review Letters*, 96(15) :151101.
- Robicheaux, F. (2004). Simulations of antihydrogen formation. *Phys. Rev. A*, 70(2) :022510.
- Robicheaux, F. (2009). A proposal for laser cooling of OH molecules. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 42(19) :195301 (8pp).
- Robicheaux, F. and Hanson, J. D. (2003). Simulated expansion of an ultra-cold, neutral plasma. *Physics of Plasmas*, 10(6) :2217–2229.
- Robinson, M. P., Tolra, B. L., Noel, M. W., Gallagher, T. F., and Pillet, P. (2000). Spontaneous Evolution of Rydberg Atoms into an Ultracold Plasma. *Phys. Rev. Lett.*, 85(21) :4466–4469.
- Rubbmark, J. R., Kash, M. M., Littman, M. G., and Kleppner, D. (1981). Dynamical effects at avoided level crossings : A study of the Landau-Zener effect using Rydberg atoms. *Phys. Rev. A*, 23(6) :3107–3117.
- Ryabtsev, I. I., Tretyakov, D. B., and Beterov, I. I. (2005). Applicability of Rydberg atoms to quantum computers. *Journal of Physics B Atomic Molecular Physics*, 38 :S421.
- Safinya, K. A., Delpech, J. F., Gounand, F., Sandner, W., and Gallagher, T. F. (1981). Resonant Rydberg-Atom-Rydberg-Atom Collisions. *Phys. Rev. Lett.*, 47(6) :405–408.
- Sawyer, B. C., Stuhl, B. K., Lev, B. L., Ye, J., and Hudson, E. R. (2008a). Mitigation of loss within a molecular stark decelerator. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 48(2) :197–209.
- Sawyer, B. C., Stuhl, B. K., Wang, D., Yeo, M., and Ye, J. (2008b). Molecular Beam Collisions with a Magnetically Trapped Target. *Physical Review Letters*, 101(20) :203203.
- Schnell, M. and Meijer, G. (2009). Cold Molecules : Preparation, Applications, and Challenges. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(33).
- Scoles, G., Bassi, D., Buck, U., Laine, D., and Braun, C. (1989). Atomic and Molecular Beam Methods, Vol. I. *Applied Optics*, 28 :16.
- Shelkovnikov, A., Butcher, R. J., Chardonnet, C., and Amy-Klein, A. (2008). Stability of the Proton-to-Electron Mass Ratio. *Physical Review Letters*, 100(15) :150801.

- Shuman, E. S., Barry, J. F., Glenn, D. R., and DeMille, D. (2009). Radiative force from optical cycling on a diatomic molecule.
- Simien, C. E., Chen, Y. C., Gupta, P., Laha, S., Martinez, Y. N., Mickelson, P. G., Nagel, S. B., and Killian, T. C. (2004). Using Absorption Imaging to Study Ion Dynamics in an Ultracold Neutral Plasma. *Phys. Rev. Lett.*, 92(14) :143001.
- Singer, K., Reetz-Lamour, M., Amthor, T., Marcassa, L. G., and Weidemüller, M. (2004). Suppression of Excitation and Spectral Broadening Induced by Interactions in a Cold Gas of Rydberg Atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 93(16) :163001.
- Sofikitis, D., Weber, S., Fioretti, A., Horchani, R., Allegrini, M., Chatel, B., Comparat, D., and Pillet, P. (2009). Molecular vibrational cooling by optical pumping with shaped femtosecond pulses. *New Journal of Physics*, 11(5) :055037 (17pp).
- Stapelfeldt, H. and Seideman, T. (2003). Colloquium : Aligning molecules with strong laser pulses. *Rev. Mod. Phys.*, 75(2) :543–557.
- Stebbing, R. and Dunning, F. (1983). *Rydberg states of atoms and molecules*. Cambridge, New York.
- Steck, D. A. (2008). Sodium D Line Data. <http://steck.us/alkalidata/sodiumnumbers.pdf>.
- Stevens, W. J., Hessel, M. M., Bertoncini, P. J., and Wahl, A. C. (1977). Theoretical transition dipole moments and lifetimes for the  $A^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  system of  $\text{Na}_2$ . *The Journal of Chemical Physics*, 66(4) :1477–1482.
- Tokaryk, D. W., Adam, A. G., and Hopkins, W. S. (2005). High-resolution laser spectroscopy of the  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  transition of  $\text{MgCCH}$ . *Journal of Molecular Spectroscopy*, 230 :54–61.
- Tong, D., Farooqi, S. M., Stanojevic, J., Krishnan, S., Zhang, Y. P., Côté, R., Eyler, E. E., and Gould, P. L. (2004). Local Blockade of Rydberg Excitation in an Ultracold Gas. *Phys. Rev. Lett.*, 93(6) :063001.
- Urban, E., Johnson, T. A., Henage, T., Isenhower, L., Yavuz, D. D., Walker, T. G., and Saffman, M. (2009). Observation of Rydberg blockade between two atoms. *Nature Physics*, 5 :110–114.
- van de Meerakker, S. (2006). *Deceleration and electrostatic trapping of OH radicals*. PhD thesis, Radboud Universiteit Nijmegen.
- van de Meerakker, S. Y. T., Smeets, P. H. M., Vanhaecke, N., Jongma, R. T., and Meijer, G. (2005). Deceleration and electrostatic trapping of oh radicals. *Physical Review Letters*, 94 :023004.
- van de Meerakker, S. Y. T., Vanhaecke, N., Bethlem, H. L., and Meijer, G. (2005). Higher-order resonances in a stark decelerator. *Phys. Rev. A*, 71(5) :053409.

- van de Meerakker, S. Y. T., Vanhaecke, N., Bethlem, H. L., and Meijer, G. (2006). Transverse stability in a stark decelerator. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 73(2) :023401.
- van Veldhoven, J., Küpper, J., Bethlem, H., Sartakov, B., van Roij, A., and Meijer, G. (2004). Decelerated molecular beams for high-resolution spectroscopy. *Eur. Phys. J. D*, 31(2) :337–349.
- Vanhaecke, N., Comparat, D., and Pillet, P. (2005a). Rydberg decelerator using a traveling electric-field gradient. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 38(2) :S409–S419.
- Vanhaecke, N., Comparat, D., Tate, D. A., and Pillet, P. (2005b). Ionization of Rydberg atoms embedded in an ultracold plasma. *Phys. Rev. A*, 71(1) :013416.
- Vanhaecke, N., Meier, U., Andrist, M., Meier, B. H., and Merkt, F. (2007). Multistage Zeeman deceleration of hydrogen atoms. *Phys. Rev. A*, 75(3) :031402.
- Viteau, M. (2008). *Pompage optique et refroidissement laser de la vibration de molécules froides*. PhD thesis, Université Paris Sud XI.
- Viteau, M., Chotia, A., Allegrini, M., Bouloufa, N., Dulieu, O., Comparat, D., and Pillet, P. (2008). Optical Pumping and Vibrational Cooling of Molecules. *Science*, 321 :232–234.
- Viteau, M., Chotia, A., Comparat, D., Tate, D. A., Gallagher, T. F., and Pillet, P. (2008). Melting a frozen Rydberg gas with an attractive potential. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 78(4) :040704.
- Vliegen, E., Hogan, S. D., Schmutz, H., and Merkt, F. (2007). Stark deceleration and trapping of hydrogen Rydberg atoms. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 76(2) :023405.
- Vliegen, E. and Merkt, F. (2006). LETTER TO THE EDITOR : Stark deceleration of hydrogen atoms. *Journal of Physics B Atomic Molecular Physics*, 39 :L241–L247.
- Vliegen, E., Wörner, H. J., Softley, T. P., and Merkt, F. (2004). Nonhydrogenic Effects in the Deceleration of Rydberg Atoms in Inhomogeneous Electric Fields. *Phys. Rev. Lett.*, 92(3) :033005.
- Vogt, T. (2006). *Blocage dipolaire de l'excitation d'atomes froids vers des états de Rydberg : Contrôle par champ électrique et résonance de Förster*. PhD thesis, Université Paris Sud XI.
- Vogt, T., Viteau, M., Chotia, A., Zhao, J., Comparat, D., and Pillet, P. (2007). Electric-field induced dipole blockade with rydberg atoms. *Physical Review Letters*, 99(7) :073002.
- Vogt, T., Viteau, M., Zhao, J., Chotia, A., Comparat, D., and Pillet, P. (2006). Dipole blockade at förster resonances in high resolution laser excitation of rydberg states of cesium atoms. *Physical Review Letters*, 97(8) :083003.

- Walz-Flannigan, A., Guest, J. R., Choi, J.-H., and Raithel, G. (2004). Cold-Rydberg-gas dynamics. *Phys. Rev. A*, 69(6) :063405.
- Whang, T.-J., Wu, H.-W., Chang, R.-Y., and Tsai, C.-C. (2004). Doubly excited  $2^1\Delta_g$  state of  $\text{Na}_2$ . *The Journal of Chemical Physics*, 121(21) :10513–10518.
- Wittig, C. (2005). The Landau-Zener formula. *Journal of Physical Chemistry B-Condensed Phase*, 109(17) :8428–8430.
- Wood, C. S., Bennett, S. C., Cho, D., Masterson, B. P., Roberts, J. L., Tanner, C. E., and Wieman, C. E. (1997). Measurement of Parity Nonconservation and an Anapole Moment in Cesium. *Science*, 275(5307) :1759–1763.
- Yin, Y., Zhou, Q., Deng, L., Xia, Y., and Yin, J. (2009). Multistage optical Stark decelerator for a pulsed supersonic beam with a quasi-cw optical lattice. *Opt. Express*, 17(13) :10706–10717.
- Zener, C. (1932). Non-Adiabatic Crossing of Energy Levels. *Royal Society of London Proceedings Series A*, 137 :696–702.
- Zeppenfeld, M., Motsch, M., Pinkse, P. W. H., and Rempe, G. (2009). Optoelectrical cooling of polar molecules. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 80(4) :041401.
- Zimmerman, M. L., Littman, M. G., Kash, M. M., and Kleppner, D. (1979). Stark structure of the rydberg states of alkali-metal atoms. *Phys. Rev. A*, 20(6) :2251–2275.

# Summary

## Introduction

This PhD work has been performed in the general field of "cold matter". The interest for cold molecules has grown up since a few years. Indeed, cold molecules offer extended possibilities of advanced research such as very high resolution spectroscopy and applications [Hudson et al., 2006]. Therefore cold molecules are playing a role in fundamental tests, such as probing the electric dipole moment (EDM) of the electron [Hudson et al., 2002]. A fine control of interactions or collisions between cold molecules becomes possible at very low temperature, because the interaction energies can be larger than the thermal energy of the gas [Sawyer et al., 2008b]. For instance, cold polar molecules could be used for quantum information experiments [DeMille, 2002]. The control and the manipulation of cold molecules should evolve at long terms, toward the field of "cold chemistry" with a complete control of a chemical reaction.

The first issue of the cold molecule field is to produce samples of cold molecules. Since laser cooling is almost not working on molecules due to the additional degrees of freedom of rotation and vibration [Robicheaux, 2009; Shuman et al., 2009; Zeppenfeld et al., 2009], new technics had been developed to cool down molecules or to form cold molecules (see chapter 1). I especially deal with one of them during my PhD: it was Stark deceleration of a seeded supersonic beam. We are using a supersonic expansion to cool down the gas of interest within a carrier gas. However during the expansion the mean velocity of the gas is also increased to a few hundred of meters per second. Polar species can then be decelerated by using electric field gradient. That's what we call Stark deceleration. In this thesis, we propose to extend the method to non polar species by using atoms or molecules excited into Rydberg states. Indeed, atoms or molecules excited into these states, within an electric field, offer permanent electric dipole moments. Electric dipole moments of Rydberg states scales as  $n^2$  atomic units (where  $n$  is the principal quantum number) which can correspond to 1000 D for  $n \sim 20$ . This is three orders of magnitude higher than the electric dipole moment of the most polar molecules! The finite life time of Rydberg states could be considered as a problem but a priori, it should be possible to slow down a supersonic beam until standstill, within ten microseconds and on a distance smaller than one centimeter. Such a deceleration process represents a force equivalent to a few million times the gravity force.

This summary chapter follows the structure of the manuscript. I deal first with the building of the supersonic beam apparatus and the laser excitation of Rydberg states (see chapter

2). We study then phenomena of Landau-Zener transitions in pairs of Rydberg atoms (see chapter 3). I present further the design for the first Stark-Rydberg decelerator prototype (see chapter 4). Finally, I show some outlook work about the excitation of sodium dimer in a Rydberg state, for Stark-Rydberg deceleration purpose (see chapter 5). This PhD was done in collaboration with University of Hannover on the Stark deceleration experiment. I report the study of the photodissociation of decelerated sulfur dioxide molecules (see chapter 6).

## Chapter 2: Setting up a supersonic beam of sodium atoms excited in a Rydberg state

During my PhD, I build from scratch a new experimental setup for Stark-Rydberg deceleration. This apparatus relies on a supersonic beam of atoms or molecules excited in a Rydberg state. We decide to start the experiment with the sodium atom. A few considerations drove this choice: first the sodium atom has a mass (23 atomic units) close to the one of some diatomic molecules, second the spectroscopy of sodium atom is well known and finally sodium is often used in atomic physic experiments. The sodium atoms in the beam come from a laser ablated sodium barrel. A rare gas in supersonic expansion is seeded with these atoms. The rare gas is called carrier gas and could be in our experiment either helium or neon or argon or krypton or xenon. During the expansion of the gas, the sodium atoms are cooled and the mean velocity of the gas is shifted from 0 m/s to 100 - 1000 m/s. We detect the sodium atoms downstream in two interaction zones by laser induced fluorescence. This apparatus is depicted on figure 7.1.

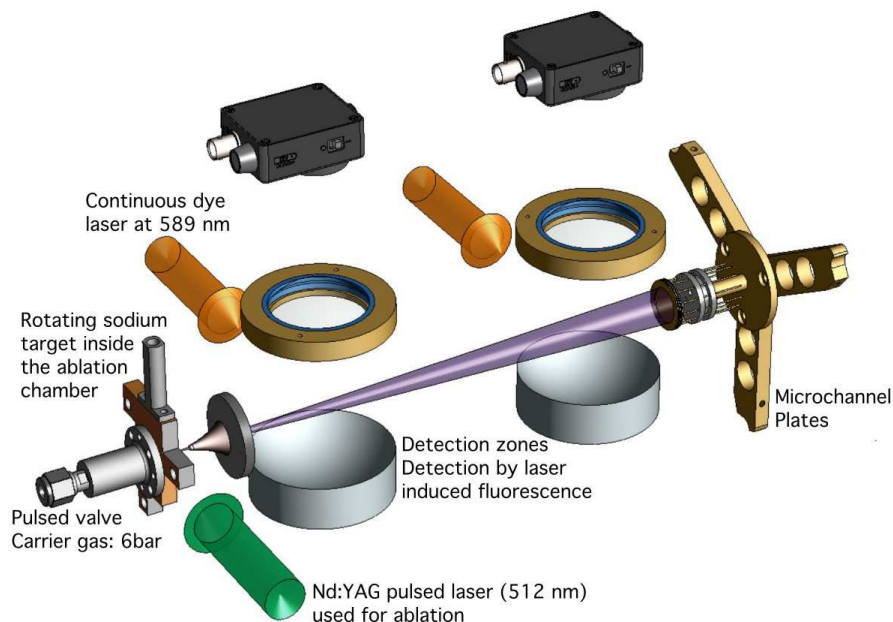


Figure 7.1: Experimental setup used for the characterisation of the supersonic beam of sodium atoms. More details in figure 2.5 caption.

The characteristics of the beam have been optimized: mainly two parameters can be tuned to adjust the beam temperatures. The first one is the carrier gas pressure and the second one is the energy of the ablation laser pulse. We measure a beam velocity higher than expected and we have seen a heating effect due to the ablation process. By using higher pressure of the carrier gas, we are able to minimize this effect. We measure the transverse and the longitudinal temperatures and the beam velocity with the laser induced fluorescence detection. Doppler profile has been recorded while tuning the detection laser frequency (see figure 2.16) and by there, the transverse temperature of the beam is measured: below 1K. Time of flight can be released by using the two detection zones (see figures 2.14 and 2.15). From the time of flight measurements we get the average beam velocity and the longitudinal temperature. This temperature is below 10K. From the intensity of the fluorescence signal, we estimate a density of sodium atoms of  $5 \cdot 10^8$  atoms/cm<sup>3</sup>.

After the characterization of the sodium beam, we proceed to the laser excitation of the sodium atoms into the Rydberg state. The apparatus has been modified as depicted on the 7.3(b) for studying the Rydberg states within electric fields. The Rydberg excitation is performed via the  $4^2P_{3/2}$  state with two lasers between P<sub>2</sub> and P<sub>3</sub> plates. The first one is a frequency doubled pulsed dye laser (330 nm) and the second one is a continuous Ti:Sa laser (up to 1 W at 900 nm). The Rydberg atoms are detected by pulsed field ionization. By controlling the laser polarizations and the electric field, we are able to address a specific Rydberg state  $(n, \ell, j, m_j)$  as shown on figure 2.24 due to the narrow spectral linewidth of the Ti:Sa laser (below 75 kHz). We finally study the behaviour of the Rydberg states in presence of an electric field (see figure 2.25). All these results demonstrate our ability to control the internal energy of the sodium atoms of the beam. An important point for the deceleration purpose is the adiabatic following of the Stark energy level of by the atoms in an inhomogeneous electric field. The Landau-Zener has been performed in this aim.

### Chapter 3: Landau-Zener transitions in pairs of Rydberg atoms

At the end of the characterization of the supersonic beam of sodium atoms excited in a Rydberg state, we study the behaviour of a pair of Rydberg atoms under dipole-dipole interactions and we put in evidence Landau Zener transitions in pairs of Rydberg atoms. These transitions consist in the change of the internal state of the atoms of the pair due to dipole-dipole interaction adjusted by a time dependant electric field. We excite the atoms in a  $ns$  Rydberg state, so that the state of the pair is  $(ns, ns)$ . By applying a time dependant electric field, we change the Stark energy of the atoms and the energy of the  $(ns, ns)$  pair state. This energy can be degenerated with the one of the  $((n-1)p, np)$  state for a specific electric field. The electric field at which the degenerescence occurs is called resonance field. The energy crossing is avoided due to the dipole-dipole interaction. Transition between  $(ns, ns)$  and  $((n-1)p, np)$  states may occur when the electric field is swept slowly enough through the resonance, namely when the adiabatic condition is fulfilled.

The study of these resonances is important because such transitions can trouble the Stark-Rydberg deceleration process. Indeed, in the deceleration experiment we use electric field



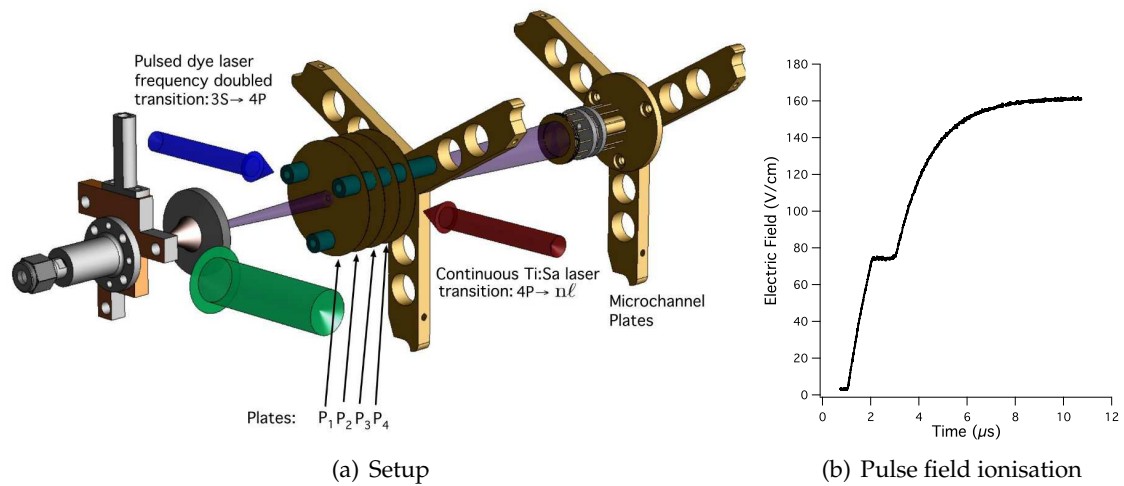


Figure 7.2: Figure 7.2(a): Experimental setup. Figure 7.2(b) Double slope used to ionize the Rydberg atoms. The first one ionize the  $48p$  state and the second one the  $48s$  state.

gradient to apply a force on the Rydberg atoms and then manipulate the impulsion of the atoms. Such resonances may be crossed during the deceleration and Landau-Zener transition may occur for some pairs. The deceleration process is optimized for particles with a specific electric dipole moment. That's why we want to keep it constant along the deceleration. So, if Landau-Zener transitions occurs, the electric field gradient is not any more optimized and the particles in the wrong state are lost for the deceleration process.

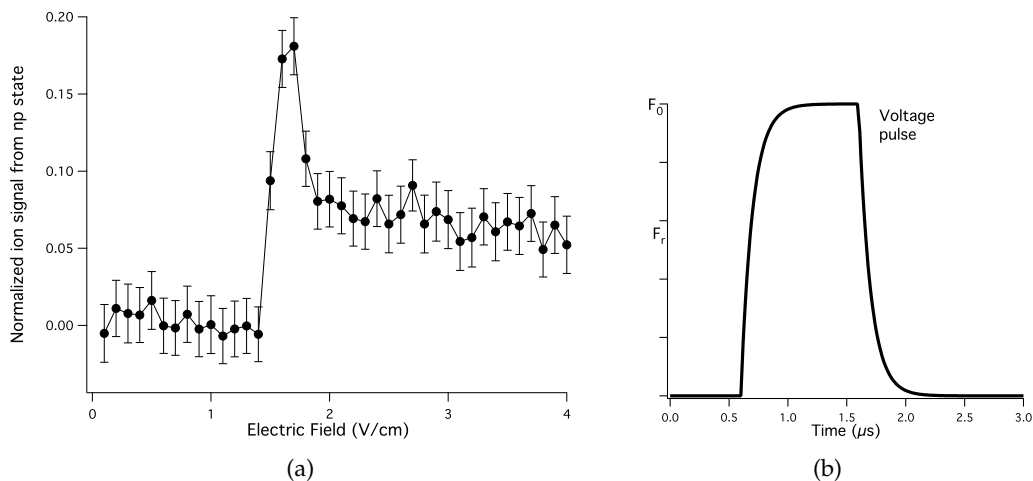


Figure 7.3: Figure 7.3(a): Proportion of  $48p$  produced in the beam when we scan the amplitude of the applied electric field pulse described on figure 7.3(b) around the resonance field. Each point is the result of 1000 experiments.

We experimentally observed such transitions for three resonances ( $n=43$ ,  $n=48$  depicted on figure 7.3(a) and  $n=53$ ). In the experiments sodium atoms are first excited in  $ns$  Rydberg state in free field between the plates  $P_2$  and  $P_3$  (c.f. figure 7.2(a)). Then we manipulate the

atoms with an electric field pulse (depicted on figure 7.3(b)) applied between the plates  $P_2$  and  $P_3$ . During the rise and the fall of the pulse (when the electric field is near resonance), we consider the pair of Rydberg atoms as frozen. The amplitude of the pulse is tuned across the resonance. We selectively detect the Rydberg atoms by pulsed field ionization (c.f. figure 7.2(b)): we carefully design the ionizing pulsed electric field in order to split in time the ionization of the  $np$  Rydberg state and the ionization of the other and deeper Rydberg states ( $ns$  and  $(n-1)p$ ). We measured for  $48s+48s \rightarrow 47p+48p$  resonance a transition rate about 5% (c.f. figure 7.3(a)). This means that 5% of the pairs has a partner close enough for the transition. We reproduce successfully the experiments with our Landau-Zener model detailed in chapter 3. The dipole-dipole interaction strength and by there the transition probability are closely linked to the density of the Rydberg gas (i.e. the probable distance between two Rydberg states) and to the electric dipole of the atoms (i.e. the principal quantum number  $n$ ). Interactions between Rydberg atoms becomes negligible at low principal quantum numbers and very few Landau-Zener transition should occur in this case. We conclude on this point, that Landau-Zener transition should mostly not trouble Stark-Rydberg experiments. This Landau-Zener approach offers also interesting perspectives for intrication of two Rydberg atoms, or for studying few body physics in frozen Rydberg gases.

## Chapter 4: Toward a Rydberg-Stark decelerator for sodium atoms

The main goal of this thesis project was the design and the building of a Stark-Rydberg decelerator for the sodium atoms. I design a first prototype of the Stark Rydberg decelerator with four electrodes depicted on figure 7.4. I build a 3D simulation program to simulate the experiment. For this simple decelerator, we should be able to remove about  $50 \text{ cm}^{-1}$  to the kinetic energy of the Rydberg atoms of sodium according to the simulations. This corresponds to 60% of the kinetic energy of a beam flying at 300 m/s which is achievable by using xenon as the carrier gas. The decelerator prototype has been machined in the laboratory and should be installed very soon on our apparatus.

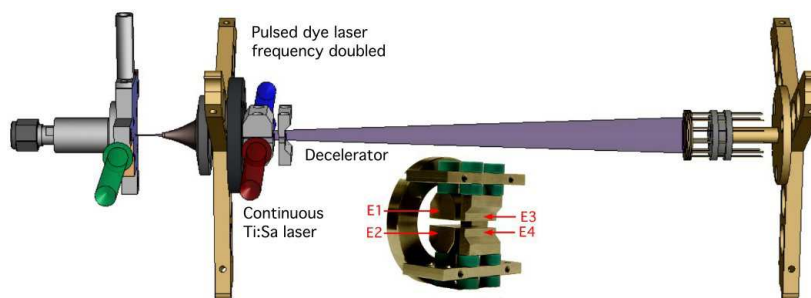


Figure 7.4: Setup for the Stark-Rydberg deceleration experiment. Inset: a picture of the Stark-Rydberg decelerator prototype.

## Chapter 5: Rydberg excitation of sodium dimer

Our Stark-Rydberg deceleration apparatus should also be able to slow down molecules excited in a Rydberg state. During the ablation process, the production of sodium dimer is highly probable. This is why we plan to test the deceleration of molecules with  $\text{Na}_2$ . This part of my work was about defining a good Rydberg state of the sodium dimer for the purpose of the deceleration and then to find an optical path to excite it.

The two phenomena of autoionization and predissociation limits dramatically the lifetime of some Rydberg states. These states are not good candidate for the deceleration. A spectroscopic study of the Rydberg state of sodium dimer should be done to identify good Rydberg states. Nevertheless, according to previous studies [Li et al., 2001; Chen et al., 2007], the autoionization process can be minimized by exciting Rydberg states with angular momentum  $\ell \geq 3$ . This means a three photon excitation.

I finally figure out two optical paths for a "good" Rydberg state. One with two photons:  $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Pi_u \rightarrow n\ell$ . In this case the first step can be done with a frequency doubled Ti:Sa at 490 nm and the second step with a dye laser at 540 nm. The second optical path require three photons:  $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Pi_u \rightarrow 2^1\Delta_g \rightarrow n\ell$ . In this case, the first step is identical to the two photon case, the second step can be achieved by a laser diode at 836 nm and the last one needs a 1540 nm photon (could be done with a diode laser). Moreover, the excitation of a Rydberg state without vibration is possible, especially with the three photon excitation.

## Chapter 6: Photodissociation of Stark decelerated $\text{SO}_2$ molecules

This PhD thesis has been done jointly with the University of Hanover on the Stark deceleration experiment. The aim of my work there was to study the photodissociation of decelerated sulfur dioxide molecules. Indeed, they build a Stark decelerator apparatus to slow down a supersonic beam of cold sulfur dioxide molecules from 285 m/s to 53 m/s [Bucicov et al., 2008]. The main idea of this experiment was to photodissociate the decelerated sulfur dioxide molecules into sulfur monoxide molecules and oxygen atoms. Such dissociation should produce cold SO molecules and cold O atoms with low kinetic energy and we should be able to trap the dissociations products in magnetic traps.

Due to the selectivity of the decelerator in quantum states, we study a new dissociation channel. Sulfur dioxide molecules can be dissociated with excess energy below  $1 \text{ cm}^{-1}$  by exciting the sulfur dioxide molecules in the  $\tilde{C}^1B_2(5,1,0)$  state.

During these experiments, we get troubles with the detection efficiency and we decide to set up an ionic detection of one of the detection products (SO molecules). This new detection should be operational very soon.

## Conclusions

This thesis work took place on two Stark deceleration experiments. I build the Stark-Rydberg decelerator from scratch in laboratoire Aimé Cotton and this takes the main part of my thesis. I used the Stark decelerator for sulfur dioxide (2 m long, 326 stages) in Institute for Quantum Optics on which I learned a lot about Stark deceleration and its possible application. The main idea in both experiments is the same: manipulate the velocity of the supersonic beam by using electric fields. The main difference comes from the amplitude of the electric dipole moment of the atoms or the molecules used: dipoles of Rydberg states are three order of magnitude greater than the dipole of the  $\text{SO}_2$  molecule. In consequence the electric field used for the Stark-Rydberg deceleration is about 800 V/cm against 90 kV/cm for the Stark deceleration. However the price to pay is the laser excitation of the Rydberg state. The main interest of the Rydberg approach is its universality: the Stark-Rydberg deceleration can be applied to any atom or molecule.



## *Post hoc vs Post-Doc*

### *The Post hoc Fallacy*

*To incorrectly assume "A" is the cause of "B" just because "A" preceded "B".*

*e.g. "All Professors have Ph.D.'s, therefore getting a Ph.D. means you'll get a Professor job (right?)"*



### *The Post-Doc Fallacy*

*To incorrectly assume you'll have a job just because you have a Ph.D.*

*e.g.  
"Now what???"*







# Décélérateur Stark pour atomes et molécules de Rydberg

## Résumé

Cette thèse traite de la réalisation d'un jet supersonique d'atomes de sodium, et de l'excitation de ces atomes dans un état de Rydberg en vue de les ralentir en utilisant l'interaction des forts moments dipolaires de ces états avec un champ électrique inhomogène dépendant du temps. Le jet supersonique d'atomes de sodium est produit par ablation laser et caractérisé par fluorescence induite par laser ( $T_{\parallel} \sim 5$  K et  $T_{\perp} \sim 1$  K). Les atomes sont excités optiquement dans un état de Rydberg. Des transitions Landau-Zener ont été mises en évidence pour des paires d'atomes de Rydberg évoluant dans des gradients de champ électrique dépendant du temps. L'interaction dipôle-dipôle entre les atomes de Rydberg plus proches voisins induit le changement d'état interne de la paire d'atomes. Nous proposons également un prototype de décélérateur Stark pour manipuler la vitesse des atomes de Rydberg du jet : avec ce dernier, il doit être possible de retirer environ  $50 \text{ cm}^{-1}$  à l'énergie cinétique des atomes de sodium. Cette thèse a été réalisée en collaboration avec l'Université de Hanovre. Ces travaux ont concerné la photodissociation au seuil de molécules de dioxyde de soufre refroidies dans une expansion supersonique et ralentie avec un décélérateur Stark. Le but est de produire des atomes d'oxygène froid avec peu d'énergie cinétique afin de les piéger.

**Mots-clés :** Jet supersonique, atomes de Rydberg, photoionisation, décélération Stark, décélération Stark-Rydberg, interaction dipôle-dipôle, transitions Landau-Zener.

## Stark decelerator for Rydberg atoms and molecules

### Abstract

This thesis deals with the achievement of a supersonic beam of sodium atoms. These atoms are excited into a Rydberg state. We use the interaction between the huge dipole momenta of these states and time dependant inhomogeneous electric field. The supersonic beam of sodium atoms is produced by laser ablation, characterized by laser induced fluorescence ( $T_{\parallel} \sim 5$  K and  $T_{\perp} \sim 1$  K) and optically excited into a Rydberg state. Landau-Zener transition had been observed into pairs of Rydberg atoms flying in a time dependant electric field gradients. As a result of the dipole-dipole interaction between Rydberg atoms, the state of a pair of Rydberg atoms is changing. We also propose a prototype of Stark-Rydberg decelerator in order to manipulate the velocity of the Rydberg atoms from the beam. With it, we should be able to remove about  $50 \text{ cm}^{-1}$  of the kinetic energy of these atoms. This thesis was done in collaboration with University of Hanover. We study photodissociation at threshold of sulfur dioxide molecules. These molecules are cooled with a supersonic expansion and then Stark decelerated. The aim is to produce cold oxygen atoms with small amount of kinetic energy.

**Keywords:** Supersonic beam, Rydberg atoms, photoionization, Stark deceleration, Stark-Rydberg deceleration, dipole-dipole interaction, Landau-Zener transitions.