



HAL
open science

Dynamique et contrôle optique des molécules froides

Romain Vexiau

► **To cite this version:**

Romain Vexiau. Dynamique et contrôle optique des molécules froides. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112363 . tel-00783399

HAL Id: tel-00783399

<https://theses.hal.science/tel-00783399>

Submitted on 1 Feb 2013

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.

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de :

DOCTEUR EN SCIENCES DE
L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD XI

Discipline : Physique
Ecole doctorale "Ondes et Matières"

par

Romain VEXIAU

Dynamique et contrôle optique des molécules froides

Soutenue le 10 Décembre 2012 devant la Commission d'examen :

M.	Eric	Charron	<i>Président du jury</i>
Mme.	Béatrice	Bussery-Honvault	<i>Rapporteur</i>
M.	Andrea	Simoni	<i>Rapporteur</i>
Mme.	Francesca	Ferlaino	<i>Examineur</i>
M.	Olivier	Dulieu	<i>Directeur de thèse</i>
Mme.	Nadia	Bouloufa	<i>Co-encadrant</i>

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

Résumé

Le travail théorique présenté dans cette thèse concerne la formation de molécules ultra-froides bialcalines et le contrôle de leurs degrés de liberté externes et internes. Cette étude est motivée par les nombreuses expériences en cours visant à l'obtention d'un gaz quantique dégénéré de molécules dans leur état fondamental absolu. Le schéma de formation étudié repose sur le processus de transfert adiabatique stimulé (STIRAP) réalisé en présence d'un potentiel optique de piégeage (réseau optique) des atomes et des molécules.

Nous avons déterminé les paramètres du réseau optique (intensité et fréquence du champ laser) qui permettent de piéger efficacement des dimères d'alcalins en évaluant la polarisabilité dynamique acquise par les molécules soumises à un champ externe. Ces calculs reposent en particulier sur la connaissance détaillée de la structure électronique des molécules. Nous avons identifié des plages de longueur d'ondes dites « magiques » où la polarisabilité est la même pour chaque niveau peuplé au cours du transfert adiabatique, permettant ainsi un transfert optimal. Ce formalisme nous a également permis d'obtenir les coefficients Van der Waals de l'interaction à longue portée nécessaires pour étudier les taux de collisions entre molécules.

Nous avons réalisé une étude plus détaillée de la molécule RbCs. En étudiant précisément la probabilité de transition de la molécule vers un niveau excité, nous avons proposé un schéma STIRAP pour transférer des molécules de RbCs, initialement dans un niveau vibrationnel excité, vers leur état rovibrationnel fondamental.

Ces travaux ont montré l'importance de la connaissance précise de la structure hyperfine de l'état électronique moléculaire excité pour réaliser un gaz dégénéré de molécules dans un état quantique bien défini. Un modèle asymptotique nous a permis d'obtenir une première estimation de la structure hyperfine des courbes d'énergies potentielles des premiers états moléculaires excités des molécules Cs₂ et RbCs.

Mots-clefs : Molécules ultra-froides, Dimères d'alcalins, Structure moléculaire, Moments dipolaires, Réseaux optiques, Polarizabilité, Magnéto-association, Contrôle optique, Interaction dipôle-dipôle, Forces de Van der Waals, Couplage spin-orbite, Structure fine, Structure hyperfine.

DYNAMIC AND OPTICAL CONTROL OF COLD MOLECULES

Abstract

The theoretical work presented in this thesis is focused on the formation of ultracold bialkali molecules and on the control of their external and internal degrees of freedom. This study is motivated by the increasing number of experiments aiming at obtaining a quantum degenerate gas of molecules in their absolute ground state. The formation scheme we worked on is based on the Stimulated Raman Adiabatic Passage (STIRAP) technique operated while molecules are trapped inside an optical lattice.

We have determined the parameters of the optical lattice (intensity and wavelength of the laser) that allow for an efficient trapping of the alkali dimers by evaluating the dynamic polarizability of molecules in the presence of an external field. Such calculations require the accurate knowledge of the electronic structure of the molecules. We have identified the so-called “magic” wavelength for which all levels populated during the STIRAP sequence have the same polarizability, thus ensuring an optimal transfer. The same approach has also been used to compute the strength of the long-range interaction between polar bialkali molecules needed to evaluate collision rates.

The particular case of the RbCs molecule has been investigated. We have selected a radiative transition allowing for an efficient STIRAP scheme yielding molecules in their rovibrational ground state.

These works have raised the need for the precise knowledge of the hyperfine structure of the excited electronic molecular state involved in the STIRAP scheme. We have developed an asymptotic model to obtain a first estimate of the hyperfine structure for the potential curves of the lowest excited states of Cs₂ and RbCs.

Keywords : Ultracold Molecules, Alkaline dimers, Molecular Structure, Dipole moments, Optical lattices, Polarizability, Magneto-association, Optical control, Dipole-dipole interaction, Van der Waals forces, Spin-orbit coupling, Fine structure, Hyperfine structure.

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée au laboratoire Aimé Cotton. Je remercie les deux directeurs qui s'y sont succédé, Pierre Pillet et Jean François Roch pour avoir accepté de m'y accueillir.

Je remercie mon directeur de thèse Olivier Dulieu qui m'a fait confiance en me proposant un stage de M2 puis qui a fait de nombreux efforts pour me permettre de réaliser mes travaux de thèse dans de bonnes conditions. Son dynamisme m'a fait venir vers le domaine des molécules froides et nos nombreuses discussions ont toujours été très enrichissantes.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Nadia Bouloufa qui a co-encadré ma thèse. Sa gentillesse, ses encouragements et sa perpétuelle disponibilité ont beaucoup contribué à la progression de mes travaux. Je lui suis infiniment reconnaissant pour tout ce qu'elle m'a apporté, tant sur le plan humain que scientifique.

Je remercie Béatrice Bussery-Honvault et Andrea Simoni pour avoir examiné avec attention mon manuscrit. Ma gratitude va également à Francesca Ferlino et Eric Charon pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie également Mireille Aymar, Anne Crubellier et Maxence Lepers qui ont participé activement à mes travaux de thèse. En particulier cette thèse n'aurait jamais existé sans les travaux préalables de Mireille sur la structure électronique des molécules. Je les remercie aussi profondément d'avoir accepté de relire mon manuscrit.

Je remercie les membres du groupe théorique des molécules froides pour leur soutien et les conseils qu'ils m'ont donnés ainsi que pour l'excellente ambiance qu'ils font régner au sein de ce groupe.

Je remercie Djamel Benredjem, Jacques Robert et Arne Keller pour m'avoir donné l'opportunité d'enseigner au cours de ma thèse.

Je remercie mes collègues de bureau ainsi que les autres doctorants du laboratoire pour leur bonne humeur qui m'ont permis de garder le moral au cours de ces trois années.

Je remercie tout le personnel du laboratoire Aimé Cotton pour m'avoir accueilli chaleureusement et m'avoir offert un cadre dans lequel j'ai pu me concentrer sur mes travaux de recherche.

Je tiens finalement à remercier ma famille pour m'avoir soutenu sans condition tout au long de mes années d'études.

Table des matières

Introduction	11
1 Base théorique	15
1.1 Molécule diatomique	15
1.1.1 Mouvement du centre de masse	16
1.1.2 Séparation vibration-rotation	17
1.1.3 Référentiel moléculaire	17
1.1.4 Hamiltonien électronique	18
1.1.5 Approximation de Born-Oppenheimer	19
1.2 Fonction d'onde électronique	20
1.2.1 Symétrie moléculaire	20
1.2.2 Spin électronique	21
1.2.3 Cas de Hund	22
1.2.4 Méthode de calcul numérique des courbes de potentiel électroniques	24
1.2.5 Répulsion cœur-cœur	26
1.2.6 Interaction longue portée	27
1.2.7 Moment dipolaire	29
1.2.8 Spectres expérimentaux	29
1.3 Fonction d'onde vibrationnelle	29
1.3.1 Méthode de grille	30
1.3.2 Fonctions de base	31
1.3.3 Opérateur d'énergie potentielle et d'énergie cinétique	32
1.3.4 Interpolation	33
1.3.5 Mapping	33
1.3.6 Base de sinus	34
1.3.7 Continuum vibrationnel	35
1.4 Au delà de l'approximation adiabatique	35
1.4.1 Potentiel multi-voies	35
1.4.2 Couplage Spin-Orbite (SO)	36
1.4.3 Couplage rotationnel	38
1.5 Traitement des perturbations	40

2	Polarisabilité dynamique des molécules bialcalines	43
2.1	Polarisabilité dynamique - Formalisme	44
2.1.1	Piège dipolaire	44
2.1.2	Expression générale	44
2.1.3	Polarisabilité isotrope de la molécule	46
2.1.4	Polarisabilité de cœur	48
2.2	Polarisabilité atomique	48
2.2.1	Exemple de l'atome de Césium	48
2.2.2	Polarisabilité du cœur ionique	49
2.2.3	Polarisabilité des atomes alcalins	51
2.3	Cas de la molécule Cs ₂	52
2.3.1	Structure électronique de la molécule	52
2.3.2	Polarisabilité du niveau $X^1\Sigma_g^+$, $v = 0$, $J = 0$	53
2.3.3	Polarisabilité d'une molécule de Feshbach	58
2.3.4	Fréquences magiques	59
2.3.5	Test de précision des calculs	60
2.3.6	Durée de vie	63
2.3.7	Polarisabilité du niveau $X^1\Sigma_g^+$, $v = 73$, $J = 0$	64
2.3.8	Etat $a^3\Sigma_u^+$	66
2.4	Article : "Optimal trapping wavelengths of Cs ₂ molecules in an optical lattice"	68
2.5	Polarisabilité des hétéronucléaires	77
2.5.1	Potentiels électroniques	77
2.5.2	Moments dipolaires permanents	81
2.5.3	Résultats	82
2.6	Anisotropie	90
2.6.1	Forme générale	90
2.6.2	Alignement moyen	92
2.6.3	Angle magique	93
2.7	Conclusion	95
3	Transfert de molécules RbCs ultra-froides vers leur état fondamental	97
3.1	Article : "Molecular spectroscopy for ground-state transfer of ultracold RbCs molecules"	98
3.2	Durée de vie des niveaux des états excités 0^+	109
3.2.1	Modèle	109
3.2.2	Résultats	110
3.3	Polarisation des Lasers	111
3.4	Conclusion	112
4	Structure hyperfine	115
4.1	Interactions hyperfines	116

4.1.1	Interactions noyau - électron	116
4.1.2	Interactions noyau - noyau	119
4.2	Structure de l'état fondamental	119
4.2.1	Moments angulaires de $^{87}\text{RbCs}$	120
4.2.2	Représentations de la fonction d'onde	121
4.2.3	Structure hyperfine de la molécule $^{87}\text{RbCs}$ isolée	121
4.2.4	Champ externe	123
4.3	Structure du premier état électronique excité	126
4.3.1	Modèle	127
4.3.2	Structure atomique	128
4.3.3	Courbes de potentiel électroniques	129
4.3.4	Structure à longue portée	131
4.3.5	Structure pour $R = 10.6 \text{ a.u.}$	133
4.3.6	Courbes hyperfines	135
4.3.7	Calcul des spectres	140
4.3.8	Analyse de l'état $\Omega = 1$	140
4.4	Spectre expérimental	143
4.4.1	Hamiltonien effectif	144
4.4.2	Règle de sélection	144
4.5	Conclusion	146
5	Interactions à longue portée entre dimères d'alcalins	149
5.1	Forme générale	150
5.1.1	Interaction électrostatique	151
5.1.2	Interaction de Van der Waals	152
5.1.3	Décomposition de l'interaction	154
5.1.4	Exemple du système atome - atome	155
5.2	Système RbCs-RbCs, cas $J = 0$	156
5.2.1	Estimation des coefficients	156
5.2.2	Résultats numériques	157
5.2.3	Incertitude des calculs	159
5.3	Etude systématique de toutes les molécules bialcalines hétéronucléaires, cas $J=0$	164
5.3.1	Analyse en $v = 0$	164
5.3.2	Interaction entre molécules $(X, v, J = 0)-(X, v, J = 0)$	166
5.4	Couplage rotationnel entre molécules	167
5.4.1	Distance caractéristique	167
5.4.2	Formalisme du régime couplé	168
5.4.3	Cas perturbatif	170
5.5	Système molécule - atome	171
5.5.1	Article : "Photo-association of a cold atom-molecule pair"	172
5.6	Conclusion	195

Conclusion générale	197
Bibliographie	199

Introduction

Les recherches sur les molécules froides ont pris un essor vertigineux ces dix dernières années comme l'attestent les articles donnant un panorama des avancées récentes de ce domaine [1, 2, 3, 4, 5]. Cette intense activité participe au renouveau de la physique atomique et moléculaire entamé il y a une trentaine d'années avec les travaux sur le refroidissement des atomes, suivis en 1995 par la réalisation expérimentale de condensats de Bose-Einstein dans une vapeur d'atomes alcalins [6, 7, 8]. L'objectif ultime de ce type de recherches est le contrôle des degrés de liberté externes et internes d'un système quantique, au niveau d'un état quantique individuel.

Les études sur les molécules, similaires à celles qui avaient été effectuées préalablement sur les atomes, ne doivent toutefois pas être comprises comme une simple extension d'un domaine déjà existant. En effet les molécules disposent d'une structure interne beaucoup plus riche que celle des atomes. Cette riche structure rend difficile l'application des méthodes de refroidissement laser des atomes qui nécessitent de répéter de très nombreux cycles d'absorption - émission spontanée. En effet, sauf cas exceptionnel mis en évidence sur la molécule SrF [9, 10], il n'existe pas de cycle de transitions fermé dans les molécules. Les photons absorbés par une molécule en vue de la refroidir sont réémis en laissant la molécule dans un niveau en général différent de son niveau initial, qui n'est plus en résonance avec le laser de refroidissement.

Deux types d'approches ont été explorées pour pallier ce problème.

- une approche directe consiste à agir sur des molécules existantes préparées dans un état interne bien défini. Une proposition est de partir d'un jet moléculaire puis de le ralentir au moyen d'un champ électrique externe. Cette décélération Stark, employée pour la première fois par le groupe de G. Meijer [1, 11, 12], permet de ralentir suffisamment une partie des molécules du jet pour pouvoir les piéger. Une revue complète de cette méthode peut être trouvée dans la référence [13]. Un schéma similaire a été proposé pour refroidir les molécules paramagnétiques au moyen de champs magnétiques pulsés [14]. Une autre idée consiste à mettre en contact les molécules cibles avec des particules de température inférieure. L'hélium que l'on peut obtenir à des températures inférieures à 1 K peut être utilisé pour ce rôle de gaz tampon ("buffer gas cooling"). La première expérience sur les molécules a été réalisée par le groupe de J. Doyle [15] sur CaH. Les molécules obtenues par ablation laser d'une cible solide, perdent leur énergie cinétique par collision élastique avec les atomes d'hélium. Une fois les molécules refroidies on peut les séparer du gaz d'hélium et les piéger à l'aide de champs magnétiques. En général ces méthodes permettent d'obtenir des gaz moléculaires dans un état spécifique (essentiellement le niveau vibrationnel fondamental) à des températures comprises typiquement entre 1 milli-Kelvin et 1 Kelvin. Notons cependant que le groupe de J. Ye au JILA a récemment démontré le refroidissement d'un

- gaz de molécules OH bien en dessous du milli-Kelvin par collision avec des atomes de Rubidium ultra-froids [16].
- une approche indirecte consiste à former un échantillon d’atomes ultra-froids puis à les associer pour former des molécules sans changer le mouvement du centre de masse de la paire d’atomes. Le phénomène de photo-association a permis de démontrer la validité d’une telle démarche pour la première fois au Laboratoire Aimé Cotton dans le groupe de P. Pillet [17]. La photo-association, proposée pour la première fois par Thorsheim *et al.* [18] est un processus résonant au cours duquel deux atomes en collisions absorbent un photon pour former une molécule excitée située dans un niveau rovibrationnel donné. La molécule se stabilise ensuite dans son état électronique fondamental ou dans un état métastable par émission spontanée ou par émission stimulée [19]. Une revue très complète sur ce processus se trouve dans la référence [20]. L’association d’atomes peut aussi être réalisée à l’aide d’un champ magnétique variable [21, 22]. Cette technique de magnéto-association vient de la possibilité d’ajuster au moyen du champ magnétique des résonances de Feshbach [23]. Une résonance de Feshbach a lieu lorsque dans un processus collisionnel un état lié de la molécule est couplé avec l’état libre qui constitue la voie collisionnelle d’entrée, ce qui arrive lorsque la différence d’énergie entre cet état lié et l’état libre est proche de zéro. Köhler *et al.* et Chin *et al.* ont écrit des articles de revue détaillés sur ce processus [24, 25]. Dans les deux cas l’échantillon formé conserve donc la température du gaz d’atomes initial, soit très inférieure au milli-Kelvin. En revanche les molécules sont formées dans des niveaux vibrationnels élevés avec une grande énergie interne. Transférer la population des niveaux de ces molécules vers leur état fondamental constitue un défi dans de nombreuses expériences en cours [26, 27, 28]. Une méthode efficace est le transfert STIRAP (STimulated Raman Adiabatic Passage) [29]. Ce transfert adiabatique à deux photons d’un niveau initial vers un niveau final s’appuie sur un niveau relais bien choisi et est réalisé au moyen d’une séquence d’impulsions laser contre-intuitive. Le premier photon couple l’état final au niveau relais puis le deuxième photon couple ce même niveau relais à l’état initial. Les molécules se trouvent tout au long du transfert dans un état noir, la population dans le niveau relais excité restant nulle. Ces méthodes de formation indirectes pour obtenir des molécules ultra-froides dans leur état électronique et vibrationnel fondamental ont été utilisées avec succès par de nombreux groupes. On citera par exemple les expériences de photo-association sur Cs₂ [30], LiCs [31], KRb [32] et NaCs [33], et les expériences de magnéto-association sur KRb [26], Cs₂ [28], Rb₂ [27] et RbCs [34]. D’autres projets utilisant ces techniques de photo-association ou de magnéto-association ont également été développés sur RbCs [35, 36, 37], KRb [38, 39], YbRb [40, 41], LiK [42], NaK [43], LiRb [44] et LiNa [45].

Les techniques expérimentales présentées ci-dessus permettent chacune de nombreuses applications dans des domaines variés. Sans en faire une liste exhaustive on peut citer les travaux qui concernent les molécules bialcalines hétéronucléaires qui présentent un moment dipolaire permanent dans leur référentiel propre. Plusieurs propositions de tests de théorie fondamentale s’appuient sur des études spectroscopiques de haute précision des molécules froides. Ainsi pour la recherche du moment dipolaire permanent de l’électron [46, 47, 48, 49] les molécules polaires offrent une meilleure sensibilité que les atomes. En effet ces molécules disposent d’un champ électrique interne important

qui pourra magnifier l'effet de ce moment permanent. Ces molécules sont également de bonnes candidates pour les études sur la violation de la parité [50, 51, 52] à cause de la sensibilité du spectre rovibrationnel aux effets nucléaires. En comparant les études spectroscopiques menées sur des molécules ultra-froides en laboratoire aux spectres interstellaires on peut aussi tester la dépendance temporelle de la constante de structure fine [53]. L'utilisation de molécules ultra-froides a été envisagée dans le domaine de l'information quantique [54, 55, 56, 57]. La riche structure interne des molécules, incluant de nombreux niveaux vibrationnels et rotationnels à longue durée de vie, en fait des candidats pour l'utilisation de "qudits" où plusieurs qubits sont stockés sur la même molécule [58, 59, 60]. Par ailleurs les molécules polaires peuvent être manipulées par champ électrique pour en contrôler les collisions qui dépendent de l'orientation relative des molécules. L'interaction dipôle-dipôle anisotrope à longue portée qui en résulte permet de coupler les états internes des molécules. Cette interaction permet d'envisager la conception de portes logiques rapides entre qubits éloignés l'un de l'autre. Ces interactions anisotropes ajustables offrent aussi la possibilité d'utiliser de telles molécules comme simulateurs quantiques. On peut ainsi construire un système dont l'Hamiltonien est similaire à celui d'un système plus complexe à n -corps, par exemple pour l'étude du magnétisme quantique [61]. Des molécules polaires piégées au sein d'une matrice optique peuvent également servir de modèle pour l'étude de matrices de spin [62].

Un autre domaine qui s'est ouvert grâce à l'obtention de molécules ultra-froides est celui de la chimie ultra-froide [63, 64]. A température ambiante les taux de collisions mesurés sont moyennés sur la large distribution de vitesse des particules, masquant les détails des collisions moléculaires. Le régime collisionnel à basse température est dominé par les effets quantiques (petit nombre d'ondes partielles, résonnances, effet tunnel). Un système ultra-froid constitue donc un système idéal pour mieux comprendre les dynamiques de réaction.

C'est dans ce contexte général que s'inscrivent les travaux décrits dans ce manuscrit. Cette thèse porte plus particulièrement sur les défis théoriques concernant les molécules bialcalines ultra-froides. Le contrôle complet des molécules dans tous leurs degrés de liberté implique la maîtrise de leur processus de formation et de leurs interactions. Par ailleurs la manipulation d'une particule nécessite une connaissance détaillée de sa structure interne. Si certains codes de chimie quantique permettent d'obtenir efficacement la structure des systèmes les plus simples, il est actuellement techniquement impossible de calculer les énergies des molécules avec une précision spectroscopique. Cela a conduit à de nombreux échanges entre théorie et expérience que ce soit pour prédire ou pour interpréter les résultats obtenus. Par ailleurs dans les études de dynamiques les conditions ultra-froides ont l'avantage de mettre en jeu un nombre très limité de voies. Des comparaisons précises entre expérience et modèle théorique peuvent donc être envisagées.

En me basant sur des calculs de structure obtenus au sein du laboratoire Aimé Cotton je me suis attaché à décrire la manipulation de ces molécules au moyen de champs externes. Ces travaux m'ont permis de participer à la recherche de schémas efficaces pour former les molécules dans leur état fondamental absolu. Je me suis penché ainsi sur les expériences de refroidissement indirect et notamment sur l'étape de transfert STIRAP qui suit l'étape d'association. Le premier chapitre de ce manuscrit rappellera brièvement la structure d'une molécule diatomique ainsi que les outils théoriques dont on aura besoin dans les chapitres suivants. Le deuxième chapitre étudiera

le piégeage des molécules au sein d'un réseau optique et s'attachera notamment à déterminer les caractéristiques idéales de ce piège utilisé lors des expériences de transfert STIRAP. Le troisième chapitre portera sur la détermination d'un schéma STIRAP favorable pour transférer vers l'état rovibrationnel fondamental la molécule hétéronucléaire RbCs formée par magnéto-association dans un état proche de la limite de dissociation. Le quatrième chapitre présentera un modèle de calcul de la structure hyperfine d'un état électronique excité de la molécule RbCs. Enfin le cinquième chapitre s'intéressera au processus de collision entre molécules qui nécessite la connaissance des interactions à longue portée entre deux molécules.

Chapitre 1

Base théorique

Le but de ce premier chapitre est d'introduire brièvement les méthodes utilisées pour calculer l'énergie des niveaux des molécules diatomiques et leur fonction d'onde associée. Des bases de physique moléculaire sont notamment nécessaires à la compréhension des chapitres suivants. Ce chapitre est toutefois loin d'être exhaustif sur le sujet : par exemple on ne rappellera pas le détail de la structure atomique [65, 66, 67] connaissance indispensable pour travailler sur les molécules. Des présentations plus complètes de la physique moléculaire peuvent se trouver dans des livres de référence sur lesquels je me suis basé [68, 69]. Je mentionnerai également les méthodes numériques que nous avons employées. Je n'ai pas participé à l'élaboration de ces méthodes au cours de ma thèse ; leur description sera, dans ce chapitre, succincte. Pour de plus amples informations, on se référera aux travaux des références [70] pour les calculs de structure électronique et [71] pour les calculs de structure vibrationnelle.

Nous commencerons ce chapitre en rappelant la forme générale de l'Hamiltonien d'une molécule diatomique et nous présenterons l'approximation de Born-Oppenheimer permettant de simplifier le traitement de cet Hamiltonien. Nous discuterons ensuite des symétries du système et des méthodes de calcul que nous utilisons pour obtenir les états électroniques de la molécule. La troisième section est dédiée à la description de la méthode MFGR (Mapped Fourier Grid Representation) permettant d'obtenir énergie et fonction d'onde vibrationnelle de l'ensemble des niveaux d'un état électronique. Enfin nous terminerons ce chapitre par la prise en compte des termes de couplage entre états électroniques, puis de différents termes perturbatifs, en discutant l'exemple de l'effet Stark.

1.1 Molécule diatomique

Considérons une molécule diatomique formée d'un noyau A de masse M_A et de charge eZ_A , un noyau B de masse M_B et de charge eZ_B et N électrons de masse m et de charge $-e$. L'Hamiltonien de ce système est composé de la somme des termes cinétiques de chaque particule et des termes d'interaction entre particules qui s'écrivent dans le référentiel du laboratoire :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=A}^B \frac{1}{M_\alpha} \vec{\nabla}_\alpha^2 + V(\vec{r}, \vec{R}_A, \vec{R}_B) \quad (1.1)$$

avec \vec{R}_A et \vec{R}_B les positions des noyaux A et B , et le vecteur \vec{r} représentant symboliquement l'ensemble des positions des électrons.

Le terme V comprend tous les termes d'interaction entre particules. En se limitant pour le moment à l'interaction coulombienne on peut expliciter ce terme sous la forme :

$$V(\vec{r}, \vec{R}_A, \vec{R}_B) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z_A Z_B}{R} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{A,i}} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_B}{r_{B,i}} + \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{i,j}} \right). \quad (1.2)$$

On a ici séparé les trois types d'interactions : électron-électron, électron-noyau et noyau-noyau. On pose $R = \|\vec{R}_A - \vec{R}_B\|$ la distance internucléaire, $r_{A,i}$ et $r_{B,i}$ les distances relatives entre l'électron i et le noyau A et B respectivement et $r_{i,j}$ les distances entre les électrons i et j .

Si l'étude de l'atome d'hydrogène qui constitue un système à deux corps est soluble de manière analytique, le problème devient rapidement complexe lorsqu'on augmente le nombre d'électrons mis en jeu. En général l'équation de Schrödinger pour des molécules n'est pas soluble de manière exacte, le terme d'interaction couplant les coordonnées de toutes les particules entre elles. Des simplifications sont donc nécessaires pour traiter le problème et obtenir les niveaux d'énergie de la molécule ainsi que les fonctions d'onde associées. Nous allons donc dans la suite réécrire l'Hamiltonien en utilisant une approximation afin de le mettre sous une forme soluble.

1.1.1 Mouvement du centre de masse

La première transformation nécessaire est la séparation du mouvement externe (mouvement du centre de masse) de la molécule des mouvements internes. Cela passe par un changement de variables afin d'utiliser des coordonnées internes. L'origine est placée au milieu de l'axe internucléaire. Les coordonnées des électrons s'écrivent alors $\vec{r}_i = \vec{r}'_i - \frac{1}{2}(\vec{R}'_A + \vec{R}'_B)$ et on utilise la distance internucléaire \vec{R} , le centre de masse $\vec{R}_c = \frac{M_A}{M} \vec{R}'_A + \frac{M_B}{M} \vec{R}'_B + \sum_{i=1}^N \frac{m}{M} \vec{r}'_i$ avec M la masse totale et $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ la masse réduite. Les vecteurs avec l'exposant ' correspondent à l'expression dans l'ancien repère.

Les dérivées spatiales peuvent être exprimées dans ce nouveau repère ce qui permet de réécrire l'Hamiltonien :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_{e-N} + \hat{T}_c + \hat{T}_N + \hat{V} \quad (1.3)$$

avec

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_i^2 \quad (1.4)$$

$$\hat{T}_{e-N} = -\frac{\hbar^2}{8\mu} \sum_{i,j=1}^N \vec{\nabla}_i \vec{\nabla}_j - \frac{\hbar^2(M_A - M_B)}{2M_A M_B} \vec{\nabla}_R \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_i \quad (1.5)$$

$$\hat{T}_c = -\frac{\hbar^2}{2M} \vec{\nabla}_c^2 \quad (1.6)$$

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}_R^2 \quad (1.7)$$

$$\hat{V} = V(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.8)$$

Le terme T_c représente l'énergie cinétique du centre de masse. Ce manuscrit traitant uniquement de la structure interne de la molécule, ce terme ne sera donc plus évoqué par la suite.

1.1.2 Séparation vibration-rotation

L'Hamiltonien nucléaire \hat{T}_N peut se décomposer en écrivant le Laplacien en coordonnées sphériques :

$$\begin{aligned} T_N &= -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \left[\frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} + \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} \right] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\vec{O}^2}{2\mu R^2} \end{aligned} \quad (1.9)$$

où l'opérateur \vec{O} correspond au moment cinétique de rotation des noyaux défini par :

$$\vec{O} \stackrel{def}{=} \vec{R} \times \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_{\vec{R}} \quad (1.10)$$

Cette décomposition permet de séparer le terme portant sur la coordonnée radiale qui correspond à la vibration des noyaux et le terme dépendant des coordonnées angulaires qui correspond au mouvement de rotation des noyaux.

1.1.3 Référentiel moléculaire

La molécule est animée d'un mouvement de rotation au sein du référentiel du laboratoire. On peut définir un référentiel xyz propre à cette molécule, avec l'axe z parallèle à l'axe internucléaire. Le passage du référentiel du laboratoire au référentiel moléculaire se fait au moyen des angles d'Euler ϕ , θ et ψ identiques aux angles donnant la position de l'axe internucléaire dans le référentiel fixe (voir schéma 1.1). Notre système étant à symétrie cylindrique le choix de l'angle ψ , rotation propre du système autour de l'axe internucléaire, est arbitraire.

Le choix de l'axe internucléaire comme axe de quantification semble naturel pour prendre en compte les symétries de la molécule. Nous allons donc dorénavant nous placer

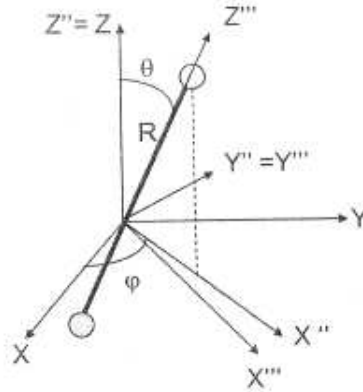


FIGURE 1.1 – Angles d’Euler permettant de passer du référentiel du laboratoire au référentiel moléculaire. Le passage a lieu en effectuant une rotation d’angle ϕ autour de l’axe OZ (nouveau repère $X''Y''Z''$), puis une rotation d’angle θ autour de l’axe Y'' .

dans ce référentiel moléculaire dit tournant. Les termes de l’Hamiltonien ont une forme similaire à celle présentée précédemment, les vecteurs étant maintenant repérés dans le référentiel tournant. La fonction d’onde s’écrit $\Psi^{tot}(R, \theta, \phi, \{x_i, y_i, z_i\})$ avec $\{\vec{r}_i\} = \{x_i, y_i, z_i\}$ les coordonnées des électrons dans ce nouveau repère.

L’expression de T_N en fonction de \vec{O} n’est toutefois pas satisfaisante car l’opérateur \vec{O} engendre une rotation des noyaux seuls. On va introduire l’opérateur \vec{N} engendrant la rotation de l’ensemble de la molécule (noyaux + électrons). Ce moment orbital total¹ s’écrit $\vec{N} = \vec{O} + \vec{L}$ avec $\vec{L} = \sum_i \vec{r}_i \times \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_i$ le moment orbital total des électrons dans le référentiel moléculaire. On a alors :

$$\vec{O}^2 = (\vec{N} - \vec{L})^2 = (\vec{N}^2 - \vec{N} \cdot \vec{L} - \vec{L} \cdot \vec{N} + \vec{L}^2) \quad (1.11)$$

ce qui conduit à la nouvelle expression de T_N :

$$T_N = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R}_{H_v} + \underbrace{\frac{\vec{N}^2}{2\mu R^2}}_{H_r} + \underbrace{\frac{\vec{L}^2 - 2\vec{N} \cdot \vec{L}}{2\mu R^2}}_{H_{Coriolis}} \quad (1.12)$$

Le terme de Coriolis $H_{Coriolis}$ représente le couplage entre le mouvement des électrons et la rotation de la molécule. L’Hamiltonien s’écrit dans le référentiel moléculaire :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_{e-N} + \hat{H}_v + \hat{H}_r + \hat{H}_{Coriolis} + \hat{V} \quad (1.13)$$

1.1.4 Hamiltonien électronique

L’étape suivante de la simplification repose sur le fait que le rapport des masses noyau/électron est de $\frac{m_p}{m_e} = 1836$. Les électrons, plus légers, vont donc se déplacer

1. on verra ultérieurement que le moment angulaire total correspond en fait à la somme de \vec{N} avec les moments de spin électronique \vec{S} et nucléaire \vec{I}

beaucoup plus vite que les noyaux. Le nuage électronique va s'adapter presque instantanément aux déplacements des noyaux. L'idée consiste donc à considérer le mouvement nucléaire comme une perturbation de la distribution électronique d'une molécule rigide ($\vec{R} = \text{const.}$) et à négliger le terme de couplage cinétique T_{e-N} .

D'un point de vue mathématique on commence par résoudre l'équation de Schrödinger non perturbée :

$$\hat{H}_e \phi_n^{el}(\vec{r}, \vec{R}) = U_n(R) \phi_n^{el}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.14)$$

avec l'Hamiltonien électronique $\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}$ et où l'indice n désigne les différents états électroniques possibles d'une molécule rigide, ϕ_n^{el} la fonction d'onde de l'état n et U_n son énergie. La coordonnée internucléaire \vec{R} n'intervient pour l'instant qu'en tant que paramètre fixe. On notera que les courbes U_n en fonction de R correspondent aux courbes de potentiel de la molécule dont nous verrons de nombreux exemples tout au long de ce manuscrit.

1.1.5 Approximation de Born-Oppenheimer

Une fois les états électroniques connus le développement de Born-Oppenheimer consiste à écrire la fonction d'onde de l'Hamiltonien total sous la forme d'une combinaison linéaire des fonctions d'onde non perturbées :

$$\Psi^{\text{tot}}(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_n \Psi_n^{\text{nuc}}(\vec{R}) \phi_n^{el}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.15)$$

Les coefficients $\Psi_n^{\text{nuc}}(\vec{R})$ dépendent seulement de la coordonnée nucléaire \vec{R} et ne dépendent pas des coordonnées électroniques.

L'équation de Schrödinger s'écrit donc :

$$(\hat{H}_e + \hat{T}_N - E) \sum_n \Psi_n^{\text{nuc}}(\vec{R}) \phi_n^{el}(\vec{r}, \vec{R}) = 0 \quad (1.16)$$

où E est l'énergie interne totale de la molécule. En multipliant cette équation par $(\phi_m^{el})^*$ et en intégrant sur les coordonnées électroniques on obtient après calcul :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\langle \phi_m^{el} | \vec{N}^2 | \phi_m^{el} \rangle}{2\mu R^2} + U_m(R) - E \right] (R \Psi_m^{\text{nuc}}(\vec{R})) = \sum_n \Lambda_{mn} (R \Psi_n^{\text{nuc}}(\vec{R})) \quad (1.17)$$

Les termes Λ_{mn} regroupent tous les couplages entre états électroniques dus aux couplages cinétiques entre électrons et noyaux, ils comprennent entre autre le terme de Coriolis. L'approximation adiabatique consiste à négliger ces termes de couplage noyaux-électrons. On notera qu'on se retrouve dans le cadre de cette approximation avec une équation similaire à celle de l'atome d'hydrogène que l'on peut donc traiter de manière analogue en cherchant la solution sous la forme :

$$R \Psi^{\text{nuc}}(\vec{R}) = \chi_v^{\text{vib}}(R) \times \Psi_N^{\text{rot}}(\theta, \phi) \quad (1.18)$$

L'opérateur \vec{N}^2 agissant sur les coordonnées angulaires des noyaux a pour valeur propre $\hbar^2 N(N+1)$. Les équations deviennent :

$$\hat{H}_e \phi_m^{el}(\vec{r}, R) = U_m(R) \phi_m^{el}(\vec{r}, R) \quad (1.19)$$

$$\frac{\vec{N}^2}{2\mu R^2} \Psi_N^{rot}(\theta, \phi) = \frac{\hbar^2 N(N+1)}{2\mu R^2} \Psi_N^{rot}(\theta, \phi) \quad (1.20)$$

$$T_{vib} \chi_v^{vib}(R) = E^{tot} \chi_v^{vib}(R) \quad (1.21)$$

$$\text{avec } T_{vib} = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hbar^2 N(N+1)}{2\mu R^2} + U_m(R) \right] \quad (1.22)$$

en écrivant la fonction d'onde totale :

$$\Psi^{tot}(\vec{r}, \vec{R}) = \phi_m^{el}(\vec{r}, R) \Psi_N^{rot}(\theta, \phi) \frac{\chi_v^{vib}(R)}{R} \quad (1.23)$$

On parle ainsi d'état nucléaire v, N appartenant à un état électronique m . Dans le cadre de l'approximation adiabatique la démarche pour obtenir l'ensemble des énergies et fonctions d'onde moléculaires est donc la suivante :

- On détermine les états électroniques adiabatiques m et on en déduit les courbes de potentiel électroniques $U_m(R)$
- On calcule analytiquement la partie rotationnelle de la fonction d'onde pour chaque état électronique
- On résout l'équation de Schrödinger pour chaque potentiel électronique $U_m(R)$ et chaque moment angulaire N

Nous verrons par la suite (voir section 1.4) quelques cas où l'on ira au delà de l'approximation adiabatique en prenant en compte des termes d'interaction supplémentaires, comme par exemple l'interaction spin-orbite, qui peut coupler plusieurs états électroniques différents entre eux.

1.2 Fonction d'onde électronique

La détermination théorique des états électroniques se fait à l'aide de méthodes de calculs numériques de chimie quantique. Avant de présenter la méthode numérique sur laquelle s'appuie les travaux décrits dans ce manuscrit nous allons décrire les symétries de la molécule qui permettent de classer et regrouper les états propres de l'Hamiltonien électronique. On définit ainsi une base d'états adaptée à notre problème.

1.2.1 Symétrie moléculaire

L'étude des symétries s'appuie dans le cas général d'une molécule polyatomique sur la théorie des groupes mais pour les molécules diatomiques sur lesquelles portent ce manuscrit le nombre de symétries est limité (groupes $C_{\infty v}$ et $D_{\infty h}$). On va donc expliciter chacune des symétries présentes.

- Symétrie de rotation : Dans le cas d'un atome l'Hamiltonien est à symétrie sphérique. Le moment orbital de l'électron l_i est donc un bon nombre quantique. Le fait d'approcher un deuxième noyau près du système, comme c'est le cas pour une molécule, va briser cette symétrie sphérique. Le moment orbital de chaque

électron ainsi que le moment orbital total \vec{L} ne sont plus conservés. Par contre on remarque que le système garde une symétrie cylindrique autour de l'axe internucléaire OZ . La projection Λ de \vec{L} sur cet axe est donc conservée. On peut choisir comme fonction d'onde électronique des fonctions propres à la fois de H_e et de L_z , notées $|\alpha, \Lambda\rangle$ en notation de Dirac (α regroupe tous les autres nombres quantiques non spécifiés).

- Réflexion par rapport à un plan contenant l'axe internucléaire, opérateur σ_v : il est clair qu'appliqué deux fois l'opérateur de réflexion redonne la molécule dans son état initial : $\sigma_v(\sigma_v\psi) = \psi$. L'opérateur a donc deux valeurs propres $+1$ et -1 : $\sigma_v\psi = \pm\psi$. Cependant cet opérateur ne commute pas avec L_z sauf si $L_z = 0$, on a $\sigma_v L_z = -L_z \sigma_v$. On peut par contre construire des états propres de H_e , σ_v (de valeur propre $\sigma = \pm 1$) et $|L_z|$ (de valeur propre $|\Lambda|$). Ces états s'écrivent pour $\Lambda \neq 0$: $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha, \Lambda\rangle + \sigma |\alpha, -\Lambda\rangle)$. On repère donc les états par $|\Lambda|$ et leur symétrie $+/-$ (correspondant à $\sigma = +1/-1$). On notera que si $|\Lambda| \neq 0$ l'état $+$ et l'état $-$ sont dégénérés.
- Inversion électronique par rapport au centre de l'axe internucléaire de la molécule : valable uniquement pour les molécules où les noyaux sont identiques, opérateur i . On appelle les états pairs les états de valeur propre $+1$ (noté g , gerade en allemand) et impairs ceux de valeur propre -1 (noté u , ungerade en allemand).

Les états électroniques sont notés $|\Lambda|_{g/u}^{(+/-)}$. La convention pour les états moléculaires est d'utiliser les lettres grecques majuscules, ainsi les états de nombre quantique $|\Lambda| = 0, 1, 2, 3, \dots$ sont désignés respectivement $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$. Par exemple l'état $|\alpha, \Lambda = 0, \sigma = 1, i = 1\rangle$ d'une molécule homonucléaire s'écrit Σ_g^+ .

1.2.2 Spin électronique

Jusqu'ici nous n'avons pas encore pris en compte la présence du spin électronique. L'Hamiltonien contient des termes de couplage dus à la présence d'un spin électronique (couplage spin-orbite H_{SO} , couplage spin-spin ...). Introduisons tout d'abord le spin sans rajouter à l'Hamiltonien ces termes de couplage (cela revient à négliger ces termes devant l'Hamiltonien électronique H_e , nous reviendrons sur ces termes de couplage dans la section 1.2.3). Le spin électronique total est \vec{S} . Les équations que nous avons obtenues précédemment sont toujours valables si on remplace \vec{L} par $\vec{L} + \vec{S}$. En effet lors du changement de repère (repère du laboratoire - repère moléculaire) il faut faire tourner les électrons mais aussi les spins. On définit alors le moment cinétique total $\vec{J} = \vec{N} + \vec{S}$.

L'Hamiltonien n'agissant pas sur les spins il commute avec les opérateurs \vec{S}^2 et \vec{S}_z . S et sa projection sur l'axe internucléaire $\Sigma = m_S$ sont donc des bons nombres quantiques. On obtient également que la projection de J sur l'axe est conservée : $m_J = \Omega = \Lambda + \Sigma$. En notation spectroscopique on note ces états : $^{2S+1}|\Lambda|_{g/u}^{(+/-)}$. Différentes notations sont utilisées suivant la valeur du spin S permettant de rappeler la valeur de $2S + 1$ qui représente la multiplicité de l'état : $S = 0$ correspond à l'état singulet, $S = 1/2$ correspond à l'état doublet, $S = 1$ correspond à l'état triplet ...

En utilisant $\vec{O}^2 = (\vec{J} - \vec{L} - \vec{S})^2$ on peut réécrire l'Hamiltonien rotationnel :

$$\begin{aligned}
H_{rot} = & \frac{\vec{J}^2}{2\mu R^2} + \frac{-J_z^2 + \vec{L}^2 - L_z^2 + \vec{S}^2 - S_z^2}{2\mu R^2} + \frac{L^+ S^- + L^- S^+}{2\mu R^2} + \frac{-J^+ L^- + J^- L^+}{2\mu R^2} \\
& + \frac{-J^+ S^- + J^- S^+}{2\mu R^2}
\end{aligned} \tag{1.24}$$

L'énergie associée au terme diagonal s'écrit désormais :

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} (J(J+1) - \Omega^2 + S(S+1) - \Sigma^2 - \Lambda^2) \tag{1.25}$$

Nous venons de présenter la structure de la molécule en supposant la hiérarchie en énergie $\Delta E_e \gg \Delta E_{SO} \gg \Delta E_{rot}$. Les trois termes H_e , H_{SO} et H_{rot} sont en fait en compétition. Nous verrons dans la section suivante que l'approximation de Born-Oppenheimer est valable pour d'autres cas (hiérarchie en énergie différente) mais la base d'états électroniques doit être choisie différemment.

1.2.3 Cas de Hund

La base d'états électroniques $^{2S+1}|\Lambda|_{g/u}^{(+/-)}$ représente une base adaptée au cas où l'interaction électrostatique domine. Ce choix de base ne sera plus forcément pertinent si des termes de couplage ont un effet important par rapport à cette interaction. L'étude du système complet composé de l'Hamiltonien électronique H_e du terme de couplage spin-orbite H_{SO} et du couplage rotationnel H_{rot} est complexe. Nous allons regarder les cas de Hund qui traduisent une approche perturbative du problème. La base d'états électroniques et l'approximation de Born-Oppenheimer sont définies à partir du terme dominant de l'Hamiltonien. Les autres termes sont traités comme des perturbations de cette base. Les cas de Hund correspondent aux différentes hiérarchies possibles des termes de l'Hamiltonien et donc aux différents choix possibles de base initiale.

Cas (a) de Hund

Il correspond à la hiérarchie : $\Delta E_e \gg \Delta E_{SO} \gg \Delta E_{rot}$

C'est le cas le plus courant. L'écart énergétique entre deux états électroniques est bien supérieur au couplage spin-orbite ou rotationnel. Les bons nombres quantiques sont définis par l'Hamiltonien électronique qui est le terme dominant. C'est le cas que nous avons étudié dans les sections précédentes. La notation des états électroniques est : $^{2S+1}|\Lambda|_{g/u}^{(+/-)}$ et les fonctions d'ondes s'écrivent : $|\alpha; \Lambda; S, \Sigma; J, \Omega, M_J; v\rangle$. \vec{L} est fortement couplé à l'axe internucléaire. L'interaction spin-orbite relie \vec{S} à l'axe internucléaire mais elle n'est pas suffisamment forte pour découpler \vec{L} de l'axe.

Le spin n'intervenant pas dans l'Hamiltonien ces états sont $2S + 1$ fois dégénérés en énergie auquel se rajoute la dégénérescence double des états $\Lambda \neq 0$. L'Hamiltonien spin-orbite, pris dans ce cas de Hund comme une perturbation, lève partiellement ces dégénérescences.

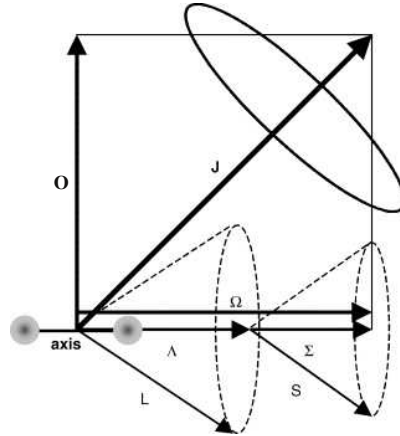


FIGURE 1.2 – Diagramme du cas (a) de Hund. Les précessions rapides de \vec{L} et \vec{S} autour de l'axe internucléaire sont indiqués par les ellipses en pointillés. La précession de \vec{J} est montrée par l'ellipse en trait plein.

Cas (c) de Hund

Il correspond à la hiérarchie : $\Delta E_{SO} > \Delta E_e \gg \Delta E_{rot}$

Ce cas se rencontre dans les molécules lourdes comme Cs_2 où le couplage spin-orbite ne peut plus être traité comme une simple perturbation. L'Hamiltonien spin-orbite est le terme dominant à partir duquel on définit la base d'états électroniques.

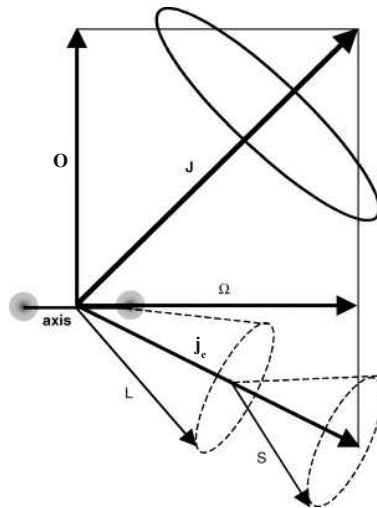


FIGURE 1.3 – Diagramme du cas (c) de Hund. La précession de \vec{J} est montrée par l'ellipse en trait plein tandis que les précessions de \vec{L} et \vec{S} dans la direction du moment cinétique électronique total \vec{j}_e sont en pointillés.

\vec{L} et \vec{S} sont fortement couplés entre eux et forment une résultante $\vec{j}_e = \vec{L} + \vec{S}$ dont la projection sur l'axe internucléaire est Ω . Les projections individuelles Λ et Σ ne sont plus définies. La notation des états électroniques devient alors : $|\Omega|_{g/u}^{(+/-)}$ où Ω est remplacé par sa valeur. Ainsi l'état $\Omega = 0$ de symétrie + et u se note 0_u^+ .

1.2.4 Méthode de calcul numérique des courbes de potentiel électroniques

Les différentes notations et équations utilisées ayant été détaillées, nous allons maintenant présenter les méthodes numériques, dites de chimie quantique, utilisées pour résoudre les équations 1.19 à commencer par celles donnant les états électroniques de la molécule. On notera que si l'approximation de Born-Oppenheimer est générale à toutes les molécules diatomiques les courbes de potentiel varient fortement d'une espèce à une autre. On se concentrera dans cette section à l'étude de la famille de molécules qui fait l'objet de ce manuscrit : les molécules bialcalines, associations de deux atomes alcalins (atomes ayant chacun, dans leur état fondamental, un électron de valence dans une couche s).

Nous disposons d'une base d'états électroniques fonctions propres de l'Hamiltonien H_e . Ces états ont pour énergie $U_n(R)$ où la distance internucléaire R est un paramètre. Les courbes $U_n(R)$ correspondent aux potentiels électroniques. Les calculs de chimie quantique ont été effectués dans notre groupe essentiellement par Mireille Aymar. Le détail de ces calculs ne fait pas l'objet de ce manuscrit mais j'ai au cours de mes travaux utilisé les résultats de courbes de potentiel et moments dipolaires électroniques. Je présente brièvement l'approche utilisée pour obtenir les courbes de potentiel et moments dipolaires. Plus de détails peuvent être trouvés dans les références [72, 70, 73].

Présentation de la méthode

Une méthode pour résoudre l'équation de Schrödinger pour un système à plusieurs électrons consiste à projeter la fonction d'onde sur une base de déterminants de Slater appelés configurations. Un déterminant de Slater est un produit antisymétrisé de fonctions d'onde à un électron appelées orbitales atomiques. La matrice Hamiltonienne obtenue dans cette base de fonctions associées à des électrons indépendants présente des couplages entre différents déterminants dus aux corrélations entre électrons. La diagonalisation de cette matrice permet d'obtenir les énergies du système. Avec cette méthode, appelée interaction de configurations (CI) le nombre de déterminants nécessaire pour décrire correctement le système va augmenter avec le nombre d'électrons. Si le temps de calcul reste raisonnable pour la molécule H_2 qui ne comporte que deux électrons, il faut utiliser des approximations supplémentaires pour les molécules plus lourdes.

L'idée de la méthode de pseudopotentiel est de représenter un atome, dans notre cas un atome alcalin, comme un atome à un électron de valence dans le champ d'un cœur ionique polarisable. Les molécules bialcalines sont alors représentées par deux cœurs et deux électrons et peuvent être traitées de manière similaire à la molécule H_2 .

Pseudopotentiel

On commence par étudier l'atome seul et en particulier le champ moyen des électrons des couches internes afin d'obtenir le potentiel exercé par le cœur ionique sur l'électron de valence $V_{ECP}(r)$. Pour déterminer ce pseudopotentiel on effectue tout d'abord un calcul Hartree-Fock tous électrons autoconsistant (SCF) [74, 75]. Cette méthode est basée sur un modèle à particules indépendantes, chaque électron ressentant la présence des autres électrons par l'effet d'un champ moyen. L'Hamiltonien est approché par une somme sur le nombre d'électrons d'opérateurs de Fock monoélectroniques F_i .

$$H_{HF} = \sum_i \mathbf{F}_i \text{ avec } \mathbf{F}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + V(\vec{r}_i) + J_i \quad (1.26)$$

où $V(\vec{r}_i)$ est le potentiel électrostatique créé par le noyau sur l'électron i et J_i le champ moyen créé par les électrons $j \neq i$. Pour résoudre le système on part d'une fonction d'onde de référence. La fonction d'onde est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater, puis on modifie chaque orbitale atomique, les unes après les autres, pour se rapprocher de la fonction d'onde exacte. On se base pour cela sur le principe variationnel. La fonction d'onde exacte de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie du système $E = \langle \Psi | H_{HF} | \Psi \rangle$. La procédure est itérative; chaque modification d'une orbitale atomique i va en effet modifier les opérateurs de Fock F_j avec $j \neq i$ (modification des champs moyens J_j). Une fois toutes les orbitales modifiées une première fois il faut donc recommencer la procédure avec ces nouveaux opérateurs. Le cycle est répété jusqu'à la convergence de l'énergie du système.

Une fois le calcul Hartree-Fock effectué on dispose de l'énergie E_{HF} du système, de l'énergie monoélectronique de l'électron de valence et de l'orbitale atomique de l'électron de valence $\phi_{valence}$. On choisit d'exprimer le pseudopotentiel sous une forme gaussienne [76, 77] :

$$V_{ECP}(r) = -\frac{1}{r} + \sum_i C_i r^{n_i} e^{-\alpha_i r^2} \quad (1.27)$$

où C_i , n_i et α_i sont des paramètres. On peut alors résoudre l'équation de Schrödinger à un électron avec l'Hamiltonien :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V_{ECP}(r) \quad (1.28)$$

et ajuster les paramètres C_i , n_i et α_i pour retrouver énergie et fonction d'onde de l'électron de valence du calcul Hartree-Fock. On obtient ainsi une forme analytique du potentiel exercé par le cœur ionique. On notera de plus que si le calcul Hartree-Fock est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée, la résolution de l'équation de Schrödinger à un électron permet d'obtenir tous les états de l'atome. La procédure, incluant les calculs Hartree-Fock, est répétée pour chacun des états s , p , ... de l'électron de valence.

Polarisation du cœur

Avec ces potentiels on pourrait étudier les molécules diatomiques; les résultats seraient toutefois éloignés des niveaux d'énergie exacts des molécules. En effet les calculs sont basés sur un modèle de cœur gelé : V_{ECP} est fixe et ne dépend pas de ce qui se passe autour du cœur ionique de l'atome. Cette hypothèse ne permet pas de rendre compte de la perturbation du cœur ionique par l'électron de valence.

Afin de prendre en compte ces interactions cœur-valence il est indispensable de rajouter au terme V_{ECP} calculé précédemment un terme de polarisation du cœur V_{CPP} [78] :

$$V_{CPP}(r) = -\frac{1}{2} \alpha \vec{f}^2 \text{ avec : } \vec{f} = \frac{\vec{r}}{r^3} F_l(r, \rho_l) \quad (1.29)$$

où α est la polarisabilité statique du cœur ionique et la fonction de coupure F_l introduite dans [78] permet d'annuler la pénétration de l'électron de valence à l'intérieur du cœur. Cette fonction de coupure qui dépend du moment angulaire l de l'électron de valence est définie par son rayon de coupure ρ_l :

$$F_l(r, \rho_l) = \begin{cases} 0 & r < \rho_l \\ 1 & r > \rho_l \end{cases} \quad (1.30)$$

Cette méthode est semi-empirique ; on résout l'équation de Schrödinger $(H - E)\Psi = 0$ et on ajuste les paramètres ρ_l de V_{CPP} pour retrouver les niveaux d'énergie atomiques qui sont connus expérimentalement.

Interaction de configurations

Une fois ces calculs de pseudopotentiels et potentiel de cœur effectués, le système moléculaire constitué de deux cœurs et de deux électrons de valence peut se traiter par la méthode d'interaction de configurations ci-dessus : ces potentiels effectifs permettent de définir des orbitales monoélectroniques utilisées pour former une base de déterminants de Slater dans laquelle on diagonalisera l'Hamiltonien effectif à deux électrons. La taille de la base des configurations est un compromis entre la précision voulue et le temps de calcul disponible. Le code numérique utilisé dans ce groupe pour ces calculs repose sur la méthode CIPSI (interaction de configurations par perturbation d'une fonction d'onde multiconfiguration sélectionnée itérativement) [74]. En pratique, pour un système à deux électrons, on diagonalise complètement la matrice hamiltonienne écrite dans la base choisie (interaction de configurations complète).

L'énergie du système finalement obtenue, qui correspond à l'énergie potentielle, dépend de la distance R . Les calculs sont ainsi répétés pour plusieurs distances afin d'obtenir des courbes de potentiel $U(R)$. La figure 1.4 montre un exemple de ces résultats avec la courbe de potentiel de l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ de Cs_2 . Ce potentiel est attractif à courte distance ($R \leq 5 \text{ a.u.}$). En effet le calcul prend en compte par un terme de polarisation les modifications du cœur ionique dues au champ créé par l'autre cœur, mais il ne contient pas le terme de répulsion entre les deux cœurs ioniques.

1.2.5 Répulsion cœur-cœur

Afin d'obtenir un potentiel complet valable pour toute distance internucléaire il reste à rajouter un terme correctif à courte portée. En première approximation la répulsion entre les deux cœurs ioniques provient de leur répulsion coulombienne :

$$\frac{Z(A)Z(B)}{R} \sim \frac{1}{R} \quad (1.31)$$

Mais cette correction n'est pas suffisante. il faut aussi prendre en compte l'effet d'induction d'un cœur sur l'autre. Il s'agit d'un effet de volume qui traduit la répulsion entre les nuages électroniques des deux cœurs. Pour des distances internucléaires très faibles la présence de ce terme répulsif est essentielle à la bonne description du potentiel électronique.

Cette correction peut être modélisée par une loi empirique en $a e^{-bR}$. Les valeurs des paramètres a et b ont été calculées pour plusieurs dimères d'alcalins par Jeung [79].

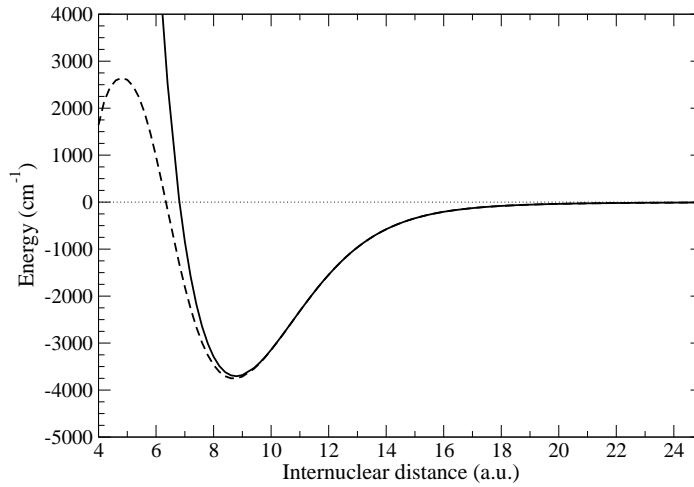


FIGURE 1.4 – Courbe de potentiel de l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ de Cs_2 obtenue après un calcul de chimie quantique (Trait pointillé). Rajout du terme de répulsion cœur-cœur au calcul précédent (trait plein).

Pour l'état $X^1\Sigma_g^+$ de la molécule de Cs_2 on peut voir l'effet répulsif de ce terme correctif sur la figure 1.4.

1.2.6 Interaction longue portée

La partie à longue portée des courbes de potentiel électroniques présente également quelques particularités. En effet dans la limite où la distance internucléaire devient très grande par rapport à la taille des atomes, la molécule peut être vue comme un système à deux atomes libres dont l'interaction mutuelle a un effet perturbatif. Les états atomiques étant connus, la théorie des perturbations permet de déterminer ces états moléculaires dits de grande élancement ou à longue portée.

Prenons un atome A et un atome B très éloignés l'un de l'autre. Le potentiel électrostatique entre ces deux atomes se note :

$$V^{el} = \sum_{k \in A} \sum_{l \in B} \frac{q_k q_l}{4\pi\epsilon_0 ||\vec{r}_{kl}||} = \sum_{l \in B} q_l V^B(\vec{r}_l) \quad (1.32)$$

où les sommes portent sur toutes les charges de A et de B et \vec{r}_{kl} est la distance entre deux charges. Cette interaction peut se comprendre comme la somme des différentes interactions dues aux potentiels $V^B(\vec{r}_l)$ créé par l'atome A au point où se trouve la charge q_l du second atome. Etant donné l'ordre de grandeur des distances mises en jeu \vec{r}_{kl} s'exprime comme une somme de la distance internucléaire \vec{R} et d'un terme négligeable devant R . On peut donc effectuer un développement limité du potentiel en $1/R$. Un tel développement fait apparaître les moments 2^j -polaires des atomes. Afin de pouvoir ultérieurement appliquer le théorème de Wigner-Eckart on écrit ces moments sous la forme de tenseurs irréductibles Q_j^m :

$$Q_j^m(A) = \sqrt{\frac{4\pi}{2j+1}} \sum_{k \in A} q_k r_{Ak}^j Y_j^m(\theta_{\vec{r}_{Ak}}, \phi_{\vec{r}_{Ak}}) \quad (1.33)$$

où $(\theta_{\vec{r}_{Ak}}, \phi_{\vec{r}_{Ak}})$ sont les angles polaires de \vec{r}_{Ak} . Avec cette approche multipolaire, la formule de l'interaction entre les deux atomes s'écrit [80, 81] :

$$V^{el} = \sum_{l_A, l_B=0}^{\infty} \frac{V_{l_A l_B}(A, B)}{R^{l_A + l_B + 1}} \quad (1.34)$$

avec :

$$V_{l_A l_B}(A, B) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{m=-\min(l_A, l_B)}^{\min(l_A, l_B)} \frac{(-1)^{l_B} (l_A + l_B)!}{\sqrt{(l_A + m)!(l_A - m)!(l_B + m)!(l_B - m)!}} Q_{l_A}^m(A) Q_{l_B}^{-m}(B) \quad (1.35)$$

où l'on a choisi de considérer l'axe de quantification Z comme allant de l'atome A vers l'atome B , ce choix étant responsable de l'apparition du terme $(-1)^{l_B}$. En regardant séparément chaque terme de la somme on voit ainsi apparaître l'interaction charge-charge en R^{-1} , charge-dipôle en R^{-2} , dipôle-dipôle en R^{-3} , dipôle-quadrupole en R^{-4} etc... Comme expliqué précédemment le terme V^{el} va être évalué en utilisant la théorie des perturbations. On aura ainsi par rapport à l'énergie de deux atomes libres une correction à l'ordre 1, $\Delta E^{(1)}$, correspondant aux interactions des moments permanents des atomes, puis une correction à l'ordre 2, $\Delta E^{(2)}$, correspondant à des moments induits ... Les moments permanents d'un atome dans son état fondamental sont nuls soit $\Delta E^{(1)} = 0$. L'interaction est donc dominée par les termes d'ordre 2 qui sont proportionnels à $(1/R^{(l_A + l_B + 1)})^2$. On peut écrire la correction en énergie sous la forme :

$$\Delta E^{(2)} = -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} - \dots \quad (1.36)$$

D'après les références [82, 80] cette série en $\frac{C_n}{R^n}$ ne converge pas, mais la troncature aux premiers ordres donne de bons résultats. Pour les interactions entre atomes alcalins les coefficients C_n , caractéristiques de l'atome étudié, ont été calculés précisément par [83, 84] dans le cas d'atomes dans leur état fondamental et par [85, 86] dans le cas d'atomes dans des états excités.

Ce développement perturbatif reste valable tant que les nuages électroniques des deux atomes ne se recouvrent pas, permettant la vision de deux atomes libres faiblement perturbés. La comparaison avec les calculs de chimie quantique à courte portée ou avec les résultats expérimentaux est la manière la plus simple d'obtenir la limite de validité de l'approche perturbative. On citera le rayon de LeRoy [87] qui donne une estimation plus concrète de la limite à partir de laquelle les nuages électroniques se recouvrent :

$$R_{LR} = 2 \left(\sqrt{\langle nl | r^2 | nl \rangle_A} + \sqrt{\langle n'l' | r^2 | n'l' \rangle_B} \right) \quad (1.37)$$

Typiquement les valeurs du rayon de LeRoy pour les molécules alcalines dans leur état fondamental sont de l'ordre de 25 *a.u.*.

Le formalisme utilisé ici est général et s'applique, en l'adaptant dans le cas moléculaire pour prendre en compte l'orientation de la molécule, pour tout type de particules A et B . La chapitre 5 traitera plus amplement du cas où A sera une molécule diatomique et où B sera soit un atome soit une molécule diatomique identique à A .

1.2.7 Moment dipolaire

Ces calculs de chimie quantique permettent d'obtenir, en plus de l'énergie des états électroniques, la valeur de certains opérateurs intégrés sur les coordonnées électroniques. On a en particulier accès aux éléments de matrice de \vec{r} :

- $\langle \Phi_n^{el} | \vec{r} | \Phi_n^{el} \rangle$ qui constitue le moment dipolaire permanent d'une molécule se trouvant dans l'état électronique n .
- $\langle \Phi_m^{el} | \vec{r} | \Phi_n^{el} \rangle$ avec $m \neq n$ qui constitue le moment dipolaire de transition entre deux états électroniques de la molécule.

La connaissance des moments dipolaires de transition est importante car ils interviennent lors de l'interaction de la molécule avec un champ externe. Nous y reviendrons plus en détail dans la partie 1.5

1.2.8 Spectres expérimentaux

La section 1.2.4 présente une méthode de calculs de chimie quantique permettant d'obtenir des courbes de potentiels électroniques. En résolvant, avec ces courbes de potentiel, l'équation de Schrödinger du mouvement relatif des cœurs ioniques (nous verrons en détails dans la section suivante la procédure que nous utilisons) on peut alors obtenir les énergies des niveaux vibrationnels liés de la molécule. La démarche inverse est également possible. En partant d'un spectre expérimental on peut construire une courbe de potentiel dont les énergies propres redonnent les énergies de la molécule avec la précision spectroscopique. On mentionnera par exemple la méthode RKR (Rydberg-Klein-Rees) [88, 89, 90] ou la méthode IPA (Inverted Perturbation Analysis) [91].

Sauf exception, les calculs de chimie quantique ne permettent pas à l'heure actuelle d'obtenir les niveaux d'énergies de la molécule avec une précision spectroscopique. On préférera donc utiliser les courbes RKR lorsqu'elles sont disponibles. Lorsque les données spectroscopiques ne sont pas suffisantes pour obtenir l'intégralité de la courbe de potentiel on peut tout de même améliorer partiellement la description du système. Un ajustement empirique est réalisé sur les courbes issues des calculs de chimie quantique pour retrouver localement la structure du spectre expérimental.

1.3 Fonction d'onde vibrationnelle

Nous allons dans cette section décrire la méthode MFGR (Mapped Fourier Grid Representation) que nous avons utilisée pour obtenir les énergies et fonctions d'onde vibrationnelles de la molécule. On se place dans l'approximation adiabatique où les couplages entre états électroniques sont négligés. L'équation de Schrödinger pour les mouvements des cœurs s'écrit (équation 1.19) :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(R) \right] \chi_v^{vib}(R) = E^{tot} \chi_v^{vib}(R) \quad (1.38)$$

où $V(R)$ apparaît comme un potentiel effectif dans cette équation. Son expression exacte dépend de la base d'états électroniques du système. Par exemple dans le cas (a) de Hund on a :

$$V(R) = U_n(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} (J(J+1) - \Omega^2 + S(S+1) - \Sigma^2 - \Lambda^2) \quad (1.39)$$

Plusieurs approches existent pour résoudre cette équation. On peut citer par exemple la méthode de Numerov [92]. Celle-ci se base sur un algorithme de propagation employé avec une énergie d'essai, un processus itératif sur les fonctions d'onde permettant de faire converger cette valeur d'essai vers l'énergie du niveau vibrationnel le plus proche. On recommence alors la procédure pour trouver l'ensemble des niveaux. Dans cette méthode on choisit de discrétiser l'espace et de représenter la fonction d'onde par ses valeurs $\Psi(R_j)$ aux différents points de la grille. On obtient ainsi une fonction d'onde discrétisée qui est une approximation de la fonction d'onde réelle.

Une autre approche, la méthode VBR (Variational basis representation), consiste à représenter la fonction d'onde par sa projection sur une base de taille N_f de fonctions orthonormées. Dans cette méthode les opérateurs de l'Hamiltonien s'écrivent comme une matrice de taille $(N_f \times N_f)$, les valeurs propres pouvant être obtenues par diagonalisation.

La méthode que nous avons utilisée, la méthode FGR (Fourier Grid Representation), peut être considérée comme un cas particulier, par son choix de la base de fonctions, de la méthode VBR. Cette méthode FGR a été proposée et longuement étudiée par R. Kosloff [93, 94]. Elle a été depuis utilisée à de nombreuses reprises [95, 96, 97, 98, 99, 100, 71].

1.3.1 Méthode de grille

La fonction d'onde est représentée par ses valeurs $\Psi(R_j)$ aux différents points d'une grille de taille N . Par ailleurs cette même fonction d'onde peut aussi être approchée par une combinaison linéaire d'un nombre fini N_f de vecteurs de base g_n :

$$\Psi(R) \approx \sum_{n=1}^{N_f} a_n g_n(R) \quad (1.40)$$

Dans cette décomposition la fonction d'onde est représentée par les points d'échantillonnages a_k , appelés points de collocation. On a pour chaque point de la grille $\Psi(R_j) = \sum_{n=1}^{N_f} a_n g_n(R_j)$ ou sous forme matricielle :

$$\Psi = \mathbf{G}a \quad (1.41)$$

En choisissant un nombre de points de grille en R de même taille N que la taille N_f de notre base de vecteurs la matrice G est inversible : $a = G^{-1}\Psi$. La description de la fonction d'onde par sa projection sur les vecteurs g_n est donc équivalente à sa description par son échantillonnage sur des valeurs discrètes $\Psi(R_j)$. Le passage de la représentation

par une base de fonctions à une représentation par un échantillonnage se fait au moyen d'une transformation unitaire.

1.3.2 Fonctions de base

L'énergie potentielle peut être décrite par ses valeurs aux points de grille R_j . Afin de résoudre l'équation de Schrödinger on choisit donc de prendre une base g_k adaptée à l'autre opérateur de l'Hamiltonien, celui d'énergie cinétique. Le choix employé dans la méthode FGR est d'utiliser une base d'ondes planes. Les vecteurs s'écrivent :

$$g_k(R) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ip_k R}, \text{ avec } p_k = \frac{2\pi k}{L} \quad (1.42)$$

k variant de $-(N/2 - 1)$ à $N/2$. L représente ici la taille de la grille en R , celle-ci étant donnée simplement par une série de points équidistants allant de R_{min} à R_{max} :

$$R_j = R_{min} + (j - 1) * \frac{L}{N}$$

La fonction d'onde s'écrit alors :

$$\Psi(R) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} a_k e^{ip_k R} \quad (1.43)$$

avec les coefficients :

$$a_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N \Psi(R_j) e^{-ip_k R_j} \quad (1.44)$$

Ces coefficients représentent l'amplitude de la fonction d'onde dans l'espace des impulsions.

On voit qu'il reste deux paramètres libres qui caractérisent la base choisie : la taille de la grille L et le nombre de fonctions de base N . Ces deux paramètres sont définis par le problème physique que l'on cherche à résoudre.

En première approximation la taille de la grille L doit prendre en compte la zone de mouvement classique. Mais la fonction d'onde présente également une décroissance exponentielle dans la zone classiquement interdite. L'extension de la fonction d'onde dans cette zone n'étant pas négligeable, il faut étendre la taille de la grille au domaine classiquement interdit.

Le nombre de fonctions de base N est lié à la précision recherchée. Il existe néanmoins une limite inférieure au nombre de points nécessaire. En effet avec une base d'onde plane l'impulsion maximale que l'on peut décrire est donnée par l'équation 1.42 avec l'indice maximal $k = N/2$ soit : $p_{max}^g = \pi \frac{N}{L}$. Afin de décrire correctement le système p_{max}^g doit être supérieure ou égale à l'impulsion maximale accessible dans le problème physique. La limite inférieure pour N peut donc s'écrire, en remplaçant l'impulsion par l'énergie cinétique E_{max} associée :

$$N > \frac{\sqrt{2\mu E_{max}} L}{\pi} \quad (1.45)$$

ou en utilisant le pas de la grille $\Delta R = L/N$:

$$\Delta R < \frac{\pi}{\sqrt{2\mu E_{max}}} \quad (1.46)$$

Le nombre de points minimum que l'on obtient correspond à avoir au moins un point entre chaque noeud de la fonction d'onde. On peut réduire le pas de la grille, donc augmenter la densité de points, afin d'avoir une représentation plus précise de cette fonction d'onde.

1.3.3 Opérateur d'énergie potentielle et d'énergie cinétique

Les opérateurs sont représentés par leurs éléments de matrice dans la base choisie. Ainsi un opérateur \mathbf{A} agissant sur la fonction d'onde s'écrit dans l'espace des coordonnées :

$$\mathbf{A}\Psi(R)|_{R=R_i} = \sum_{j=1}^N A_{i,j}\Psi(R_j) \quad (1.47)$$

avec $A_{i,j}$ les éléments de matrice notés également $\langle R_j | A | R_i \rangle$. L'Hamiltonien s'écrit sous forme matricielle. Les valeurs propres et vecteurs propres de cette matrice, obtenus après diagonalisation, représentent l'énergie et la fonction d'onde vibrationnelle des niveaux liés de la molécule.

Il nous reste à expliciter les éléments de matrice de l'opérateur d'énergie potentielle et de l'opérateur cinétique.

Opérateur énergie potentielle

Dans l'espace des coordonnées R_i cet opérateur est diagonal et ses éléments de matrice s'écrivent :

$$V_{i,j} = V(R_i)\delta_{i,j} \quad (1.48)$$

Opérateur énergie cinétique

Cet opérateur met en jeu les dérivées de la fonction d'onde par rapport à R . Il n'est donc pas diagonal dans l'espace des coordonnées. Il est par contre diagonal dans l'espace des impulsions et il suffit donc d'effectuer un changement de base pour obtenir son expression sur la grille des R_j . Ce changement de base revient à effectuer une transformation de Fourier. Dans notre cas on peut calculer une expression analytique des dérivées $n^{\text{ième}}$ par rapport à R :

$$\begin{aligned} \Psi(R)^{(n)}|_{R=R_j} &= \left(\sum_{k=-N/2+1}^{N/2} a_k e^{ip_k R} \right)_{R=R_j}^{(n)} \\ &= \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} \left[\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l=1}^N \Psi(R_l) e^{-ip_k R_l} \right] e^{ip_k R_j} \left(ik \frac{2\pi}{L} \right)^n \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} \sum_{l=1}^N \Psi(R_l) e^{ik(j-l)2\pi/N} \left(ik \frac{2\pi}{L} \right)^n \end{aligned} \quad (1.49)$$

où on a utilisé $R_j - R_l = (j-l)\frac{L}{N}$. On peut écrire un résultat analytique de cette somme pour les premières et deuxièmes dérivées [100, 95], ce qui permet d'écrire les éléments de matrice de l'opérateur d'énergie cinétique T :

$$\begin{cases} T_{ii} = \frac{\pi^2}{\mu L^2} \frac{N^2 + 2}{6} \\ T_{ij} = (-1)^{i-j} \frac{\pi^2}{\mu L^2} \frac{1}{\sin^2 [(i-j)\pi/N]} \end{cases} \quad (1.50)$$

1.3.4 Interpolation

Après diagonalisation les vecteurs propres correspondent à des fonctions d'onde discrétisées $\Psi(R_j), j = 1 \dots N$. Afin d'évaluer la fonction d'onde en dehors des points de la grille il faut procéder à une interpolation. En raison du caractère fortement oscillant des fonctions vibrationnelles, une interpolation linéaire donne de mauvais résultats [101]. Une meilleure approche est de s'appuyer sur les propriétés de la représentation de Fourier de la méthode FGR [94]. Les fonctions d'interpolation sont données par [94] :

$$\Psi(R) = \sum_{j=1}^N \Psi(R_j) \operatorname{sinc} \left[\frac{\pi}{\Delta R} (R - R_j) \right] \quad (1.51)$$

où R_j sont les points de grille, ΔR le pas de la grille et $\operatorname{sinc}(x) = \frac{\sin(x)}{x}$.

1.3.5 Mapping

La méthode de grille de Fourier est une méthode à pas constant ; le nombre de points est une fonction linéaire de la taille de la grille d'espace et du pas de grille choisie. La profondeur maximale du puits de potentiel détermine l'impulsion maximale accessible au système, et impose un nombre de points minimum nécessaire au calcul. Afin de réduire ce nombre de point de grille, le pas de grille peut être adapté au potentiel V . En effet la relation obtenue entre pas de grille et potentiel est locale. On peut donc travailler avec un pas de grille s variable vérifiant en chaque point la relation :

$$s(R) = \frac{\pi}{\sqrt{2\mu(V_{max} - V(R))}} \quad (1.52)$$

Ainsi le pas de grille est adapté à la forme du puits ("mapping" du potentiel, en anglais). Le pas de grille sera grand, et donc la densité de points faible, dans la région asymptotique du potentiel, région où la fonction d'onde varie lentement. Au contraire dans la région où la fonction d'onde varie rapidement on aura un nombre de points plus élevé afin de pouvoir suivre ces variations. Cette méthode dite MFGR (Mapped Fourier Grid Representation) [71, 102] représente un gain de calcul important par rapport à la méthode à pas constant où p_{max} imposait une grille fine même dans la région d'oscillation lente.

Pour effectuer les calculs il faut se ramener à la situation avec pas constant. On effectue donc un changement de variable $x_i = g(R_i)$, la fonction de transformation g étant définie afin de faire correspondre à notre pas optimal $s(R)$ un pas Δx constant :

$$g(R) = x = \int_{R_0}^R \frac{\sqrt{2\mu(V_{max} - V(R))}}{\pi} dR \quad (1.53)$$

où R_0 correspond à la borne inférieure de notre grille, choisie à une position légèrement inférieure à celle du mur répulsif du potentiel (pour décrire correctement la décroissance exponentielle de la fonction d'onde dans la zone classiquement interdite).

L'équation de Schrödinger s'écrit dans cette nouvelle base :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} J^{-1} \frac{d}{dx} J^{-1} \frac{d}{dx} \Psi + V(x)\Psi = E\Psi \quad (1.54)$$

où l'on a introduit la matrice Jacobienne $dR = J(x)dx$

La nouvelle matrice Hamiltonienne obtenue n'est pas symétrique [101]. Pour se ramener à une formulation basée sur une matrice symétrique, on introduit une nouvelle fonction d'onde $\phi(x)$ définie par :

$$\Phi(x) = J^{\frac{1}{2}}(x)\Psi(x) \quad (1.55)$$

L'équation 1.54 devient alors :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{4\mu} \left(\frac{1}{J^2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dx^2} \frac{1}{J^2} \right) + \bar{V} \right) \Phi = E\Phi \quad (1.56)$$

avec le potentiel effectif :

$$\bar{V}(x) = V(x) + \frac{1}{2\mu} \left(\frac{7(J')^2}{4J^4} - \frac{1}{2} \frac{J''}{J^3} \right) \quad (1.57)$$

En réutilisant le calcul de la dérivée (Eq. 1.49) on obtient les éléments de matrice de l'opérateur énergie cinétique. On vérifie bien que la matrice est symétrique [101] :

$$\begin{cases} T_{ii} = \frac{\pi^2}{\mu L^2} \frac{N^2 + 2}{6} \frac{1}{J_i^2} \\ T_{ij} = (-1)^{i-j} \frac{\pi^2}{2\mu L^2} \frac{1}{\sin^2[(i-j)\pi/N]} \left(\frac{1}{J_i^2} + \frac{1}{J_j^2} \right) \end{cases} \quad (1.58)$$

Une fois la fonction d'onde Φ connue l'opération inverse de l'équation 1.55 permet de revenir à la fonction d'onde Ψ .

1.3.6 Base de sinus

Si la méthode MFGR permet d'obtenir de manière rapide l'ensemble des énergies et fonctions d'onde des niveaux vibrationnels liés d'un état moléculaire, les résultats contiennent également des solutions non physiques. Les maxima des fonctions d'onde de ces niveaux fantômes sont situés sur les bords de la grille dans des régions classiquement interdites.

Des travaux d'améliorations de la méthode MFGR [103, 104] ont montré qu'utiliser comme fonction de bases, à la place d'ondes planes, des fonctions sinusoidales adaptées

à la grille (c'est à dire qui s'annule sur les bords) permettait d'obtenir des résultats sans niveau fantôme. Concrètement on remplace les fonctions de l'équation 1.42 par :

$$s_k(x) = \sqrt{\frac{2}{N}} \sin\left(k \frac{\pi}{L} x\right) \quad (1.59)$$

et on recalcule les termes cinétiques en utilisant le même formalisme que celui utilisé avec les bases d'onde planes.

1.3.7 Continuum vibrationnel

Travaillant dans une grille de dimension finie on obtient uniquement des niveaux d'énergies discrets. Le continuum vibrationnel est donc discrétisé en énergie. Les fonctions d'onde des niveaux libres que l'on obtient sont toutefois normalisées à 1 de la même manière qu'une fonction d'onde liée. Il est donc nécessaire de procéder à une étape supplémentaire pour utiliser un autre critère de normalisation. Dans les conventions habituelles les fonctions d'onde du continuum sont normalisées en énergie. La fonction d'onde normalisée en énergie Φ_{E_n} est reliée à la fonction d'onde normalisée à 1 Ψ_{E_n} par la densité d'états en énergie : $\frac{\partial E}{\partial n}|_{E=E_n}$ à l'énergie E_n . On a la relation [65, 105, 106] :

$$\Phi_{E_n} = \left[\frac{\partial E}{\partial n} \Big|_{E=E_n} \right]^{1/2} \Psi_{E_n} \quad (1.60)$$

1.4 Au delà de l'approximation adiabatique

La procédure présentée ci-dessus permet d'obtenir la fonction d'onde vibrationnelle et l'énergie de la molécule lorsque l'on utilise l'approximation adiabatique. On va maintenant résoudre l'équation de Schrödinger en prenant en compte les termes de couplage. On présentera d'abord le formalisme pour résoudre les équations couplées 1.17 avec la méthode MFGR. On explicitera ensuite les exemples de l'Hamiltonien spin-orbite H_{SO} et de l'Hamiltonien rotationnel H_{rot} , termes de couplage qui apparaissent lors de l'utilisation du cas (a) de Hund.

1.4.1 Potentiel multi-voies

A une voie, pour une grille de taille N , la matrice d'énergie cinétique T a une dimension de $N \times N$. La matrice Hamiltonienne s'écrit : $\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}$. Supposons maintenant que l'on étudie un problème à deux voies, c'est à dire qu'un terme de l'Hamiltonien couple deux états électroniques entre eux. On peut alors écrire la matrice Hamiltonienne sous forme de bloc :

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V} = \begin{pmatrix} T & 0 \\ 0 & T \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_{1,1}(x) & V_{1,2}(x) \\ V_{2,1}(x) & V_{2,2}(x) \end{pmatrix} \quad (1.61)$$

où $V_{\gamma,\gamma'}(x)$ sont des blocs diagonaux de taille $N \times N$: $\langle x_i | V_{\gamma,\gamma'} | x_j \rangle = \delta_{ij} V_{\gamma,\gamma'}(x_j)$. La grille $\{x_j\}$ utilisée est la même pour les deux états électroniques. La diagonalisation de

l'Hamiltonien nous donnera alors les énergies propres du système des deux états. Les fonctions d'onde vibrationnelles obtenues seront des combinaisons linéaires de fonctions des états 1 et 2, $\Psi_v^{ad} = A\Psi_1 + B\Psi_2$. Les coefficients représentent, pour un niveau vibrationnel v donné, les poids de chacun des états électronique mis en jeu et nous renseigne donc sur l'intensité du couplage.

Cette méthode peut se généraliser pour des problèmes à n voies. La taille de la matrice étant proportionnelle à n^2 la procédure est adaptée aux problèmes couplant un nombre de voies restreint.

1.4.2 Couplage Spin-Orbite (SO)

Le premier terme de couplage que nous allons détailler est celui de l'Hamiltonien spin-orbite :

$$H_{SO} = A_{SO}(R)\vec{L}\cdot\vec{S} = A_{SO}(R)(L_zS_z + \frac{L^+S^- + L^-S^+}{2}) \quad (1.62)$$

Dans le cadre de ce manuscrit on étudie principalement les niveaux vibrationnels liés des états moléculaires fondamental ou faiblement excités. Pour discuter de l'Hamiltonien spin-orbite nous allons prendre pour exemple le couplage entre les états $A^1\Sigma^+$ et $b^3\Pi$ qui forment les états 0^+ (voir figure 1.5). Nous étudierons ces états 0^+ à de nombreuses reprises tout au long de ce manuscrit. Les états $A^1\Sigma^+$ et $b^3\Pi$ convergent vers la première limite de dissociation $ns + np$. Nous allons donc étudier le couplage spin-orbite pour l'ensemble des états moléculaires qui convergent à longue portée vers cette limite de dissociation $ns + np$, l'Hamiltonien spin-orbite couplant tous ces états électroniques entre eux. Pour simplifier les notations on supposera la molécule hétéronucléaire (absence de symétrie g/u). La même méthode peut être appliquée aux molécules homonucléaires en séparant les états de parité g des états de parité u , l'Hamiltonien considéré ne couplant pas deux états de parité différente.

On considère donc les quatre états $A^1\Sigma^+$, $c^3\Sigma^+$, $B^1\Pi$ et $b^3\Pi$ qui convergent vers la même limite $ns + np$. Le couplage spin-orbite levant partiellement la dégénérescence on va noter séparément pour chaque état triplet les trois projections $\Sigma = -1, 0, +1$ et pour chaque état Π les projections $\Lambda = -1, +1$. On a donc dans la base $||\Lambda, S, \Sigma, \Lambda\rangle$ 12 états possibles. La base $||\Lambda, S, \Sigma, \Lambda\rangle$ est formée des vecteurs (dans l'ordre) : $|1111\rangle$, $|111-1\rangle$, $|1101\rangle$, $|110-1\rangle$, $|11-11\rangle$, $|11-1-1\rangle$, $|1001\rangle$, $|100-1\rangle$, $|0110\rangle$, $|0100\rangle$, $|01-10\rangle$ et $|0000\rangle$. En écrivant l'Hamiltonien H_{SO} sous forme matricielle on obtient l'équation 1.63 (voir page suivante). Pour alléger les notations, on considère pour le moment que les éléments de matrice de $A_{SO}(R)$ sont tous identiques : $\langle\phi_m | A_{SO}(R) | \phi_n\rangle = \frac{\Delta_a}{3}$.

Cette matrice générale peut être réduite dans certaines situations. En effet le potentiel effectif total correspond à $V = U_e + H_{SO}$. Or lorsque l'on étudie les niveaux vibrationnels fortement liés, seul le fond des puits de potentiel intervient. Dans ces conditions l'écart énergétique dû à U_e entre les états A et b d'une part et les états B et c d'autre part est de l'ordre de quelques milliers de cm^{-1} . Les couplages spin-orbite entre ces deux couples d'états, de l'ordre de la centaine de cm^{-1} , peuvent être négligés. On peut donc limiter notre base d'étude aux sept états issus de $A^1\Sigma^+$ et $b^3\Pi$. Ce sont dans la notation $||\Lambda, S, \Sigma, \Lambda\rangle$ les états : $|0000\rangle$, $|1111\rangle$, $|1101\rangle$, $|11-11\rangle$, $|111-1\rangle$, $|110-1\rangle$, $|11-1-1\rangle$. Par ailleurs l'Hamiltonien spin-orbite ne couple pas deux états ayant des projections Ω différentes. En se restreignant en plus à $\Omega = 0$ le couplage se limite aux

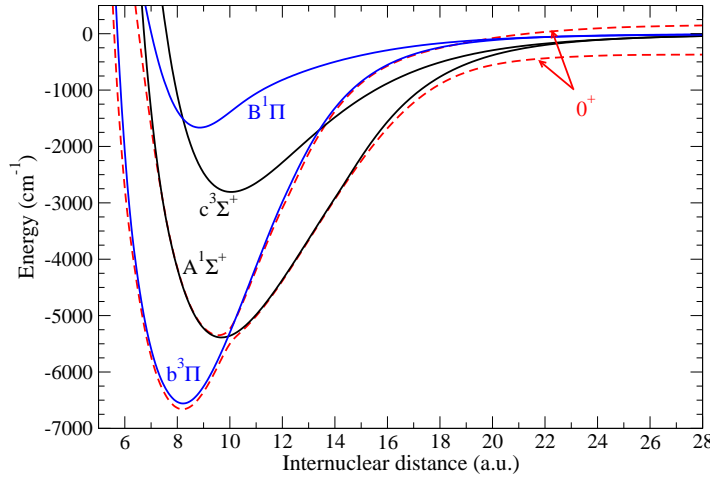


FIGURE 1.5 – En trait plein : courbes de potentiel des états excités de RbCs convergeant vers la première limite de dissociation $6s+5p$. En trait pointillé les courbes 0^+ issues du couplage spin-orbite entre $A^1\Sigma^+$ et $b^3\Pi$. Le zéro d'énergie correspond à la limite de dissociation $6s + 5p$.

$$H_{SO} = \frac{\Delta_a}{3} \begin{array}{c} \begin{array}{cccccc|cc|cc|c} & & b^3\Pi & & & & B^1\Pi & & c^3\Sigma^+ & & A^1\Sigma^+ \\ \left(\begin{array}{cccccc|cc|cc|c} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ \hline 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right) & \begin{array}{c} b^3\Pi \\ \\ \\ \\ \\ \\ \hline B^1\Pi \\ \\ \hline c^3\Sigma^+ \\ \\ \hline A^1\Sigma^+ \end{array} \end{array} \end{array} \quad (1.63)$$

Equation 1.63 : La base $|\Lambda, S, \Sigma, \Lambda\rangle$ est formée des vecteurs (dans l'ordre) : $|1111\rangle, |111-1\rangle, |1101\rangle, |110-1\rangle, |11-11\rangle, |11-1-1\rangle, |1001\rangle, |100-1\rangle, |0110\rangle, |0100\rangle, |01-10\rangle$ et $|0000\rangle$.

trois états : $|\Lambda = -1, S = 1, \Sigma = +1\rangle$, $|\Lambda = +1, S = 1, \Sigma = -1\rangle$ et $|\Lambda = 0, S = 0, \Sigma = 0\rangle$. Dans ce sous-espace H_{SO} s'écrit :

$$H_{SO} = \frac{\Delta_a}{3} \begin{pmatrix} b^3\Pi_{\Lambda=-1} & b^3\Pi_{\Lambda=+1} & A^1\Sigma^+ \\ -1 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.64)$$

Pour des raisons de symétries les états $|\Lambda| = 1$ sont notés dans le cas (a) de Hund : $|\Pi^\pm\rangle = |\Lambda = \pm 1\rangle = (|\Lambda = +1\rangle \pm |\Lambda = -1\rangle)/\sqrt{2}$. Dans cette nouvelle base, la matrice précédente (1.64) se réécrit :

$$H_{SO} = \frac{\Delta_a}{3} \begin{pmatrix} b^3\Pi^+ & b^3\Pi^- & A^1\Sigma^+ \\ -1 & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & -1 & 0 \\ 1/\sqrt{2} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.65)$$

L'état non couplé est l'état 0^- . En se concentrant sur les états 0^+ , il reste deux états couplés. On obtient une forme similaire au cas atomique :

$$H_{SO} = \begin{pmatrix} b^3\Pi_{\Omega=0} & A^1\Sigma^+ \\ -\frac{\Delta_a}{3} & \frac{\Delta_a\sqrt{2}}{3} \\ \frac{\Delta_a\sqrt{2}}{3} & 0 \end{pmatrix} \quad (1.66)$$

Revenons maintenant aux éléments de matrice de la constante de couplage A_{SO} . Les éléments $\langle \phi_m | A_{SO}(R) | \phi_n \rangle$ dépendent des états électronique m et n , et de la distance internucléaire R . La matrice 2×2 que l'on a obtenue va contenir l'élément diagonal $\langle b^3\Pi | A_{SO}(R) | b^3\Pi \rangle$ que l'on note $\frac{V_d(R)}{3}$ et l'élément $\langle b^3\Pi | A_{SO}(R) | A^1\Sigma^+ \rangle$ que l'on note $\frac{V_{od}(R)}{3}$. On obtient donc la matrice de couplage :

$$H_{SO} = \begin{pmatrix} -\frac{V_d(R)}{3} & \frac{V_{od}(R)\sqrt{2}}{3} \\ \frac{V_{od}(R)\sqrt{2}}{3} & 0 \end{pmatrix} \quad (1.67)$$

Les couplages V_d et V_{od} sont déterminés soit en partant des calculs de chimie quantique effectués pour obtenir les courbes de potentiel électroniques (voir 1.2.4), soit en ajustant les paramètres de couplage pour rendre compte des spectres obtenus expérimentalement.

1.4.3 Couplage rotationnel

Le couplage spin-orbite seul n'est pas toujours suffisant pour interpréter des spectres expérimentaux, notamment lorsque ceux-ci concernent des niveaux rotationnels de moment angulaire J élevé. Il est alors nécessaire de prendre en compte les

couplages dus à l'Hamiltonien rotationnel. Ainsi pour étudier avec précision les états 0^+ mentionnés ci-dessus on rajoute les termes de couplage :

$$\frac{-J^+S^- + J^-S^+}{2\mu R^2} \quad (1.68)$$

En partant du terme spin-orbite H_{SO} décrit dans la section précédente, le couplage introduit nécessite d'étendre la base aux états $b^3\Pi, \Omega = 1$ et $b^3\Pi, \Omega = 2$. Avec les deux états $A^1\Sigma^+$ et $b^3\Pi, \Omega = 0$ couplés par le terme spin-orbite on a donc une base à quatre états, et les éléments de la matrice de couplage s'écrivent :

$$H_{couplage} = \begin{pmatrix} A^1\Sigma^+ & b^3\Pi_{\Omega=0} & b^3\Pi_{\Omega=1} & b^3\Pi_{\Omega=2} \\ 0 & \frac{V_{od}(R)\sqrt{2}}{3} & 0 & 0 \\ \frac{V_{od}(R)\sqrt{2}}{3} & -\frac{V_d(R)}{3} & -\frac{\sqrt{2X}}{2\mu R^2} & 0 \\ 0 & -\frac{\sqrt{2X}}{2\mu R^2} & 0 & -\frac{\sqrt{2(X-2)}}{2\mu R^2} \\ 0 & 0 & -\frac{\sqrt{2(X-2)}}{2\mu R^2} & \frac{V_d(R)}{3} \end{pmatrix} \quad (1.69)$$

avec $X = J(J+1)$. N'ayant pas pris en compte le couplage spin-orbite avec les états $c^3\Sigma^+$ et $B^1\Pi$ cette description n'est qu'une approximation valable sur un domaine restreint d'énergie (inférieure à $\approx -3000 \text{ cm}^{-1}$ dans le cas de la figure 1.5). Dans son étude des états 0^+ de NaCs le groupe de Stolyarov [107] est allé plus loin faisant intervenir ces couplages vers d'autres états :

- d'une part en faisant dépendre de Ω le coefficient V_d . En effet les états supplémentaires ne perturbent pas de la même manière l'état $\Omega = 1$ et l'état $\Omega = 2$. La perturbation va donc engendrer un décalage en énergie entre les deux états, décalage pris en compte en remplaçant le terme diagonal V_d par deux termes différents $V_d^{(2)}$ et $V_d^{(0)}$
- d'autre part un terme empirique ξ traduisant un couplage spin-orbite indirect entre états électroniques.

La matrice de couplage s'écrit au final :

$$H_{couplage} = \begin{pmatrix} A^1\Sigma^+ & b^3\Pi_{\Omega=0} & b^3\Pi_{\Omega=1} & b^3\Pi_{\Omega=2} \\ 0 & \frac{V_{od}(R)\sqrt{2}}{3} & -\xi \frac{\sqrt{2X}}{2\mu R^2} & 0 \\ \frac{V_{od}(R)\sqrt{2}}{3} & -\frac{V_d^{(0)}(R)}{3} & \frac{\sqrt{2X}}{2\mu R^2} & 0 \\ -\xi \frac{\sqrt{2X}}{2\mu R^2} & -\frac{\sqrt{2x}}{2\mu R^2} & 0 & -\frac{\sqrt{2(X-2)}}{2\mu R^2} \\ 0 & 0 & -\frac{\sqrt{2(X-2)}}{2\mu R^2} & \frac{V_d^{(2)}(R)}{3} \end{pmatrix} \quad (1.70)$$

Il existe d'autres termes de couplage entre états électroniques par exemple les termes de structure hyperfine que nous traiterons en détail au chapitre 4.

1.5 Traitement des perturbations

Les calculs de chimie quantique et la méthode de grille présentées ci-dessus permettent de déterminer la fonction d'onde totale, électronique, vibrationnelle, rotationnelle d'une molécule isolée en tenant compte de sa structure fine. Le reste de ce manuscrit va être consacré à l'étude des effets et applications possibles d'autres interactions qu'elles soient internes au système (structure hyperfine, interactions à longue portée) ou externes (effet Zeeman, effet Stark). On se limitera toujours au cas où l'effet peut se traiter par une approche perturbative. Dans ce cadre, la théorie des perturbations permet de calculer le déplacement en énergie dû à un potentiel V pour une molécule se trouvant dans un niveau d'énergie E_i avec une fonction d'onde totale Ψ_i :

$$\text{à l'ordre 1 : } V^{(1)} = \langle \Psi_i | V | \Psi_i \rangle \quad (1.71)$$

$$\text{à l'ordre 2 : } V^{(2)} = \sum_f \frac{\langle \Psi_i | V | \Psi_f \rangle \langle \Psi_f | V | \Psi_i \rangle}{E_f - E_i} \quad (1.72)$$

La fonction d'onde s'écrit pour une molécule animée d'un mouvement de rotation : $\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \phi_\alpha^{el}(\vec{r}, R) \Psi_N^{rot}(\theta, \phi) \frac{\chi_v^{vib}(R)}{R}$. Une autre approche consiste à considérer la rotation de la molécule comme une perturbation au même titre que le potentiel V . Cette approche n'est utilisée que dans les cas où l'Hamiltonien rotationnel H_{rot} est négligeable devant les termes vibrationnels et électroniques. La fonction d'onde utilisée dans les équations 1.71 est alors constituée des parties électroniques et vibrationnelles de la fonction d'onde : $\Psi(\vec{r}, R) = \phi_\alpha^{el}(\vec{r}, R) \frac{\chi_v^{vib}(R)}{R}$. Après cette intégration sur les coordonnées électroniques et radiale, l'équation de Schrödinger s'écrit (en se limitant à l'ordre 2 de la théorie des perturbations) :

$$(E_0 + H_{rot} + V^{(1)} + V^{(2)}) \Psi^{rot} = E \Psi^{rot} \quad (1.73)$$

avec E_0 l'énergie de la molécule en l'absence de rotation. La résolution de cette équation donne la fonction d'onde rotationnelle et les niveaux d'énergie de la molécule. Lorsque le potentiel d'interaction V n'est pas diagonal dans la base $|JM_J\rangle$ on se retrouve avec un jeu d'équations couplées à résoudre.

La première approche où V est une perturbation de la rotation, est adaptée pour étudier une interaction dont les couplages induits entre deux niveaux sont négligeables devant l'écart énergétique entre ces deux niveaux. La molécule se trouve alors dans un niveau rotationnel J bien déterminé. La seconde approche, V et rotation traités simultanément, est utilisée lorsque l'interaction étudiée perturbe fortement la rotation de la molécule, les couplages ne pouvant plus être négligés. Dans ce cas J n'est plus un bon nombre quantique.

Effet Stark

Pour illustrer notre propos prenons l'exemple de l'effet Stark qui interviendra à plusieurs reprises dans les chapitres suivants. Le potentiel d'interaction entre une molécule de moment dipolaire \vec{d} et un champ électrique \vec{E} s'écrit :

$$V = -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E} = - \sum_{M=-1}^{+1} d_M \epsilon_{-M} E \quad (1.74)$$

où l'on se place dans le référentiel du laboratoire pour effectuer le produit scalaire. ϵ_M contient les informations relatives à la polarisation du champs, $\mathbf{E} = E \cdot \vec{e}$. On a défini : $d_0 = d_Z$, $\epsilon_0 = \epsilon_Z$, $d_{\pm 1} = -(d_X \pm i d_Y) / \sqrt{2}$ et $\epsilon_{\pm 1} = -(\epsilon_X \pm i \epsilon_Y) / \sqrt{2}$. Ce référentiel est adapté pour étudier le champ électromagnétique incident subi par la molécule. Par contre le moment dipolaire de la molécule est à évaluer dans le référentiel moléculaire. On peut passer d'un référentiel à l'autre au moyen des matrices de Wigner [108] :

$$d_M = \sum_{q=-1}^{+1} (-1)^M d_q D_{-M, -q} \quad (1.75)$$

où d_q est défini de la même manière que d_M mais sur les axes du référentiel moléculaire (xyz) au lieu des axes du laboratoire (XYZ). d_q ne dépend que des coordonnées électroniques et vibrationnelles tandis que la matrice D n'agit que sur la rotation. En notant les intégrales électroniques et radiales : $\mu_q = \langle \Psi_f^{(elec)} \Psi_f^{(vib)} | d_q | \Psi_i^{(elec)} \Psi_i^{(vib)} \rangle$ on obtient :

$$\langle \Psi_f | V | \Psi_i \rangle = - \sum_{M, q} (-1)^M \mu_q \epsilon_{-M} E \langle \Psi_f^{(rot)} | D_{-M, -q}^1 | \Psi_i^{(rot)} \rangle \quad (1.76)$$

La fonction d'onde rotationnelle s'écrit : $\Psi_{JM, J\Omega}(\phi, \theta) = \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi}} D_{M, J\Omega}^{*J}(\phi, \theta, 0)$.

En écrivant le produit de trois matrices rotationnelles on obtient l'expression finale de notre élément de matrice :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_f | V | \Psi_i \rangle &= E \cdot V_{if} \\ \text{avec : } V_{if} &= - \sum_{M, q} (-1)^{M+M_{J_f}+\Omega_f} \mu_q \epsilon_{-M} \sqrt{(2J_f+1)(2J_i+1)} \\ &\quad \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_i \\ -M_{J_f} & -M & M_{J_i} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_i \\ -\Omega_f & -q & \Omega_i \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (1.77)$$

où les matrices correspondent à des symboles 3j [109, 110].

Ces matrices rotationnelles font apparaître un point intéressant : les règles de sélection. En effet pour certains jeux de valeurs les symboles 3j sont nuls, l'élément de matrice vaut donc 0 ce qui signifie que le champ électrique utilisé ne peut pas coupler les niveaux initial et final étudiés. Les règles issues des symboles 3j qui relient niveau initial et niveau final sont : $\Delta J = 0, \pm 1$; $\Delta \Omega = 0, \pm 1$; $\Delta M_J = M$, où M dépend de la polarisation du champs exciteur. De plus $\Delta J = 0$ n'est possible que si J est différent de 0. A ces règles il faut rajouter $\Delta S = 0$ qui vient de l'intégration du dipôle sur les coordonnées électroniques (d ne dépendant pas du spin).

Le même formalisme peut être utilisé pour d'autres types d'interactions et permet à chaque fois d'obtenir règles de sélection et intensités des couplages. Nous étudierons par exemple dans le chapitre suivant l'effet d'un champ laser.

Chapitre 2

Polarisabilité dynamique des molécules bialcalines

Les recherches récentes sur les molécules ultra-froides ont permis l'obtention d'échantillons denses de molécules froides en translation et formées dans leur niveau rovibrationnel fondamental absolu [28, 26, 27]. Un des schémas proposés consiste à utiliser la méthode de magnéto-association pour obtenir des molécules de Feshbach puis à utiliser un processus de transfert cohérent, le transfert STIRAP (STimulated Raman Adiabatic Passage) [29], pour transférer les molécules vers leur état rovibrationnel fondamental. Les collisions entre molécules de Feshbach ou avec des atomes résiduels limitent toutefois la densité de l'échantillon que l'on peut obtenir, empêchant la formation d'un condensat moléculaire dans l'état fondamental absolu. Il est donc nécessaire de développer des techniques de contrôle pour limiter les processus de collision indésirables.

La lumière a des effets mécaniques sur la matière, se traduisant par exemple par la force dipolaire que l'on peut utiliser pour créer des pièges tridimensionnels pour atomes ou molécules froids avec un confinement spatial sub-micrométrique. Ces potentiels optiques sont créés par des faisceaux laser se propageant en directions opposées formant ainsi des ondes stationnaires à 3 dimensions. La forme la plus simple consiste à utiliser trois ondes laser stationnaires orthogonales deux à deux. La recherche sur ces réseaux optiques est très active en particulier dans la communauté des atomes et molécules froids [111]. Le mouvement des atomes ou des molécules dans les réseaux optiques est similaire à celui des électrons dans un cristal, l'avantage étant de pouvoir modifier le réseau en jouant sur les caractéristiques des lasers de piégeage, notamment intensité et fréquence. En particulier, le potentiel vu par la particule dépend de la polarisabilité induite acquise en présence du champ électromagnétique.

Un des enjeux est de contrôler précisément le piège ainsi formé tout au long de la procédure de refroidissement. En effet on souhaite réaliser un transfert cohérent depuis un niveau initial, en général une molécule de Feshbach, vers un niveau cible, le niveau rovibrationnel fondamental absolu. Une variation importante des caractéristiques du piège au cours du transfert conduirait à une perte des molécules, plus exactement à un échauffement dû à l'excitation de leur degré de liberté externe. Comme la polarisabilité induite qui détermine la profondeur du piège vu par la molécule dépend de son état interne, il est nécessaire de connaître cette polarisabilité dynamique de la molécule dans son niveau initial et dans son niveau cible. Nous avons donc cherché à la calculer pour les deux états initial et final et notamment nous avons cherché les fréquences laser pour

lesquelles ces deux polarisabilités sont égales permettant ainsi un transfert optimal sans perte de contrôle. Ces fréquences particulières sont appelées fréquences magiques.

Nous commencerons ce chapitre par développer le formalisme utilisé pour calculer la polarisabilité dynamique. Puis dans une deuxième section nous étudierons les polarisabilités des atomes d'alcalins qui permettent d'approximer celles des molécules de longue élévation. Dans une troisième section nous détaillerons le cas de la molécule de Cs_2 sur laquelle nous avons travaillé en collaboration avec l'équipe expérimentale d'Innsbruck. La quatrième section est une copie de l'article [112] résumant ces travaux sur Cs_2 que nous avons publié dans la revue EPJD. La cinquième section présentera l'étude systématique que nous avons réalisée sur l'ensemble des molécules hétéronucléaires d'alcalins. Enfin nous terminerons ce chapitre par une étude des effets anisotropiques induits par un champ électromagnétique.

2.1 Polarisation dynamique - Formalisme

2.1.1 Piège dipolaire

Commençons par définir le concept de polarisabilité dynamique. En présence d'un champ électrique oscillant $\mathbf{E} = \hat{\mathbf{e}}E_0 e^{-i\omega t} + c.c.$ ¹ avec une polarisation de vecteur unitaire $\hat{\mathbf{e}}$, une fréquence ω et une intensité $I = 2\epsilon_0 c |E_0|^2$, un moment dipolaire $\mathbf{d} = \hat{\mathbf{e}}d_0 e^{-i\omega t} + c.c.$ oscillant à la même fréquence que le champ exciteur va être induit au sein de l'atome ou de la molécule.

La réponse du système au champ est caractérisée par la polarisabilité dynamique complexe $\alpha(\omega)$ définie par la relation $d_0 = \alpha(\omega)E_0$. Le potentiel de l'interaction est relié à la partie réelle de la polarisabilité $\Re(\alpha(\omega))$

$$U_{dip} = -\frac{1}{2} \langle \mathbf{d} \cdot \mathbf{E} \rangle = -\frac{1}{2\epsilon_0 c} \Re(\alpha(\omega))I \quad (2.1)$$

où les brackets désignent la moyenne temporelle des champs oscillants \mathbf{E} et \mathbf{d} .

La partie imaginaire de la polarisabilité $\Im(\alpha(\omega))$ décrit l'absorption du système donnée par la puissance absorbée par l'oscillateur P_{abs} :

$$P_{abs} = \langle \dot{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{E} \rangle = 2\omega \Im(d_0 E_0) = \frac{\omega}{\epsilon_0 c} \Im(\alpha(\omega))I \quad (2.2)$$

Ces deux quantités $\Re(\alpha(\omega))$ et $\Im(\alpha(\omega))$ permettent de caractériser les propriétés principales d'un piège dipolaire, à savoir sa profondeur et son absorption, toutes deux dépendantes de la fréquence et de l'intensité du champ externe. L'étude des pièges dipolaires passe donc par l'étude des polarisabilités dynamiques des molécules que l'on veut piéger.

2.1.2 Expression générale

La polarisabilité est caractéristique de la réponse du système à un champ électrique externe. Pour la calculer on doit donc évaluer la perturbation des niveaux d'énergie due

1. *c.c.* signifie complexe conjugué

à ce champ. Nous avons déjà discuté un calcul similaire dans la section 1.5, la différence ici est que le champ n'est plus statique mais dynamique, on utilise donc cette fois la théorie des perturbations dépendantes du temps, méthode détaillée dans la référence [66].

On suppose que pour $t = -\infty$ le système se trouve dans un état $|\phi_i\rangle$ d'énergie E_i . Le système est alors perturbé. La fonction d'onde Ψ peut alors s'écrire comme une combinaison linéaire des états propres ϕ_n du système isolé.

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_f c_f(t) |\phi_f\rangle e^{-iE_f t/\hbar} \quad (2.3)$$

et les coefficients c_f sont développés en série, qui donne en se limitant à l'ordre 1 :

$$c_f(t) = \delta_{if} - \frac{i}{\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{if}t'} \langle \phi_f | H_1(t') | \phi_i \rangle dt' \quad (2.4)$$

où H_1 est l'Hamiltonien de perturbation dû dans notre cas au champ électrique, et $\omega_{if} = \frac{E_f - E_i}{\hbar}$ la pulsation de Bohr relative au niveau final E_f et initial E_i . En remplaçant H_1 par son expression $-\vec{d} \cdot \vec{E}$ l'intégrale se calcule facilement :

$$c_f(t) = \delta_{fi} - \frac{V_{if}}{\hbar} \left[\frac{-e^{i(\omega_{if} + \omega)t}}{\omega_{if} + \omega} + \frac{-e^{i(\omega_{if} - \omega)t}}{\omega_{if} - \omega} \right] \quad (2.5)$$

où les éléments de matrice $V_{if} = \langle \phi_f | \vec{d} \cdot \hat{e} | \phi_i \rangle$ sont les mêmes que ceux du chapitre 1.5 où l'on étudiait l'effet Stark statique.

La fonction d'onde du système s'écrit donc en se limitant à l'ordre 1 des perturbations :

$$e^{iE_i t/\hbar} |\Psi(t)\rangle = |\phi_i\rangle + \sum_{f \neq i} \frac{V_{if}}{\hbar} \left[\frac{e^{i\omega t}}{\omega_{if} + \omega} + \frac{e^{-i\omega t}}{\omega_{if} - \omega} \right] |\phi_f\rangle \quad (2.6)$$

Le moment dipolaire induit engendré par la perturbation est :

$$\langle D \rangle = \langle \Psi | \vec{d} \cdot \hat{e} | \Psi \rangle \quad (2.7)$$

En remplaçant Ψ par son expression 2.6 et en ne gardant que les termes linéaires suivant l'amplitude du champ électrique E_0 on obtient :

$$\langle D \rangle = E(t) \sum_{f \neq i} \left[\frac{1}{\omega_{if} - \omega} + \frac{1}{\omega_{if} + \omega} \right] V_{if}^2. \quad (2.8)$$

On obtient donc l'expression de la polarisabilité dynamique, facteur reliant le moment dipolaire induit au champ électrique exciteur. Pour simplifier le calcul ci dessus, la durée de vie finie des niveaux τ_f n'a pas été prise en compte, on peut la rajouter à posteriori en écrivant la pulsation de Bohr : $\omega_{if} = \frac{E_f - E_i}{\hbar} - i\frac{\gamma_f}{2}$, avec $\gamma_f = 1/\tau_f$ la largeur naturelle des niveaux.

On a au final, en mettant les deux fractions au même dénominateur :

$$\alpha_i(\omega) = 2 \sum_{f \neq i} \frac{\omega_{if} - i \frac{\gamma_f}{2}}{(\omega_{if} - i \frac{\gamma_f}{2})^2 - \omega^2} |\langle \Psi_f | \vec{d} \cdot \vec{\epsilon} | \Psi_i \rangle|^2 \quad (2.9)$$

On notera que pour $\omega = 0$ on retrouve bien la formule de la polarisabilité statique. Par ailleurs si l'on calcule non plus le moment dipolaire induit mais l'énergie totale du système on retrouve la somme de l'énergie propre du système isolé E_i et du potentiel de piégeage $\Re(\alpha)E_0^2$. Ce potentiel de piégeage, qui est proportionnel à la partie réelle de la polarisabilité de la particule, peut donc s'interpréter comme le déplacement des niveaux d'énergies de la particule sous l'effet de la perturbation induite par le champ laser.

La formule 2.9 est générale à toutes les particules, atomes ou molécules. La somme à calculer porte sur tous les niveaux de la particule, nécessitant donc la connaissance de toutes les énergies de transition et de tous les moments dipolaires de transition depuis le niveau i dans lequel se trouve la particule. En pratique cette somme converge rapidement et peut être tronquée pour ne garder qu'un nombre fini de termes. Ainsi, par exemple, les termes dont l'énergie de transition ω_{if} est très grande devant l'énergie du photon laser ω ont un poids plus faible que les termes dont l'énergie de transition est comparable à l'énergie du photon.

On notera que les transitions peuvent mettre en jeu soit l'excitation des électrons de la couche externe, soit celle des électrons des couches internes. On peut regrouper séparément ces termes de valence des termes de cœur, la polarisabilité s'écrit alors : $\alpha = \alpha_v + \alpha_c$.

Dans le cas moléculaire les transitions portent sur tous les niveaux rovibrationnels liés ou libres de tous les états électroniques. Pour les molécules bialcalines l'utilisation de nos calculs de structure et de notre code de calcul MFGR (Mapped Fourier Grid Representation) détaillés au chapitre 1 nous donnent les moments dipolaires de transition et énergie de transition relatifs aux électrons de valence.

Dans notre méthode MFGR, les niveaux du continuum vibrationnel sont discrétisés (voir chapitre 1). On peut toutefois approximer la somme de l'équation 2.9 (qui devient une intégrale sur les énergies de transitions dans le cas de transitions vers des niveaux libres) par une somme discrète. Ce raisonnement est valable tant que l'énergie du photon laser est différente des énergies de transition vers un niveau libre. Dans le cas contraire, et si les moments de transition associés sont non négligeables, un traitement plus détaillé du continuum vibrationnel peut se révéler nécessaire. Dans le reste de ce manuscrit on s'intéressera seulement à des fréquences laser pour lesquelles une description discrète du continuum est suffisante.

Dans la section suivante nous expliciterons la partie rotationnelle des moments dipolaires de transitions. Nous regarderons ensuite la contribution des termes de cœur à la polarisabilité dynamique totale.

2.1.3 Polarisabilité isotrope de la molécule

Pour calculer la partie rotationnelle des moments dipolaires de transition, on se placera tout d'abord dans le cas le plus simple où le laser est polarisé linéairement selon l'axe Z, axe fixe, et où la molécule se trouve dans l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$ (resp. $X^1\Sigma_g^+$ pour les molécules homonucléaires). Les moments dipolaires de transition, dont l'expression complète est donnée au chapitre 1.5, s'écrivent alors dans le cas (a) de Hund :

$$\begin{aligned}
V_{if}^2 &= \left| \langle \Psi_f | \vec{d} \cdot \vec{\epsilon}' | \Psi_i \rangle \right|^2 \\
&= \left| \sum_q \mu_q \sqrt{(2J_f + 1)(2J_i + 1)} \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_i \\ -M_{J_f} & 0 & M_{J_i} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_i \\ -\Lambda_f & -q & 0 \end{pmatrix} \right|^2 \quad (2.10)
\end{aligned}$$

On rappelle que pour un niveau rovibrationnel i (resp. f) de la molécule, J_i (reps. J_f) est le moment angulaire total, M_{J_i} (resp. M_{J_f}) sa projection sur l'axe du laboratoire et $\Lambda_i = 0$ (resp. Λ_f) la projection sur l'axe internucléaire du moment orbital des électrons L_i (resp. L_f). μ_q correspond aux intégrales radiales et électroniques des moments de transition, μ_0 étant la composante selon l'axe internucléaire z et $\mu_{\pm 1}$ une combinaison linéaire des composantes selon les axes x et y .

On remarque que ce terme V_{if} dépend de la symétrie de l'état électronique excité Λ_f , on va donc séparer, dans le calcul de la polarisabilité, les transitions vers les états Σ ($\Lambda_f = 0$) des transitions vers les états Π ($\Lambda_f = 1$). Les transitions $\Sigma - \Sigma$ faisant intervenir la composante du dipôle le long de l'axe internucléaire, μ_z , on les nomme transitions parallèles. De la même manière μ_x et μ_y sont dans un plan perpendiculaire à l'axe, les transitions $\Sigma - \Pi$ sont donc dites transitions perpendiculaires.

A cause des règles de sélection, il y a pour chaque niveau vibrationnel intermédiaire trois valeurs de J_f possibles : $J - 1$, J et $J + 1$ (le cas $J_i = 0$ est particulier et doit être traité à part car seul la transition vers $J = 1$ est permise). En explicitant l'expression des symboles $3j$ pour chaque cas on obtient (de par la symétrie cylindrique de la molécule $\mu_x = \mu_y$) :

$$\alpha(\omega) = \frac{2J^2 + 2J - 1 - 2M_J^2}{(2J + 3)(2J - 1)} \alpha_{\parallel}(\omega) + \frac{2J^2 + 2J - 2 + 2M_J^2}{(2J + 3)(2J - 1)} \alpha_{\perp}(\omega) \quad (2.11)$$

$$\alpha_{\parallel}(\omega) = 2 \sum_{f \neq i} \frac{\omega_f - i \frac{\gamma_f}{2}}{(\omega_f - i \frac{\gamma_f}{2})^2 - \omega^2} |\mu_z^{(fi)}|^2 \quad (2.12)$$

$$\alpha_{\perp} = 2 \sum_{f \neq i} \frac{\omega_f - i \frac{\gamma_f}{2}}{(\omega_f - i \frac{\gamma_f}{2})^2 - \omega^2} |\mu_x^{(fi)}|^2 \quad (2.13)$$

où l'on appelle polarisabilité parallèle α_{\parallel} la contribution des transitions $\Sigma - \Sigma$ et polarisabilité perpendiculaire α_{\perp} la contribution des transitions $\Sigma - \Pi$. En remarquant que $2J^2 + 2J - 2 + 2M_J^2 = (2J + 3)(2J - 1) - 2J^2 - 2J + 1 + 2M_J^2$, on peut réécrire l'équation sous la forme :

$$\alpha(\omega) = \frac{2J^2 + 2J - 1 - 2M_J^2}{(2J + 3)(2J - 1)} \Delta\alpha(\omega) + \alpha_{\perp}(\omega) \quad (2.14)$$

où $\Delta\alpha = \gamma = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ est appelé l'anisotropie de la molécule. Un calcul direct des éléments de matrice de la transition de $J_i = 0$ à $J_f = 1$ montre que la formule 2.14 s'applique également pour le cas $J = 0$. On trouve alors comme polarisabilité totale la valeur $\tilde{\alpha} = \frac{1}{3}\alpha_{\parallel} + \frac{2}{3}\alpha_{\perp}$, nommée polarisabilité isotrope car elle ne dépend pas de la direction du champ exciteur. On fera bien ici la distinction entre anisotropie de la molécule qui est évaluée dans le référentiel propre de la molécule et isotropie de la polarisabilité où l'on se place dans le référentiel du laboratoire. Les deux notions

n'étant pas liées au même référentiel ne sont donc pas contradictoires. On a ainsi un comportement isotrope de la molécule par rapport à un champ externe malgré une structure anisotrope de cette même molécule due à sa symétrie cylindrique.

2.1.4 Polarisabilité de cœur

Les calculs de chimie quantique pour obtenir les états électroniques considèrent le cœur gelé et ne prennent pas en compte la possibilité d'excitation des électrons des couches internes. Sans connaissance préalable sur les transitions mises en jeu il n'est pas possible d'explicitier les termes rotationnels, on ne peut donc pas séparer les transitions de cœur en termes parallèles et termes perpendiculaires. Le terme de cœur $\alpha_c(\omega)$ est traité à part :

$$\alpha(\omega) = \frac{2J^2 + 2J - 1 - 2M_J^2}{(2J + 3)(2J - 1)}\alpha_{\parallel}(\omega) + \frac{2J^2 + 2J - 2 + 2M_J^2}{(2J + 3)(2J - 1)}\alpha_{\perp}(\omega) + \alpha_c(\omega) \quad (2.15)$$

Une méthode simple pour avoir un ordre de grandeur de ce terme supplémentaire est de supposer que dans une molécule l'interaction entre les deux cœurs ioniques est plus faible que l'interaction cœur-champ externe. La polarisabilité d'un cœur ionique est alors la même que l'on soit dans un atome ou dans une molécule. La polarisabilité de cœur moléculaire est donc la somme des polarisabilités atomiques de chacun de ces cœurs, pour les diatomes : $\alpha_c^{moleculeAB} = \alpha_c^{atomeA} + \alpha_c^{atomeB}$. La méthode utilisée pour déterminer ces termes atomiques sera détaillée lors de l'étude des polarisabilités atomiques.

2.2 Polarisabilité atomique

Bien que ce manuscrit se focalise sur l'étude des molécules diatomiques, nous avons également besoin de calculer la polarisabilité d'un atome, notamment pour pouvoir étudier les molécules de Feshbach que l'on considère, pour obtenir leurs polarisabilités, comme similaires à un système de deux atomes séparés (nous reviendrons plus tard sur cette hypothèse).

La polarisabilité dynamique d'un atome alcalin est calculée au moyen de l'équation 2.9. Concernant le terme dû à l'électron de valence nous présenterons la source des données nécessaires pour le calcul, énergies de transition et moments dipolaires de transition, dans la section 2.2.3. Ne disposant pas des mêmes informations pour les cœurs ioniques que pour les transitions de l'électron de valence nous n'avons pas de valeurs précises des termes de cœur. Dans cette section nous détaillerons l'approche utilisée pour évaluer ce terme.

2.2.1 Exemple de l'atome de Césium

Afin d'illustrer les calculs de la polarisabilité atomique, prenons le cas de l'atome de Cs dans son état fondamental $6s$. On commence par étudier les transitions concernant l'électron de valence. Les énergies de transition et moments dipolaires de transition nécessaires au calcul viennent de la référence [113]. La somme porte sur toutes les transitions permises par les règles de sélection (partant d'un état s seuls les états p sont

accessibles) mais la convergence est très rapide. En pratique nos calculs ont été effectués en utilisant seulement les transitions $6s - 6p$ et $6s - 7p$. Par ailleurs le couplage spin-orbite étant relativement important dans l'atome de Cs on fait la distinction entre les états $j = 1/2$ et $j = 3/2$. On a donc une somme de quatre termes liés aux transitions : $6s_{1/2} - 6p_{1/2}$, $6s_{1/2} - 6p_{3/2}$, $6s_{1/2} - 7p_{1/2}$ et $6s_{1/2} - 7p_{3/2}$, auxquels on ajoute la contribution du cœur α_c .

Pour effectuer le calcul on fera bien attention à la définition des éléments de matrice que l'on emploie. Ainsi dans la référence [113] que nous avons utilisée les résultats sont exprimés au moyen des matrices réduites de moment dipolaire $E_1 = \langle j_i || D || j_f \rangle$. Celles-ci sont reliées au moment dipolaire de transition total d_q^{if} que nous utilisons dans l'équation 2.9 par la relation :

$$d_q^{if} = \langle j_i m_i | D_q | j_f m_f \rangle = (-1)^{j_f - m_f} \begin{pmatrix} j_f & 1 & j_i \\ -m_f & q & m_i \end{pmatrix} E_1 \quad (2.16)$$

En définissant l'axe de quantification z comme l'axe du laser seul d_0^{if} ($q = 0$) intervient dans le calcul.

On obtient le terme de valence de la polarisabilité statique de Cs : $\alpha_v(\omega = 0) = 382.6 \text{ au}$. Le terme de cœur a une contribution de l'ordre de 16 a.u. (référence [83], nous allons étudier ce terme plus en détail dans la section suivante) Au final on trouve pour la polarisabilité statique de Cs : $\alpha(\omega = 0) = 398.6 \text{ au}$. Cette valeur est en bon accord (écart inférieur à 1%) avec les études théoriques et expérimentales présentes dans la littérature, compilées dans la référence [113]. On exprime ici la polarisabilité en unité atomique, elle peut être convertie en $\text{Hz}/(\text{W}/\text{cm}^2)$, unité permettant à des expérimentateurs d'obtenir directement la profondeur d'un piège optique pour une intensité laser donnée : $1 \text{ a.u.} = 4.6883572 \times 10^{-2} \text{ Hz}/(\text{W}/\text{cm}^2)$.

2.2.2 Polarisabilité du cœur ionique

Le terme de polarisabilité du cœur est en première approximation égale à la polarisabilité du cœur ionique, soit dans la cas des alcalins à la polarisabilité de respectivement Cs^+ , Rb^+ , K^+ , Na^+ et Li^+ . Le formalisme que nous avons présenté précédemment (équation 2.9) étant général il s'applique aussi pour le calcul de la polarisabilité d'un ion. Dans la référence [114] les auteurs ont utilisé un modèle théorique appelée relativistic random-phase approximation (RRPA) pour calculer les moments dipolaires de transition et les énergies de transition de différentes espèces ioniques et en déduire ainsi leur polarisabilité statique $\alpha_c(\omega = 0)$.

Nous ne disposons ni de la polarisabilité dynamique ni des calculs intermédiaires (moments dipolaires de transition et énergie de transition) des auteurs de la référence [114]. Afin d'obtenir tout de même une estimation rapide de la dépendance en ω de α_c sans refaire des calculs de chimie quantique complets pour chaque espèce on peut s'appuyer sur les travaux de la référence [115] qui donne la polarisabilité totale, incluant la contribution du cœur (obtenue par la même méthode que la référence [114]), évaluée à fréquence imaginaire $\alpha(i\omega)$ (nous reviendrons sur cette notion au chapitre 5).

Nous disposons donc de la polarisabilité totale $\alpha(i\omega)$ [115]. De notre côté, on peut calculer le terme de valence $\alpha_v(i\omega)$ (nous avons vu l'exemple de Cs dans la section précédente). On en déduit donc par soustraction le terme de cœur $\alpha_c(i\omega) = \alpha(i\omega) -$

$\alpha_v(i\omega)$. Ce terme est du aux transitions des électrons de cœur qui sont caractérisées par une énergie de transition et un moment dipolaire de transition :

$$\alpha_c(i\omega) = 2 \sum_f \frac{\Delta E_f}{(\Delta E_f)^2 + \omega^2} d_{if}^2 \quad (2.17)$$

On peut ajuster la valeur des paramètres inconnus ΔE_f et d_{if} afin que l'expression ci-dessus reproduise au mieux les valeurs de $\alpha_c(i\omega)$ obtenus en partant de la référence [115]. En pratique on réduit le nombre de paramètres à ajuster afin de simplifier le problème. En effet la contribution à la polarisabilité de plusieurs transitions différentes peut, lorsque les énergies de transition sont proches, être approximée par une unique lorentzienne représentant une transition effective :

$$2 \sum_f \frac{\Delta E_f}{(\Delta E_f)^2 + \omega^2} d_{if}^2 \approx \frac{2\Delta E}{(\Delta E)^2 + \omega^2} D \quad (2.18)$$

où $D = \sum_f d_{if}^2$. Un des problèmes de notre approche vient du fait que les données (moments dipolaires de transition et énergies de transition) que l'on utilise pour calculer α_v ne sont pas les mêmes que celles de la référence [115]. Le terme de cœur qu'ils calculent n'est donc pas identique au terme de cœur $\alpha_c(i\omega)$ que l'on obtient empiriquement. Plus exactement la différence entre ces deux termes est de $\Delta\alpha = \alpha_v - \alpha_v^{(1)}$ avec $\alpha_v^{(1)}$ la contribution à la polarisabilité du terme de valence de la référence [115]. L'écart vient principalement des moments dipolaires de transition, on peut donc écrire :

$$\Delta\alpha(i\omega) = 2 \sum_f \frac{\Delta E_f}{(\Delta E_f)^2 + \omega^2} (d_{if}^2 - (d_{if}^{(1)})^2) \quad (2.19)$$

De la même manière que pour $\alpha_c(i\omega)$ on peut approximer ce terme par une ou plusieurs transitions effectives. Un ajustement basé sur trois transitions effectives soit 6 paramètres inconnus (3 jeux $(\Delta E, D)$) s'est montré suffisant pour reproduire les valeurs $\alpha_c(i\omega) + \Delta\alpha(i\omega)$. Dans le cas des alcalins les énergies de transition des électrons de cœur sont un ordre de grandeur plus grand que celles de l'électron de valence, on peut donc aisément séparer la partie de valence de celle de cœur. La polarisabilité du cœur ionique est représentée par 2 transitions effectives et le terme $\Delta\alpha(i\omega)$ par une transition effective. La figure 2.1 montre l'exemple de cet ajustement pour l'atome Cs.

Une fois les 2 jeux de paramètres $(\Delta E, D)$ représentant $\alpha_c(i\omega)$ déterminés on peut calculer la valeur à fréquence réelle $\alpha_c(\omega)$ en utilisant l'équation 2.9, toujours en remplaçant les transitions par nos deux transitions effectives.

Ce travail d'estimation a été réalisé pour les cœurs ioniques Cs^+ , Rb^+ et K^+ . Pour les deux autres atomes alcalins que nous avons étudiés, Li et Na, la contribution du terme de cœur est faible (≤ 1 a.u.) [116, 115]. Le terme α_c a donc été négligé lors du calcul de la polarisabilité.

On notera que la polarisabilité dynamique varie peu tant que l'on se limite à des champs de fréquence très décalée vers le rouge par rapport à toutes les transitions mises en jeu. Cette condition est remplie lorsque l'on étudie un cœur ionique (transitions effectives de plus de $100\,000\text{ cm}^{-1}$) soumis à un champ visible ou infra rouge ($\hbar\omega < 20\,000\text{ cm}^{-1}$). le terme de cœur $\alpha_c(\omega)$ de la polarisabilité dynamique peut dans ces conditions être approximé par sa valeur en champ statique $\alpha_c(\omega = 0)$.

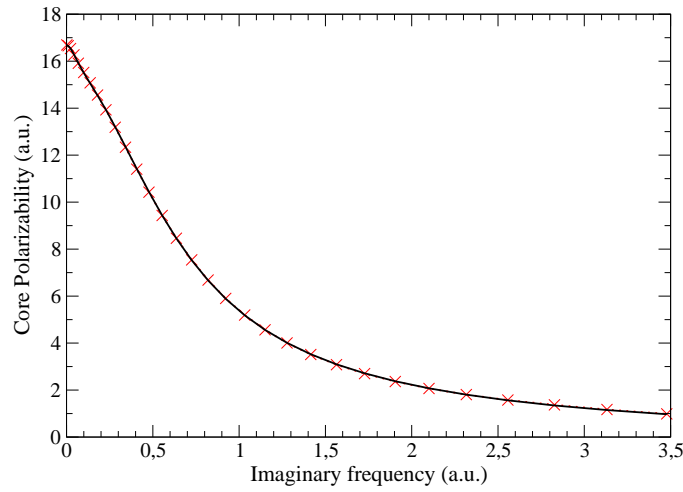


FIGURE 2.1 – Valeurs de $\alpha_c(i\omega)$ obtenues empiriquement en soustrayant des résultats $\alpha(i\omega)$ de [115] nos valeurs $\alpha_v(i\omega)$ (croix rouge). Somme de trois lorentziennes dont les paramètres ont été ajustés (courbe noire).

2.2.3 Polarisabilité des atomes alcalins

Nous avons calculé la polarisabilité dynamique des 5 atomes alcalins Li, Na, K, Rb et Cs. Les polarisabilités des cœurs ioniques Cs^+ , Rb^+ et K^+ viennent de comparaisons avec les calculs de Derevianko [115] comme présentées dans la section précédente. Pour calculer le terme de valence nous avons pris les moments dipolaires de transitions et énergies de transitions disponibles dans la littérature. Ce terme de valence est dû principalement à la contribution de la transition vers le premier état excité p . Les autres transitions ont en comparaison une contribution négligeable (inférieure à 1 %). Des études plus précises peuvent être réalisées sur les atomes toutefois cela ne fait pas l'objet de ce manuscrit. Dans le détail $\alpha_v(\omega)$ a été calculé pour chaque atome avec les transitions :

- Li, état initial $2s_{1/2}$: transitions vers les états $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$, énergies et moments dipolaires de transition venant de [117]
- Na, état initial $3s_{1/2}$: transitions vers les états $3p_{1/2}$, $3p_{3/2}$, $4p_{1/2}$, $4p_{3/2}$, $5p_{1/2}$ et $5p_{3/2}$, énergies et moments dipolaires de transition venant de [117]
- K, état initial $4s_{1/2}$: transitions vers les états $4p_{1/2}$ et $4p_{3/2}$, énergies et moments dipolaires de transition venant de [117]
- Rb, état initial $5s_{1/2}$: transitions vers les états $5p_{1/2}$, $5p_{3/2}$, $6p_{1/2}$ et $6p_{3/2}$, énergies et moments dipolaires de transition venant de [117]
- Cs, état initial $6s_{1/2}$: transitions vers les états $6p_{1/2}$, $6p_{3/2}$, $7p_{1/2}$ et $7p_{3/2}$, énergies et moments dipolaires de transition venant de [113]

On obtient ainsi les polarisabilités statiques dans la table 2.1. On donne aussi dans cette table les polarisabilités dynamiques prises à la longueur d'onde typique d'un laser de piégeage de 1064.5 nm , utilisé en particulier par nos collaborateurs expérimentateurs d'Innsbruck.

atome	$\alpha(0)$	$\alpha(\omega_1)$
Li	161.7 a.u.	268.3 a.u.
Na	161.3 a.u.	232.4 a.u.
K	287.5 a.u.	595.2 a.u.
Rb	317.9 a.u.	686.0 a.u.
Cs	398.0 a.u.	1 161.0 a.u.

TABLE 2.1 – *Polarisabilité statique et polarisabilité dynamique à la fréquence $\omega_1 = 9\,394.8\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 1\,064.5\text{ nm}$) des atomes alcalins*

2.3 Cas de la molécule Cs₂

Le caractère répulsif ou attractif d'un piège dipolaire optique dépend du signe de la partie réelle de la polarisabilité dynamique acquise par la particule en présence du champ électrique. Dans le cas d'un système à deux niveaux la situation est simple : lorsque la fréquence du laser de piégeage est décalé vers le rouge par rapport à la transition entre les deux états alors la polarisabilité dynamique est positive et le potentiel de piégeage est attractif. Au contraire quand la fréquence est décalée vers le bleu le potentiel est répulsif. Dans le cas d'un système multi-niveaux la relation entre caractéristique du piège et signe de la polarisabilité est toujours la même mais le lien avec la valeur de la fréquence n'est plus aussi direct. En effet les résonances présentes dans la somme de l'équation 2.9 peuvent se compenser entre elles. Une étude globale prenant en compte le poids de chacune des résonances est nécessaire pour trouver les fréquences de piégeage adaptées au problème.

Dans cette section nous allons présenter l'étude concernant la molécule de Cs₂. Les résultats de cette étude ont été publiés dans la revue EPJD [118], une copie de cet article se trouve dans la section suivante 2.4. On rappelle la motivation principale de ces calculs : l'efficacité du transfert est maximale lorsque les molécules de Feshbach (proche de la limite de dissociation de l'état électronique fondamental) et celles du niveau fondamental absolu sont piégées de la même manière, autrement dit lorsque leurs polarisabilités dynamiques à la fréquence du piège sont égales. On ne mentionnera que la polarisabilité isotrope qui correspond au cas $J = 0$. Nous verrons dans la section 2.6 que le réseau optique utilisée par l'équipe d'Innsbruck ne met en jeu que ce terme isotrope, même quand la molécule se trouve dans un niveau rotationnel excité.

Par ailleurs le schéma de transfert utilisé, rappelé sur la figure 2.2, est un schéma composé de 2 étapes STIRAP successives. Outre le niveau de Feshbach et le niveau fondamental intervient donc aussi le niveau $X^1\Sigma_g^+; v = 73; J = 0$ que nous étudierons également. Le schéma de transfert s'appuie aussi sur deux niveaux rovibrationnels des états électroniques excités 0_u^+ mais en supposant le transfert STIRAP idéal ces niveaux des états excités ne sont pas peuplés.

2.3.1 Structure électronique de la molécule

Les règles de sélection déjà évoquées précédemment permettent de limiter la somme, une transition interdite ayant un poids nul. Pour une molécule de Cs₂ dans son état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$ les états accessibles sont les états de symétrie $^1\Sigma_u^+$ et $^1\Pi_u$. Le calcul de la polarisabilité dynamique fait intervenir l'ensemble des ni-

veaux rovibrationnels de ces états. Un résumé des données utilisées pour le calcul est présenté sur la figure 2.2, le schéma du processus STIRAP servant pour le transfert des molécules de Feshbach initiales vers le niveau rovibrationnel fondamental ($v = 0$, $J = 0$) est également présenté.

Les courbes de potentiel et les moments dipolaires de transition électroniques nécessaires au calcul ont été obtenus au sein de notre groupe par la méthode présentée dans le chapitre 1.2.4. La somme de l'équation 2.9 peut être tronquée après l'introduction de quelques états électroniques excités. Nous reviendrons sur la convergence des calculs lorsque nous discuterons de leur précision dans la section 2.3.5. Les états pris en compte dans le calcul de la polarisabilité dynamique d'un niveau de l'état $X^1\Sigma_g^+$ correspondent aux trois états $^1\Sigma_u^+$ les plus bas (convergeant vers les limites de dissociation $6s + 6p$, $6s + 5d$, $6s + 7s$) et aux trois états $^1\Pi_u$ les plus bas (convergeant vers les limites de dissociation $6s + 6p$, $6s + 5d$, $6s + 7p$). Comme discuté dans la section 1.2.8 la prise en compte des résultats expérimentaux nous permet d'obtenir des courbes de potentiel électroniques plus précises que les courbes issues des calculs de chimie quantique.

- L'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ utilisé est le potentiel Rydberg-Klein-Rees (RKR) de la référence [119].
- L'état $B^1\Pi_u$ est composée du potentiel RKR de la référence [120] qui est donnée pour une distance internucléaire comprise entre $R = 4 \text{ a.u.}$ et $R = 6 \text{ a.u.}$ et de la courbe issue de nos calculs de chimie quantique en dehors de cette zone, les différentes parties du potentiel ayant été reliées par une interpolation.
- L'état $A^1\Sigma_u^+$ est couplé par spin-orbite avec l'état $b^3\Pi_u$. Nous avons utilisé nos courbes issues de calculs de chimie quantique que nous avons ajustées empiriquement pour retrouver la position des niveaux d'énergie observés dans la référence [121] (pour le fond de l'état A) et la référence [122] (pour le fond de l'état b) ainsi que celle des niveaux fortement perturbés observés dans l'expérience d'Innsbruck [123, 124, 125]. Les fonctions de couplage SO viennent des déterminations ab initio de la référence [126]. On notera qu'une analyse spectroscopique détaillée des états couplés A et b a été publiée ultérieurement à nos travaux [127].

Toutes les courbes de potentiel ont été prolongées à longue distance en utilisant les paramètres de la référence [85] comme discuté dans le chapitre 1.2.6.

2.3.2 Polarisabilité du niveau $X^1\Sigma_g^+$, $v = 0$, $J = 0$

La polarisabilité dynamique de la molécule de Cs_2 dans le niveau $v = 0$, $J = 0$ de l'état fondamental est montrée sur la figure 2.3. Elle a été calculée pour une énergie laser $E = \hbar\omega$ comprise entre 0 et 20000 cm^{-1} . Ces calculs ont été effectués en fixant arbitrairement la durée de vie des niveaux excités à 10 ns . Cette approche est valable pour étudier les zones hors résonance, une description correcte des durées de vie est nécessaire principalement pour obtenir l'intensité des pics de résonance ou pour étudier la partie imaginaire $\Im(\alpha)$ reliée à l'absorption. Une discussion sur l'influence de ces durées de vie fera l'objet de la partie 2.3.6.

On notera que le pas en énergie du photon laser entre deux calculs est de 0.0125 cm^{-1} (ou 375 MHz) ce qui est supérieur à la largeur naturelle des niveaux excités. Cela signifie que les résonances ne sont pas toutes visibles. En supposant qu'une résonance se trouve au milieu de deux points de grille et que le pic est visible si sa contribution est supérieure à 1 % de la contribution totale des autres niveaux, cela nous

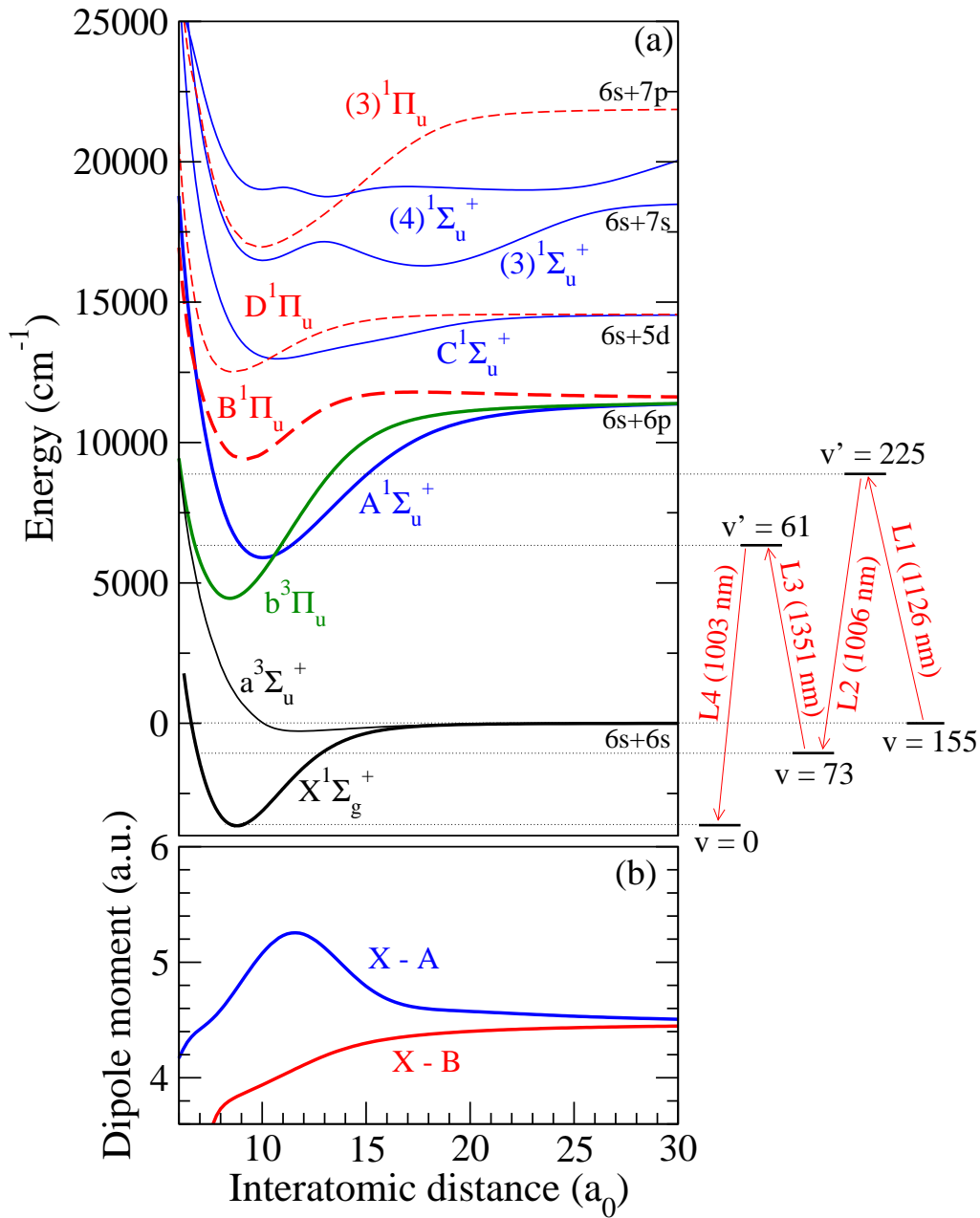


FIGURE 2.2 – Courbes de potentiel électroniques singulet fondamentale et excitées de Cs_2 en fonction de la distance internucléaire (a). Moments dipolaires de transition électroniques $X^1\Sigma_g^+ - A^1\Sigma_u^+$ et $X^1\Sigma_g^+ - B^1\Pi_u$ en fonction de la distance internucléaire (b). Le schéma du transfert STIRAP est rappelé à droite.

donne un critère sur le moment dipolaire de transition qui doit être supérieur à environ 10^{-6} *a.u.* (valeur déterminée empiriquement lors de nos calculs) pour assurer la visibilité de la résonance (pour comparaison, les transitions les plus favorables ont un dipôle de l'ordre de 1 *a.u.*).

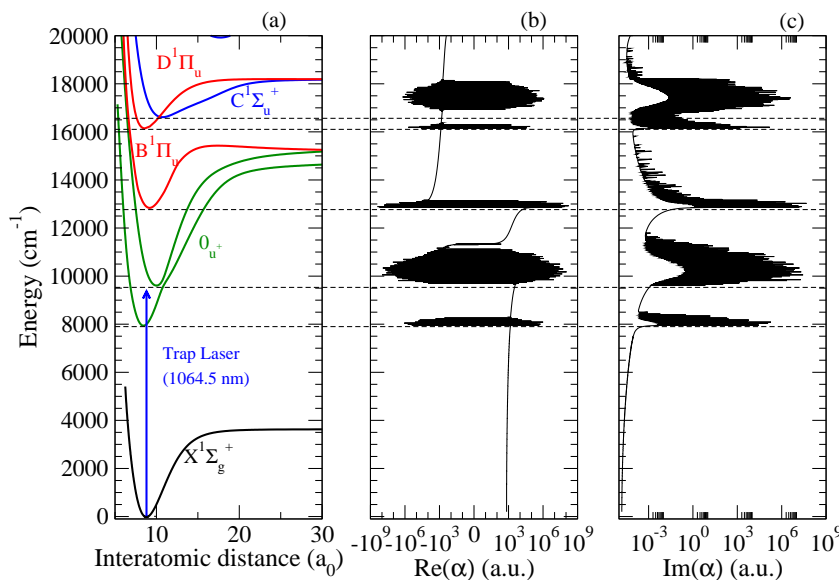


FIGURE 2.3 – Courbes de potentiel singulet fondamental Σ_g et faiblement excités Σ_u et Π_u de Cs_2 (a), partie réelle (b) et imaginaire (c) de la polarisabilité dynamique du niveau $X^1\Sigma_g^+$, $v = 0$, $J = 0$ en fonction de la fréquence du laser. Un axe logarithmique est utilisé à la fois pour la partie positive et pour la partie négative de la polarisabilité. L'origine des énergies est prise à l'énergie du niveau $X^1\Sigma_g^+$, $v = 0$, $J = 0$. Les lignes horizontales signalent le fond des états excités afin de montrer la corrélation entre résonances de la polarisabilité et les différents états excités.

Allure générale

On voit en regardant l'évolution des courbes des parties réelles et imaginaires de la polarisabilité qu'il existe trois types de zones d'énergie correspondant à des comportements différents :

- Une zone hors-résonance à basse énergie $\hbar\omega$ inférieur à 8 000 cm^{-1} . La polarisabilité dynamique varie lentement dans cette zone, elle est de plus toujours positive, le laser étant décalé vers le rouge par rapport à toutes les transitions existantes. L'absorption de ces photons non résonants est très faible, $\Im(\alpha) \approx 0$.
- Des zones de résonances. A chaque fois que l'énergie du photon laser est égale à l'énergie d'une transition favorable vers un niveau vibrationnel excité la polarisabilité présente un pic de résonance. Elle est positive pour une énergie du photon inférieure à l'énergie de transition pour passer brutalement négative lorsque l'énergie du niveau est juste supérieure à l'énergie de transition. Ces zones correspondent à une situation d'excitation de la molécule (l'absorption présente elle aussi un pic) et non de piégeage.

- Des zones sans résonances malgré la présence de niveaux accessibles dans ces gammes d'énergies. Ces transitions présentent en fait des moments dipolaires de transition négligeables car les fonctions d'onde vibrationnelles du niveau initial et du niveau excité ne se recouvrent pas. Leur contribution à la partie réelle de la polarisabilité est donc négligeable même à résonance. La partie imaginaire présente tout de même des pics mais dont l'amplitude est très inférieure à celles des pics des transitions favorables.

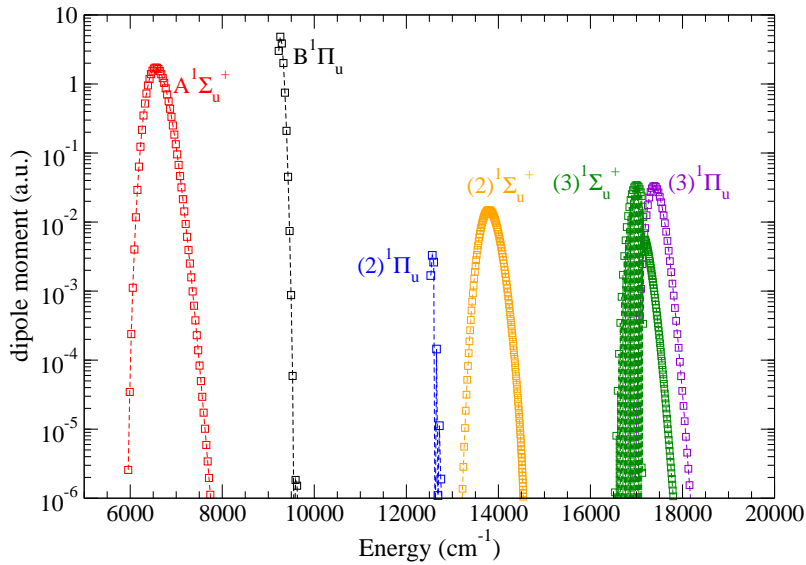


FIGURE 2.4 – Moments dipolaires de transition entre le niveau $X^1\Sigma_g^+$, $v = 0$, $J = 0$ et les niveaux rovibrationnels $v, J = 1$ des états électroniques excités tracés en échelle logarithmique. L'abscisse représente l'énergie de transition associée.

La figure 2.4 montre les moments dipolaires de transition qui ont été utilisés pour obtenir la polarisabilité du niveau $X^1\Sigma_g^+$, $v = 0$, $J = 0$. On remarque que les moments dipolaires de transition favorables vers les niveaux des états $A^1\Sigma_u^+$ et $B^1\Pi_u$ sont deux à trois ordres de grandeur supérieurs à ceux des transitions vers les autres états électroniques.

La polarisabilité en dehors des zones de résonances va être dominée par les contributions de ces deux états électroniques, $A^1\Sigma_u^+$ et $B^1\Pi_u$. Partant de cette constatation on peut donner une explication simple du signe de la partie réelle de la polarisabilité. On représente les transitions vers l'état $A^1\Sigma_u^+$ par une seule transition effective, de même pour les transitions vers l'état $B^1\Pi_u$ et on néglige les autres états. On a alors un système à trois niveaux, le niveau initial et deux niveaux excités. Un laser décalé vers le rouge par rapport aux deux transitions conduira à une partie réelle de la polarisabilité positive et une situation favorable pour le piégeage, tandis qu'un laser décalé vers le bleu conduira à une partie réelle de la polarisabilité négative.

La situation pour un photon d'énergie entre les deux énergies de transition effectives est intéressante : juste après l'état $A^1\Sigma_u^+$ la polarisabilité est négative et juste avant l'état $B^1\Pi_u$ la polarisabilité est positive. Entre les deux les différentes contributions se

compensent et le signe de $\Re(\alpha)$ change, le piège dipolaire passe alors d'un régime répulsif à un régime attractif. Nos calculs numériques complet présentés dans la figure 2.3 montrent effectivement la présence de cette compensation pour une énergie autour de $11\,200\text{ cm}^{-1}$. Il serait intéressant de vérifier expérimentalement cette prédiction théorique. La région entre $11\,200\text{ cm}^{-1}$ et $12\,800\text{ cm}^{-1}$ où la contribution des niveaux du fond de l'état $B^1\Pi_u$ domine est, elle, favorable au piégeage.

Etude des fréquences infra-rouge

Bien que la transition directe singulet-triplet soit impossible on constate en regardant les parties réelles et imaginaires de la polarisabilité sur la figure 2.3 que le couplage entre les états A et b dû au spin-orbite fait apparaître une zone de résonances avec une faible énergie d'excitation de l'ordre de $8\,000\text{ cm}^{-1}$, ce qui correspond aux niveaux situé au fond de l'état 0_u^+ . L'expérience d'Innsbruck utilise un laser ayant une longueur d'onde de $1\,064.5\text{ nm}$ (soit $9\,394\text{ cm}^{-1}$), donc décalé vers le bleu par rapport à ces niveaux du fond du puits, mais décalé vers le rouge par rapport au deuxième état 0_u^+ . A cette longueur d'onde les calculs montrent que les résonances ayant une contribution négative à la polarisabilité sont compensées ce qui donne un résultat global positif. Cette région d'énergie est donc favorable au piégeage de molécules, ce qui est en accord avec les observations expérimentales.

Une comparaison des valeurs théoriques et des valeurs expérimentales de la polarisabilité dynamique est donnée dans la table 2.2. Nous discuterons les résultats concernant la polarisabilité de la molécule de Feshbach dans la section suivante. Pour la polarisabilité du niveau $X^1\Sigma_g^+$; $v = 0$, la valeur obtenue de la polarisabilité de $2.49\alpha_{Cs}$, où $\alpha_{Cs} = 1\,161\text{ a.u.}$ est la polarisabilité atomique donnée dans la section 2.2.3, est comparable à la première mesure expérimentale obtenue de $2.10\alpha_{Cs}$ [128]. On notera que cette mesure expérimentale est réalisée pour des molécules se trouvant dans un état rotationnel $J = 2$ alors que le calcul est effectué à $J = 0$. Toutefois dans notre modèle, nous considérons que les trois faisceaux laser de la matrice optique sont rigoureusement orthogonaux et de même intensité. Avec ces hypothèses, seule la valeur de la polarisabilité isotrope (égale à la valeur en $J = 0$, voir section 2.1.3) est accessible dans l'expérience (voir détails section 2.6). Dans cette hypothèse les valeurs des polarisabilités ne dépendent pas de l'état rotationnel dans lequel se trouve la molécule. On compare donc directement notre valeur théorique en $X^1\Sigma_g^+$; $v = 0$; $J = 0$ à la mesure expérimentale en $X^1\Sigma_g^+$; $v = 0$; $J = 2$ ce qui donne un écart de 18.6 %. La différence serait alors principalement liée à la précision des calculs de chimie quantique des potentiels et moments de transitions électroniques mis en jeu. On discutera plus en détails cette précision dans la section 2.3.5.

Très récemment une nouvelle mesure a été effectuée dans le groupe d'Innsbruck, cette fois pour des molécules dans un état $X^1\Sigma_g^+$; $v = 0$; $J = 0$, donnant une valeur de $2.42\alpha_{Cs}$ [129]. Cette détermination nous amène à deux réflexions :

- L'écart entre la valeur de la polarisabilité dynamique théorique et celle de la mesure expérimentale est maintenant inférieure à 3 %. La précision des moments dipolaires de transition électroniques est donc meilleure que ce que l'écart précédent de 18.6 % laissait envisager.
- La mesure expérimentale à $J = 0$ diffère de celle de $J = 2$ de 15 %. La polarisabilité isotrope n'est donc pas la seule grandeur accessible expérimentalement.

polarisabilité à $9\,394.8\text{ cm}^{-1}$ état $1\Sigma_g^+$	$J = 0$ théorique	$J = 0$ expérimentale	$J = 2$ expérimentale
$\alpha_{v=0}(\omega_1)$	$2.49\ \alpha_{Cs}$	$2.42(15)\ \alpha_{Cs}$ [129]	$2.10(10)\ \alpha_{Cs}$ [128]
$\alpha_{v=155}(\omega_1)$	$1.97\ \alpha_{Cs}$	$2.02\ \alpha_{Cs}$	-

TABLE 2.2 – Comparaison théorie/expérience des polarisabilités dynamiques à la fréquence $\omega_1 = 9\,394.8\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 1\,064.5\text{ nm}$) de la molécule de Cs_2 dans son état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$, pour $v = 0$ ou $v = 155$ (molécule de Feshbach), de niveau rotationnel $J = 0$ ou $J = 2$.

On obtient par ailleurs une valeur de 705 a.u. pour la polarisabilité statique ($\omega = 0$) de la molécule Cs_2 dans son niveau rovibrationnel fondamental ($v = 0$, $J = 0$) de l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$. La référence [130] obtient par une autre approche une valeur de 676.7 a.u. . A cette valeur il faut ajouter la polarisabilité du cœur moléculaire qui n'était pas incluse dans leurs calculs, pour un résultat total de 707.5 a.u. ce qui est en bon accord avec notre résultat. Ces deux valeurs, la notre et celle de la référence [130], sont obtenues en utilisant un formalisme différent. On notera par contre que les calculs de chimie quantique, ingrédients nécessaires à leurs obtentions ont, dans les deux cas, la même source (calculs effectués au sein de notre groupe, voir chapitre 1), ce qui explique que la différence soit inférieure à 1 % entre les deux valeurs.

2.3.3 Polarisabilité d'une molécule de Feshbach

Les molécules de Feshbach sont des molécules de longue élancement, la probabilité de présence des noyaux est maximale pour des distances internucléaires élevées. A ces distances la molécule est décrite comme un système de deux atomes séparés dont l'énergie est perturbée par l'interaction atome-atome. Au premier ordre le champ externe agit sur un atome indépendamment de son partenaire. La polarisabilité moléculaire est alors dans une bonne approximation la somme des deux polarisabilités atomiques.

Afin de vérifier la validité de cette hypothèse nous avons calculé la polarisabilité du dernier niveau vibrationnel lié de l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$, niveau représentant une molécule de Feshbach. Cette représentation ne donne pas la fonction d'onde exacte de la molécule de Feshbach (il faudrait pour cela faire une étude incluant le champ magnétique), mais constitue néanmoins une représentation plus fidèle que celle de deux atomes indépendants. Les potentiels et moments électroniques des états excités utilisés sont les mêmes que ceux utilisés pour le calcul de la polarisabilité dynamique de la molécule dans son niveau fondamental $X^1\Sigma_g^+$; $v = 0$; $J = 0$.

La partie réelle de la polarisabilité obtenue est montrée (en noir) sur la figure 2.5 et comparée à deux fois la polarisabilité atomique α_{Cs} (en rouge). On voit qu'à moins d'avoir une énergie exactement égale à celle d'une transition favorable, donnant alors lieu à une résonance sur la courbe moléculaire, les deux valeurs de polarisabilité sont effectivement très voisines. L'écart entre les deux quantités est en moyenne d'environ 2 %. Cet écart est cohérent avec l'incertitude sur nos données. On notera notamment l'absence de couplage spin-orbite pour l'état $B^1\Pi$ qui converge donc vers la limite de dissociation $6s + 6p$ et non $6s_{1/2} + 6p_{1/2}$ ou $6s_{1/2} + 6p_{3/2}$.

A la longueur d'onde de $1\,064.5\text{ nm}$ on trouve $1.97\ \alpha_{Cs}$, résultat en bon accord avec la quantité mesurée expérimentalement de $2.02\ \alpha_{Cs}$ (voir table 2.2). On a donc

bien la confirmation qu'une molécule très faiblement liée se comporte dans un réseau optique de manière similaire à une paire d'atomes indépendants.

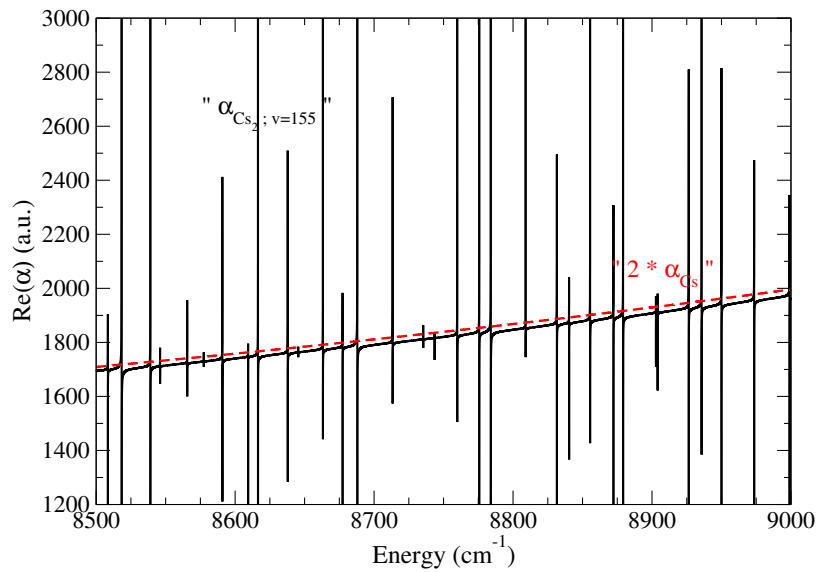


FIGURE 2.5 – Partie réelle de la polarisabilité du dernier niveau vibrationnel lié $v = 155$ de l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$ de Cs_2 (trait noir) et deux fois la polarisabilité atomique de Cs (trait rouge).

La figure 2.6 qui donne la partie imaginaire de la polarisabilité montre que des zones de faible absorption, et donc favorable au piégeage, existent bien entre deux résonances.

Les pics de résonance visibles sur les figures 2.5 et 2.6 correspondent à des transitions vers des niveaux vibrationnels situés au fond de l'état $A^1\Sigma_u^+$. Dans cette zone d'énergie la partie imaginaire de la polarisabilité atteint au niveau des pics les plus intenses 1000 a.u. . Cette valeur est à comparer aux pics visibles sur la figure 2.3 où la partie imaginaire de la polarisabilité peut atteindre jusqu'à 10^8 a.u. . Ainsi même en étant à résonance avec les transition associées aux pics de résonance visibles sur les figures 2.5 et 2.6 la probabilité d'exciter la molécule sera faible.

Par contre les moments dipolaires de transition vers les continums vibrationnels des états $A^1\Sigma_u^+$ et $B^1\Pi_u$ sont eux non négligeables. Contrairement au cas $v = 0$ où il n'était pas nécessaire de mentionner le continuum, la prise en compte du couplage avec un continuum vibrationnel (possibilité de dissociation de la molécule) est indispensable à l'étude des molécules de Feshbach. On voit ici les limites de l'approximation de la paire d'atomes indépendants. Si un laser légèrement décalé vers le bleu par rapport à la transition atomique $6s - 6p$ permet de piéger des atomes dans les régions de faible intensité laser, le même laser aura pour effet de dissocier une molécule de forte élongation et ne sera donc pas adapté au piégeage moléculaire.

2.3.4 Fréquences magiques

Maintenant que nous avons les polarisabilités dynamiques du niveau initial et du niveau final du schéma STIRAP nous pouvons les comparer pour déterminer l'efficacité du transfert en fonction de la longueur d'onde utilisée.

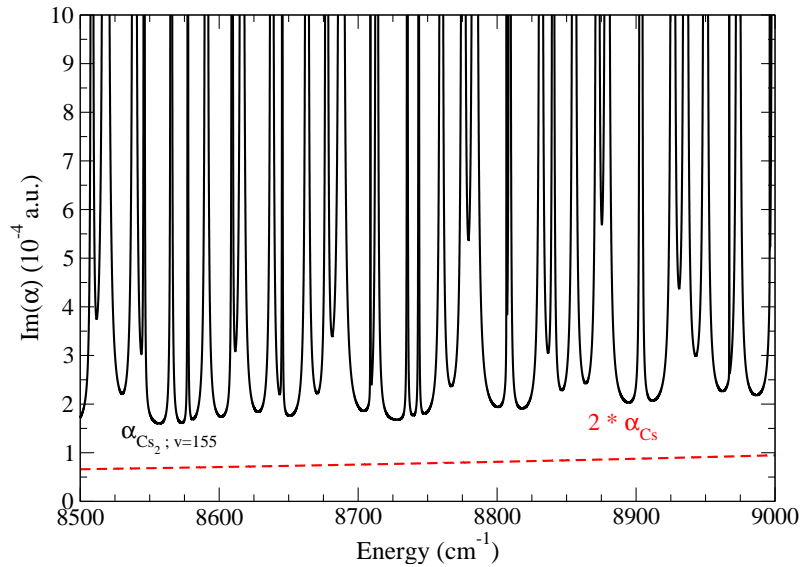


FIGURE 2.6 – *Partie imaginaire de la polarisabilité du dernier niveau vibrationnel lié $v = 155$ de l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$ de CS_2 (trait noir) et deux fois la partie imaginaire de la polarisabilité atomique de $\text{C}s$ (trait rouge).*

La figure 2.7 montre un zoom de $\Re(\alpha)$ autour des régions en fréquence intéressantes pour l'expérience d'Innsbruck, où la polarisabilité de la molécule dans son niveau rovibrationnel fondamental est tracée sur le même graphe que la polarisabilité d'une paire d'atomes ($2 * \alpha_{\text{Cs}}$) représentant la polarisabilité d'une molécule de Feshbach faiblement liée. En dehors des résonances la figure montre que ces deux grandeurs sont positives et ont le même ordre de grandeur. Pour une énergie laser de $8\,655\text{ cm}^{-1}$ elles sont égales et valent $1\,787\text{ a.u.}$ (ou $84\text{ Hz}/(W/\text{cm}^2)$), cette fréquence de piégeage est celle que l'on appelle la fréquence magique car elle permet de piéger simultanément, avec la même force, les deux types de molécules. Les conditions de piégeage restent favorable sur une grande gamme d'énergie en dehors de cette fréquence magique, les deux polarisabilités étant très proches l'une de l'autre. On notera la présence d'une deuxième fréquence magique autour de $7\,800\text{ cm}^{-1}$ mais celle-ci est difficilement exploitable expérimentalement car trop proche d'une résonance. La probabilité d'absorption du photon de piégeage limiterait la durée de vie de la molécule à l'intérieur du piège.

2.3.5 Test de précision des calculs

Notre étude s'appuyant sur des calculs de chimie quantique, on ne peut prédire la position de la fréquence magique à la précision spectroscopique. Donner une barre d'erreur précise sur nos calculs de polarisabilité n'est pas aisé. En effet il faut déjà estimer la barre d'erreur sur les résultats des calculs de chimie quantique malgré le peu de données expérimentales permettant d'offrir un point de comparaison, en particulier pour les états excités. Ces erreurs portent sur les courbes de potentiel électroniques ce qui conduit à une erreur sur la position des niveaux d'énergie de la molécule mais aussi sur les moments dipolaires de transition électroniques. La polarisabilité dynamique, somme pondérée sur toutes les transitions existantes, va dépendre de tous ces facteurs de manière non-linéaire. Afin d'avoir une meilleure idée de la plage d'incertitude de nos valeurs nous avons réalisé une étude détaillée des différents facteurs pouvant limiter

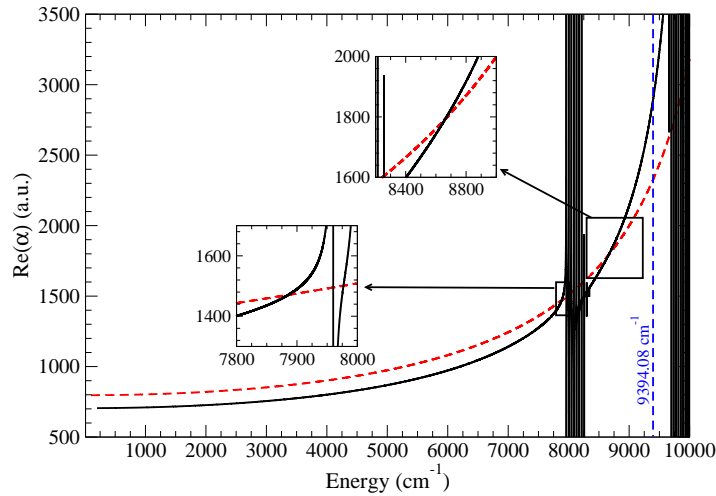


FIGURE 2.7 – Partie réelle de la polarisabilité du niveau $v = 0$, $X^1\Sigma_g^+$ (courbe noire) et deux fois la polarisabilité atomique (courbe rouge en pointillés) en fonction de la fréquence du laser. A $8\,655\text{ cm}^{-1}$ les deux polarisabilités sont positives et égales. Le trait bleu rappelle la longueur d'onde expérimentale.

notre précision.

Convergence de la somme

En premier lieu on note que la polarisabilité est donnée par une somme infinie sur toutes les transitions possibles. Nous avons choisi de tronquer cette somme aux niveaux appartenant aux six premiers états excités. En effet, dans la somme, le poids associé à une transition est maximal lorsque l'énergie laser est à résonance avec cette transition puis diminue fortement lorsque l'on s'écarte de cette résonance. Or on s'intéresse dans notre étude à des lasers dont l'énergie est inférieure à $20\,000\text{ cm}^{-1}$ (supérieure à 500 nm), les longueurs d'onde typiques utilisées étant situées dans le rouge ou le proche infra-rouge. On se concentre plus particulièrement sur la longueur d'onde $1\,064.54\text{ nm}$ (ou $9\,394.08\text{ cm}^{-1}$) correspondant à un laser YAG. Le premier niveau non pris en compte dans nos calculs se trouvent à environ $20\,300\text{ cm}^{-1}$ du niveau $v = 0$ de l'état fondamental. L'énergie du photon laser considéré dans ce travail est suffisamment loin de l'énergie de transition entre le niveau $X^1\Sigma_g^+; v = 0; J = 0$ et les niveaux exclus pour que l'on puisse négliger leur contribution.

Par ailleurs le moment dipolaire électronique de transition vers des états très excités est beaucoup plus faible que celui vers les premiers états excités. Ainsi le moment de transition $X^1\Sigma_g^+ - (4)^1\Sigma_u^+$, pris au carré comme il intervient dans la formule de la polarisabilité, est environ un ordre de grandeur plus faible que le moment de transition $X^1\Sigma_g^+ - (3)^1\Sigma_u^+$.

Au total on estime que les états non pris en compte contribuent au mieux à 1 % de la polarisabilité totale.

état	contribution à $\alpha(\omega = 9\,394)$	contribution à $\alpha(\omega = 0)$
$A^1\Sigma_u^+$	74.5 %	46.4 %
$B^1\Pi_u$	24.8 %	47.4 %
$C^1\Sigma_u^+$	0.2 %	0.6 %
$D^1\Pi_u$	0.0 %	0.0 %
$(3)^1\Sigma_u^+$	0.2 %	0.5 %
$(3)^1\Pi_u$	0.2 %	0.8 %

TABLE 2.3 – contribution des différents états électroniques à la polarisabilité statique et à la polarisabilité dynamique évaluée à 1 064.5 nm

Courbes de potentiel électroniques

Si les courbes de potentiel RKR permettent de retrouver, par construction, la position des niveaux d'énergie à la précision spectroscopique il n'en va pas de même pour les potentiels issus de calculs de chimie quantique. Nous avons donc étudié l'influence des incertitudes des énergies électroniques sur le calcul de la polarisabilité dynamique. On s'attachera plus particulièrement à la polarisabilité à la longueur d'onde de 1 064.5 nm, afin d'essayer de mieux comprendre l'écart de 3 % que nous trouvons entre calcul théorique et la mesure expérimentale faite à Innsbruck.

Notre test a consisté à utiliser dans un calcul de polarisabilité une courbe de potentiel de chimie quantique (obtenue par notre méthode 1.2.4) puis à refaire le calcul avec cette fois le même état électronique décrit par une courbe RKR, nous avons ensuite comparé les deux résultats. L'état électronique choisi pour ce test est l'état $B^1\Pi_u$ qui a une contribution importante à la polarisabilité totale et dont des spectres expérimentaux ont permis de construire une courbe de potentiel RKR². Au final on trouve un écart sur la polarisabilité dynamique de 1 % entre les deux calculs.

Nous avons également étudié l'impact du couplage spin-orbite sur la polarisabilité de la molécule. En effet les transitions favorables vers l'état $A^1\Sigma_u^+$ mettent en jeu des niveaux vibrationnels qui sont fortement perturbés par le couplage spin-orbite avec l'état $b^3\Pi_u$. Il n'existe pas assez de données expérimentales sur ces états électroniques pour reconstruire les courbes adiabatiques. Nous avons donc, afin de tester les couplages obtenus par des calculs de chimie quantique, effectué deux tests :

- Augmenter arbitrairement le couplage utilisé de 1 % conduit à une modification de la polarisabilité de 0.1 %.
- Négliger complètement l'Hamiltonien spin-orbite conduit à une augmentation de la polarisabilité dynamique de 7 %. Cette modification est due pour moitié au changement sur les énergies de transition, le couplage spin-orbite entraînant un déplacement de la position des niveaux d'énergies. L'autre moitié vient de la modification des fonctions d'onde vibrationnelles due au couplage qui induit une modification des recouvrements avec la fonction d'onde du niveau $X^1\Sigma_g^+$, $v = 0$ et donc des moments dipolaires de transition.

On voit donc que même avec une description approximative des couplages spin-orbite l'incertitude sur la valeur de la polarisabilité reste limitée.

2. seul le fonds du puits de potentiel est connu expérimentalement mais les niveaux non observés ont dans notre cas une contribution négligeable à la polarisabilité

Moments dipolaires électroniques

Une autre source d'incertitude, la principale, vient de l'amplitude des moments dipolaires de transition qui interviennent au carré dans la formule de la polarisabilité. Il n'y a actuellement pas de mesures expérimentales concernant les moments dipolaires de transition de la molécule de Cs_2 . Toutefois la méthode de chimie quantique utilisée pour les obtenir (voir chapitre 1.2.4) a également été employée sur d'autres molécules similaires, les hétéronucléaires d'alcalins. Les calculs des moments dipolaires permanents obtenus par cette méthode sont très proches des valeurs expérimentales [72, 131, 132]. Cela suggère une bonne description de la fonction d'onde de l'état électronique fondamental. Par contre les calculs sur le moment dipolaire permanent de l'état excité $B^1\Pi$ de NaK donnent une valeur 10 % plus grande que celle obtenue expérimentalement. La description des états excités est donc moins précise que celle de l'état fondamental.

Diminuer tous les moments dipolaires de 10 % (voir la courbe en pointillée noire de la fig. 2.8) ramènerait la valeur de la polarisabilité de la molécule de Cs_2 à la longueur d'onde de 1 064.5 nm à $2.02 \alpha_{\text{Cs}}$. On notera que la valeur de la fréquence magique que l'on obtient est très sensible à la valeur des moments dipolaires que l'on prend. Pour la borne supérieure de la figure 2.8 correspondant à une augmentation de tous les moments dipolaires de 10 % il n'existe aucune fréquence magique. Toutefois, la plage de fréquences proche infra-rouge reste favorable au piégeage dans tous les cas.

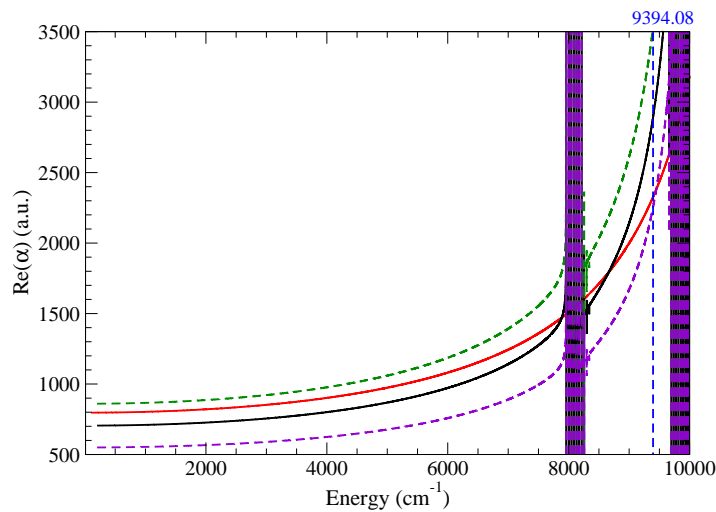


FIGURE 2.8 – Partie réelle de la polarisabilité du niveau $v = 0$, $X^1\Sigma_g^+$ (courbe noire) et deux fois la polarisabilité atomique (courbe rouge) en fonction de la fréquence du laser. La polarisabilité a également été calculé en augmentant (courbes vertes en pointillés) ou diminuant (courbes violettes en pointillés) artificiellement les moments dipolaires de transition de 10 %. Le trait bleu rappelle la longueur d'onde expérimentale.

2.3.6 Durée de vie

Nos calculs sont effectués en prenant une durée de vie des niveaux rovibrationnels des états électroniques excités fixée arbitrairement à 10 ns, ce qui constitue l'ordre de

grandeur de la durée de vie des niveaux liés des états électroniques excités $A^1\Sigma_u^+$ ou $B^1\Pi_u$. Si cette valeur n'a à priori que peu d'impact sur l'étude d'effet hors résonance il convient tout de même de s'attarder un peu dessus et de détailler son influence.

La figure 2.9 montre le résultat de plusieurs calculs de polarisabilité où l'on a fait varier la valeur arbitraire des durées de vie. La zone d'énergie étudiée est centrée sur une résonance, on voit que l'amplitude à résonance est directement proportionnelle à la durée de vie utilisée. Par contre la différence entre les courbes s'atténue rapidement en ce qui concerne la partie réelle de la polarisabilité. Au delà de 0.1 cm^{-1} l'influence de la durée de vie est négligeable ce qui justifie notre choix d'étudier les régions hors résonance en prenant une valeur arbitraire de la durée de vie.

La partie imaginaire de la polarisabilité est, hors résonance, inversement proportionnelle à la durée de vie des niveaux excités. Ainsi nos travaux, se basant sur une valeur arbitraire, ne doivent pas être compris comme une détermination précise du taux d'absorption. Nos figures présentant des parties imaginaires n'ont pour but que de montrer les variations globales de ce taux : zone hors résonances de faible absorption, zone proche de résonances d'absorption moyenne, résonances correspondant à l'excitation de la molécule.

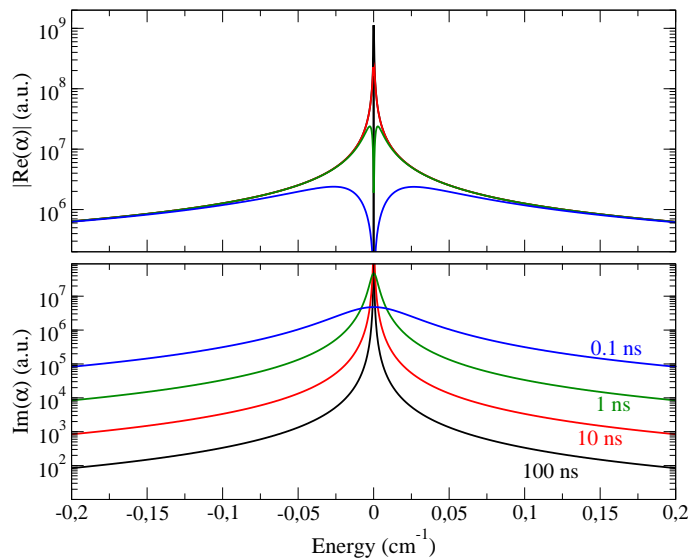


FIGURE 2.9 – Valeur absolue de la partie réelle (cadre du haut) et imaginaire (cadre du bas) de la polarisabilité du niveau $X^1\Sigma_g^+, v = 0$ en fonction de la différence entre la fréquence laser et l'énergie d'une transition vers un état excité. Les calculs ont été faits avec une durée de vie des niveaux excités arbitraire de 100 ns (courbe noire), 10 ns (courbe rouge), 1 ns (courbe verte) et 0.1 ns (courbe bleue).

2.3.7 Polarisabilité du niveau $X^1\Sigma_g^+, v = 73, J = 0$

Nous avons jusqu'à présent étudié les molécules de Feshbach qui se comportent du point de vue de la polarisabilité de manière similaire à une paire d'atomes indépendants ainsi que les molécules se trouvant dans le niveau $v = 0$ de l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$. Comme mentionné dans l'introduction de ce chapitre le schéma STIRAP à 5 niveaux utilisé au cours de l'expérience s'appuie sur un autre niveau de l'état fondamental, le

niveau $v = 73$. La polarisabilité d'une molécule se trouvant dans ce niveau peut être obtenue en utilisant la même méthode que pour le $v = 0$, dans la formule 2.9 seule la fonction d'onde vibrationnelle initiale et l'énergie du niveau initial seront différents.

La figure 2.10 montre le résultat de ces calculs centrés autour de la longueur d'onde de 1 064.5 nm du laser de piégeage. Dans cette région d'énergie de nombreuses résonances sont visibles, en effet des transitions favorables entre le niveau $X^1\Sigma_g^+$, $v = 73$, $J = 0$ et des niveaux de l'état 0_u^+ sont présentes. En modifiant de quelques cm^{-1} la longueur d'onde du laser on pourrait ainsi exciter la molécule.

Entre deux pics de résonance la partie réelle de la polarisabilité varie de manière continue d'une valeur négative à une valeur positive. Pour l'objectif de piégeage qui nous intéresse on peut donc toujours trouver une zone d'énergie qui se trouve dans une région de fréquence légèrement décalée vers le rouge par rapport à une transition, où la partie réelle de la polarisabilité est positive.

Toutefois dans ce cas l'écart entre l'énergie du photon de piégeage et l'énergie de la transition favorable la plus proche est de l'ordre de quelques cm^{-1} . Pour comparaison cet écart était de l'ordre de quelques centaines de cm^{-1} lorsque nous discutons de la fréquence magique dans les sections précédentes. La proximité en énergie d'une transition favorable se traduit par une partie imaginaire de la polarisabilité, reliée à l'absorption et donc à la durée de piégeage, environ 3 ordres de grandeur plus importante que pour la situation éloignée étudiée précédemment. Le taux d'absorption pour une énergie proche (quelques cm^{-1}) d'une résonance reste toutefois faible comparé au taux d'absorption à résonance. Ces ordres de grandeur sont compatibles avec les mesures expérimentales de durée de piégeage des molécules. Dans le niveau $v = 0$ celle-ci est de quelques secondes, en comparaison la durée de piégeage des molécules dans le niveau $v = 73$ est seulement de 19 ms, entre deux et trois ordres de grandeur de moins, à cause de la probabilité d'absorber un photon de piégeage ce qui conduit à l'excitation et donc la perte de la molécule.

Si nos calculs montrent l'existence d'une zone d'énergie permettant le piégeage ils ne donnent pas une valeur précise de la polarisabilité. En effet les résonances visibles portent sur des niveaux de l'état 0_u^+ dont la spectroscopie n'était, au moment de nos calculs, pas encore disponible. Leur position est donc limitée par la précision de nos calculs de chimie quantique. On peut reconnaître sur la figure 2.10 l'écart vibrationnel entre les niveaux (on a en fait ici deux séries vibrationnelles différentes qui s'entrecroisent, l'une de l'état $A^1\Sigma_u^+$ et l'autre de l'état $b^3\Pi_u$, ces deux séries étant fortement perturbées par le couplage spin-orbite) mais l'incertitude sur la position exacte est de l'ordre de l'écart vibrationnel de $\approx 20 cm^{-1}$. La polarisabilité passant d'une valeur négative à une valeur positive sur cette plage elle ne peut pas être déterminée.

La possibilité de piégeage en utilisant une longueur d'onde située entre deux résonances proches l'une de l'autre est un résultat général. La polarisabilité variant de manière continue, même lorsqu'il n'existe pas de fréquence magique dans des zones hors résonance on peut toujours ajuster la valeur de la polarisabilité en se plaçant près d'une résonance et en jouant sur la longueur d'onde du laser. La contrepartie étant que la durée de vie des molécules est limitée, de l'ordre de la ms lorsqu'on se décale de quelques cm^{-1} par rapport à la résonance. Le système que nous étudions dans la section suivante, une molécule de Cs_2 se trouvant dans l'état $a^3\Sigma_u^+$, constitue un exemple de ce cas.

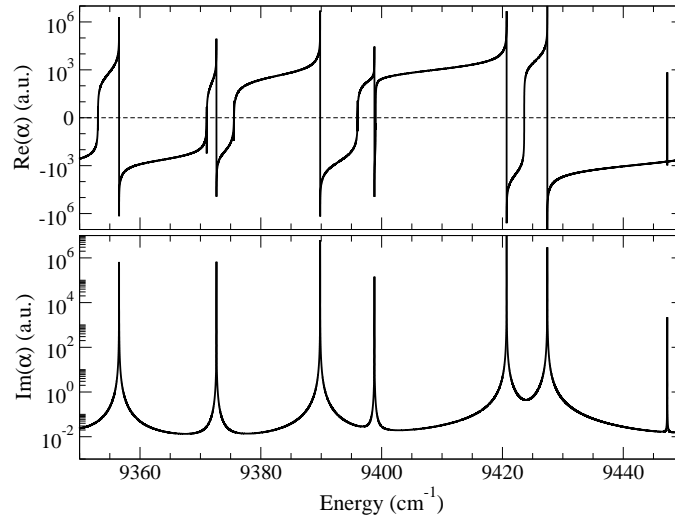


FIGURE 2.10 – Partie réelle (en haut) et imaginaire (en bas) de la polarisabilité dynamique d'une molécule de Cs_2 se trouvant dans le niveau $v = 73, J = 0$ de l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$ en fonction de la fréquence du laser.

2.3.8 Etat $a^3\Sigma_u^+$

Nous avons fait la même analyse de la polarisabilité dynamique dans le cas où la molécule se trouve dans le niveau fondamental ($v = 0, J = 0$) de l'état métastable $a^3\Sigma_u^+$. Des molécules ultra-froides ont été formées dans cet état par photoassociation par le groupe d'Orsay [133, 134]. Des expériences concernant l'état triplet métastable existent également pour d'autres molécules comme par exemple l'étude du piégeage par un réseau optique et du refroidissement de Rb_2 [27]. Cette expérience sur Rb_2 est similaire à celle que nous avons étudiée dans tout le début de ce chapitre à l'exception du fait qu'elle porte sur les états triplets.

Les règles de sélection sur les états électroniques limitent cette fois la somme aux états $^3\Sigma_g^+$ et $^3\Pi_g$. Comme précédemment l'inclusion de quelques états les moins excités suffit à la convergence des calculs. Nous nous sommes limités ici aux trois premiers états $^3\Sigma_g^+$ et aux trois premiers états $^3\Pi_g$. Les courbes que nous avons utilisées ont été obtenues par le même calcul ab initio que celui qui donne les états singulets 1.2.4. Par ailleurs pour l'état initial $a^3\Sigma_u^+$ nous avons utilisé la courbe de potentiel RKR déterminée par l'étude spectroscopique faite dans la référence [135].

La figure 2.11 montre, comme dans l'étude sur les états singulets, qu'un laser situé dans l'infrarouge lointain ($> 1\,250\text{ nm}$) conduit à une situation favorable pour le piégeage des molécules. L'absorption sera faible et la polarisabilité positive permet d'obtenir un puits de potentiel attractif pour y piéger les molécules. Par contre il n'existe pas de fréquence magique comme le montre la figure 2.12. A aucun moment la polarisabilité de deux atomes n'est strictement égale à celle d'une molécule dans le niveau $a^3\Sigma_u^+, v = 0, J = 0$. Pour réaliser un transfert efficace de molécules au sein d'un réseau optique deux possibilités s'offrent donc à nous.

- La première consiste à se placer dans la région d'infrarouge lointain, par exemple à la fréquence laser typique de $1\,550\text{ nm}$. La condition d'égalité des polarisabilités n'est alors pas strictement atteinte, à $1\,550\text{ nm}$ la polarisabilité vaut $1\,561\text{ au}$

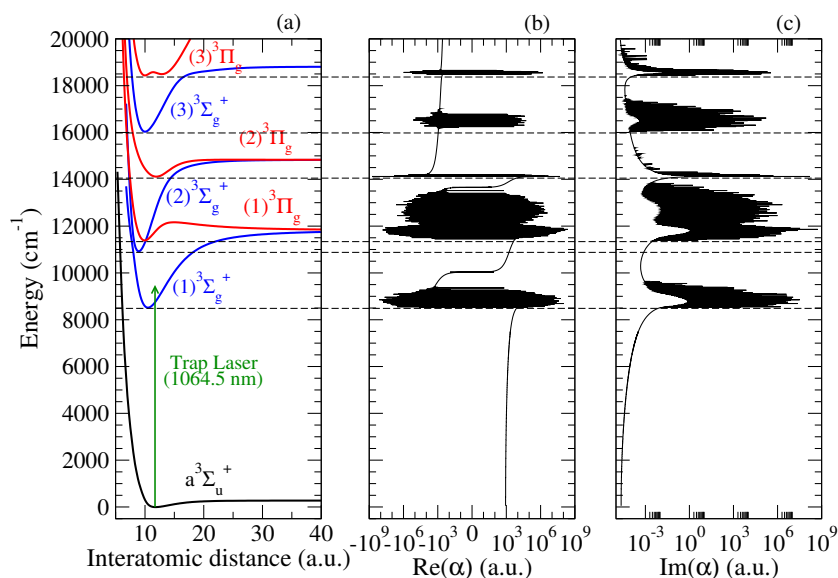


FIGURE 2.11 – Courbes de potentiel de l'état triplet fondamental $a^3\Sigma_u^+$ et des états triplet g faiblement excités de Cs_2 (a), partie réelle (b) et imaginaire (c) de la polarisabilité dynamique du niveau $a^3\Sigma_u^+; v = 0; J = 0$ en fonction de la fréquence du laser. Un axe logarithmique est utilisé à la fois pour la partie positive et pour la partie négative de la polarisabilité. L'origine des énergies est prise à l'énergie du niveau $a^3\Sigma_u^+; v = 0; J = 0$.

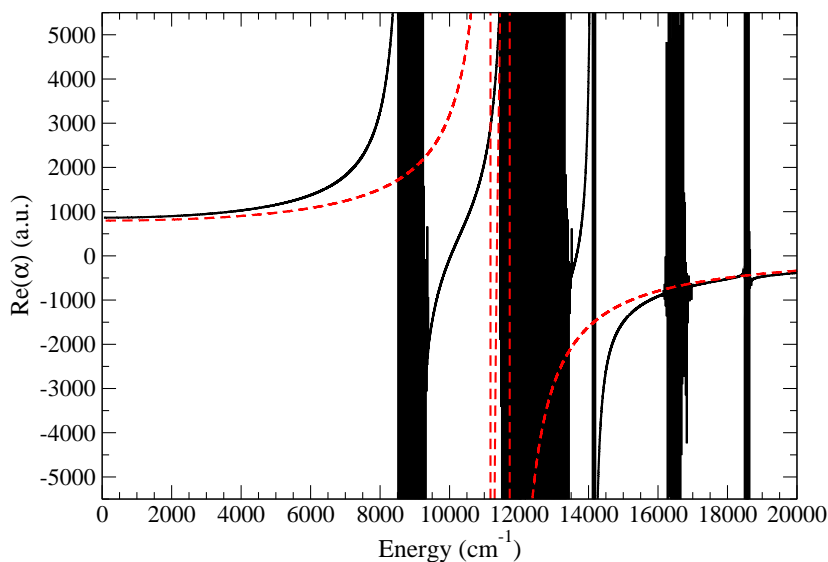


FIGURE 2.12 – Partie réelle de la polarisabilité du niveau $a^3\Sigma_u^+; v = 0; J = 0$ (courbe noire) et deux fois la polarisabilité atomique (courbe rouge en pointillées) en fonction de la fréquence du laser. Le piégeage est réalisable avec un laser situé dans l'infrarouge lointain mais il n'y a pas de fréquence magique en dehors des zones de résonance.

pour la molécule dans le niveau $a^3\Sigma_u^+, v = 0, J = 0$ et 145 au pour la paire d'atomes. L'écart reste relativement faible et l'expérience est réalisable même si le changement de l'intensité avec laquelle le piège est vu au cours du processus STIRAP va provoquer l'excitation et donc la perte d'une partie des molécules. (Par exemple, dans une expérience similaire réalisée sur Rb_2 [27], ce problème limitait l'efficacité du transfert STIRAP à 40 %)

- La deuxième possibilité consiste à se placer entre deux résonances comme évoqué dans la section précédente, plus précisément il faut utiliser une longueur d'onde qui permet d'atteindre les niveaux situés au fond de l'état $(1)^3\Sigma_g^+$. La partie imaginaire de la polarisabilité sera par contre de l'ordre de 0.1 au soit trois ordres de grandeur plus élevée que pour une région loin des résonances. Cela limitera la durée de vie des molécules à l'intérieur du piège à quelques ms comme dans le cas du niveau $X^1\Sigma_g^+, v = 73$ présenté précédemment.

2.4 Article : “Optimal trapping wavelengths of Cs_2 molecules in an optical lattice”

Le travail décrit précédemment dans le cas de Cs_2 a fait l'objet d'une publication conjointe avec nos collaborateurs autrichiens. Elle est insérée dans cette section et permettra au lecteur qui le souhaite d'y trouver plus de références relatives au travail expérimental.

Optimal trapping wavelengths of Cs₂ molecules in an optical lattice

R. Vexiau¹, N. Bouloufa¹, M. Aymar¹, J.G. Danzl², M.J. Mark², H.C. Nägerl², and O. Dulieu^{1,a}

¹ Laboratoire Aimé Cotton, CNRS, Bât. 505, Univ Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex, France

² Institut für Experimentalphysik und Zentrum für Quantenphysik, Universität Innsbruck Technikerstraße 25, 6020 Innsbruck, Austria

Received 31 January 2011 / Received in final form 23 April 2011

Published online (Inserted Later) – © EDP Sciences, Società Italiana di Fisica, Springer-Verlag 2011

Abstract. The present paper aims at finding optimal parameters for trapping of Cs₂ molecules in optical lattices, with the perspective of creating a quantum degenerate gas of ground-state molecules. We have calculated dynamic polarizabilities of Cs₂ molecules subject to an oscillating electric field, using accurate potential curves and electronic transition dipole moments. We show that for some particular wavelengths of the optical lattice, called “magic wavelengths”, the polarizability of the ground-state molecules is equal to the one of a Feshbach molecule. As the creation of the sample of ground-state molecules relies on an adiabatic population transfer from weakly-bound molecules created on a Feshbach resonance, such a coincidence ensures that both the initial and final states are favorably trapped by the lattice light, allowing optimized transfer in agreement with the experimental observation.

1 Introduction

The last few years have seen spectacular advances in the field of atomic quantum gases. More recently, it has become a central goal to achieve similar control over each quantum degree of freedom for molecular species. This would allow a series of novel fundamental studies in physics and chemistry [1,2]. In particular, for the proposed molecular quantum gas experiments, the molecular ensembles must be prepared at high particle densities combined with ultralow temperatures and the internal degrees of freedom must be controlled at the level of single quantum states. An optical lattice affords exquisite control over the motional wave function of the molecules and lattice-based molecular systems are an ideal starting point for quantum gas studies [3–5] or quantum computation and simulation schemes [6–8] based on ultracold molecules. With each molecule trapped at an individual lattice site, the molecules are shielded from collisional loss during state preparation and manipulation.

The work we report on here is motivated by experiments of the Innsbruck group, which are aimed at controlling molecules in all their degrees of freedom to obtain Bose-Einstein condensates (BEC) of ground-state Cs₂ [9,10] and ground-state RbCs molecules [11]. A major step towards this objective has recently been taken when it became possible to produce high-density samples of rovibronic ground-state Cs₂ molecules [10]. A crucial

ingredient for these experiments is the presence of an optical lattice. A 3D optical lattice, in its simplest form, is a set of three mutually orthogonal standing wave laser fields. The electric field of these lasers interacts with the atoms or the molecules congregating in the potential minima, which for red-detuned light correspond to the maxima of the standing wave. In order to prepare near quantum degenerate molecular ensembles and in particular high-density ultracold samples of molecules in optical lattices, atoms are first cooled to quantum degeneracy. The BEC of Cs atoms is adiabatically loaded into the optical lattice and the superfluid-to-Mott-insulator (SF-MI) transition is driven under conditions that maximize the number of doubly occupied lattice sites. Thus, a state is created in the central region of the optical lattice with each lattice site filled with precisely two atoms [3]. The atom pair can be converted into a molecule in a well-defined rovibrational quantum state by magnetoassociation across a Feshbach resonance to create a Feshbach molecule [12,13]. The coherent conversion of atom pairs into molecules can be considered as the ultimate control of a chemical reaction. Subsequently, the molecules are transferred to the desired internal state, most notably the lowest vibrational and rotational level of the electronic ground state, by coherent optical two-photon transitions. Two STIRAP (stimulated Raman adiabatic passage) steps [14] involving four laser transitions are used to efficiently transfer the molecules into the lowest rovibrational level of the ground state.

We theoretically investigate the interaction of cesium dimers with an external laser field with the aim to

^a e-mail: olivier.dulieu@lac.u-psud.fr

conveniently choose the wavelength of the optical lattice so that the initial and final molecular levels involved in the STIRAP sequence above are equally well trapped. Understanding the dynamical polarizabilities of both the initial weakly bound molecular state and the deeply bound final molecular state is crucial for achieving quantum state control over the external motional degrees of freedom of the ultracold molecules. Motional quantum state control has been demonstrated in the Innsbruck experiments and the dynamical polarizability for $v = 0$ -molecules has been determined experimentally [10], whereas in the present work we report on the theoretical aspects of the joint effort to find optimum trapping conditions. At a “magic” wavelength [15], the light shift for the two states of interest caused by the trapping light is equal, an important concept in precision metrology [16]. In the context of experiments on ultracold molecules in optical lattices, it enables control over the motional state of the rovibronic ground state molecules by matching the motional wavefunction of the ground state molecules to the one of the initial weakly bound molecules. This avoids the projection of the initial wave function onto higher motional states of the lattice during coherent manipulation of the internal state. While a mismatch in trapping potentials is not expected to affect the transfer efficiency directly, a projection of the motional wave function on higher lattice states would lead to heating of the sample and compromise the quantum gas character of the sample. This effect is especially pronounced for a large mismatch in trapping potentials [17]. A similar strategy has recently been proposed with the addition of an external electric field, revealing “magic angles” between this field and the lattice field [18].

Using potential energy curves and transition dipole moments from accurate quantum chemistry computations [19], we calculate the dynamic dipole polarizability of cesium dimers via a summation over a large number of excited electronic states. We identified specific values of magic wavelengths where the ac Stark shift for the dimer in its final state, i.e. the lowest rovibrational level of the ground state, is the same as for its initial state, i.e. a pair of essentially unperturbed atoms.

This article is organized as follows: Section 2 recalls the basic definitions of the dynamic polarizability of a diatomic molecule. In Section 2 the relevant electronic properties of the Cs_2 molecule and the calculation of its dynamical polarizability is presented. Our results are presented in Section 3 for the lowest rovibrational level of the $X^1\Sigma_g^+$ electronic ground state of Cs_2 and magic wavelengths conditions are investigated (Sect. 4). We generalize these calculations to the lowest rovibrational level of the $a^3\Sigma_u^+$ lowest triplet state of Cs_2 (5), before providing concluding remarks in Section 6. Atomic units (a.u.) will be used for distances (1 a.u. = 0.0529177 nm) throughout the paper.

2 Trapping with light and dynamic dipole polarizability

Following for instance reference [20], when an isolated atom or molecule is subject to an oscillating electric field

$\mathbf{E} = \hat{\mathbf{e}}E_0 \exp(-i\omega t) + \text{c.c.}$ with unit polarization vector $\hat{\mathbf{e}}$, frequency ω , and intensity $I = 2\epsilon_0 c |E_0|^2$ (c.c. holds for the complex conjugate), a dipole moment $\mathbf{p} = \hat{\mathbf{e}}p_0 \exp(-i\omega t) + \text{c.c.}$ is induced oscillating at the same frequency. The response of the system to the field is characterized by the complex dipole polarizability $\alpha(\omega)$ according to $p_0 = \alpha(\omega)E_0$. The related interaction potential is fixed by the real part of the polarizability $\Re(\alpha(\omega))$

$$U_{dip} = -\frac{1}{2} \langle \mathbf{p} \cdot \mathbf{E} \rangle = -\frac{1}{2\epsilon_0 c} \Re(\alpha(\omega)) I \quad (1)$$

where the angled brackets express the time average of the fast oscillating terms of \mathbf{E} and \mathbf{p} . The imaginary part of the polarizability $\Im(\alpha(\omega))$ describes the absorption of the system through the power P_{abs} absorbed by the oscillator

$$P_{abs} = \langle \dot{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{E} \rangle = 2\omega \Im(p_0 E_0) = \frac{\omega}{\epsilon_0 c} \Im(\alpha(\omega)) I. \quad (2)$$

These two quantities characterize the main properties of a dipole trap. The generic expression of the polarizability for a diatomic molecule in a state $|i\rangle$ is

$$\alpha_i(\omega) = 2 \sum_f \frac{\omega_{if} - i\frac{\gamma_f}{2}}{(\omega_{if} - i\frac{\gamma_f}{2})^2 - \omega^2} \left| \langle f | d(R) \hat{R} \cdot \hat{\mathbf{e}} | i \rangle \right|^2 \quad (3)$$

where the summation is covering all the accessible states $|f\rangle$ with natural width γ_f of the molecule through dipolar transitions with frequency ω_{if} characterized by the transition dipole moment $d(R)\hat{R}$, where R is the internuclear distance and \hat{R} the corresponding unit vector. This somewhat symbolic notation will be explained below, but we mention that the angled brackets refer to the spatial integration over all internal coordinates of the system. As is well known, an important feature of the optical dipole trap is the sign of the real part of the dynamic polarizability. In the case of a two-level system the situation is simple: when the laser frequency of the dipole trap is red detuned compared to the transition between the two states, the dynamic polarizability is positive and the dipole potential is attractive; in contrast, when the detuning Δ is to the blue, the dipole potential is repulsive. In the case of a multilevel system the situation is more complicated as resonances can compensate each other in the sum of equation (3), so that it is not obvious to predict when $\Re(\alpha)$ will be appropriate for trapping. We will see an illustration of this issue in the next sections.

The squared matrix element of equation (3) can be expressed in a more explicit way for a diatomic molecule relevant for the present study. Assuming that the $|i\rangle$ ($|f\rangle$) states are labeled with the symbols Ξ_i (Ξ_f) for the electronic molecular state, J_i (J_f), M_i (M_f), and Λ_i (Λ_f) for the total angular momentum and its projection on the Z axis of the laboratory frame and on the molecular axis z , and v_i (v_f) for the vibrational level, one finds for a linearly

1 polarized field (along Z)

$$\left| \langle f | d(R) \hat{R} \cdot \hat{\epsilon} | i \rangle \right|^2 = \left\langle v_i \left| \sum_{p=0, \pm 1} d_p^{if}(R) \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_i \\ -M_f & 0 & M_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_i \\ -A_f & p & A_i \end{pmatrix} \right| v_f \right\rangle^2 \quad (4)$$

2 where $d_p^{if}(R) = \langle \Xi_i, A_i | \mu_p | \Xi_f, A_f \rangle$ is the matrix element
 3 of the component μ_p in the molecular frame (xyz) of the
 4 electronic transition dipole moment at R , with $\mu_0 = \mu_z$
 5 and $\mu_{\pm 1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mu_x \pm i\mu_y)$. The angled brackets in equation
 6 (4) refer to the integration on R , assuming that the
 7 vibrational wave functions are independent of the rota-
 8 tional level of the molecule, which is relevant for the low J
 9 values investigated here. The non-vanishing matrix elements
 10 should fulfill the usual selection rules $\Delta A = 0, \pm 1$
 11 and $\Delta J = 0, \pm 1$.

12 For the $X^1\Sigma_g^+$ ground state of an alkali-metal dimer
 13 ($A_i = 0$) in a rovibrational level J, M , equation (4) re-
 14 duces to

$$\left| \langle f | d(R) \hat{R} \cdot \hat{\epsilon} | i \rangle \right|^2 = \frac{2J^2 + 2J - 1 - 2M^2}{(2J+3)(2J-1)} \left| \langle v_i | d_z^{if}(R) | v_f \rangle \right|^2 \quad (5)$$

15 for Σ - Σ transitions, and

$$\left| \langle f | d(R) \hat{R} \cdot \hat{\epsilon} | i \rangle \right|^2 = \frac{2J^2 + 2J - 2 + 2M^2}{(2J+3)(2J-1)} \left| \langle v_i | d_{\pm 1}^{if}(R) | v_f \rangle \right|^2 \quad (6)$$

16 for for Σ - Π transitions. Therefore, the dynamic polariz-
 17 ability $\alpha_i(\omega)$ can be rewritten in the compact form

$$\alpha_i(\omega) = \frac{2J^2 + 2J - 1 - 2M^2}{(2J+3)(2J-1)} \alpha_{i\parallel}(\omega) + \frac{2J^2 + 2J - 2 + 2M^2}{(2J+3)(2J-1)} \alpha_{i\perp}(\omega) \quad (7)$$

18 where $\alpha_{i\parallel}(\omega)$ and $\alpha_{i\perp}(\omega)$ are the polarizabilities along the
 19 molecular axis (related to Σ - Σ transitions) and perpen-
 20 dicular to the molecular axis (related to Σ - Π transitions),
 21 respectively. If $J = 0$ one finds the isotropic situation
 22 $\alpha_i = (\alpha_{i\parallel}(\omega) + 2\alpha_{i\perp}(\omega))/3$, which is also valid for any
 23 value of J if the M substates are statistically populated.

24 3 Dynamic polarizabilities of ground state Cs₂ 25 molecules

26 As already stated, the calculation of $\alpha(\omega)$ following
 27 equation (3) requires the inclusion of all the molecular
 28 states $|f\rangle$ accessible via dipolar transitions from the initial
 29 state $|i\rangle$. For a Cs₂ molecule in a level (v, J) of its
 30 electronic ground state $X^1\Sigma_g^+$ (hereafter referred to as
 31 the X state), all the rovibrational levels (including the
 32 continuum) of all electronic states of $^1\Sigma_u^+$ and $^1\Pi_u$ sym-
 33 metries are needed, as well as the related transition dipole

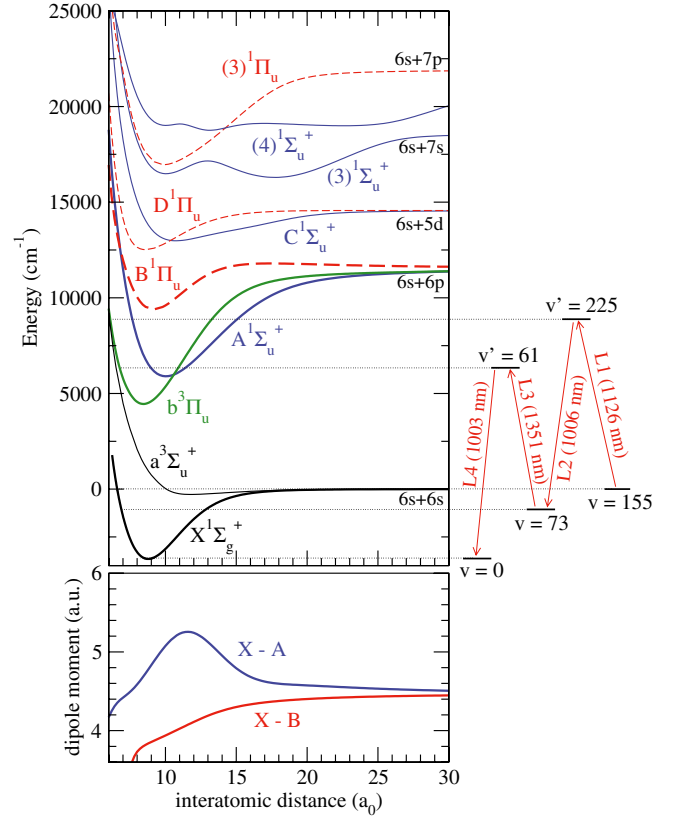


Fig. 1. (Color online) Ground and excited state potential energy curves (upper panel) and main transition dipole moments (lower panel) of Cs₂ as functions of the interatomic distance that are used for our calculations (see text). X - A and X - B refer to the $X^1\Sigma_g^+$ - $A^1\Sigma_u^+$ and $X^1\Sigma_g^+$ - $B^1\Pi_u$ transitions, respectively. The four-step STIRAP sequence used in the Innsbruck experiment is recalled for clarity.

34 moments. An overview of the relevant molecular data is
 35 provided in Figure 1, together with the levels involved in
 36 the four-step STIRAP process used to transfer the initial
 37 Feshbach molecules down to the $(v = 0, J = 0)$ ground
 38 state level. The optimal efficiency of the motional control
 39 is achieved when both the Feshbach molecules and the
 40 ground state molecules are trapped in the 3D optical lat-
 41 tice and their dynamic polarizabilities are identical at the
 42 lattice wavelength.

43 Most of the potential energy curves (PEC) and all
 44 transition dipole moment (TDM) functions used here have
 45 been obtained in our group following the quantum chem-
 46 istry (QC) approach described in reference [21] and will
 47 be the subject of a separate publication. After conver-
 48 gence tests, the sum in equation (3) has been truncated
 49 to the three lowest $^1\Sigma_u^+$ states (correlated to the $6s + 6p$,
 50 $6s + 5d$, $6s + 7s$ Cs₂ dissociation limits) and to the three
 51 lowest $^1\Pi_u$ states (correlated to the $6s + 6p$, $6s + 5d$,
 52 $6s + 7p$ Cs₂ dissociation limits). We have also taken in
 53 account the available experimental information for the X ,
 54 $A^1\Sigma_u^+$ ($6s + 6p$), and $B^1\Pi_u$ ($6s + 6p$) states (hereafter re-
 55 ferred to as the A and B state, respectively). We have
 56 used the Rydberg-Klein-Rees (RKR) PEC of reference [22]

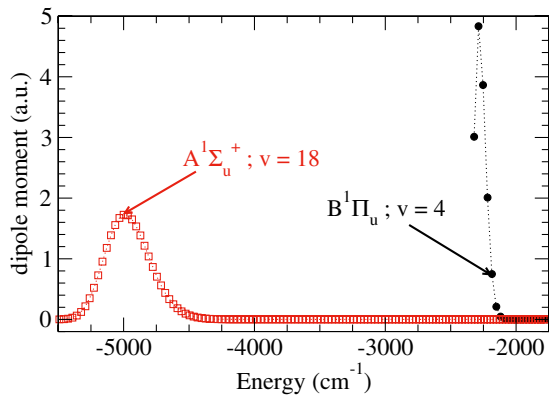


Fig. 2. (Color online) Transition dipole moment from the $v = 0$, $X^1\Sigma_g^+$ level to the levels of the first excited states $A^1\Sigma_u^+$ and $B^1\Pi_u$. The energy origin is taken at the $(6s + 6p)$ dissociation limit.

1 for the ground state, and the RKR-PEC of reference [23]
 2 between $R = 4$ a.u. and $R = 6$ a.u. matched to our
 3 QC calculations for the B state. The A state is coupled
 4 through spin-orbit (SO) interaction with the $b^3\Pi_u(6s+6p)$
 5 (hereafter referred to as the b state, see Fig. 1), giving
 6 rise to a pair of states of so-called 0_u^+ symmetry corre-
 7 lated to the $(6s_{1/2} + 6p_{1/2})$ and $(6s_{1/2} + 6p_{3/2})$ limits,
 8 and exhibiting an avoided crossing in place of the cross-
 9 ing between A and b . We have used the corresponding
 10 QC-PEC which we adjusted to reproduce (i) the energy
 11 position of the bottom of the experimental PECs as deter-
 12 mined in reference [24] (for A) and in reference [25]
 13 (for b), (ii) the energy of the highly-perturbed levels ob-
 14 served in the Innsbruck experiments [9,26,27]. The molec-
 15 ular (R -dependent) SO coupling function is taken from the
 16 ab initio determination of reference [28]. Note that a de-
 17 tailed spectroscopic analysis of the coupled A and b states
 18 has very recently become available [29]. All PEC have
 19 been smoothly matched to the long-range curves of refer-
 20 ence [30] for completeness, but this had no influence on
 21 the final results. Finally, the vibrational energies and wave
 22 functions are computed with the mapped Fourier grid rep-
 23 resentation (MFGR) method [31]. In Figure 2, the actual
 24 TDMs obtained after integration on R for the $X \rightarrow A$ and
 25 $X \rightarrow B$ vanish for high-lying vibrational levels, suggest-
 26 ing that the dissociation continua can be omitted in the
 27 sum of equation (3). Moreover, the TDMs towards levels
 28 of the other excited states are several orders of magni-
 29 tude smaller than these ones. The real part and imagi-
 30 nary part of the dynamic polarizability of a Cs_2 molecule
 31 in the $v = 0$ level of its ground state¹ are displayed in
 32 Figure 3 for a range of laser energies $E = \hbar\omega$ between 0
 33 and $20\,000\text{ cm}^{-1}$. They are evaluated with an energy step
 34 of 0.0125 cm^{-1} (or 375 MHz), and assuming for simplic-
 35 ity a typical lifetime of 10 ns for all the excited states i.e.
 36 $\gamma_f = 15\text{ MHz}$. This assumption only influences the intensi-
 37 ties of the resonance peaks visible in the polarizability, but
 38 not the magnitude of $\alpha(\omega)$ outside the resonant regions.

¹ Note that $\Re(\alpha)$ includes the atomic core contribution as described in Section 4.

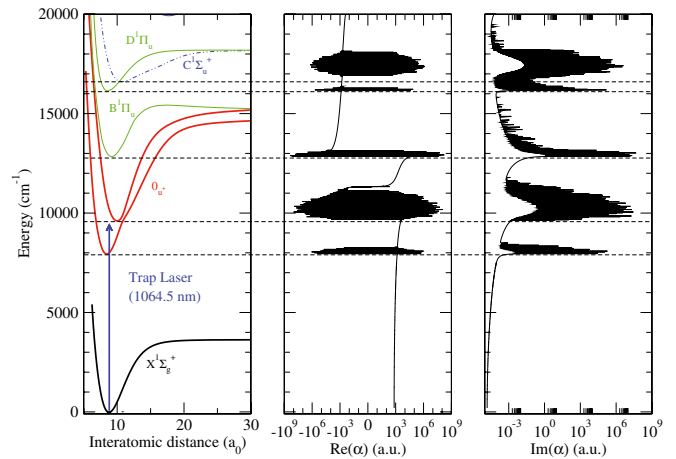


Fig. 3. (Color online) The ground and lowest excited potentials of Cs_2 (left panel), the real part (middle panel) and the imaginary part (right panel) of the dynamic polarizability of the $v = 0$, $X^1\Sigma_g^+$ level as a function of laser energy. The polarizability is given on a logarithmic axis for both the positive and the negative part. The zero energy of the left panel is the energy of the $v = 0$, $X^1\Sigma_g^+$ level. The horizontal dashed lines show the bottom position of each excited state to put into evidence the correlation between the resonances in the polarizability and the excited states.

The imaginary part is proportional to the line width of the excited states and thus to the absorption efficiency, which is found negligible outside the resonant regions, as expected. We see that the spin-orbit mixing of the A and b states induces resonances for excitation energies as low as 8000 cm^{-1} , i.e. at the bottom of the lower 0_u^+ state, so that light with photon energy smaller than this will safely lead to trapping. However, the Innsbruck experiment is performed with a 1064.5 nm laser (or 9394 cm^{-1}), which is to the blue of the transitions towards the levels of the lower 0_u^+ state, and to the red of the levels of the upper 0_u^+ state. Nevertheless, the calculation shows that there is indeed an optical window where the contributions of individual resonances all cancel out, so that the trapping of the molecules can be successful, in agreement with the observations. It is striking that other favorable windows (with $\Re(\alpha) > 0$) exist at larger energies between resonant zones mainly occurring at the bottom of the wells. The region between $11\,200\text{ cm}^{-1}$ and $12\,800\text{ cm}^{-1}$ shows an abrupt change of sign of $\Re(\alpha)$ around $11\,200\text{ cm}^{-1}$, which would be interesting to check experimentally.

4 Magic wavelength for optical trapping of ground state Cs_2 molecules

The dynamic polarizability of a cesium atom can be written as [32]

$$\alpha_{\text{Cs}}(\omega) = \alpha_v(\omega) + \alpha_c(\omega) + \alpha_{cv}(\omega). \quad (8)$$

The dominant contribution α_v comes from the valence electron and is calculated with equation (3), where the

energy of the atomic transitions and the transition dipole moments are taken from reference [33]. The small contribution α_c involving core-excited state is chosen somewhat empirically as the difference at $\omega = 0$ between our value for α_v , and the one of reference [32] which indeed contains α_c , yielding $\alpha_c = 15.4$ a.u. This value has been used for all frequencies far from core resonances, which is the case for an oscillating electric field corresponding to a trapping laser wavelength of 1064.5 nm, as used in the Innsbruck experiments. For this wavelength the valence polarizability is found equal to 1145.6 a.u. and the total atomic polarizability is then $\alpha_{\text{Cs}} = 1161$ a.u. Following reference [32], α_{cv} is neglected compared to the other contributions. Note that polarizabilities can be expressed in units of $\text{Hz}/(\text{W}/\text{cm}^2)$ which are more convenient for experimentalists since they allow to easily deduce the depth of the optical lattice for a given laser intensity: 1 a.u. = $4.6883572 \times 10^{-2} \text{ Hz}/(\text{W}/\text{cm}^2)$.

If we approximate the weakly-bound Feshbach molecule by a molecule in the highest lying vibrational level of the $X^1\Sigma_g^+$ state, i.e. ($v = 155, J = 0$), we find a value of $1.96\alpha_{\text{Cs}}$ (where α_{Cs} is the dynamic polarizability of a ground state Cs atom) in good agreement with the measured one $2.02\alpha_{\text{Cs}}$. We confirm that the dynamic polarizability of a Feshbach molecule is indeed very close to the one of an atom pair.

In the static case ($\omega = 0$), the polarizability of the Cs₂ molecule in the ($v = 0, J = 0$) ground state level including the contribution of two Cs⁺ cores ($2\alpha_c = 30.8$ a.u.) equals to 705 a.u., in good agreement with the one of reference [34] obtained by another approach².

Figure 4 presents a zoom of $\Re(\alpha)$ around the region of interest for the Innsbruck experiment, plotted together with the real part of the dynamic polarizability of a Cs atom pair simulating a Feshbach molecule. The figure reveals that both quantities are positive and have the same order of magnitude over a large energy range outside the resonant regions. They are found equal to 1787 a.u. (or $84 \text{ Hz}/(\text{W}/\text{cm}^2)$) at 8655 cm^{-1} , which is hence the so-called “magic” frequency for simultaneous optical trapping of both species. The dynamic polarizabilities of the Feshbach molecule and of the ground state molecule are close enough over a sufficiently wide range of photon energies to allow favorable trapping conditions. Note that there is another energy where both quantities are equal (around 7800 cm^{-1}) which is too close to the resonant region to be favorable.

We now compare the calculated and measured polarizabilities for molecules in $v = 0$ at a trapping wavelength of 1064.5 nm. Our calculated value is found at $2.48 \alpha_{\text{Cs}}$ and the measured one equals $2.1 \alpha_{\text{Cs}}$ [10]. While in reasonable agreement, several features could explain this discrepancy. The calculated value relies on the precision of the PEC included in the sum of equation (3), mainly of the states which have the predominant contribution, namely the A/b coupled states and the B states. The potential

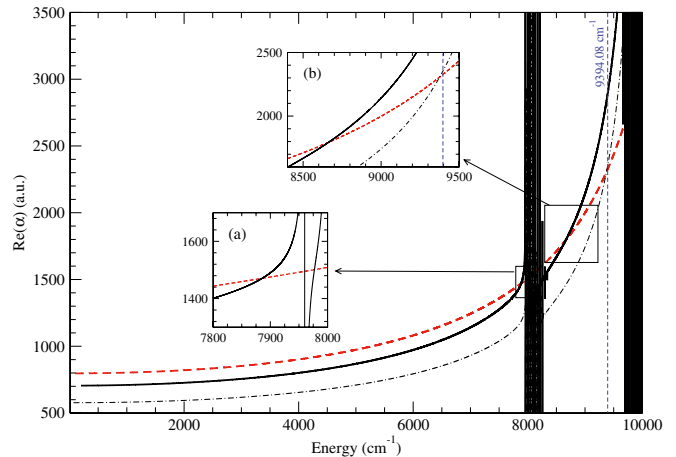


Fig. 4. (Color online) Real part of the dynamic polarizability of the $v = 0, J = 0, X^1\Sigma_g^+$ level (black line) and twice the atomic polarizability (red dashed line) as a function of laser frequency. The vertical dashed line indicates the frequency of the optical lattice used in the experiments in Innsbruck (9394.08 cm^{-1}) corresponding to a wavelength of 1064.5 nm. The result obtained by decreasing all TDM functions by 10% is shown with a dot-dashed line. Zoom around the magic wavelength predicted in the resonance region (a) and around the experimental wavelength (b).

of the B state is experimentally known over a tiny range of internuclear distances and thus can contribute to the inaccuracy of the computed value. Similarly, the PECs used for the A/b system and the SO coupling function come from ab-initio computations, which are adjusted locally to reproduce some experimental data. This does not surely ensure that these data are correct for all internuclear distances. After several numerical checks, all these effects could change our result by less than 5%. Finally, decreasing all TDMs by 10% yields an excellent agreement with the experiment (see the dot-dashed curve in Fig. 4), as $\Re(\alpha)$ is now 2349 a.u. at 1064.5 nm compared to the experimental value of 2438 a.u. The accuracy of the computed TDMs, which depends on the details of the electronic wave functions, could be questioned along the following lines. In several of our papers, we have shown that the computed PDM for the ground state of most alkali-metal diatomics is in excellent agreement with available experimental values [21,35,36]. This represents a strong indication of the good quality of the ground state electronic wave functions. On the other hand, the PDM of the $B^1\Pi$ excited state in NaK is calculated 10% larger than the experimental one. There is no similar measurement in alkali molecules involving Cs, but it could be that a similar feature occurs for excited states of such molecules. Nevertheless, the static dipole polarizability (SDP) of the Cs₂ ground state is now found equal to 577 a.u., significantly smaller than the value reported in reference [34]. In this latter paper, it was found that SDPs of alkali-metal dimers follow an empirical linear dependence with the cube of their equilibrium distance. With such a modified value, the Cs₂ molecule does not fit anymore to this rule, which

² The value of reference [34] is given at 676.7 a.u., and has to be augmented with twice the core polarizability, yielding 707.5 a.u.

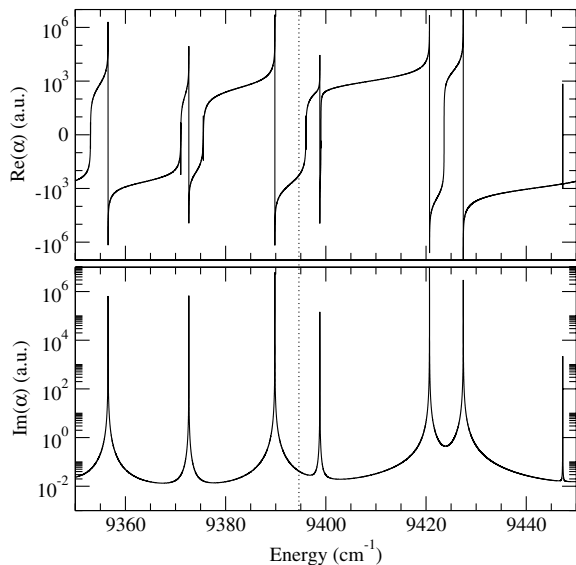


Fig. 5. Real and imaginary part of the dynamic polarizability of the $v = 73$, $X^1\Sigma_g^+$ level as a function of laser frequency. The vertical dotted line indicates for convenience the frequency of the optical lattice used in the experiments in Innsbruck (9394.08 cm^{-1}) corresponding to a wavelength of 1064.5 nm.

1 seems unlikely. To conclude, the combined effect of uncer-
2 tainties above probably explains the present discrepancy.

3 As an example of the possible anisotropy of the dyn-
4 amic polarizability, we have also calculated the polar-
5 izeability of the $v = 0$, $J = 2$ level of the ground state
6 at 1064.5 nm for different M values, yielding $\alpha_{M=0} =$
7 3907 a.u. , $\alpha_{M=\pm 1} = 3398 \text{ a.u.}$, $\alpha_{M=\pm 2} = 1870 \text{ a.u.}$ The
8 resulting average value is also found at $2.48\alpha_{\text{Cs}}$. The en-
9 ergy of each (J, M) sublevel is shifted differently due to
10 the quadratic Stark shift which is proportional to the pol-
11 arizability acquired by the molecule in this sublevel. The
12 sublevels J, M are thus split by the electric field. With
13 a field intensity of 10^3 W/cm^2 typical of ongoing experi-
14 ments, there is a total splitting of 95.5 kHz. This splitting
15 due to the lattice light electric field has to be compared to
16 other effects that can shift and/or split these levels such
17 as the hyperfine structure and the Zeeman effect induced
18 magnetic field. The anisotropic effects inducing the depen-
19 dence of the polarizability versus frequency are averaged
20 and thus invisible in the 3D lattice of the Innsbruck ex-
21 periments.

22 It is worthwhile to take a look at the dynamic polariz-
23 ability of the $v = 73$ level of the ground state. This level
24 is the intermediate one in the 4-step STIRAP scheme. In
25 the range of energy of the 1064.5 nm laser (Fig. 5) lie
26 many resonances so that the hope to temporally hold the
27 molecules in the $v = 73$ level could be quite tenuous. Due
28 to the limited accuracy of the QC calculations, we can-
29 not predict exactly which part of the polarizability func-
30 tion the lattice laser indeed reaches. However, a lifetime of
31 19 ms for the $v = 73$ level in the dipole trap has been mea-
32 sured [37], which is much larger than the duration of the
33 STIRAP sequence (shorter than $100 \mu\text{s}$), but much shorter

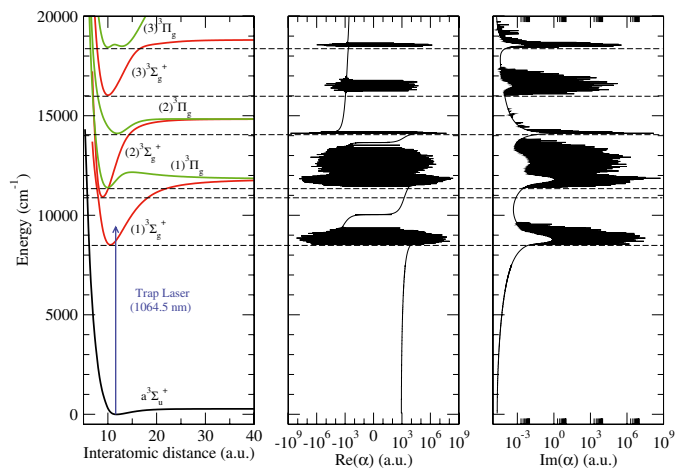


Fig. 6. (Color online) The potentials of the triplet states of Cs_2 involved in our calculations (left panel), the real part (middle panel) and the imaginary part (right panel) of the dynamic polarizability of the $v = 0$, $a^3\Sigma_u^+$ level as a function of laser frequency. The polarizability is given on a logarithmic axis for both the positive and the negative part.

than the one for the Feshbach molecule or than the one for
the $v = 0$ level (several seconds). This is consistent with
our calculations which suggest that even if the laser hits
the resonant region, there are sufficient places in between
the resonances to allow for a reasonable lifetime. There-
fore it is clear that the magnitude of this polarizability is
not important, as long as the trapping laser wavelength is
not resonant with a level of the $A - b$ system.

5 Dynamic polarizabilities of metastable triplet Cs_2 molecules

We have also performed the calculation of the dynamic
polarizability for Cs_2 molecules in the $(v = 0, J = 0)$
level of the lowest triplet state $a^3\Sigma_u^+$, which have been
obtained for instance by photoassociation in the Orsay
group [38,39]. Such a population transfer applied to triplet
 Rb_2 trapped in an optical lattice has been already demon-
strated [17]. The $a^3\Sigma_u^+$ state potential curve is taken from
the recent analysis of reference [40], while the potential
curves of the triplet excited states and the R -dependent
transition dipole moments are calculated in our group [19].
After convergence checks, the calculation of the dynamic
polarizability in the lowest triplet state involved six ex-
cited gerade triplet states allowed by the selection rules,
the three lowest $^3\Sigma_g^+$ and the three lowest $^3\Pi_g$ states.

We see in Figure 6 that the real part of the polarizability is smoothly varying over a broad range of frequencies red detuned to the first excited state ensuring attractive lattice potentials. In this frequency region, it is interesting to notice the smallness of the imaginary part of the polarizability ensuring small photon scattering rate. We see in Figure 7 that the real part of the polarizability of the $v = 0, J = 0$ level of the triplet state is very

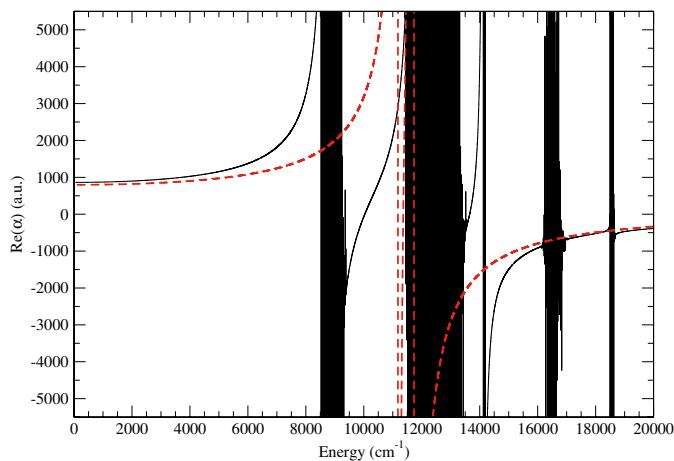


Fig. 7. (Color online) Real part of the dynamic polarizability of the $v = 0$, $a^3\Sigma_u^+$ level (black line) and twice the atomic polarizability (red dashed line) as a function of laser frequency. Far red-detuned laser should be adequate for trapping but there is no wavelength that exactly fulfills the magic wavelength condition outside the resonance zone.

1 close to the one of the atom pair simulating the relevant
 2 Feshbach molecule. We can see that the two curves never
 3 cross each other elsewhere than at two frequencies where
 4 at least one of those polarizabilities shows resonance-like
 5 features. The difference between these two quantities in
 6 the long wavelength range outside the resonance region is
 7 even smaller than in the singlet case, so that we expect
 8 that the population transfer of the triplet molecules could
 9 be achieved in favorable trapping conditions, for instance
 10 around the readily available laser wavelength 1550 nm (or
 11 6450 cm^{-1}).

12 6 Conclusion

13 In this work we have used accurate potential curves for
 14 several singlet and triplet excited states and transition
 15 dipole moments to calculate dynamic polarizabilities ac-
 16 quired by Cs₂ molecules in the ground state and in the
 17 lowest triplet state when they interact with an oscillating
 18 laser field. These calculations have allowed us to find pa-
 19 rameters for an optical lattice which optimizes the trans-
 20 fer of trapped Cs₂ molecules from an initial Feshbach
 21 state down to the lowest rovibrational level of the ground
 22 state, confirming the results obtained in the experiment
 23 of the Innsbruck team. In particular we found ranges
 24 of frequencies where the related dynamic polarizabilities
 25 are close enough together that the molecules are not
 26 excited into high motional modes of the lattice during
 27 the transfer, whatever their internal state is. We predict
 28 that there exists a magic wavelength for which the po-
 29 larizabilities of both initial and final state of the trans-
 30 fer are equal. We also demonstrated that Cs₂ molecules
 31 created in a Feshbach level can be trapped simultane-
 32 ously with molecules in the $v = 0$ level of their lowest
 33 triplet state, yielding a good prospect for a STIRAP trans-
 34 fer in this case, just like it has been achieved with Rb₂

molecules [17]. The generalization to the modeling of the
 trapping of RbCs molecules in order to design a similar
 transfer scheme down to the lowest energy level of their
 ground state is under progress.

We thank E. Haller for important contributions to the experi-
 mental work and R. Grimm for generous support. We acknowl-
 edge funding by the Austrian Science Fund (FWF) within
 project Quantum Gases of Ground-State Molecules, project
 number P 21555-N20.

References

1. L.D. Carr, J. Ye, *New J. Phys.* **11**, 055009 (2009)
2. R.V. Krems, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 4079 (2008)
3. D. Jaksch, V. Venturi, J.I. Cirac, C.J. Williams, P. Zoller, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 040402 (2002)
4. A. Micheli, G.K. Brennen, P. Zoller, *Nature Phys.* **2**, 341 (2006)
5. A. Micheli, G. Pupillo, H.P. Büchler, P. Zoller, *Phys. Rev. A* **76**, 043604 (2007)
6. D. DeMille, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 067901 (2002)
7. S.F. Yelin, K. Kirby, R. Côté, *Phys. Rev. A* **74**, 050301 (2006)
8. E. Charron, P. Milman, A. Keller, O. Atabek, *Phys. Rev. A* **75**, 033414 (2007)
9. J.G. Danzl, E. Haller, M. Gustavsson, M.J. Mark, R. Hart, N. Bouloufa, O. Dulieu, H. Ritsch, H.C. Nägerl, *Science* **321**, 1062 (2008)
10. J.G. Danzl, M.J. Mark, E. Haller, M. Gustavsson, R. Hart, J. Aldegunde, J.M. Hutson, H.C. Nägerl, *Nature Phys.* **6**, 265 (2010)
11. A.D. Lercher, T. Takekoshi, M. Debatin, B. Schuster, R. Rameshan, F. Ferlaino, R. Grimm, H.C. Nägerl, *Eur. Phys. J. D* (2011)
12. J. Herbig, T. Kraemer, M. Mark, T. Weber, C. Chin, H.C. Nägerl, R. Grimm, *Science* **301**, 1510 (2003)
13. C.A. Regal, C. Ticknor, J.L. Bohn, D.S. Jin, *Nature* **424**, 47 (2003)
14. K. Bergmann, H. Theuer, B.W. Shore, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1003 (1998)
15. T.I.H. Katori, M. Kuwata-Gonokami, *J. Phys. Soc. Jpn* **8**, 2479 (1999)
16. J. Ye, H.J. Kimble, H. Katori, *Science* **320**, 1734 (2008)
17. F. Lang, K. Winkler, C. Strauss, R. Grimm, J.H. Denschlag, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 133005 (2008)
18. S. Kotochigova, D. DeMille, *Phys. Rev. A* **82**, 063421 (2010)
19. M. Aymar, C. Amiot, N. Bouloufa, J. Deiglmayr, O. Dulieu, in preparation (2011)
20. R. Grimm, M. Weidemüller, Y.B. Ovchinnikov, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **42**, 95 (2000)
21. M. Aymar, O. Dulieu, *J. Chem. Phys.* **122**, 204302 (2005)
22. C. Amiot, O. Dulieu, R.F. Gutterres, F. Masnou-Seeuws, *Phys. Rev. A* **66**, 052506 (2002)
23. U. Diemer, J. Gress, W. Demtröder, *Chem. Phys. Lett.* **178**, 330 (1991)
24. J. Verges, C. Amiot, *J. Mol. Spectrosc.* **126**, 393 (1987)
25. F. Xie, D. Li, L. Tyree, L. Li, V.B. Sovkov, V.S. Ivanov, S. Magnier, A.M. Lyyra, *J. Chem. Phys.* **128**, 204313 (2008)

- | | | | | | |
|----|-----|--|-----|--|----|
| 1 | 26. | M.J. Mark et al., Appl. Phys. B 95 , 219 (2009) | 35. | J. Deiglmayr, A. Grochola, M. Repp, O. Dulieu, R. Wester, M. Weidemüller, Phys. Rev. A 82 , 032503 (2010) | 16 |
| 2 | 27. | J.G. Danzl, M.J. Mark, E. Haller, M. Gustavsson, N. Bouloufa, O. Dulieu, H. Ritsch, R. Hart, H.C. Nägerl, Faraday Discuss. 142 , 283 (2009) | 36. | A. Gerdes, O. Dulieu, H. Knöckel, E. Tiemann, Eur. Phys. J. D (2011) | 17 |
| 3 | | | 37. | J.G. Danzl, M.J. Mark, E. Haller, M. Gustavsson, R. Hart, A. Liem, H. Zellmer, H.C. Nägerl, New J. Phys. 11 , 055036 (2009) | 18 |
| 4 | 28. | N. Spies, Ph.D. thesis, Universität Kaiserslautern, 1989 | | | 19 |
| 5 | 29. | J. Bai et al. (2011) | | | 20 |
| 6 | 30. | M. Marinescu, A. Dalgarno, Phys. Rev. A 52 , 311 (1995) | | | 21 |
| 7 | 31. | V. Kokoouline, O. Dulieu, R. Kosloff, F. Masnou-Seeuws, J. Chem. Phys. 110 , 9865 (1999) | 38. | M. Viteau, A. Chotia, M. Allegrini, N. Bouloufa, O. Dulieu, D. Comparat, P. Pillet, Science 321 , 232 (2008) | 22 |
| 8 | 32. | A. Derevianko, S.G. Porsev, J.F. Babb, At. Data Nucl. Data Tables 96 , 323 (2010) | 39. | M. Viteau, A. Chotia, M. Allegrini, N. Bouloufa, O. Dulieu, D. Comparat, P. Pillet, Phys. Rev. A 79 , 021402 (2009) | 23 |
| 9 | 33. | E. Iskrenova-Tchoukova, M. Safronova, U. Safronova, Comput. Methods Sci. Eng. 7 , 521 (2008) | | | 24 |
| 10 | 34. | J. Deiglmayr, M. Aymar, R. Wester, M. Weidemüller, O. Dulieu, J. Chem. Phys. 129 , 064309 (2008) | 40. | F. Xie, V.B. Sovkov, A.M. Lyyra, D. Li, S. Ingram, J. Bai, V.S. Ivanov, S. Magnier, L. Li, J. Chem. Phys. 130 , 051102 (2009) | 25 |
| 11 | | | | | 26 |
| 12 | | | | | 27 |
| 13 | | | | | 28 |
| 14 | | | | | 29 |
| 15 | | | | | 30 |

2.5 Polarisabilité des hétéronucléaires

La molécule de Cs_2 a été étudiée entre autres pour tester les techniques nécessaires à l'obtention d'un condensat de molécules polaires. Ces techniques étant maintenant maîtrisées les expériences se tournent désormais vers l'étude des molécules hétéronucléaires. Afin d'aider à préparer ces expériences nous avons réalisé une étude systématique de la polarisabilité dynamique de tous les hétéronucléaires d'alcalins. Les calculs de polarisabilité vont permettre de prédire les fréquences magiques favorables pour la réalisation de piège optique.

On commencera dans cette section par mentionner l'origine des données électroniques que nous avons utilisées, puis nous présenterons la différence entre les calculs sur molécules hétéronucléaires et ceux sur homonucléaires avant de montrer les résultats obtenus pour les 10 hétéronucléaires d'alcalins. On assimilera à chaque fois la polarisabilité des molécules de Feshbach à celle de la somme des polarisabilités atomiques données dans la section 2.2. Dans cette section on se concentre sur le calcul de la polarisabilité dynamique des molécules dans le niveau $X^1\Sigma^+; v = 0; J = 0$. Par ailleurs on se limite à des fréquences du laser de piégeage visible ou proche infra-rouge qui sont les fréquences accessibles expérimentalement.

2.5.1 Potentiels électroniques

Les molécules hétéronucléaires que nous étudions ici sont formées à partir des isotopes suivants : ^7Li , ^{23}Na , ^{39}K , ^{87}Rb , ^{133}Cs . Toutefois les comparaisons des calculs entre $^{85}\text{RbCs}$ et $^{87}\text{RbCs}$ montrent que la polarisabilité dynamique dépend peu de la composition isotopique.

Comme dans le cas homonucléaire la contribution majoritaire à la polarisabilité dynamique pour les longueurs d'onde laser que l'on étudie vient des deux premiers états excités $A^1\Sigma^+$ et $B^1\Pi$. Considérant que nous n'avons pas pour nos calculs une barre d'erreur inférieure à 1 % (voir section 2.3.5) les états Π et Σ^+ plus excités qui n'ont pas une contribution significative à la polarisabilité dynamique pourraient être négligés. Par souci de complétude nous avons tout de même utilisé tous les états électroniques dont nous disposons.

Pour certaines molécules les courbes de potentiel des états électroniques excités ne contiennent pas le terme de répulsion cœur-cœur (voir 1.2.5). Ce terme a peu d'influence sur le fond des puits de potentiel, la polarisabilité dynamique du niveau vibrationnel $X^1\Sigma^+; v = 0; J = 0$ étant peu dépendante des niveaux rovibrationnels proche de la limite de dissociation de leur état électronique l'absence du terme de répulsion a peu d'impact sur nos résultats. Des travaux s'appuyant sur une description très précise des niveaux proche de la limite de dissociation nécessiteraient par contre un travail supplémentaire sur les courbes de potentiel.

Dans les sous sections qui suivent nous donnerons, pour chacune des molécules hétéronucléaires bialcalines, les références d'où sont extraits les potentiels des états utilisés dans le calcul de la polarisabilité. Les moments dipolaires de transition utilisés sont, pour toutes les molécules, ceux obtenus par calcul de chimie quantique au sein de notre groupe (voir chapitre 1).

LiNa

Trois états ${}^1\Pi$ et cinq états ${}^1\Sigma^+$ ont été utilisés.

- l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$ utilisé est le potentiel RKR de la référence [136]
- l'état électronique $A^1\Sigma^+$ utilisé, convergeant vers la limite de dissociation $2p+3s$, est le potentiel RKR de la référence [137]
- l'état électronique $C^1\Sigma^+$ utilisé, convergeant vers la limite de dissociation $2s+3p$, est le potentiel RKR de la référence [138]
- l'état électronique $E^1\Sigma^+$ utilisé, convergeant vers la limite de dissociation $2s+4s$, est le potentiel RKR de la référence [139]
- l'état $(5)^1\Sigma^+$, convergeant vers la limite de dissociation $3s + 3s$, est issu de nos calculs ab initio 1.2.4
- les trois premiers états ${}^1\Pi$ convergeant vers les limites de dissociation $2p + 3s$, $2s + 3p$ et $2s + 3d$ sont issus de nos calculs ab initio 1.2.4

Le terme de répulsion cœur-cœur n'a pas été inclus dans les calculs de chimie quantique. Une comparaison entre les courbes de potentiel ainsi obtenues et les courbes RKR disponibles montre que ce terme de répulsion n'a pas de contribution significative.

LiK

Trois états ${}^1\Pi$ et cinq états ${}^1\Sigma^+$ ont été utilisés.

- l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$ utilisé est le potentiel RKR de la référence [140]
- l'état électronique $C^1\Sigma^+$ utilisé, convergeant vers la limite de dissociation $2p+4s$, est le potentiel RKR de la référence [141]
- l'état électronique $B^1\Pi$ utilisé, convergeant vers la limite de dissociation $2s + 4p$, est le potentiel RKR de la référence [141]
- les états $(2)^1\Sigma^+$, $(4)^1\Sigma^+$ et $(5)^1\Sigma^+$, convergeant respectivement vers les limites de dissociation $2s + 4p$, $2s + 5s$ et $2s + 3d$ sont issus de nos calculs ab initio 1.2.4
- les états $(2)^1\Pi$ et $(3)^1\Pi$ convergeant respectivement vers les limites de dissociation $2p + 4s$ et $2s + 3d$ sont issus de nos calculs ab initio 1.2.4

Le terme de répulsion cœur-cœur n'a pas été inclus dans les calculs de chimie quantique pour la même raison que dans le cas de LiNa

LiRb

Trois états ${}^1\Pi$ et cinq états ${}^1\Sigma^+$ ont été utilisés.

- l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$ utilisé est le potentiel RKR de la référence [142]
- les états $(2)^1\Sigma^+$, $(3)^1\Sigma^+$, $(4)^1\Sigma^+$ et $(5)^1\Sigma^+$, convergeant respectivement vers les limites de dissociation $2s + 5p$, $2p + 5s$, $2s + 4d$ et $2s + 6s$ sont issus de nos calculs ab initio 1.2.4
- les états $(1)^1\Pi$, $(2)^1\Pi$ et $(3)^1\Pi$ convergeant respectivement vers les limites de dissociation $2s + 5p$, $2p + 5s$ et $2s + 4d$ sont issus de nos calculs ab initio 1.2.4

Le terme de répulsion cœur-cœur ajouté aux courbes de potentiel issues des calculs de chimie quantique a été obtenu empiriquement en comparant la courbe de potentiel RKR de l'état $X^1\Sigma^+$ à la courbe issue des calculs de chimie quantique correspondante. Le terme de répulsion peut être décrit par exemple par un terme de la forme $a * \exp(-b * R)$ (voir [79]). L'ajustement des paramètres a et b pour reproduire le terme de répulsion, c'est à dire la différence entre les deux courbes dont nous disposons, donne l'évolution : $934.116 * \exp(-2.84969 * R)$ (a et b exprimés en a.u.).

LiCs

Trois états $^1\Pi$ et cinq états $^1\Sigma^+$ ont été utilisés.

- l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$ utilisé est le potentiel RKR de la référence [143]
- l'état électronique $B^1\Pi$ utilisé, convergeant vers la limite de dissociation $2s + 6p$, est le potentiel RKR de la référence [144]
- les états $(2)^1\Sigma^+$, $(3)^1\Sigma^+$, $(4)^1\Sigma^+$ et $(5)^1\Sigma^+$, convergeant respectivement vers les limites de dissociation $2s + 6p$, $2s + 5d$, $2p + 6s$ et $2s + 7s$ sont issus de nos calculs ab initio 1.2.4
- les états $(2)^1\Pi$ et $(3)^1\Pi$ convergeant respectivement vers les limites de dissociation $2s + 5d$ et $2p + 6s$ sont issus de nos calculs ab initio 1.2.4

Le terme de répulsion cœur-cœur n'a pas été inclus.

NaK

Sept états $^1\Pi$ et cinq états $^1\Sigma^+$ ont été utilisés.

- l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$ utilisé est le potentiel RKR de la référence [145]
- l'état électronique $B^1\Pi$ utilisé, convergeant vers la limite de dissociation $3s + 4s$, est le potentiel RKR de la référence [146]
- l'état électronique $C^1\Sigma^+$ utilisé, convergeant vers la limite de dissociation $3p + 4s$, est le potentiel RKR de la référence [147]
- l'état électronique $D^1\Pi$ utilisé, convergeant vers la limite de dissociation $3p + 4s$, est le potentiel RKR de la référence [148]. La perturbation due à un couplage spin-orbite a été pris en compte pour cet état électronique, les paramètres de ce couplage spin-orbite ainsi que la courbe de potentiel de l'état $d^3\Pi$ avec lequel le couplage à lieu sont données dans la référence [148]
- les états $(4)^1\Sigma^+$ et $(5)^1\Sigma^+$, convergeant respectivement vers les limites de dissociation $3s + 5s$ et $3s + 3d$ sont issus de nos calculs ab initio 1.2.4
- les états $(3)^1\Pi$, $(4)^1\Pi$, $(5)\Pi$, $(6)\Pi$ et $(7)\Pi$ convergeant respectivement vers les limites de dissociation $3s + 3d$, $3s + 5p$, $3s + 4d$, $3s + 4f$ et $3s + 6p$ sont issus de nos calculs ab initio 1.2.4

Le terme de répulsion cœur-cœur n'a pas été inclus.

NaRb

Cinq états $^1\Pi$ et sept états $^1\Sigma^+$ ont été utilisés.

- l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$ utilisé est le potentiel RKR de la référence [149]
- les états $(2)^1\Sigma^+$, $(3)^1\Sigma^+$, $(4)^1\Sigma^+$, $(5)^1\Sigma^+$, $(6)^1\Sigma^+$ et $(7)^1\Sigma^+$ convergeant respectivement vers les limites de dissociation $3s + 5p$, $3p + 5s$, $3s + 4d$, $3s + 6s$, $3s + 6p$ et $3s + 5d$ sont issus de nos calculs ab initio 1.2.4
- les états $(1)^1\Pi$, $(2)^1\Pi$, $(3)^1\Pi$, $(4)^1\Pi$ et $(5)\Pi$ convergeant respectivement vers les limites de dissociation $3s + 5p$, $3p + 5s$, $3s + 4d$, $3s + 6p$ et $3s + 5d$ sont issus de nos calculs ab initio 1.2.4

Le terme de répulsion cœur-cœur n'a pas été inclus.

NaCs

Cinq états $^1\Pi$ et cinq états $^1\Sigma^+$ ont été utilisés.

- l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$ utilisé est le potentiel RKR de la référence [150]
- l'état électronique $A^1\Sigma^+$ utilisé, convergeant vers la limite de dissociation $3s + 6p$, est le potentiel RKR de la référence [107]. L'état $b^3\Pi$ ainsi que les paramètres du couplage spin-orbite qui le relie à l'état $A^1\Sigma^+$ pour former les courbes de potentiel 0^+ sont également utilisés [107]
- l'état électronique $B^1\Pi$ utilisé, convergeant vers la limite de dissociation $3s + 6p$, est le potentiel RKR de la référence $B^1\Pi$ [151]
- l'état électronique $(3)^1\Pi$ utilisé, convergeant vers la limite de dissociation $3p + 6s$, est le potentiel RKR de la référence [152]
- les états $(3)^1\Sigma^+$, $(4)^1\Sigma^+$ et $(5)^1\Sigma^+$, convergeant respectivement vers les limites de dissociation $3s + 5d$, $3p + 6s$ et $3s + 7s$ sont issus de nos calculs ab initio 1.2.4
- les états $(2)^1\Pi$, $(4)^1\Pi$ et $(5)\Pi$ convergeant respectivement vers les limites de dissociation $3s + 5d$, $3s + 7p$ et $3s + 6d$ sont issus de nos calculs ab initio 1.2.4

Le terme de répulsion cœur-cœur n'a pas été inclus.

KRb

Trois états $^1\Pi$ et quatre états $^1\Sigma^+$ ont été utilisés.

- l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$ utilisé est le potentiel RKR de la référence [153]
- l'état électronique $B^1\Pi$ utilisé, convergeant vers la limite de dissociation $4s + 5p$, est le potentiel RKR de la référence [154]
- les états $(2)^1\Sigma^+$, $(3)^1\Sigma^+$ et $(4)^1\Sigma^+$ convergeant respectivement vers les limites de dissociation $4s + 5p$, $4p + 5s$ et $4s + 4d$ sont issus de nos calculs ab initio 1.2.4
- les états $(2)^1\Pi$ et $(3)^1\Pi$ convergeant respectivement vers les limites de dissociation $4p + 5s$ et $4s + 4d$ sont issus de nos calculs ab initio 1.2.4

Le terme de répulsion cœur-cœur utilisé vient de la référence [155].

KCs

Quatre états $^1\Pi$ et sept états $^1\Sigma^+$ ont été utilisés.

- l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$ utilisé est le potentiel RKR de la référence [156]

- les états $(2)^1\Sigma^+$, $(3)^1\Sigma^+$, $(4)^1\Sigma^+$, $(5)^1\Sigma^+$, $(6)^1\Sigma^+$ et $(7)^1\Sigma^+$ convergeant respectivement vers les limites de dissociation $4s + 6p$, $4p + 6s$, $4s + 5d$, $4s + 7s$, $5s + 6s$ et $3d + 6s$ sont issus de nos calculs ab initio 1.2.4
- les états $(1)^1\Pi$, $(2)^1\Pi$, $(3)^1\Pi$ et $(4)^1\Pi$ convergeant respectivement vers les limites de dissociation $4s + 6p$, $4p + 6s$, $4s + 5d$ et $3d + 6s$ sont issus de nos calculs ab initio 1.2.4

Le terme de répulsion cœur-cœur utilisé vient de la référence [155].

RbCs

Cinq états $^1\Pi$ et sept états $^1\Sigma^+$ ont été utilisés.

- l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$ utilisé est le potentiel RKR de la référence [157]
- l'état électronique $A^1\Sigma^+$ utilisé, convergeant vers la limite de dissociation $5s + 6p$, est le potentiel RKR de la référence [158]. L'état $b^3\Pi$ ainsi que les paramètres du couplage spin-orbite qui le relie à l'état $A^1\Sigma^+$ pour former les courbes de potentiel 0^+ sont également utilisés [158]
- les états $(3)^1\Sigma^+$, $(4)^1\Sigma^+$, $(5)^1\Sigma^+$, $(6)^1\Sigma^+$ et $(7)^1\Sigma^+$, convergeant respectivement vers les limites de dissociation $5p + 6s$, $5s + 5d$, $5s + 7s$, $4d + 6s$ et $6s + 6s$ sont issus de nos calculs ab initio 1.2.4
- les états $(1)^1\Pi$, $(2)^1\Pi$, $(3)^1\Pi$, $(4)^1\Pi$ et $(5)\Pi$ convergeant respectivement vers les limites de dissociation $5s + 6p$, $5p + 6s$, $5s + 5d$ et $4d + 6s$ sont issus de nos calculs ab initio 1.2.4

Le terme de répulsion cœur-cœur utilisé vient de la référence [155].

2.5.2 Moments dipolaires permanents

Une différence importante entre molécules homonucléaires tel que Cs_2 et molécules hétéronucléaires vient de la présence d'un moment dipolaire électronique permanent non nul pour les molécules hétéronucléaires (voir figure 2.13). Ces moments électroniques sont du même ordre de grandeur que les moments électroniques de transition les plus importants (de l'ordre de quelques *a.u.*, $1 \text{ a.u.} = 2.54 \text{ Debye}$). Des moments dipolaires de transition entre deux niveaux rovibrationnels appartenant à un même état électronique sont par conséquent possibles et contribuent à la somme totale donnant la polarisabilité de la molécule 2.9.

Les transitions vibrationnelles ont généralement un impact faible. En effet les fonctions d'ondes vibrationnelles d'un même état sont orthonormées, le recouvrement entre deux niveaux différents est strictement égal à zéro $\int \Psi_v \Psi_{v'}^* dR = 0$. Cela n'implique pas que la moyenne d'un opérateur dépendant de la distance internucléaire R soit nulle mais les moments dipolaires électroniques permanents sont des fonctions de R lentement variable comparés aux oscillations des fonctions d'onde vibrationnelles et par conséquent le moment résultant, $d_{vv'} = \int \Psi_v d_p(R) \Psi_{v'}^* dR$, est proche de zéro. On précisera que cette approximation est valable pour étudier la polarisabilité d'un niveau fortement lié, comme le niveau $v = 0$. Une étude plus détaillée serait nécessaire pour travailler sur les niveaux faiblement liés.

Les transitions purement rotationnelles ont un moment dipolaire de transition similaire à celui des transitions entre niveau appartenant à des états électroniques différents.

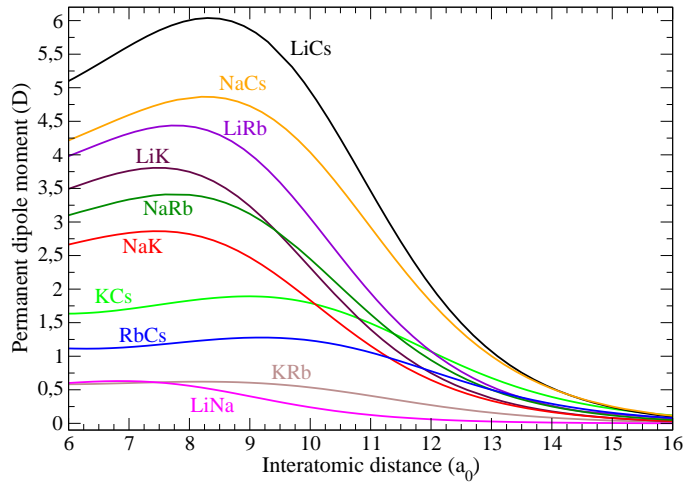


FIGURE 2.13 – Moment dipolaire électronique permanent en Debye des 10 molécules hétéronucléaires d’alcalins en fonction de la distance internucléaire (courbes issues de la référence [72]).

Par contre le domaine d’énergie mis en jeu n’est pas le même, l’écart entre deux niveaux rotationnels adjacents³ est inférieur à 1 cm^{-1} . La polarisabilité dynamique dépendant des énergies de transition entre niveaux, les transitions rotationnelles n’ont donc pas le même effet que les transitions électroniques.

La polarisabilité dynamique étant issue d’une somme sur toutes les transitions possibles, on peut séparer d’un côté la contribution α_g des transitions au sein d’un même état électronique de la contribution α_e des transitions vers un état électronique excité. On a alors $\alpha(\omega) = \alpha_e(\omega) + \alpha_g(\omega)$. Afin de visualiser la contribution relative de $\alpha_g(\omega)$ on a tracé sur la figure 2.14 la polarisabilité totale $\alpha(\omega)$ ainsi que le terme $\alpha_e(\omega)$, la polarisabilité du niveau $X^1\Sigma^+; v = 0; J = 0$ de la molécule RbCs ayant été choisi pour cet exemple. Comme on peut le voir le terme $\alpha_g(\omega)$ fait apparaître une transition purement rotationnelle et trois transitions rovibrationnelles. Toutefois la contribution de ce terme diminue rapidement et pour une énergie du photon laser de plus de 200 cm^{-1} , elle devient négligeable, on a alors $\alpha(\omega) \approx \alpha_e(\omega)$.

Dans notre étude nous nous intéressons principalement à des pièges de longueurs d’ondes infra-rouges et visibles qui sont communément utilisées dans les expériences de refroidissement. Dans ces conditions, ce terme supplémentaire $\alpha_g(\omega)$ n’a aucun impact et peut être négligé.

2.5.3 Résultats

La polarisabilité dynamique de la molécule de Cs_2 que nous avons déjà discutée en détail dans ce chapitre et la polarisabilité dynamique des molécules hétéronucléaires présentent des caractéristiques semblables, le formalisme étant identique dans les deux cas.

3. on rappelle que les règles de sélection des transitions dipolaires électriques imposent $\Delta J = 0, \pm 1$

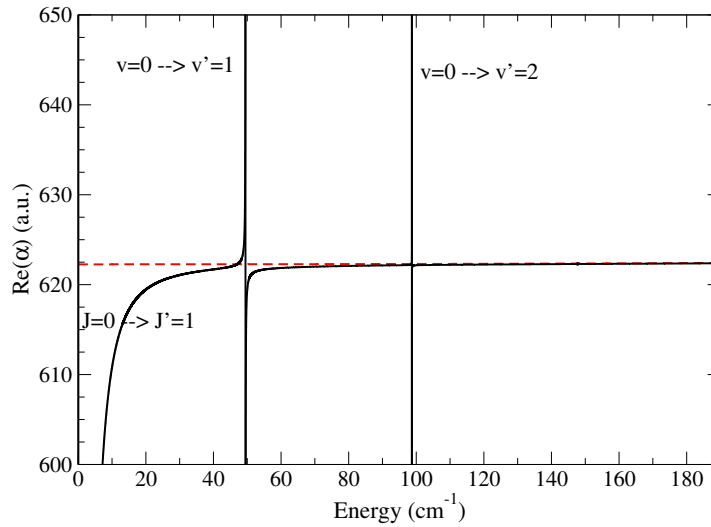


FIGURE 2.14 – Partie réelle de la polarisabilité $\alpha(\omega)$ (courbe noire) et partie réelle du terme $\alpha_e(\omega)$ (courbe rouge en pointillés) de la molécule de RbCs dans son niveau $X^1\Sigma^+$; $v = 0$; $J = 0$. La transition rotationnelle vers $J' = 1$ est visible à une énergie proche de 0, ainsi que les transitions rovibrationnelles vers les niveaux $v' = 1$, $v' = 2$. La transition vers le niveau $v' = 3$ autour de $\omega = 148 \text{ cm}^{-1}$ n'est pas visible à cette échelle. Les deux termes convergent vers la même valeur pour $\hbar\omega = 200 \text{ cm}^{-1}$

Fréquences magiques

La table 2.4 résume les résultats de nos calculs. On voit que pour certaines molécules lourdes (RbCs, KCs, KRb, NaK et LiCs) la situation est similaire à celle de Cs₂. Le réseau optique utilisé, qui permet de piéger les molécules tout en limitant les collisions, ne limitera ni le taux de transfert des molécules vers le niveau fondamental ni leur durée de vie.

On mentionnera toutefois que pour les molécules KRb et KCs le couplage spin-orbite entre les états $A^1\Sigma^+$ et $b^3\Pi$ n'a pas été inclus dans le calcul. L'ajout de ce couplage peut modifier la polarisabilité dynamique de quelques % (voir section 2.3.5), modifiant par la même occasion la valeur de la fréquence magique. Les valeurs données dans la table 2.4 pour ces molécules ont donc une incertitude plus grande que les valeurs pour les autres molécules.

Pour les autres molécules (NaCs, NaRb, LiRb, LiK et LiNa) pour lesquelles on ne trouve aucune fréquence magique en dehors des zones de résonances il faudra effectuer le compromis que nous avons évoqué lors de notre discussion sur les molécules de Cs₂ se trouvant dans leur état $a^3\Sigma_u^+$:

- Soit on travaille dans le domaine infrarouge afin de conserver une durée de vie des molécules de l'ordre de la seconde. Le mauvais recouvrement de la fonction d'onde spatiale de l'état initial avec celle de l'état final limitera le taux de transfert maximal que l'on peut obtenir.
- Soit on cherche à optimiser le taux de transfert en prenant un laser de piégeage à une des longueurs d'onde magiques. Ces longueurs d'onde étant proches de

Molécule	longueur d'onde magique (cm^{-1})
RbCs	9 442
KCs	9 381 et 12 405
KRb	10 248
NaCs	-
NaRb	-
NaK	15 735
LiCs	13 834
LiRb	-
LiK	-
LiNa	-

TABLE 2.4 – Longueurs d'onde magiques pour les molécules hétéronucléaires alcalines. On ne présente que les longueurs d'onde se situant dans des zones hors résonance.

résonances la probabilité d'excitation des molécules limitera leur durée de vie à quelques millisecondes.

Les 10 figures 2.15, 2.16, 2.17, 2.18, 2.19, 2.20, 2.21, 2.22, 2.23 et 2.24 comparant polarisabilité dynamique de la molécule dans le niveau fondamental à la polarisabilité de deux atomes séparés pour chacune des molécules montrent les valeurs des fréquences magiques ou leur absence pour les molécules concernées.

Des calculs théoriques de la polarisabilité avaient déjà été réalisés sur les molécules KRb et RbCs [56, 159]. Nos résultats sont en bon accord avec ceux de ces publications. En particulier à la longueur d'onde de 1 090 nm on trouve une polarisabilité dynamique de la molécule KRb dans le niveau $X^1\Sigma^+; v = 0; J = 0$ de $5.05 \text{ MHz}/(W/cm^2)$ proche de celle de Kotochigova et al.[56] de $4.2 \text{ MHz}/(W/cm^2)$. Cette longueur d'onde correspond à celle du laser utilisé lors de l'expérience de refroidissement de KRb [160], la détermination expérimentale de la polarisabilité donne une valeur de $0.85 \alpha_{Feshbach}$ soit environ ⁴ $4.8 \text{ MHz}/(W/cm^2)$, un écart de seulement 5 % avec notre valeur théorique.

On précisera que l'on ne s'intéresse ici qu'au transfert d'une molécule de Feshbach vers son niveau fondamental. Pour utiliser un piège optique à une fréquence magique il faut également s'assurer que les paramètres du piège sont compatibles avec l'ensemble de l'expérience, en particulier avec l'étape de magnéto-association préalable au transfert STIRAP. Ainsi on notera que pour la molécule NaK la fréquence magique permet le piégeage d'une molécule de Feshbach, par contre à cette fréquence nos calculs de la polarisabilité de l'atome de K seul donne une valeur négative. Cela signifie que le piège optique ne peut être mis en route qu'après l'étape de magnéto-association. Dans le cas contraire le "piège" éjecterait les atomes de K (laser décalé vers le bleu, les atomes sont attirés par les zones d'intensité minimum) empêchant la réalisation du schéma d'association.

4. $\alpha_{Feshbach}$ vient de l'étude du système similaire des atomes K et Rb indépendant l'un de l'autre

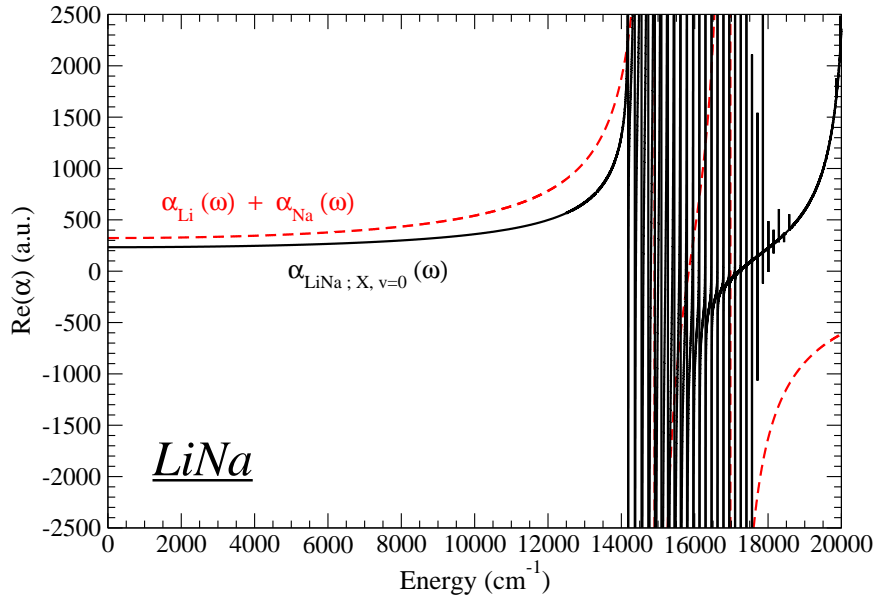


FIGURE 2.15 – Partie réelle de la polarisabilité du niveau $X^1\Sigma^+; v = 0; J = 0$ de la molécule $LiNa$ (courbe noire) et somme des polarisabilités atomiques Li et Na (courbe rouge) en fonction de la fréquence du laser. Il n’y a pas de fréquence optimale pour réaliser le piège loin d’une zone de résonance.

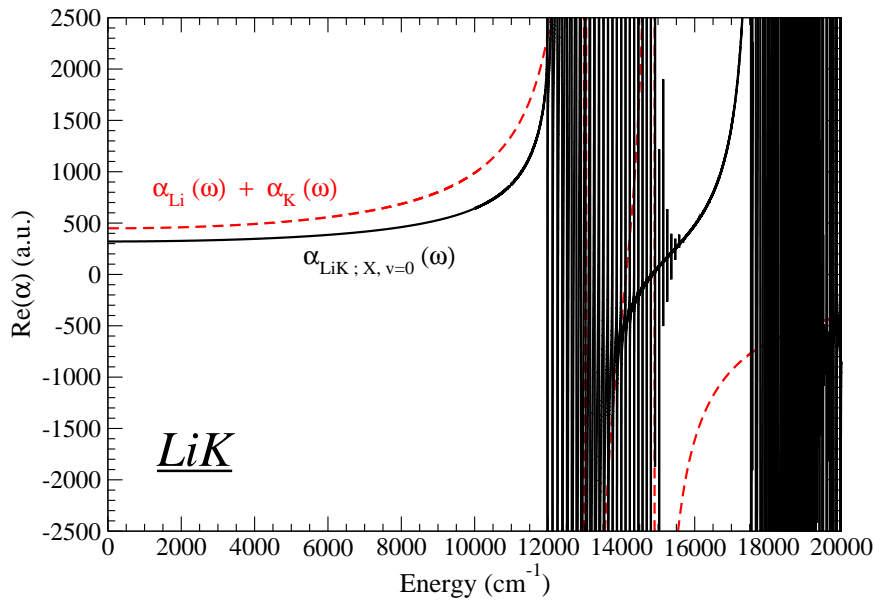


FIGURE 2.16 – Partie réelle de la polarisabilité du niveau $X^1\Sigma^+; v = 0; J = 0$ de la molécule LiK (courbe noire) et somme des polarisabilités atomiques Li et K (courbe rouge) en fonction de la fréquence du laser. Il n’y a pas de fréquence optimale pour réaliser le piège loin d’une zone de résonance.

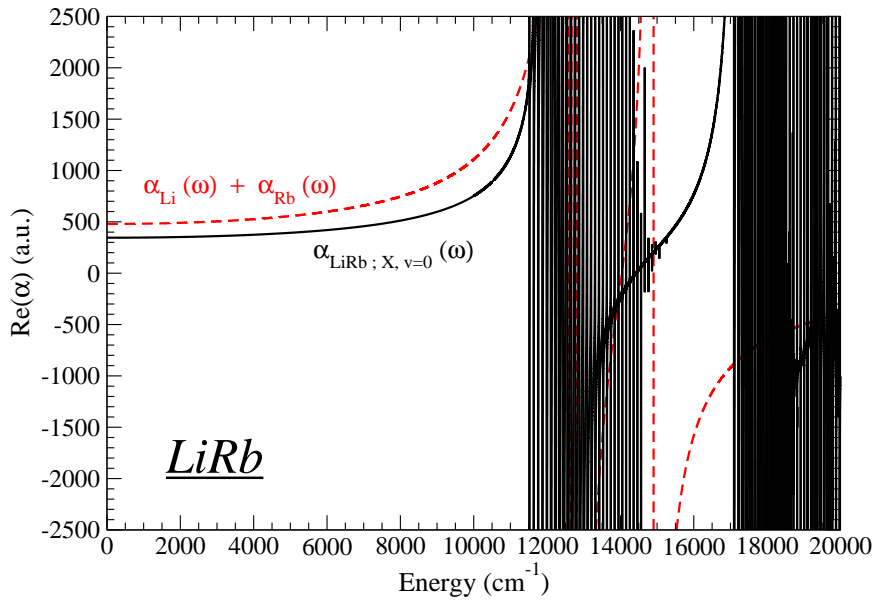


FIGURE 2.17 – Partie réelle de la polarisabilité du niveau $X^1\Sigma^+; v=0; J=0$ de la molécule $LiRb$ (courbe noire) et somme des polarisabilités atomiques Li et Rb (courbe rouge) en fonction de la fréquence du laser. Il n’y a pas de fréquence optimale pour réaliser le piège loin d’une zone de résonance.

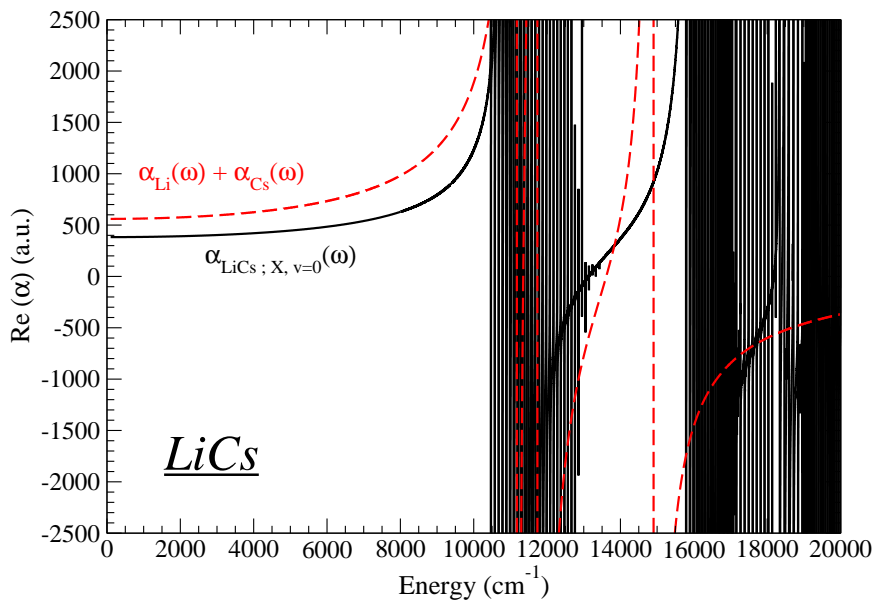


FIGURE 2.18 – Partie réelle de la polarisabilité du niveau $X^1\Sigma^+; v=0; J=0$ de la molécule $LiCs$ (courbe noire) et somme des polarisabilités atomiques Li et Cs (courbe rouge) en fonction de la fréquence du laser. Le piège est optimal à la fréquence de $13\,834\text{ cm}^{-1}$.

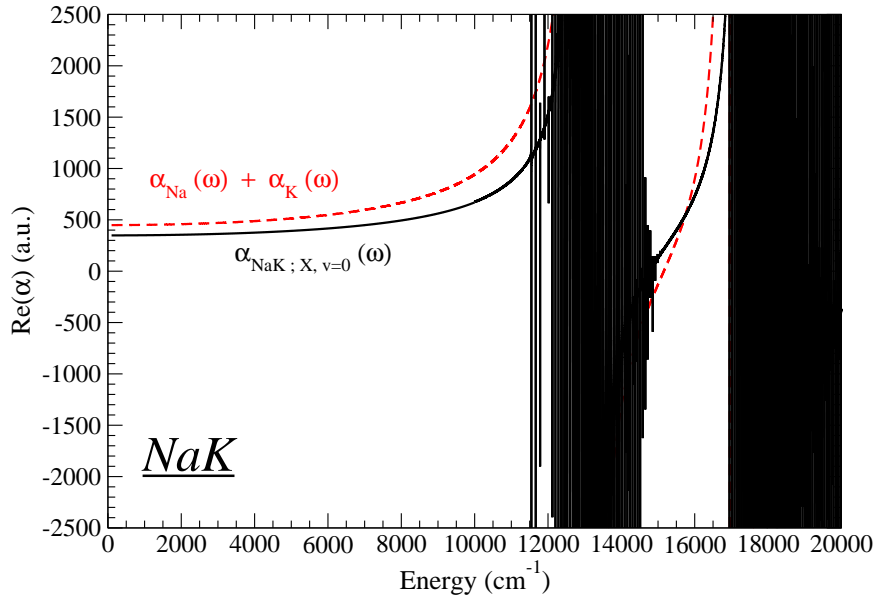


FIGURE 2.19 – Partie réelle de la polarisabilité du niveau $X^1\Sigma^+; v=0; J=0$ de la molécule NaK (courbe noire) et somme des polarisabilités atomiques Na et K (courbe rouge) en fonction de la fréquence du laser. Le piège est optimal à la fréquence de $15\,735\text{ cm}^{-1}$.

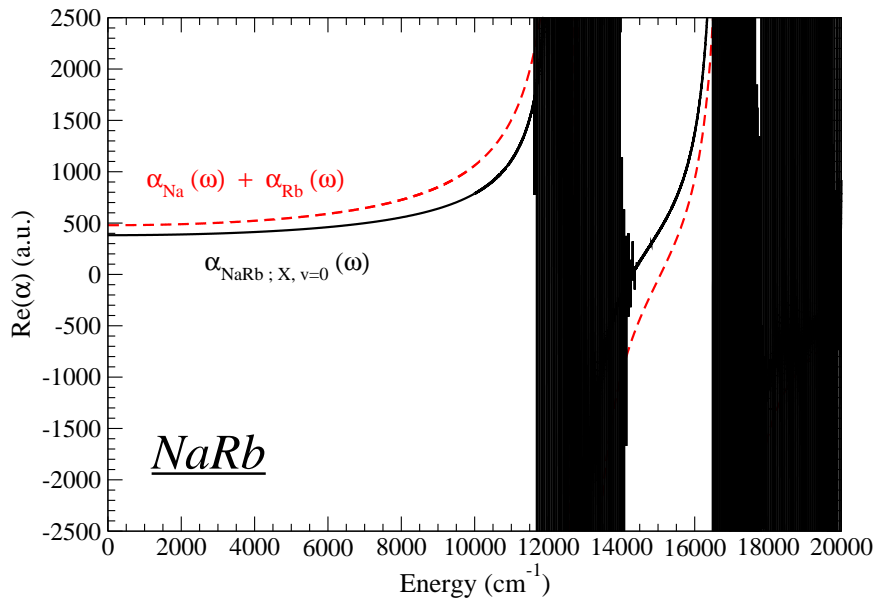


FIGURE 2.20 – Partie réelle de la polarisabilité du niveau $X^1\Sigma^+; v=0; J=0$ de la molécule NaRb (courbe noire) et somme des polarisabilités atomiques Na et Rb (courbe rouge) en fonction de la fréquence du laser. Il n'y a pas de fréquence optimale pour réaliser le piège loin d'une zone de résonance.

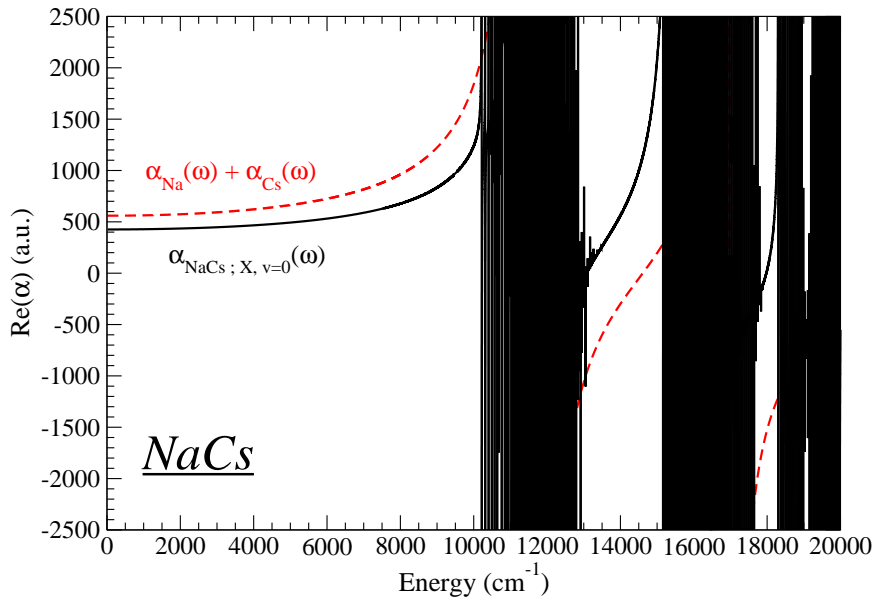


FIGURE 2.21 – Partie réelle de la polarisabilité du niveau $X^1\Sigma^+; v=0; J=0$ de la molécule $NaCs$ (courbe noire) et somme des polarisabilités atomiques Na et Cs (courbe rouge) en fonction de la fréquence du laser. Il n'y a pas de fréquence optimale pour réaliser le piège loin d'une zone de résonance.

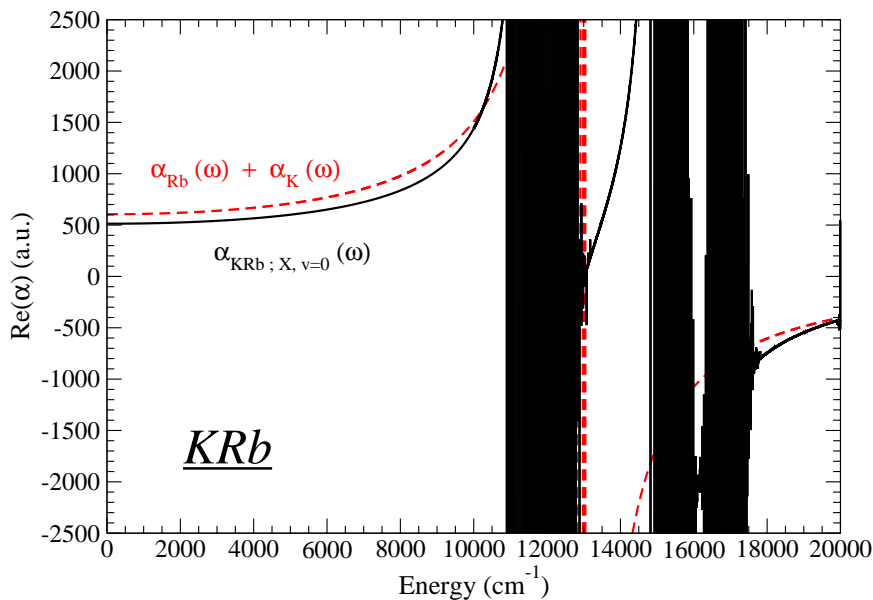


FIGURE 2.22 – Partie réelle de la polarisabilité du niveau $X^1\Sigma^+; v=0; J=0$ de la molécule KRb (courbe noire) et somme des polarisabilités atomiques K et Rb (courbe rouge) en fonction de la fréquence du laser. Le piège est optimal à la fréquence de $10\,248\text{ cm}^{-1}$.

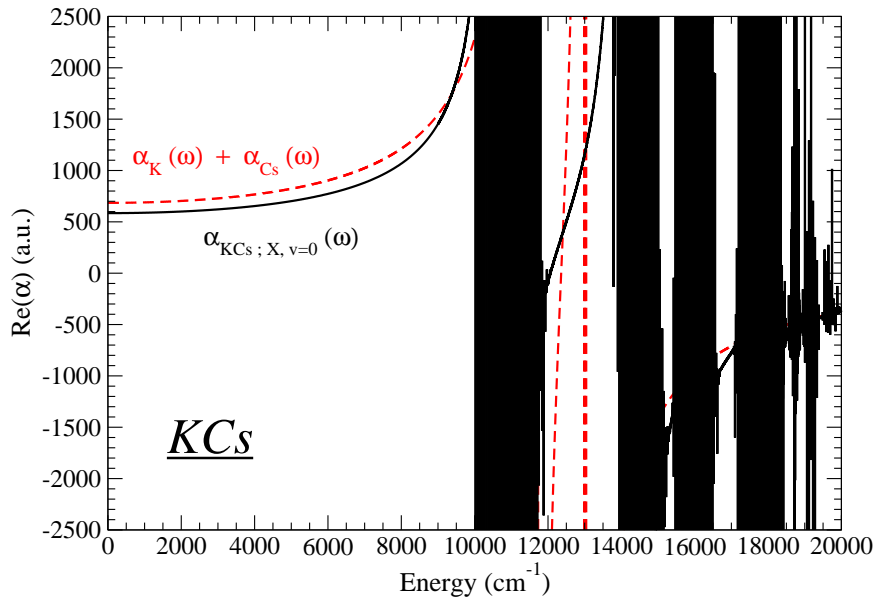


FIGURE 2.23 – Partie réelle de la polarisabilité du niveau $X^1\Sigma^+; v = 0; J = 0$ de la molécule KCs (courbe noire) et somme des polarisabilités atomiques K et Cs (courbe rouge) en fonction de la fréquence du laser. Le piège est optimal aux fréquences de $9\,381\text{ cm}^{-1}$ et $12\,405\text{ cm}^{-1}$.

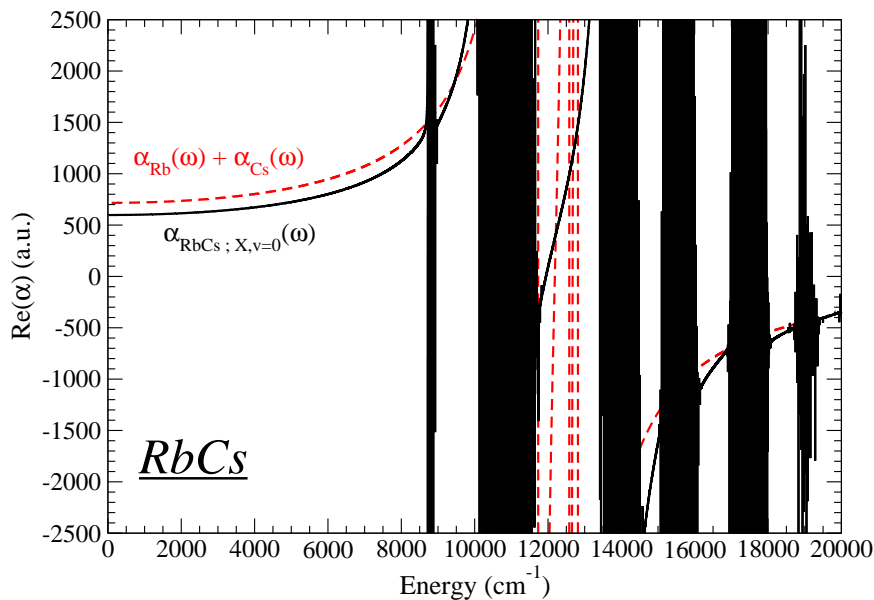


FIGURE 2.24 – Partie réelle de la polarisabilité du niveau $X^1\Sigma^+; v = 0; J = 0$ de la molécule $RbCs$ (courbe noire) et somme des polarisabilités atomiques Rb et Cs (courbe rouge) en fonction de la fréquence du laser. Le piège est optimal à la fréquence de $9\,442\text{ cm}^{-1}$.

Polarisabilité statique

On donne également la valeur de la polarisabilité statique, calculée à $\omega = 0$ dans la table 2.5 afin de la comparer à de nombreuses études déjà existantes. On précisera que le terme dû au dipôle permanent des molécules $\alpha_g(0)$ est majoritaire en statique. Les champs électriques statiques forts souvent utilisés pour orienter la molécule perturbent sa rotation, l'expression du terme dû au dipôle permanent $\alpha_g(0)$ est donc différente de celle du terme dû aux dipôles de transition électroniques $\alpha_e(0)$. Cette différence, due au fait que dans un cas l'énergie rotationnelle est comparable aux énergies de transition et dans l'autre cas elle est négligeable, conduit à traiter les deux termes séparément. Ainsi pour pouvoir comparer nos résultats à ceux publiés dans la littérature [130, 161, 162] on présente également le terme $\alpha_e(0)$.

Les différentes études théoriques sont en bon accord entre elles. La référence [130] utilise les mêmes calculs électroniques que ceux présentés au chapitre 1, la différence entre les moments dipolaires permanents venant de notre utilisation de potentiels électroniques RKR permettant d'avoir une description plus précise de la partie vibrationnelle de la fonction d'onde. On notera que les calculs de la polarisabilité de la référence [130] n'incluent pas le terme de cœur ionique d'où l'écart avec nos valeurs pour les molécules lourdes.

Les calculs de la référence [162] sont effectués à la position d'équilibre ce qui conduit à un écart de l'ordre de 1 % par rapport à des calculs portant sur le niveau vibrationnel $v = 0$.

La valeur totale de la polarisabilité statique, permet de calculer l'effet Stark quadratique $-\alpha E^2$ qui domine l'interaction champ-molécule en régime de champ faible. De manière générale on retrouve bien le résultat intuitif que plus la molécule est polaire plus son interaction avec un champ statique sera forte comme le montrent les valeurs de polarisabilité des molécules LiNa et KRb. On note toutefois quelques exceptions (inversion LiCs et NaCs par exemple), la formule de la polarisabilité dépend à la fois des moments dipolaires et des énergies de transition. Dans le cas des transitions rotationnelles cela signifie que la constante rotationnelle B_v de la molécule (l'énergie de transition est de $2B_v$) joue un rôle important pour déterminer l'amplitude de l'interaction.

2.6 Anisotropie

Jusqu'à présent nous avons étudié uniquement la polarisabilité isotrope qui est le seul terme non nul lorsque la molécule se trouve dans le niveau $J = 0$. On va désormais regarder l'effet du champ laser lorsque la molécule se trouve dans un niveau rotationnel excité de l'état fondamental.

2.6.1 Forme générale

On rappelle la forme générale de la polarisabilité (voir section 2.1.3) :

$$\alpha = \frac{2J^2 + 2J - 1 - 2M_J^2}{(2J + 3)(2J - 1)} \Delta\alpha + \alpha_{\perp} \quad (2.20)$$

Pour une molécule isolée, en champ électrique nul, les sous niveaux rotationnels M_J sont dégénérés, or si les sous niveaux rotationnels sont peuplés de manière équiprobable

Molécule	Référence	d_p (Debye)	$\alpha_e(\omega = 0)$ (a.u.)	$\alpha(\omega = 0)$ (a.u.)
LiCs	This work	5.59	382.6	1.890×10^6
	ref. [130]	5.523	368.8	
	ref. [161]	5.355	389.7	
	ref. [162]		367.8	
NaCs	This work	4.69	423.2	4.298×10^6
	ref. [130]	4.607	421.9	
	ref. [162]		411.2	
LiRb	This work	4.18	345.4	9.198×10^5
	ref. [130]	4.165	340.4	
	ref. [161]	4.046	346.2	
	ref. [162]		319.2	
LiK	This work	3.58	320.8	5.675×10^5
	ref. [130]	3.565	318.7	
	ref. [161]	3.513	324.9	
	ref. [162]		326.3	
NaRb	This work	3.31	382.0	1.784×10^6
	ref. [130]	3.306	375.6	
	ref. [162]		358.4	
NaK	This work	2.58	352.5	9.237×10^5
	ref. [130]	2.579	352.3	
	ref. [162]		344.6	
KCs	This work	1.84	584.8	1.259×10^6
	ref. [130]	1.906	566.0	
	ref. [162]		591.3	
RbCs	This work	1.25	622.3	1.076×10^6
	ref. [130]	1.237	597.6	
	ref. [162]		635.0	
KRb	This work	0.62	513.3	1.141×10^5
	ref. [130]	0.615	502.0	
	ref. [162]		523.8	
LiNa	This work	0.57	233.4	9.950×10^3
	ref. [130]	0.566	236.5	
	ref. [161]	0.531	237.8	
	ref. [162]		223.7	

TABLE 2.5 – *Moment dipolaire permanent et polarisabilité statique dans leur référentiel propre $\alpha_e(0)$ (c'est à dire sans prendre en compte la transition rotationnelle) ainsi que la polarisabilité statique totale des molécules hétéronucléaires bialcalines dans leur niveau $X^1\Sigma^+; v = 0; J = 0$.*

la polarisabilité totale est donnée par la valeur isotrope : $\alpha = \frac{1}{2J+1} \sum_{M_J} \alpha_{M_J} = \frac{1}{3} \alpha_{\parallel} + \frac{2}{3} \alpha_{\perp}$. Par contre si la molécule se trouve dans un sous-niveau M_J bien déterminé la valeur de la polarisabilité peut varier de manière significative. Ainsi par exemple dans le cas d'une molécule de Cs_2 dans le niveau $X^1\Sigma_g^+, v=0, J=2$ on obtient les valeurs $\alpha_{M_J=\pm 2} = 1\,870 \text{ a.u.}$, $\alpha_{M_J=\pm 1} = 3\,398 \text{ a.u.}$, $\alpha_{M_J=0} = 3\,907 \text{ a.u.}$

La polarisabilité et donc le déplacement des niveaux d'énergie dépend de M_J , le champ laser a donc pour effet de lever la dégénérescence sur M_J . Pour un laser typique de longueur d'onde $1\,064.5 \text{ nm}$ et d'intensité 10^3 W/cm^2 le splitting total des niveaux $X^1\Sigma_g^+, v=0, J=2$ de la molécule de Cs_2 est de 95.5 kHz . Cette valeur est à comparer aux autres termes ayant pour effet de lever la dégénérescence des sous-niveaux rotationnels. On citera par exemple l'effet Zeeman, présent dès que l'on applique un champ magnétique externe, qui dans l'état fondamental de la molécule de Cs_2 induit, en champ faible (quelques dizaines de Gauss) une structure de moins de 1 MHz . Un traitement plus détaillé des effets de ces champs extérieurs sur la structure de la molécule sera abordé au chapitre 4.

2.6.2 Alignement moyen

Afin d'étudier la rotation de la molécule nous avons utilisé les méthodes de l'algèbre angulaire, obtenant ainsi les valeurs propres des opérateurs. Une autre approche intéressante est d'étudier l'effet de l'angle θ_L entre l'axe du laser et l'axe internucléaire. L'Hamiltonien rotationnel étant une perturbation des mouvements électroniques et vibrationnels on peut, comme indiqué dans la section 1.5, commencer par traiter le cas où le référentiel moléculaire est fixe dans l'espace. Le produit scalaire de l'opérateur Stark peut alors s'écrire :

$$V = -(\mu_z \cos(\theta_L) + \mu_x \sin(\theta_L) \cos(\phi_L) + \mu_y \sin(\theta_L) \sin(\phi_L)) \cdot E \quad (2.21)$$

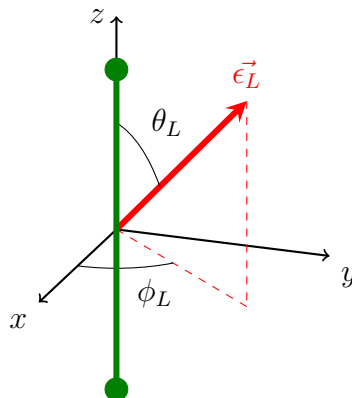


FIGURE 2.25 – Schéma d'une molécule diatomique (axe internucléaire en vert) excitée par un laser de polarisation ϵ_L (vecteur en rouge).

les angles θ_L et ϕ_L viennent des coordonnées sphériques du vecteur de polarisation du champ électrique $\vec{E}(E, \theta_L, \phi_L)$ (voir schéma 2.25). La polarisabilité dynamique issue

de cet opérateur est obtenue par la même méthode que précédemment (2.9), les fonctions d'onde ne comprenant que les parties électronique et vibrationnelle. On a donc la polarisabilité d'un oscillateur libre :

$$\alpha^{fixe} = \cos^2(\theta_L)\alpha_{\parallel} + \sin^2(\theta_L)\alpha_{\perp} \quad (2.22)$$

en rappelant que $\mu_x = \mu_y$ (symétrie cylindrique de la molécule) d'où on déduit la relation $\cos^2(\phi_L)\mu_x^2 + \sin^2(\phi_L)\mu_y^2 = \mu_x^2$. Comme auparavant les transitions entre états électroniques impliquent soit l'axe parallèle soit l'axe perpendiculaire mais pas les deux en même temps ce qui explique l'absence de terme croisé. Une fois les caractéristiques du vibreur connues on introduit l'Hamiltonien rotationnel.

Dans le cadre de ce manuscrit on se limitera aux champs faibles, l'opérateur Stark $V = -\alpha^{fixe}E^2$ peut alors être traité comme une perturbation de l'Hamiltonien rotationnel. Les polarisabilités parallèles et perpendiculaires ne dépendant pas de l'orientation de la molécule on a au premier ordre de perturbation :

$$\alpha = \langle \cos^2(\theta_L) \rangle \alpha_{\parallel} + \langle \sin^2(\theta_L) \rangle \alpha_{\perp} = \alpha_{\perp} + \langle \cos^2(\theta_L) \rangle \gamma \quad (2.23)$$

où la moyenne est prise sur la fonction d'onde rotationnelle : $\langle \cos^2(\theta_L) \rangle = \langle \Psi_{rot} | \cos^2(\theta_L) | \Psi_{rot} \rangle$. Le calcul est effectué en remplaçant le cosinus par un polynôme de Legendre $P_2(\cos(\theta))$, lui-même étant relié aux matrices de Wigner D_{00}^2 :

$$\cos^2(\theta) = \frac{1}{3}(2P_2(\cos(\theta)) + 1) = \frac{1}{3}(2D_{00}^2 + 1) \quad (2.24)$$

On retrouve bien sûr les mêmes résultats que précédemment, ainsi dans le cas isotrope (molécule dans un niveau $J = 0$ ou bien répartition équiprobable sur les sous-niveaux M_J) la moyenne du cosinus carré donne $\frac{1}{3}$.

On notera que c'est ce formalisme qui a été utilisé par Friedrich et al.[163, 164] pour étudier l'effet Stark dans le contexte des champs forts. Ce cas ne sera pas abordé en détails ici, on mentionnera juste que dans ce cadre l'Hamiltonien Stark est ajouté à l'Hamiltonien rotationnel H_{rot} puis l'équation de Schrödinger est résolue. Les vecteurs propres obtenus seront différents de ceux d'un rotateur libre, la rotation de la molécule est perturbée et J n'est alors plus un bon nombre quantique. Cette perturbation du mouvement rotationnel conduit à l'alignement (ou orientation dans le cas d'un effet Stark linéaire dû à un champs statique) de la molécule.

2.6.3 Angle magique

La discussion précédente se base sur un piège dipolaire à 1D. Pour aller plus loin et prendre en compte l'effet combiné de plusieurs champs externes il nous faut maintenant étudier le cas où le champ laser n'est pas polarisé selon l'axe Z. Le vecteur polarisation peut alors être projeté sur les axes du laboratoire ce qui va nous donner des termes $\epsilon_0, \epsilon_{+1}, \epsilon_{-1}$ non nuls, qui permettent d'accéder à des niveaux intermédiaires ayant respectivement $M_{J_f} = M_J, M_{J_f} = M_J - 1$ et $M_{J_f} = M_J + 1$. La polarisabilité est donnée par la somme de ces différentes contributions. Un résultat plus concis peut être obtenu en utilisant la méthode de la section 2.6.2. En effet la formule précédente est toujours valable mais au lieu d'avoir directement $\theta_L = \theta$ on a la relation :

$$\cos(\theta_L) = \cos(\beta) \cos(\theta) + \sin(\beta) \sin(\theta) \cos(\phi) \quad (2.25)$$

où β est l'angle entre l'axe du laser et l'axe Z du laboratoire (voir schéma 2.26).

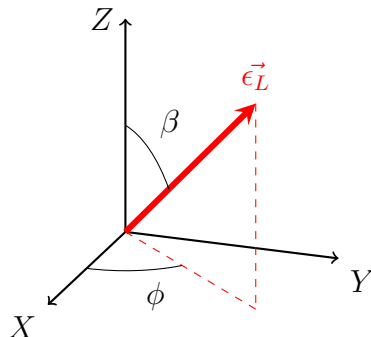


FIGURE 2.26 – Schéma du vecteur de polarisation du laser (vecteur en rouge) exprimé dans le référentiel du laboratoire. L'axe de quantification Z est fixé par un autre champ externe.

En remplaçant dans l'expression 2.23 on a :

$$\alpha = \alpha_{\perp} + \gamma(\cos^2(\beta) \langle \cos^2(\theta) \rangle + \frac{1}{2} \sin^2(\beta) \langle \sin^2(\theta) \rangle) \quad (2.26)$$

Le facteur $1/2$ vient de l'intégration sur l'angle ϕ , la molécule étant à symétrie cylindrique sa fonction d'onde rotationnelle n'en dépend pas. On notera également que le terme croisé s'annule. En simplifiant l'expression :

$$\alpha = \alpha_{\perp} + \gamma((\cos^2(\beta) - \frac{1}{2} \sin^2(\beta)) \langle \cos^2(\theta) \rangle + \frac{1}{2} \sin^2(\beta)) \quad (2.27)$$

On remarque que pour un angle $\beta_m \approx 54.7^\circ$ tel que $\cos^2(\beta_m) - \frac{1}{2} \sin^2(\beta_m) = 0$ la polarisabilité devient indépendante du niveau rotationnel dans lequel se trouve la molécule :

$$\alpha = \alpha_{\perp} + \gamma \cos^2(\beta) \quad (2.28)$$

Dans ces conditions particulières le champ laser ne lève plus la dégénérescence entre les sous niveaux rotationnels. Par ailleurs, la polarisabilité étant la même pour chaque sous-niveau, le piège dipolaire vu par la molécule est le même quelque soit le niveau rotationnel dans lequel elle se trouve. Pour ces raisons l'angle β_m est dit "angle magique". On retrouve ainsi le résultat obtenu dans les références [165, 166].

Dans l'expérience de piégeage de Cs_2 sur laquelle nous nous sommes concentrés le piège est réalisé au moyen de 3 paires de faisceaux laser perpendiculaires deux à deux de même fréquence et de même intensité. En prenant l'un des axes comme référence ($\beta_1 = 0$) les deux autres axes sont orientés $\beta_2 = \beta_3 = 90^\circ$. Le potentiel ressenti par la molécule est :

$$V = -(\alpha_1 E_1^2 + \alpha_2 E_2^2 + \alpha_3 E_3^2) = 3\alpha E^2 \quad (2.29)$$

Avec α la moyenne des 3 polarisabilités. On voit alors avec la formule 2.27 que l'on retrouve, dans ces conditions, la polarisabilité isotrope de la molécule : $\alpha = \alpha_{\perp} + \frac{1}{3}\gamma$. Toutefois cette formule n'est valable que si les 3 lasers ont la même intensité. Un réseau optique où les 3 lasers sont tournés d'un angle β par rapport à l'axe d'un champ magnétique permettrait d'obtenir la polarisabilité isotrope quelque soit l'intensité des lasers grâce à l'angle magique. On s'affranchirait ainsi d'éventuels problèmes d'inhomogénéité des champs lasers.

2.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons calculé la polarisabilité dynamique d'une molécule, qui est reliée à la profondeur et à l'absorption d'un piège optique agissant sur cette molécule. Afin de garder un contrôle complet des molécules, il est nécessaire de bien connaître les caractéristiques du piège tout au long de l'expérience. Nous avons donc étudié la polarisabilité de la molécule lorsqu'elle se trouve dans un niveau de Feshbach, ainsi que sa polarisabilité lorsqu'elle se trouve dans son niveau rovibrationnel fondamental de son état électronique fondamental.

L'étude a d'abord été menée sur la molécule de Cs_2 où nous avons pu comparer les polarisabilités dynamiques calculées à celles mesurées par l'équipe expérimentale d'Innsbruck. Les résultats théoriques et expérimentaux sont en bon accord, montrant qu'il est possible d'utiliser une fréquence magique où le piège restera inchangé tout au long du contrôle cohérent de la molécule. L'écart théorie/expérience de 3 % sur la valeur de la polarisabilité du niveau $X^1\Sigma_g^+; v = 0; J = 0$ est attribué principalement à la précision des moments dipolaires de transition électroniques. Les travaux aussi bien théoriques qu'expérimentaux se poursuivent actuellement pour interpréter les mesures à $J = 2$ qui traduisent l'anisotropie du système.

Une étude systématique a été réalisée afin de prédire les fréquences magiques pour les dix molécules hétéronucléaires alcalines. Si pour les molécules (RbCs , KRb , NaK , LiCs , KCs) il existe une possibilité de créer un piège optimal, pour les autres molécules il n'y a pas de fréquence magique hors des zones de résonances. Dans le cas où l'on ne cherche pas à étudier les propriétés d'un gaz moléculaire au sein d'un réseau optique il est possible d'utiliser une fréquence de piégeage magique proche d'une résonance puis de couper le piège une fois le transfert terminé.

Malgré l'absence de fréquence optimale on peut tout de même espérer contrôler l'état de la molécule en ajoutant une opération supplémentaire. En effet au cours du transfert cohérent la fonction d'onde totale de la molécule passe adiabatiquement de l'état initial à l'état final. La polarisabilité totale va donc également varier de manière continue d'une polarisabilité initiale à une polarisabilité finale. En agissant sur l'intensité du laser de piégeage il est théoriquement possible de s'arranger pour garder à tout instant le produit (polarisabilité \times intensité) constant, le piège sera alors vu comme inchangé au cours du transfert. Cette opération reviendrait, par exemple pour LiK avec un laser de piégeage infrarouge d'une longueur d'onde de $1\,550\text{ nm}$, à augmenter l'intensité de 31.3 % au cours du transfert STIRAP, c'est à dire sur une durée de l'ordre de quelques μs . Il serait intéressant d'étudier plus en détails la faisabilité technique d'une telle opération, il faut notamment vérifier que l'adiabaticité du transfert est conservée.

Chapitre 3

Transfert de molécules RbCs ultra-froides vers leur état fondamental

Les molécules hétéronucléaires comme KRb ou RbCs ont la particularité de posséder un moment dipolaire permanent dans leur référentiel propre. Cette caractéristique offre la possibilité de faire apparaître grâce à un champ électrique des interactions dipôle-dipôle anisotropes à longue portée entre deux molécules. Pour des températures ultra-froides la physique de tels ensembles sera alors gouvernée par des effets dipolaires conduisant à de nouvelles perspectives dans le domaine de la matière condensée. Ainsi de nombreuses équipes se tournent maintenant vers l'étude des molécules hétéronucléaires alcalines avec pour but la formation d'un échantillon dense de molécules ultra-froides dans leur état rovibrationnel absolu.

Des études intensives ont été réalisées sur la molécule KRb depuis son refroidissement dans tous ses degrés de liberté [26]. Mais cette molécule est réactive dans son état fondamental, ce qui empêche l'obtention d'un échantillon stable. L'équipe d'Innsbruck disposait déjà de condensat atomique de *Cs* et de *Rb*. C'est donc tout naturellement, fort de cette expérience, que l'étude de la molécule RbCs s'est imposée. En plus d'être stable dans son état fondamental RbCs dispose de l'avantage d'avoir un moment dipolaire dans son référentiel propre de $1.25 D$ soit le double de celui de KRb.

La première étape consiste à former la molécule dans un niveau faiblement lié de l'état $a^3\Sigma^+$ par magnéto-association [167]. L'étape suivante est de réaliser un transfert cohérent des molécules pour les obtenir dans leur niveau fondamental $X^1\Sigma^+; v = 0; J = 0$. Le transfert STIRAP mettant en jeu deux transitions, pour que le transfert soit optimal il faut que les fréquences de Rabi de ces deux transitions soient égales. On doit donc chercher un niveau excité intermédiaire permettant un couplage favorable à la fois avec le niveau initial, la molécule de Feshbach, et avec le niveau cible où la molécule est dans son niveau fondamental.

On notera que le schéma de transfert à deux photons est plus simple que le schéma à quatre photons présenté au chapitre 2. En effet pour les molécules homonucléaires, l'état fondamental triplet est de symétrie u tandis que l'état singulet fondamental est de symétrie g . Les règles de sélection interdisent le passage d'un état u à un état g en utilisant un nombre pair de photons. Pour réaliser le transfert on est donc obligé de s'appuyer sur la composante $X^1\Sigma_g^+$ dont dispose les molécules de Feshbach. Il n'existe

pas de niveau d'un état excité ayant un bon recouvrement Franck-Condon à la fois avec cette composante singulet et avec le niveau rovibrationnel fondamental de l'état singulet $X^1\Sigma_g^+; v = 0; J = 0$. Il faut donc utiliser un schéma en plusieurs étapes pour réaliser le transfert voulu. Pour les molécules hétéronucléaires ce problème de symétrie u/g ne se pose pas, on peut passer d'un état triplet à un état singulet en s'appuyant sur un seul niveau intermédiaire.

Ce chapitre s'articule autour d'un article que nous avons publié avec nos collaborateurs autrichiens dans le numéro spécial dédié aux "molécules froides" de la revue PCCP [168]. Mon apport à ce travail se situe d'abord en amont puisque j'ai étudié, préalablement à toute mise en place expérimentale, les différentes étapes du schéma de transfert et choisi l'état intermédiaire le plus approprié.

Les molécules de Feshbach étant dans le dernier niveau vibrationnel de l'état $a^3\Sigma^+$, leur transfert vers $X^1\Sigma^+$ nécessite l'utilisation d'un niveau relais appartenant à un état ayant les deux composantes triplet et singulet. Nous avons opté pour les états intermédiaires 0^+ tendant vers la limite de dissociation $5s + 6p$ qui résulte du couplage spin-orbite des états $A^1\Sigma^+$ et $b^3\Pi$.

Il reste à choisir le niveau d'énergie de ce système couplé offrant le meilleur recouvrement à la fois avec l'état initial des molécules (molécules de Feshbach) et avec l'état cible (niveau $X^1\Sigma^+; v = 0; J = 0$). La figure 2 de l'article (voir section 3.1) montre la valeur de ces deux recouvrements pour une partie des niveaux intermédiaires que j'ai étudiés. Une analyse de ces résultats nous a conduit à proposer un schéma de transfert basé sur le niveau intermédiaire $0^+; v = 36; J = 1$.

Ce schéma a été implémenté dans l'expérience où ils ont alors effectué une étude spectroscopique ayant permis d'enregistrer les structures des résonances (voir figure 4 de l'article 3.1). Si les fréquences de Rabi obtenues expérimentalement ont un ordre de grandeur similaire à celles calculées, ces structures expérimentales ont soulevé de nouvelles questions. La largeur des raies varie sensiblement d'un niveau vibrationnel à l'autre et certaines raies présentent une sous-structure. Par ailleurs, les calculs théoriques prévoient une fréquence de Rabi plus grande pour un laser polarisé verticalement que pour un laser polarisé horizontalement, tandis que les mesures expérimentales donnent le résultat contraire. L'interprétation de ces spectres a fait l'objet de la deuxième partie de mon travail. L'étude des largeurs des raies a ainsi conduit au calcul des durées de vie naturelles des niveaux des états électroniques 0^+ présenté dans la section 3.2. Les écarts théorie/expérience restants et la présence d'une sous-structure visible fut une des motivations de l'étude de la structure hyperfine que nous présenterons au chapitre suivant.

3.1 Article : "Molecular spectroscopy for ground-state transfer of ultracold RbCs molecules"

Cite this: DOI: 10.1039/c1cp21769k

www.rsc.org/pccp

PAPER

Molecular spectroscopy for ground-state transfer of ultracold RbCs molecules

Markus Debatin,^a Tetsu Takekoshi,^{ab} Raffael Rameshan,^a Lukas Reichsöllner,^a Francesca Ferlaino,^{*a} Rudolf Grimm,^{ab} Romain Vexiau,^c Nadia Bouloufa,^c Olivier Dulieu^c and Hanns-Christoph Nägerl^a

Received 1st June 2011, Accepted 24th July 2011

DOI: 10.1039/c1cp21769k

We perform one- and two-photon high resolution spectroscopy on ultracold samples of RbCs Feshbach molecules with the aim to identify a suitable route for efficient ground-state transfer in the quantum-gas regime to produce quantum gases of dipolar RbCs ground-state molecules. One-photon loss spectroscopy allows us to probe deeply bound rovibrational levels of the mixed excited ($A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$) 0^+ molecular states. Two-photon dark state spectroscopy connects the initial Feshbach state to the rovibronic ground state. We determine the binding energy of the lowest rovibrational level ($v'' = 0, J'' = 0$) of the $X^1\Sigma^+$ ground state to be $D_0^X = 3811.5755(16) \text{ cm}^{-1}$, a 300-fold improvement in accuracy with respect to previous data. We are now in the position to perform stimulated two-photon Raman transfer to the rovibronic ground state.

1 Introduction

Ultracold and dense molecular samples promise myriad possibilities for new directions of research in fields such as ultracold chemistry, quantum information science, precision metrology, Bose–Einstein condensation, and quantum many-body physics. Recent overviews on the status of the field and on possible experiments can be found in ref. 1–3. Within our work on ultracold molecules we are primarily interested in dipolar many-body physics. Heteronuclear molecules such as KRb and RbCs in their rovibronic ground state feature sizable permanent electric dipole moments of about 1 Debye,^{4,5} giving rise to long range and anisotropic dipole–dipole interactions in the presence of external polarizing electric fields. As a consequence, at ultralow temperatures, few-body and many-body dynamics are expected to be governed by dipolar effects. In particular, a broad variety of novel quantum phases have been proposed for bosonic and fermionic dipolar gases that are confined to two- or three-dimensional lattice potentials.^{6–17}

Our goal is to produce a quantum gas of ground-state RbCs molecules. The molecule RbCs, in its lowest internal state, is stable under binary collisions,¹⁸ *i.e.* the exchange reaction $2\text{RbCs} \rightarrow \text{Rb}_2 + \text{Cs}_2$ is not possible (this is *e.g.* not the case for the molecule KRb). Collisional stability is an important

requirement for the formation of a molecular quantum gas in full thermal equilibrium. As molecular samples are not readily laser cooled, we intend to use a scheme in which the molecules are produced at high phase-space density out of an atomic Rb–Cs quantum-gas mixture¹⁹ by Feshbach association and coherent state-transfer techniques, similar to recent work on Cs_2 ,^{20,21} Rb_2 ,²² and KRb .²³ Experiments on KRb have reached a regime in which dipolar effects on reaction dynamics and thermalization processes have become very pronounced.^{24–26} For our experiments on RbCs an optical lattice will aid in the association and state-transfer process by preventing the molecules from undergoing collisional loss before they have reached the rovibrational ground state. Initially, RbCs Feshbach molecules^{27,28} will be formed out of the two-atom Mott-insulator state in a generalized version of previous work on the efficient formation of homonuclear Rb_2 and Cs_2 molecules.^{21,29} The molecules will then be transferred to the lowest rovibronic level of the $X^1\Sigma^+$ absolute ground state on a two-photon transition using the Stimulated Raman Adiabatic Passage (STIRAP) technique.³⁰

Here, we perform high-precision molecular spectroscopy on a dense sample of ultracold RbCs molecules to identify a suitable two-photon path to the rovibronic $X^1\Sigma^+$ ground state as depicted in Fig. 1(a). Starting from a Feshbach level |1>, we perform molecular loss spectroscopy to search for and identify a suitable level |2> of the mixed ($A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$) 0^+ excited molecular potentials, hereafter named 0^+ potentials. We probe levels that lie from 6320 to 6420 cm^{-1} (1580 nm to 1557 nm) above the $\text{Rb}(5^2S) + \text{Cs}(6^2S)$ limit and hence from 10 160 to 10 260 cm^{-1} (980 nm to 970 nm) above the rovibronic ground-state level |3>. The wavelength ranges above were chosen because they feature sufficiently strong transitions and because

^a Institut für Experimentalphysik und Zentrum für Quantenphysik, Universität Innsbruck, Technikerstrasse 25, A-6020 Innsbruck, Austria. E-mail: Francesca.Ferlaino@uibk.ac.at

^b Institut für Quantenoptik und Quanteninformation, Österreichische Akademie der Wissenschaften, A-6020 Innsbruck, Austria

^c Laboratoire Aimé Cotton, CNRS, Université Paris-Sud, Bât. 505, 91405 Orsay Cedex, France. E-mail: olivier.dulieu@u-psud.fr

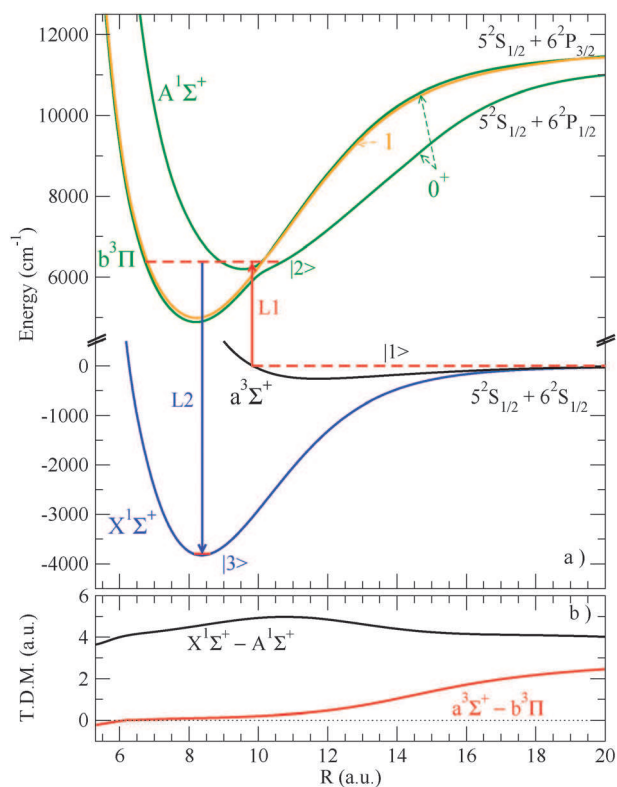


Fig. 1 Proposed STIRAP scheme to transfer RbCs Feshbach molecules to the lowest rovibrational level of the ground state. (a) Level |1> is the initial Feshbach level with mostly $a^3\Sigma^+$ character. Level |3> is the $|v'' = 0, J'' = 0\rangle$ level of the $X^1\Sigma^+$ ground state. Level |2> belongs to the $b^3\Pi(0^+)$ and $A^1\Sigma^+(0^+)$ coupled states. The wavelengths of lasers L_1 and L_2 are taken here as 1569 nm and 982 nm. (b) Transition dipole moments (TDMs) $\mu^{a^3\Sigma^+ - b^3\Pi}(R)$ and $\mu^{X^1\Sigma^+ - A^1\Sigma^+}(R)$ as functions of the internuclear distance R . The potential curve for the $\Omega' = 1$ component of the fine structure manifold of the $b^3\Pi$ state is also displayed.

they can be covered by readily available diode laser sources. We then perform dark-state spectroscopy by simultaneous laser irradiation near 1570 nm and 980 nm, connecting the initial Feshbach level |1> to the rovibronic ground state |3>. We find several dark resonances, from which we derive normalized transition strengths and find that some of the two-photon transitions are candidates for ground-state transfer. The paper is organized as follows: in Section 2 we describe the molecular structure relevant to identify a suitable route for the production of ultracold samples of RbCs molecules in their rovibronic ground state. Section 3 summarizes the sample preparation procedure. Section 4 then presents the results of our one-photon loss spectroscopy measurements, while Section 5 discusses the results of the two-photon dark state spectroscopy. We finally give an outlook on future work.

2 The route towards RbCs ground-state molecules

Our strategy to populate the rovibronic ground state is based on a STIRAP transfer scheme.³⁰ This method is coherent, highly efficient, robust, fast, reversible, and allows control over all the internuclear degrees of freedom including vibration, mechanical rotation, and nuclear spin. STIRAP typically

involves three molecular levels that are coupled by a two-photon transition in a lambda-type configuration. To achieve highly efficient STIRAP transfer it is mandatory to determine a suitable three-level system. The initial state |1> at threshold is a weakly bound Feshbach state. This state happens to be of almost pure triplet $a^3\Sigma^+$ character. We populate this state out of an ultracold Rb–Cs mixture *via* the Feshbach association technique³¹ as discussed below. The intermediate level |2> is a level belonging to the electronically excited 0^+ potentials mixed by spin–orbit interaction. The final state |3> is the lowest rovibrational level of the $X^1\Sigma^+$ ground state potential. Laser L_1 connects the initial Feshbach level |1> to the intermediate level |2>, and laser L_2 couples the latter to |3>.

Our goal is to identify a suitable intermediate level |2> from the 0^+ potentials with sufficient oscillator strength with both levels |1> and |3>. The STIRAP process takes advantage of the mixed singlet–triplet character of the 0^+ pair of states correlated to the Rb–Cs dissociation limit $5^2S_{1/2} + 6^2P_{1/2,3/2}$ (see also Table 1 below). Here $\Omega' = 0$ labels the projection of the total electronic angular momentum on the molecular axis, and the plus sign the parity of the electronic wave function for the symmetry with respect to a plane containing the molecular axis. These two states result from the spin–orbit interaction between the lowest state of $^3\Pi$ symmetry and the second state of $^1\Sigma^+$ symmetry in RbCs correlated to the Rb(5^2S) + Cs(6^2P) limit, hereafter referred to as the $b^3\Pi$ and $A^1\Sigma^+$ states. Previous spectroscopic analysis³² of these states has resulted in two potential curves for the $b^3\Pi$ and $A^1\Sigma^+$ states and molecular spin–orbit coupling functions varying with the internuclear distance R . A potential curve for the $\Omega' = 1$ component of the fine structure manifold of the $b^3\Pi$ state is also provided by ref. 32. We chose the $X^1\Sigma^+$ ground state potential curve determined in ref. 33 by the Inverted Perturbation Approach (IPA) of spectroscopic data. In principle, level |1> is determined by the details of the hyperfine structure of the ground-state manifold. With its nearly pure triplet character it can be described as if it belonged to a single $a^3\Sigma^+$ potential curve for the purpose of our model. No experimental determination of this potential is available yet, although we are aware of the ongoing work in the group of D. DeMille at Yale University. We use the *ab initio* potential calculated in ref. 34, matched at 22 a.u. to the

Table 1 Hönl–London factors for the transitions between the rotational state $J = 2$, M_J of level |1> and the rotational states $J' = 1$ and $J' = 3$ of level |2>. The labels “v” and “h” refer to the polarization $\varepsilon = 0$ and ± 1 , respectively

M_J	$J' = 1$			$J' = 3$		
	v	h		v	h	
		σ_-	σ_+		σ_-	σ_+
0	$\sqrt{\frac{2}{15}}$	$\sqrt{\frac{1}{60}}$	$\sqrt{\frac{1}{60}}$	$\sqrt{\frac{12}{35}}$	$\sqrt{\frac{4}{35}}$	$\sqrt{\frac{4}{35}}$
+1	$\sqrt{\frac{1}{10}}$	$\sqrt{\frac{1}{20}}$	0	$\sqrt{\frac{32}{105}}$	$\sqrt{\frac{2}{35}}$	$\sqrt{\frac{4}{21}}$
−1	$\sqrt{\frac{1}{10}}$	0	$\sqrt{\frac{1}{20}}$	$\sqrt{\frac{32}{105}}$	$\sqrt{\frac{4}{21}}$	$\sqrt{\frac{2}{35}}$
+2	0	$\sqrt{\frac{1}{10}}$	0	$\sqrt{\frac{4}{21}}$	$\sqrt{\frac{2}{105}}$	$\sqrt{\frac{2}{7}}$
−2	0	0	$\sqrt{\frac{1}{10}}$	$\sqrt{\frac{4}{21}}$	$\sqrt{\frac{2}{7}}$	$\sqrt{\frac{2}{105}}$

asymptotic potential derived from the spectroscopic analysis of the $X^1\Sigma^+$ ground state.³³ We modify the C_6 van der Waals coefficient to the value $C_6 = 5663$ a.u.³⁵ In addition we slightly moved the repulsive wall to reproduce the scattering length of 542 a.u. reported in ref. 28. This corresponds to a shift of the inner turning point at zero energy of about 0.2 a.u.

Using the Mapped Fourier Grid Hamiltonian (MFGH) method³⁶ we compute the vibrational wave functions $\Psi^{(X)}(R)$, $\Psi^{(A)}(R)$, and $\Psi^{(0^+)}(R)$ of the $X^1\Sigma^+$, $a^3\Sigma^+$, and 0^+ molecular states, respectively, ignoring rotation in a first step. The upward STIRAP step relies on the $a^3\Sigma^+ \rightarrow b^3\Pi$ electronic transition, and the downward step relies on the $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ transition. The relevant R -dependent transition dipole moment functions are calculated following ref. 34. We plot them in Fig. 1(b). The resulting transition dipole moments (TDMs) $\mu_{v,v'}^{a-0^+} = \langle \Psi_v^a | \mu^{a-\Pi}(R) | \Psi_{v'}^{0^+(\Pi)} \rangle$ and $\mu_{v,v''}^{X-0^+} = \langle \Psi_v^X | \mu^{X-\Sigma}(R) | \Psi_{v''}^{0^+(\Sigma)} \rangle$ are displayed in Fig. 2 as functions of the 0^+ level energies. Here, v , v' and v'' are the vibrational quantum numbers of the initial, intermediate, and final levels, respectively. Note that v' labels the levels of the 0^+ coupled states corresponding to their numbering with increasing energy, which is not regular in contrast to the case of a single regular potential well. First, we find that the $\mu_{v,v'}^{a-0^+}$ TDMs exhibit identical variations for v levels close to the dissociation limit apart from a v -dependent global scaling factor related to the amplitude of the wave function at the inner turning point of the $a^3\Sigma^+$ potential. This simply expresses the fact that the TDMs are mainly influenced by the inner part of the initial wave function where absorption occurs rather than by its multichannel character at large distances, and thus justifies the present model. Second, $\mu_{v,v''}^{X-0^+}$ is much larger than $\mu_{v,v'}^{a-0^+}$ above 6400 cm^{-1} , reflecting the almost vanishing transition dipole moment around the $a^3\Sigma^+$ inner turning point. Below this energy the spatial overlaps of v' and $v'' = 0$ wave functions

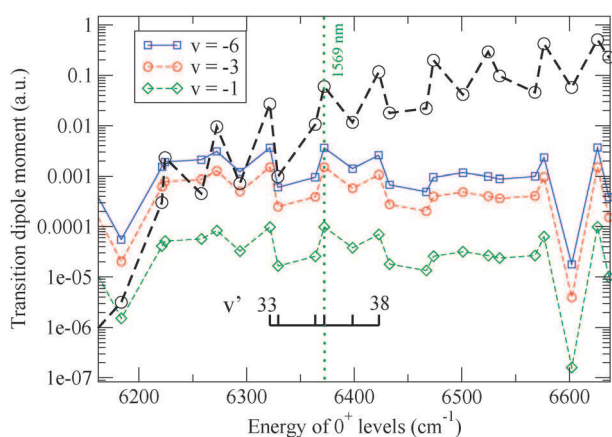


Fig. 2 Transition dipole moments without rotation $\mu_{v,v''}^{X-0^+}$ (dashed black line with open circles) and $\mu_{v,v'}^{a-0^+}$ for various levels $v = -1, -3, -6$ of the $a^3\Sigma^+$ potential numbered downward from the dissociation limit. The energy is taken from the $\text{Rb}(5^2S_{1/2}) + \text{Cs}(6^2S_{1/2})$ limit without a hyperfine structure. The vertical line shows the laser wavelength relevant for the experiment. A ratio of 2.42 ± 0.02 and 37 ± 0.5 is found between the TDMs for $v = -6$ and $v = -3$, and for $v = -6$ and $v = -1$, respectively.

rapidly decrease as the bottoms of the X and A wells are shifted from each other.

In order to understand the STIRAP selection rules, levels $|1\rangle$, $|2\rangle$, and $|3\rangle$ must be expressed in terms of a common quantum number J , where $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} + \vec{\ell}$ is the total angular momentum of the molecule ignoring nuclear spin. Here, $\vec{L} + \vec{S}$ is the total electronic angular momentum and $\vec{\ell}$ is the pure rotation of the molecule. In the case of levels $|2\rangle$ and $|3\rangle$ the number J determines the rotational energy level structure of the molecule, while it is not well defined for the Feshbach level $|1\rangle$. For details, see Section 4. Assuming that the radial wave function of a rovibrational level (v, J) is independent of J for the low J values involved, the transition dipole moments including rotation $D_{|i\rangle,|f\rangle}^{q,\pm\varepsilon}$ between the initial (v_i, J_i, M_i) and the final level (v_f, J_f, M_f) of the electronic states Γ_i and Γ_f , respectively, are related to the purely vibrational dipole moments $\mu_{v_i,v_f}^{\Gamma_i-\Gamma_f}$ using the usual Hönl–London factors

$$D_{|i\rangle,|f\rangle}^{q,\pm\varepsilon} = \sqrt{\frac{(2J_i+1)(2J_f+1)(1+q)}{1+|\varepsilon|}} \times \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_i \\ -M_f & \varepsilon & M_i \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_i \\ -\Lambda_f & q & \Lambda_i \end{pmatrix} \times \mu_{v_i,v_f}^{\Gamma_i-\Gamma_f},$$

where M_i (M_f) is the projection of J_i (J_f) onto the lab-frame quantization axis and Λ_i (Λ_f) is the projection onto the molecular axis. The index q labels $\Sigma - \Sigma$ ($q = 0$) and $\Sigma - \Pi$ ($q = \pm 1$) transitions, and $\varepsilon = 0$ ($= \pm 1$) defines the laser polarization along (perpendicular to) the quantization axis. For the purpose of the next sections we present in Table 1 the factors related to the possible values of the projection of the angular momentum of level $|1\rangle$, i.e. $M_J = 0, \pm 1, \pm 2$ for the two accessible rotational states $J' = 1, 3$ of the $|2\rangle$ levels.

3 Experimental setup and initial state preparation

The starting level $|1\rangle$ for optical spectroscopy and future STIRAP experiments is a Feshbach molecular level that we created directly from an ^{87}Rb - ^{133}Cs atomic mixture by using the standard magneto-association technique using a Feshbach resonance.^{31,37-40} We produce a pure sample of RbCs Feshbach molecules trapped in an optical dipole trap as follows. We first prepare an atomic mixture following an all-optical scheme similar to the one described in ref. 19 and 27. In brief, Rb and Cs atoms are captured in a two-species magneto-optical trap (MOT) from a two-species Zeeman slower. After a stage of two-color degenerate Raman-sideband cooling,²⁷ a technique that simultaneously cools and polarizes the mixture in the absolute lowest hyperfine Zeeman level, the atoms are loaded into a magnetically levitated large-volume dipole trap. After 1 s of plain evaporation the dipole trap typically contains 1.7×10^6 Rb and Cs atoms at about 5 μK in the $|f_{\text{Rb}} = 1, m_{f_{\text{Rb}}} = 1\rangle$ and $|f_{\text{Cs}} = 3, m_{f_{\text{Cs}}} = 3\rangle$ Zeeman sublevels, respectively. As usual f_{Rb} (f_{Cs}) is the total atomic angular momentum quantum number and $m_{f_{\text{Rb}}}$ ($m_{f_{\text{Cs}}}$) is its

projection onto the magnetic field axis. While a large volume trap is well suited for optimal loading of atoms from the MOT, a tightly focused dipole trap is desirable to increase the number density and to assure the high thermalization rate required for evaporative cooling towards Bose–Einstein condensation. However, Rb and Cs have a comparatively large interspecies background scattering length as a result of the presence of a near threshold *s*-wave state belonging to the open scattering channel.²⁸ The large scattering length is responsible for the large three-body Rb–Cs inelastic collisional rate observed in our recent experiments.¹⁹ We follow the strategy of spatially separating the two species by loading Rb and Cs atoms into two different tightly focused dipole traps.¹⁹ We then perform evaporative cooling on each species separately. At the onset of condensation, we stop the forced evaporation and we superimpose the Cs atomic cloud onto the Rb one by spatially shifting the Cs dipole trap. We end up with an atomic mixture of 1.5×10^5 Rb and 0.8×10^5 Cs atoms at a temperature of about 200 nK. We intentionally avoid the creation of a Rb–Cs double BEC¹⁹ here, because otherwise the two samples become immiscible as a result of the comparatively large and positive value for the interspecies background scattering length.

The near-degenerate atomic mixture is the starting point for Feshbach association.²⁸ In previous experiments we have found a large number of Feshbach resonances in the magnetic field range up to about 670 G.^{27,28} In principle, each observed resonance can be used to convert atoms into molecules. For our one-photon spectroscopic measurements we have to match both the requirement of high conversion efficiency and large wave-function overlap between the starting molecular Feshbach level and the final molecular state in the electronically excited mixed 0^+ potentials. We identify two different Feshbach levels to be the most appropriate candidates for the initial state $|1\rangle$. The two levels intersect the Rb($5^2S_{1/2}; f_{\text{Rb}} = 1$) + Cs($6^2S_{1/2}; f_{\text{Cs}} = 3$) atomic threshold at a magnetic field strength B of about 217 G and 182 G, referred to in the following as $|1a\rangle$ and $|1b\rangle$, respectively. We populate these levels by the usual magnetic field ramping technique.^{28,40} To avoid undesired atom–molecule collisions we remove the Rb and Cs atoms by Stern–Gerlach separation.²⁸ We finally obtain an optically trapped sample of up to 4000 RbCs Feshbach molecules at a temperature of about 200 nK. To image the molecules and to determine their number we ramp back across the Feshbach resonance to dissociate the molecules and take separate absorption pictures of the Rb and Cs atomic samples.¹⁹ We note that the molecule creation efficiency of roughly 4% is still far away from the values that can be reached under optimized conditions for single-species experiments, *e.g.* more than 25% and even 30%^{41,42} for the creation of Feshbach molecules out of a single-species BEC, and more than 90%²¹ for the creation of Feshbach molecules out of the two-atom shell of a single-species atomic Mott-insulator state. For the present experiment we believe that we are limited by a finite phase-space density, which is of order unity for both clouds before these are brought to overlap.

The Feshbach molecular states near threshold are typically described using the atomic basis. The full set of good quantum numbers is given by $|\vec{v} f_{\text{Rb}} m_{f_{\text{Rb}}}, f_{\text{Cs}}, m_{f_{\text{Cs}}}, m_f, \ell, m_\ell, M_F\rangle$, where

$m_f = m_{f_{\text{Rb}}} + m_{f_{\text{Cs}}}$, the number ℓ is the quantum number for the mechanical rotation of the molecule, and m_ℓ is its projection on the laboratory axis. We use the symbol \vec{v} to label the vibrational level, numbered downwards from the Rb($5^2S, f_{\text{Rb}}$) + Cs($6^2S, f_{\text{Cs}}$) hyperfine dissociation limit. In contrast to the homonuclear case, the quantum number f ($\vec{f} = \vec{f}_{\text{Rb}} + \vec{f}_{\text{Cs}}$) is not a good quantum number. However, the projection M_F of the total angular momentum $\vec{F} = \vec{f} + \vec{\ell}$ is always conserved.²⁸ The two initial states $|1a\rangle$ and $|1b\rangle$ have both *d*-wave ($\ell = 2$) character and vibrational quantum number $\vec{v} = -6$, which is the energetically lowest vibrational state that we can currently access with the magneto-association technique.²⁸ The full set of quantum numbers for the two relevant Feshbach levels is $\vec{v} = -6; f_{\text{Rb}} = 2; m_{f_{\text{Rb}}} = 2; f_{\text{Cs}} = 4; m_{f_{\text{Cs}}} = 2; m_f = 4; \ell = 2; m_\ell = 0$ $M_F = 4$ for $|1a\rangle$ and $\vec{v} = -6; f_{\text{Rb}} = 2; m_{f_{\text{Rb}}} = 2; f_{\text{Cs}} = 4; m_{f_{\text{Cs}}} = 4; m_f = 6; \ell = 2; m_\ell = -2; M_F = 4$ for $|1b\rangle$. Level $|1a\rangle$ effectively has $J = 2$ and $M_J = 1$, see Section 4.1. Level $|1b\rangle$ effectively has $J = 2$ and $M_J = -1$.

The light for driving the lambda-type three-level system is derived from two lasers, L_1 and L_2 . These are widely tunable diode laser systems with linewidths of about 10 kHz. For short term stability the lasers are locked to narrow band optical resonators. For long term stability the optical resonators are referenced to a ^{133}Cs -vapor saturation spectroscopy signal using transfer diode lasers and the beat locking technique. We determine the laser wavelengths by using two independent wavemeters, whose accuracies we estimate to be about 0.0016 cm^{-1} and 0.0003 cm^{-1} . The beams of lasers L_1 and L_2 have $1/e^2$ -intensity radii of 39(1) μm and 20(1) μm at the location of the molecular sample, respectively. The laser beams lie in the horizontal plane and propagate almost collinearly. The magnetic field defining the quantization axis is oriented along the vertical direction. The light is polarized either in the horizontal plane (“h”, $\varepsilon = \pm 1$) or in the vertical (“v”, $\varepsilon = 0$) direction. The light can thus induce either σ^+/σ^- or π transitions.

4 The intermediate state: the electronically excited states of $\Omega' = 0^+$ and $\Omega' = 1$ symmetry

For ground-state transfer we are primarily interested in transitions from $|1\rangle$ to rovibronic levels $|v', J'\rangle$ of the electronically excited mixed states 0^+ . But also transitions to the state with $\Omega' = 1$ could be of interest. With our current laser setup we address different vibrational levels ranging from $v' = 33$ to $v' = 38$ for 0^+ . For each vibrational level we record the excitation spectrum and we measure the single-photon excitation rate.

4.1 Loss resonances and excitation rates to $\Omega' = 0^+$ levels

In a first set of experiments we perform optical spectroscopy using state $|1a\rangle$. The molecules are irradiated by laser L_1 for a certain irradiation time t_{irr} , typically ranging from 10 μs to 10 ms, and we record the number of remaining molecules in $|1a\rangle$. For each data point in the spectrum, a new sample is prepared and the laser frequency f_1 is stepped to a new value. Since prior to our experiments the precise energies of the excited state levels had poorly been known, we first performed

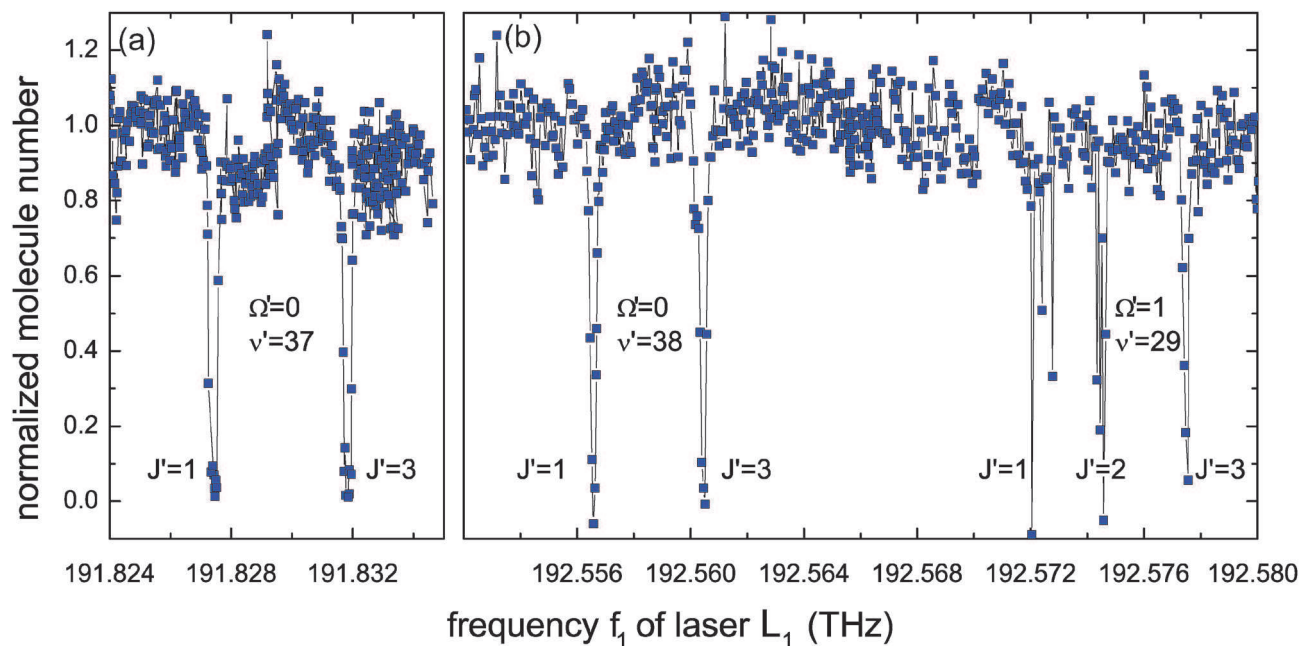


Fig. 3 Typical loss resonances for excitation from the Feshbach level $|1a\rangle$ to (a) the $v' = 37$ and (b) the $v' = 38$ levels of the 0^+ potentials. The Feshbach molecules are irradiated for 10 ms with laser light at an intensity $I = 5 \times 10^5 \text{ mW cm}^{-2}$ and we plot the number of remaining Feshbach molecules as a function of the laser frequency f_1 of laser L_1 . For each vibrational level we identify two resonances corresponding to $|J' = 1\rangle$ and $|J' = 3\rangle$. The half right of panel (b) shows additional loss peaks corresponding to transitions that we attribute to the excited $\Omega' = 1$ state. Here we observe a more complex structure that includes rotational and hyperfine levels, as discussed in Section 4.2. The lines are not fits but are guides to the eye and simply connect the data points.

our search over a broad range of frequencies f_1 using a comparatively high laser intensity.

We observe a number of resonant loss features caused by excitation to the electronically excited 0^+ states. Typical molecular excitation spectra are displayed in Fig. 3(a) and (b). The comparison with the calculated energy positions and

rotational constants from ref. 32 results in an assignment to the levels $v' = 33$ to $v' = 38$. As expected, the vibrational levels are not evenly spaced. For each 0^+ vibrational level v' we detect a two-peak structure, which we ascribe to the $J' = 1$ and $J' = 3$ rotational levels. Fig. 4 presents high resolution scans of selected resonances. Except for the level $v' = 35$,

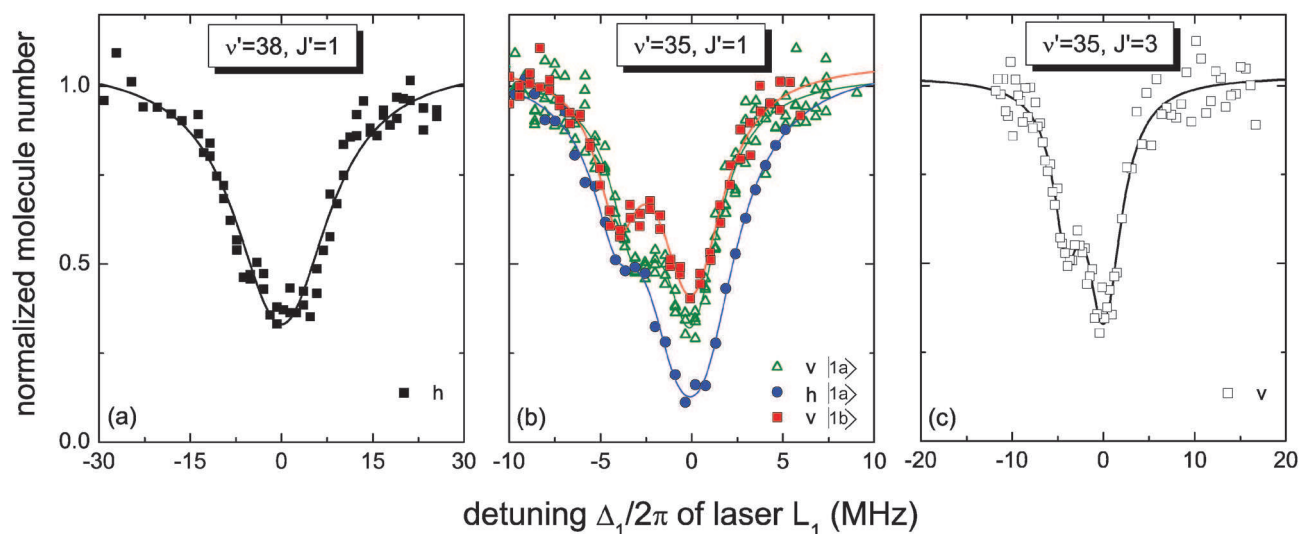


Fig. 4 High resolution spectroscopy of deeply bound excited levels of RbCs: typical loss resonances corresponding to various levels of the 0^+ states for weak excitation from the initial Feshbach level $|1a\rangle$. (a) $|v' = 38, J' = 1\rangle$, (b) $|v' = 35, J' = 1\rangle$, and (c) to the $|v' = 35, J' = 3\rangle$. For comparison, panel (b) also shows a loss feature for excitation from level $|1b\rangle$ using vertically polarized light (red squares). All measurements are performed with an irradiation time of $t_{\text{irr}} = 10 \mu\text{s}$. The solid lines are fits according to the model discussed in the text. Zero detuning is defined by the minimum of the single exponential fit according to eqn (1).

Table 2 Vibrational quantum numbers v' (with the computed percentage of $b^3\Pi$ and $A^1\Sigma^+$ character in parentheses), experimental and calculated rotational constants $B_{v'}$ (in cm^{-1}), experimental and calculated transition energies $E_{|1a\rangle,|2\rangle}$ (in cm^{-1}), experimental and calculated transition dipole moments (TDMs) $D_{|1a\rangle,|2\rangle}$ (in units 10^{-4} a.u.), normalized Rabi frequencies Ω_1^{exp} (in units $\text{kHz} \times (I/\text{mW cm}^{-2})^{1/2}$, where I is the laser intensity), and experimental and calculated natural linewidths $\Gamma/(2\pi)$ (in units MHz) for the transitions from level $|1a\rangle$ to the 0^+ levels in the wavelength range from about 1581 nm to 1557 nm for $J' = 1, 3$ and for vertical (v, $\varepsilon = 0$) and horizontal (h, $\varepsilon = \pm 1$) polarization \mathcal{P} . The calculated transition energies are extracted from ref. 32 and corrected using our new determination of the $X^1\Sigma^+$ ground-state energy, see Section 5 below. The experimental transition energies are corrected for the Zeeman shift by extrapolation to zero magnetic field. The 1σ -statistical errors are 0.0002 cm^{-1} for $B_{v'}^{\text{exp}}$, 0.002 cm^{-1} for $E_{|1a\rangle,|2\rangle}^{\text{exp}}$, and 15% for $D_{|1a\rangle,|2\rangle}^{\text{exp}}$, Ω_1^{exp} , and Γ^{exp} .

v'	$B_{v'}^{\text{calc}}$	$B_{v'}^{\text{exp}}$	J'	$E_{ 1a\rangle, 2\rangle}^{\text{calc}}$	$E_{ 1a\rangle, 2\rangle}^{\text{exp}}$	\mathcal{P}	$D_{ 1a\rangle, 2\rangle}^{\text{calc}}$	$D_{ 1a\rangle, 2\rangle}^{\text{exp}}$	Ω_1^{exp}	$\Gamma^{\text{calc}}/2\pi$	$\Gamma^{\text{exp}}/2\pi$
33 (14.1,85.9)	0.0127		1	6321.84	6321.850	v	11.48	3.2	0.36	5.7	
						h	8.12	4.6	0.51	5.7	6.5
34 (65.2,34.8)	0.0149	0.0150	1	6329.36	6329.357	v	1.77	0.9	0.10	1.9	
						h	1.25	1.3	0.15	1.9	2.9
			3	6329.51	6329.507	v	3.09	2.2	0.24	1.9	
						h	2.79	2.1	0.23	1.9	
35 (59.9,40.1)	0.0147	0.0148	1	6364.04	6364.031	v	2.94	2.9	0.33	2.2	
						h	2.08	5.0	0.56	2.2	4.0
			3	6364.18	6364.179	v	5.13	4.6	0.51	2.2	
						h	4.63	4.0	0.45	2.2	
36 (20.3,79.7)	0.0130		1	6372.30	6372.314	v	11.54	4.0	0.44	5.3	
						h	8.16	5.4	0.60	5.3	6.5
37 (60.0,40.0)	0.0147	0.0148	1	6398.67	6398.663	v	4.46	2.7	0.30	2.0	
						h	3.15	4.6	0.52	2.0	3.1
			3	6398.82	6398.811	v	7.78			2.0	
						h	7.02			2.0	
38 (21.3,78.7)	0.0130		1	6422.97	6422.986	v	8.29	1.0	0.11	5.3	
						h	5.86	2.1	0.23	5.3	5.8

we do not observe any additional substructure, *i.e.* substructure caused by Zeeman or hyperfine interaction, in agreement with the expectation of a small hyperfine splitting of the 0^+ lines. Table 2 summarizes the transition energies, rotational constants, and further parameters to be discussed below for the relevant vibrational levels of the 0^+ potential. We obtain a difference of about $h \times 7.5$ GHz between calculated³³ and observed transition energies. This discrepancy results from insufficient knowledge of the $X^1\Sigma^+$ well depth. Since we measure that energy as described below by two-photon spectroscopy (see Section 5), we provide adjusted values for the calculated transition energies.

Only two rotational lines are observed for each of the 0^+ vibrational transitions shown above. This observation gives us information about J for $|1\rangle$ as well as about the parity selection rules. The Feshbach level $|1\rangle$ has $\ell = 2$ and has almost full triplet character.²⁸ With $S = 1$ and $L = 0$ the total angular momentum number can take values $J = 1, 2, 3$. For level $|2\rangle$, J' is a good quantum number and rotational states $J' = 0, 1, 2, 3, 4$ could be populated in principle. However, as no $J' = 0, 2, 4$ lines are observed, we conclude that level $|1a\rangle$ has mostly $J = 2$ character (the same observation holds for level $|1b\rangle$). From the two-photon spectroscopy below we conclude that $M_J = +1$ for level $|1a\rangle$. Further, the parity $P_{\text{tot}} = P_{\text{elec}}P_{\text{rot}}$ of the total wave function is a product of the electronic wave function parity ($P_{\text{elec}} = +1$ for both 0^+ and $a^3\Sigma^+$ states) and the rotational wave function parity ($P_{\text{rot}} = (-1)^J$). As is well known, dipole transitions obey the $+1 \rightarrow -1$ selection rule for the total parity. Hence, we have $P(|1\rangle) = +1$, so that only transitions to level $|2\rangle$ with negative parity are allowed, namely to $J' = 1, 3$.

We get an estimate for the natural linewidth Γ of the excited levels from the high resolution scans shown in Fig. 4. These are taken with a much smaller frequency step size for higher spectral resolution and a much lower laser intensity to avoid

artificial line broadening due to depletion of the initial state. In a first approximation, we extract Γ by using a simple two-level model. In the limit of $\Omega_1 \ll \Gamma$ the number of Feshbach molecules N decays according to the following equation

$$N(t_{\text{irr}}) = N_0 \exp(-t_{\text{irr}}\Omega_1^2\Gamma/(\Gamma^2 + 4\Delta_1^2)), \quad (1)$$

where N_0 is the initial molecule number, t_{irr} as before is the irradiation time, Ω_1 is the Rabi frequency of L_1 , and Δ_1 is the laser detuning. For fixed $t_{\text{irr}}\Omega_1^2$ we fit eqn (1) to the spectroscopic data as a function of Δ_1 and we extract Γ . As an example, Fig. 4(a) shows the loss feature for excitation from $|1a\rangle$ to $|v' = 37, J' = 1\rangle$ together with the fit. The excitation spectra for the $|v' = 35, J' = 1\rangle$ and $|v' = 35, J' = 3\rangle$ J' levels are special cases, exhibiting double loss features as shown in Fig. 4(b) and (c). We fit these resonances using eqn (1) generalized to the case of two exponential functions. The presence of two closely spaced loss features is probably the result of hyperfine splitting of $|v' = 35, J' = 1\rangle$ and $|v' = 35, J' = 3\rangle$. It is unlikely that a level of the $\Omega' = 1$ state accidentally overlaps with either the $|v' = 35, J' = 1\rangle$ or the $|v' = 35, J' = 3\rangle$ level, as we think that we have identified all the relevant $\Omega' = 1$ levels in the wavelength region of interest (see the discussion below in Section 4.2). Nevertheless, a further investigation is needed to clarify this issue.

In Table 2 we list the measured linewidths that we determine by the single exponential function fits. We note that the values given are only approximate as an unresolved hyperfine and Zeeman substructure might lead to apparent line broadening. The computed linewidths are derived from the MFGH wave functions and the R -dependent TDMs (Section 2) neglecting the hyperfine structure. The singlet-dominated 0^+ levels, *i.e.* the levels $v' = 33, 36$ and 38 , have linewidths of about $\Gamma^{\text{calc}} \approx 2\pi \times 5$ MHz and the triplet-dominated levels have linewidths of about $\Gamma^{\text{calc}} \approx 2\pi \times 2$ MHz. The measured linewidths are approximately 1 MHz larger than the calculated values.

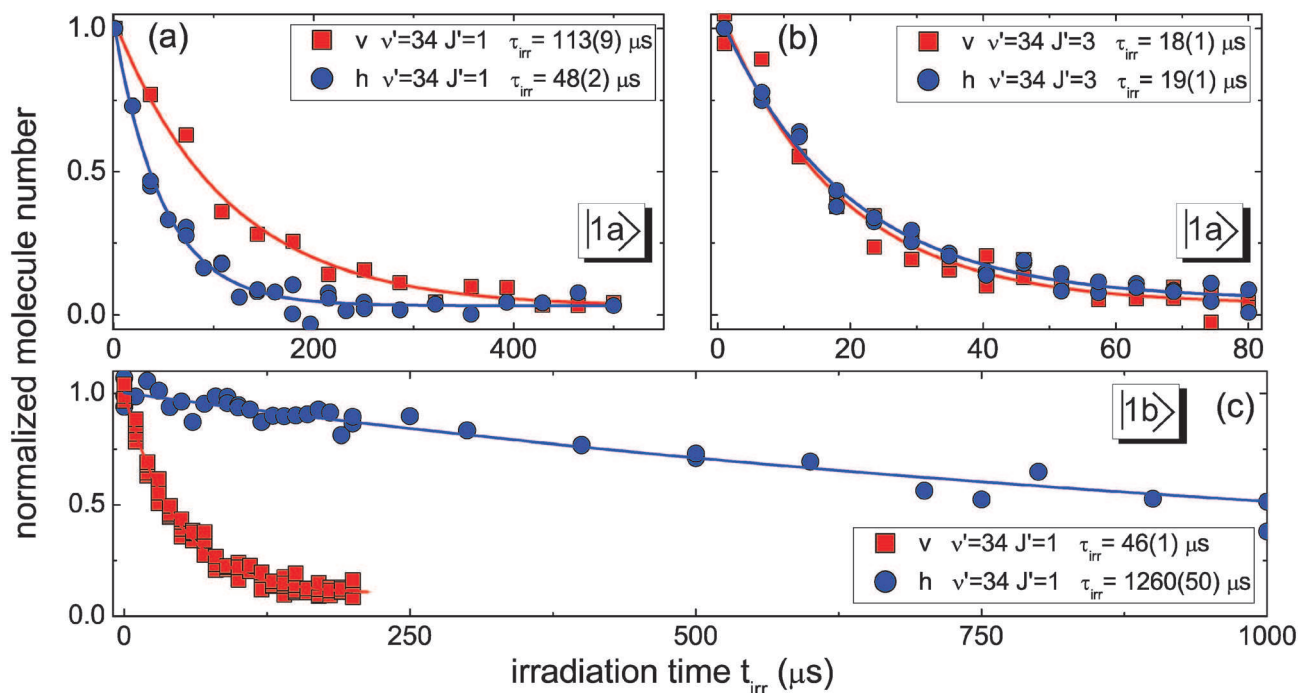


Fig. 5 Time evolution of the number of Feshbach molecules as a function of the irradiation time t_{irr} for horizontal (h, circles) and vertical (v, squares) polarization of laser L_1 . For the initial state we choose level $|1a\rangle$ in (a) and (b) and level $|1b\rangle$ in (c). The laser light resonantly couples to $|v' = 34, J' = 1\rangle$ in (a) and (c) and to $|v' = 34, J' = 3\rangle$ in (b) with an intensity of $4.4 \times 10^5 \text{ mW cm}^{-2}$. We fit eqn (1) with $\Delta_1 = 0$ to the data including a non-zero offset and determine the decay constants τ_{irr} as indicated. The non-zero offset accounts for residual molecules and for non-perfect background subtraction for the absorption images.

In a second experiment we measure the single photon excitation rates to obtain an estimate for the Rabi frequency Ω_1 and hence for the transition strength of the various transitions. Again we record the time evolution of the Feshbach-molecule number N as a function of t_{irr} . This time we keep L_1 on resonance. In this case eqn (1) reduces to $N(t_{\text{irr}}) = N_0 \exp(-t_{\text{irr}}\Omega_1^2/\Gamma)$. Typical decay curves of the molecule number in levels $|1a\rangle$ and $|1b\rangle$ are shown in Fig. 5. From the fit to the data we determine the decay constant $\tau_{\text{irr}} = \Gamma/\Omega_1^2$ to obtain the Rabi frequency $\Omega_1 = (\Gamma/\tau_{\text{irr}})^{1/2}$. The linewidth Γ is taken from the loss resonance data as described above.

In Table 2 we list the normalized Rabi frequencies determined as described above for the transitions from level $|1a\rangle$. We have factored out the dependence on laser intensity I . We translate the values into experimental TDMs, which we display in Fig. 6. For reference, also computed TDMs are displayed. These come with an arbitrary scaling factor, as discussed in the previous section. For the transitions to $|2\rangle = |v', J' = 3\rangle$ the TDMs are essentially independent of polarization. This agrees with the expectation as the calculated TDMs in this case differ by only a factor 1.1 in view of the Hönl–London factors (see Table 1 for $M_J = \pm 1$ of level $|1a\rangle$). However, for the transitions to $|2\rangle = |v', J' = 1\rangle$ we find reduced values for the TDMs when we switch from horizontal to vertical polarization. This is in contrast to the expectation, which gives an increase by a factor $\sqrt{2}$. The discrepancy is even more striking for transitions from the Feshbach level $|1b\rangle$ to $|v', J' = 1\rangle$. When we switch from vertical to horizontal polarization the TDM is reduced by more than a factor of 5. Here, one would again expect an increase by a factor of $\sqrt{2}$.

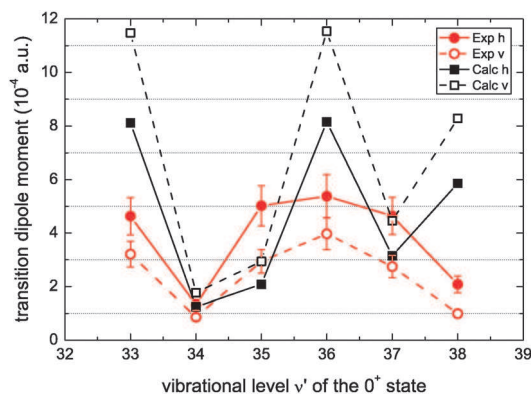


Fig. 6 Transition dipole moments measured for different vibrational levels $|v', J' = 1\rangle$ of the 0^+ state with horizontally polarized (filled circles) and vertically polarized light (empty circles) in comparison to the computed values for both horizontally and vertically polarized light (empty squares). The experimental data refer to the initial Feshbach level $|1a\rangle$. In the model, we chose the $v = -3$ level of the $a^3\Sigma^+$ potential to match the overall magnitude of the experimental TDMs, which is equivalent to choosing the $v = -6$ level scaled by a factor 2.42 (see Fig. 2).

The reduction for the excitation rate by more than a factor of 25 can clearly be seen in the decay measurements (see Fig. 5(c)). It is most probable that the mismatch between experiment and theory cannot be explained within a two-level model, and we speculate that mixing with additional excited levels could be responsible for the unusual behavior. In future, we plan to investigate this issue in detail as it is important for a

full understanding of the molecular structure relevant to the ground-state transfer.

4.2 Single photon spectroscopy of the $\Omega' = 1$ excited state

In principle, excitation to levels of the electronically excited $\Omega' = 1$ and $\Omega' = 2$ potentials is possible starting from our Feshbach level. Some levels of the electronically excited $\Omega' = 0^+$ and $\Omega' = 1$ potentials are quite close to each other and could even accidentally overlap. It is thus very important for the future STIRAP transfer scheme to be able to distinguish between these two classes of levels. In the course of our spectroscopic measurements we have detected a number of levels belonging to the $\Omega' = 1$ potential. In Fig. 3(b) we clearly see additional loss features on the high-frequency side of the $v' = 38$ resonances. These peaks cannot be attributed to any level of either the $\Omega' = 0^+$ or the $\Omega' = 2$ potential and hence must be caused by excitations to levels of the $\Omega' = 1$ potential.³² Based on the energy and rotational splittings we identify this level to be the vibrational level with $v' = 29$. The loss peaks exhibit a much richer and a more complex substructure than the $\Omega' = 0^+$ features (the substructure is not clearly resolved in the coarse scan shown in Fig. 3(b)). This behavior is to be expected as a result of the excited state Zeeman and hyperfine splitting. Note that the rotational structure is a multiplet of $J' = 1, 2, 3$ lines. Excitation to $J' = 2$ is allowed by the parity selection rules discussed above, because the $\Omega' = 1$ potential is doubly degenerate with two individual components of $+1$ and -1 parity.

5 Two-photon dark state resonance spectroscopy

The next step towards coherent optical transfer into the rovibronic ground state is the search for a suitable dark state resonance. It is well known that an essential property of a

lambda-type three-level system is the existence of a dark state as an eigenstate of the system.³⁰ This state is dark in the sense that it is decoupled from the excited state $|2\rangle$. It is thus not directly influenced by the excited state's radiative decay. The existence of such a loss-free state lies at the heart of the STIRAP technique. It is thus of prime importance to find an appropriate dark state resonance. Here we consider the three-level system involving one of the initial Feshbach states, *i.e.* either $|1a\rangle$ or $|1b\rangle$, an intermediate level $|2\rangle = |v', J' = 1\rangle$ belonging to the 0^+ coupled potentials, and the rovibronic ground-state level $|3\rangle = |v'' = 0, J'' = 0\rangle$ as the final level. Alternatively, we take $|3\rangle = |v'' = 0, J'' = 2\rangle$ as the third level and compare the data to the data involving the rovibronic ground-state level.

In the experiment we prepare the Feshbach molecules either in state $|1a\rangle$ or in state $|1b\rangle$ and simultaneously irradiate the sample with rectangular light pulses from L_1 and L_2 . Typical irradiation times range between $10 \mu\text{s}$ to $100 \mu\text{s}$. The laser light intensities are chosen such that the Rabi frequency Ω_2 for L_2 is much greater than Ω_1 , the Rabi frequency for L_1 . Immediately after irradiation we probe the molecule number. We first search for the ground-state level $|3\rangle$ by keeping L_1 on resonance and scanning L_2 .^{20,43} The initial Feshbach molecules are lost unless L_2 is on two-photon resonance. Once we have identified the two-photon resonance condition, we switch the roles of the two lasers. Now we keep L_2 on resonance ($\Delta_2 = 0$) and vary the detuning Δ_1 of laser L_1 . In this way we have explored all the dark state resonances that involve the various excited levels $|2\rangle = |v', J' = 1\rangle$ found in the one-photon spectroscopy measurements discussed above. We find that the excited level $|2\rangle = |v' = 35, J' = 1\rangle$ so far gives us the best results as it has the highest two-photon transition strength. Typical dark state spectra for coupling to either the $|v'' = 0, J'' = 0\rangle$ level or to the $|v'' = 0, J'' = 2\rangle$ level are shown in Fig. 7(a) and (b). The strong suppression of loss at zero

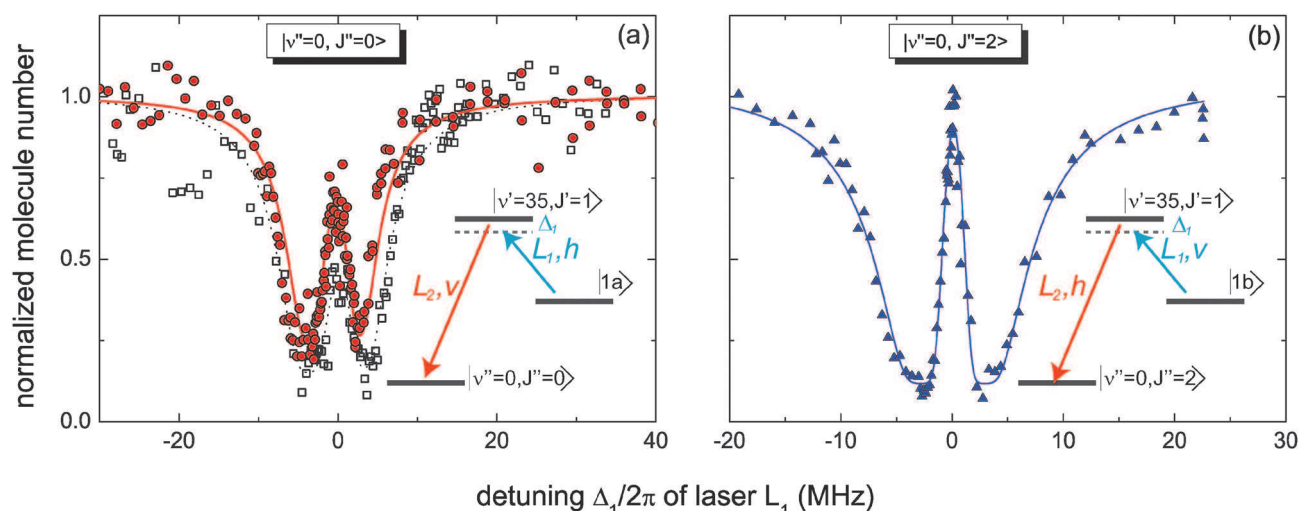


Fig. 7 Dark resonances involving the ground-state vibrational level $|v'' = 0\rangle$ of the $X^1\Sigma^+$ state. We plot the relative number of remaining Feshbach molecules as a function of the detuning Δ_1 of laser L_1 . Laser L_2 is on resonance. The strong suppression of loss at zero detuning reflects the creation of the dark state. The solid lines are fits to the data using a three-level model that includes loss processes. For details see the text. (a) The dark resonances involve the initial Feshbach level $|1a\rangle$, the intermediate level $|2\rangle = |v' = 35, J' = 1\rangle$, and the final level $|3\rangle |v'' = 0, J'' = 0\rangle$. The polarizations of lasers L_1 and L_2 are chosen to be h and v, respectively. Lasers L_1 and L_2 simultaneously irradiate the sample for $20 \mu\text{s}$ (circles) and $40 \mu\text{s}$ (squares). (b) Here, the initial Feshbach level is $|1b\rangle$, the intermediate level is $|2\rangle = |v' = 35, J' = 1\rangle$, and the final level is $|3\rangle |v'' = 0, J'' = 0\rangle$. Lasers L_1 and L_2 have v and h polarization and are directed onto the molecular sample for $100 \mu\text{s}$. Zero detuning is defined by the center of the one-photon resonance derived from a single exponential fit according to eqn (1).

detuning is caused by the appearance of the dark state. In the limit of $\Omega_1 \ll \Omega_2$ there is an analytic solution for the lambda-type three-level system⁴⁴ that allows us to perform a simple fit of the w-shaped spectrum in the form of

$$N = N_0 \exp\left(-t_{\text{irr}} \Omega_1^2 \frac{(4\Gamma\Delta^2 + \Gamma_{\text{eff}}(\Omega_2^2 + \Gamma_{\text{eff}}\Gamma))}{|\Omega_2^2 + (\Gamma + 2i\Delta_1)(\Gamma_{\text{eff}} + 2i\Delta)|^2}\right). \quad (2)$$

Here, $\Delta = \Delta_1 - \Delta_2$ is the two-photon detuning and the parameter Γ_{eff} phenomenologically accounts for loss and decoherence between levels $|1\rangle$ and $|3\rangle$. From the fit we find for the transition from $|1a\rangle$ to $|v'' = 0, J'' = 0\rangle$ that $\Omega_1 = 2\pi \times 0.4(3)$ MHz and $\Omega_2 = 2\pi \times 6.3(6)$ MHz, resulting in $\Omega_1 = 2\pi \times 0.6(4)$ kHz $(I/(\text{mW cm}^{-2}))^{1/2}$ and $\Omega_2 = 2\pi \times 7.4(7)$ kHz $(I/(\text{mW cm}^{-2}))^{1/2}$. For the transition from $|1b\rangle$ to $|v'' = 0, J'' = 2\rangle$ we find that $\Omega_1 = 2\pi \times 0.16(2)$ MHz and $\Omega_2 = 2\pi \times 5.7(3)$ MHz, resulting in $\Omega_1 = 2\pi \times 0.54(8)$ kHz $(I/(\text{mW cm}^{-2}))^{1/2}$ and $\Omega_2 = 2\pi \times 6.7(3)$ kHz $(I/(\text{mW cm}^{-2}))^{1/2}$. These values, given sufficient laser coherence, should be good enough for performing STIRAP transfer to the vibrational ground state. We note that we measure a comparatively short lifetime for the dark state when we couple to the $|v'' = 0, J'' = 0\rangle$ level. Fig. 7(a) shows that the dark state involving $|v'' = 0, J'' = 0\rangle$ decays on the timescale of 10 μs . A non-zero Γ_{eff} is responsible for this behavior. In principle, the dark state would show decay if there were not enough laser coherence. However, our data involving the ground-state level $|v'' = 0, J'' = 2\rangle$ (see Fig. 7(b)) show essentially no decay on the timescale of 100 μs . This fact thus excludes the possibility of insufficient laser coherence. In principle, the short lifetime could limit the efficiency of the STIRAP transfer to the $|v'' = 0, J'' = 0\rangle$ level. We expect that we have to go beyond the simple three-level approximation to understand the reduced lifetime. Additional investigations are needed to shine light on this crucial issue.

From the dark state data we determine the binding energy of the lowest rovibronic level $|v'' = 0, J'' = 0\rangle$ of the ground state as follows. The difference of laser frequencies at 217 G (laser L_1 at $6364.0439 \text{ cm}^{-1}$ and laser L_2 at $10175.2913 \text{ cm}^{-1}$ to populate the $|v'' = 0, J'' = 0\rangle$ level) measured with respect to the Rb($5^2S_{1/2}, f_{\text{Rb}} = 1$) + Cs($6^2S_{1/2}, f_{\text{Cs}} = 3$) asymptote yields $3811.2477 \text{ cm}^{-1}$. The binding energy at zero field, with respect to the center of gravity of the hyperfine manifold, $3811.5755(16) \text{ cm}^{-1}$, is obtained by adding the Zeeman shift (0.0131 cm^{-1} , or 0.394 GHz) and the relevant energy spacing (0.3150 cm^{-1} , or 9.443 GHz). The error estimates our wavemeter precision. This result represents a 300-fold improvement in accuracy with respect to the previous value of $3811.3(5) \text{ cm}^{-1}$ from ref. 33. Note that in Table 2, the computed 0^+ level energies have been corrected by 0.24 cm^{-1} , as the extraction of potential curves from ref. 32 relies on the latter value. Our measurement is entirely limited by the precision of our wavemeters and could be greatly improved by *e.g.* referencing the lasers to a frequency comb. The new value will allow more accurate coupled-channel calculations to determine the complete ground-state structure of the RbCs system.

6 Conclusions and outlook

We have performed high resolution one- and two-photon laser spectroscopy on ultracold samples of RbCs molecules with the

aim to identify a suitable two-photon transition for stimulated ground-state transfer. In particular, we have identified the rovibronic ground state $|v'' = 0, J'' = 0\rangle$ by creating a dark state involving the initial Feshbach level and $|v'' = 0, J'' = 0\rangle$. With sufficient laser coherence we are now in a position to perform STIRAP and to create high density samples of ultracold RbCs ground-state molecules. In view of the comparatively weak transition dipole moments we estimate that the laser linewidths should be significantly below 1 kHz to give STIRAP transfer efficiencies of more than 90%. Presently, we are implementing a 3D optical lattice with the aim to aid the molecule creation and transfer processes by creating a two-atom Rb–Cs Mott insulator many-body state.¹⁹ In particular, we should be able to avoid the immiscibility problem by using a zero crossing near a Rb–Cs interspecies Feshbach resonance to reduce the Rb–Cs interaction during the mixing process.

Acknowledgements

We thank C. Amiot, T. Bergeman, J. Hutson, P. Julienne, R. Le Sueur, M. J. Mark, and J. G. Danzl for helpful discussions and E. Tiemann for providing a refined $X^1\Sigma^+$ ground-state potential. We acknowledge support by the Austrian Science Fund (FWF) through the Spezialforschungsbereich (SFB) FoQuS within project P06 (FWF project number F4006-N16). N.B., O.D. and R.V. are members of the *Institut de Recherches sur les Atomes Froids* (IFRAF).

References

- 1 L. D. Carr, D. DeMille, R. V. Krems and J. Ye, *New J. Phys.*, 2009, **11**, 055049.
- 2 B. Friedrich and J. Doyle, *ChemPhysChem*, 2009, **10**, 604–623.
- 3 O. Dulieu and C. Gabbanini, *Rep. Prog. Phys.*, 2009, **72**, 086401.
- 4 S. Kotochigova and E. Tiesinga, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 174304.
- 5 J. Deiglmayr, M. Aymar, R. Wester, M. Weidemüller and O. Dulieu, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 064309.
- 6 K. Góral, L. Santos and M. Lewenstein, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **88**, 170406.
- 7 R. Barnett, D. Petrov, M. Lukin and E. Demler, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **96**, 190401.
- 8 C. Menotti, C. Trefzger and M. Lewenstein, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **98**, 235301.
- 9 H. P. Büchler, E. Demler, M. Lukin, A. Micheli, N. Prokofev, G. Pupillo and P. Zoller, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **98**, 60404.
- 10 S. Yi, T. Li and C. P. Sun, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **98**, 260405.
- 11 I. Danshita and C. A. R. Sá de Melo, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **103**, 225301.
- 12 N. R. Cooper and G. V. Shlyapnikov, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **103**, 155302.
- 13 B. Capogrosso-Sansone, C. Trefzger, M. Lewenstein, P. Zoller and G. Pupillo, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **104**, 125301.
- 14 L. Pollet, J. D. Picon, H. P. Büchler and M. Troyer, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **104**, 125302.
- 15 A. C. Potter, E. Berg, D.-W. Wang, B. I. Halperin and E. Demler, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **105**, 220406.
- 16 A. Pikovski, M. Klawunn, G. V. Shlyapnikov and L. Santos, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **105**, 215302.
- 17 Q. Li, E. H. Hwang and S. Das Sarma, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2010, **82**, 235126.
- 18 P. S. Zuchowski, J. Aldegunde and J. M. Hutson, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 2010, **81**, 060703(R).
- 19 A. D. Lercher, T. Takekoshi, M. Debatin, B. Schuster, R. Rameshan, F. Ferlaino, R. Grimm and H.-C. Nägerl, *Eur. Phys. J. D*, 2011, DOI: 10.1140/epjd/e2011-20015-6.
- 20 J. G. Danzl, E. Haller, M. Gustavsson, M. J. Mark, R. Hart, N. Bouloufa, O. Dulieu, H. Ritsch and H.-C. Nägerl, *Science*, 2008, **321**, 1062–1066.

- 21 J. G. Danzl, M. J. Mark, E. Haller, M. Gustavsson, R. Hart, J. Aldegunde, J. M. Hutson and H.-C. Nägerl, *Nat. Phys.*, 2010, **6**, 265–270.
- 22 F. Lang, K. Winkler, C. Strauss, R. Grimm and J. Hecker Denschlag, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**, 133005.
- 23 K.-K. Ni, S. Ospelkaus, M. H. G. de Miranda, A. Pe'er, B. Neyenhuis, J. J. Zirbel, S. Kotochigova, P. S. Julienne, D. S. Jin and J. Ye, *Science*, 2008, **322**, 231–235.
- 24 K. K. Ni, S. Ospelkaus, D. Wang, G. Quémener, B. Neyenhuis, M. H. G. de Miranda, J. L. Bohn, J. Ye and D. S. Jin, *Nature*, 2010, **464**, 1324–1328.
- 25 S. Ospelkaus, K. Ni, D. Wang, M. H. G. De Miranda, B. Neyenhuis, G. Quémener, P. S. Julienne, J. L. Bohn, D. S. Jin and J. Ye, *Science*, 2010, **327**, 853.
- 26 M. H. G. de Miranda, A. Chotia, B. Neyenhuis, D. Wang, G. Quémener, S. Ospelkaus, J. L. Bohn, J. Ye and D. S. Jin, *Nat. Phys.*, 2011, **7**, 502–507.
- 27 K. Pilch, A. D. Lange, A. Prantner, G. Kerner, F. Ferlaino, H.-C. Nägerl and R. Grimm, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 2009, **79**, 042718.
- 28 T. Takekoshi, A. D. Lercher, M. Debatin, R. Rameshan, F. Ferlaino, R. Grimm, E. Tiemann, P. Julienne, S. Kotochigova, R. LeSeur, J. Hutson and H.-C. Nägerl, manuscript in preparation, 2011.
- 29 T. Volz, N. Syassen, D. Bauer, E. Hansis, S. Dürr and G. Rempe, *Nat. Phys.*, 2006, **2**, 692–695.
- 30 K. Bergmann, H. Theuer and B. W. Shore, *Rev. Mod. Phys.*, 1998, **70**, 1003–1025.
- 31 J. Herbig, T. Kraemer, M. Mark, T. Weber, C. Chin, H.-C. Nägerl and R. Grimm, *Science*, 2003, **301**, 1510.
- 32 O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, T. Bergeman, S. Kotochigova, A. V. Stolyarov, A. de Faria Nogueira and C. E. Fellows, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 2010, **81**, 042511.
- 33 C. E. Fellows, R. F. Gutterres, A. P. C. Campos, J. Vergès and C. Amiot, *J. Mol. Spectrosc.*, 1999, **197**, 19.
- 34 M. Aymar and O. Dulieu, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 204302.
- 35 A. Derevianko, J. F. Babb and A. Dalgarno, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 2001, **63**, 052704.
- 36 V. Kokouline, O. Dulieu, R. Kosloff and F. Masnou-Seeuws, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 9865.
- 37 K. Xu, T. Mukaiyama, J. R. Abo-Shaeer, J. K. Chin, D. E. Miller and W. Ketterle, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**, 210402.
- 38 S. Dürr, T. Volz, A. Marte and G. Rempe, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**, 020406.
- 39 F. Ferlaino, S. Knoop and R. Grimm, in *Cold Molecules: Theory, Experiment, Applications*, ed. R. V. Krems, B. Friedrich and W. C. Stwalley, Taylor & Francis, 2009, ch. Ultracold Feshbach molecules.
- 40 C. Chin, R. Grimm, P. S. Julienne and E. Tiesinga, *Rev. Mod. Phys.*, 2010, **82**, 1225–1286.
- 41 M. Mark, T. Kraemer, P. Waldburger, J. Herbig, C. Chin, H.-C. Nägerl and R. Grimm, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**, 113201.
- 42 M. Mark, T. Kraemer, J. Herbig, C. Chin, H.-C. Nägerl and R. Grimm, *Europhys. Lett.*, 2005, **69**, 706–712.
- 43 M. J. Mark, J. G. Danzl, E. Haller, M. Gustavsson, N. Bouloufa, O. Dulieu, H. Salami, T. Bergeman, H. Ritsch, R. Hart and H.-C. Nägerl, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, 2008, **95**, 219–225.
- 44 M. Fleischhauer, A. Imamoglu and J. P. Marangos, *Rev. Mod. Phys.*, 2005, **77**, 633–673.

3.2 Durée de vie des niveaux des états excités 0^+

3.2.1 Modèle

La durée de vie d'un niveau rovibrationnel d'un état 0^+ est déterminée par son taux d'émission spontanée vers les niveaux d'énergies inférieures. Les états électroniques 0^+ étant issus du couplage entre l'état électronique $A^1\Sigma^+$ et l'état $b^3\Pi$, les niveaux rovibrationnels des états 0^+ possèdent une composante singulet et une composante triplet. Il y a donc deux types de transition possibles venant de deux voies de désexcitation : celle vers un niveau de l'état $X^1\Sigma^+$ et celle vers un niveau de l'état $a^3\Sigma^+$. Le taux de désexcitation total va dépendre des taux de désexcitation vers chacun des niveaux de ces deux états électroniques.

Nous disposons de toutes les énergies de transition correspondantes ainsi que de tous les moments dipolaires de transition nécessaires à ce calcul. Le taux d'émission spontanée Γ_{if} d'un niveau i vers un niveau f d'énergie inférieure est donné par :

$$\Gamma_{if} = \frac{\omega_{if}^3 d_{if}^2}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} \quad (3.1)$$

où ω_{if} est l'énergie de transition, d_{if} le moment dipolaire de transition, c la vitesse de la lumière et ϵ_0 la permittivité du vide. Le taux d'émission spontanée totale Γ_i , relié à la durée de vie du niveau τ_i , est donnée par la somme sur toutes les transitions possibles :

$$\tau_i = \frac{1}{\Gamma_i} \quad \text{avec : } \Gamma_i = \sum_f \Gamma_{if} \quad (3.2)$$

Une somme sur l'ensemble des transitions inclut tous les niveaux rovibrationnels liés et libres des états électroniques. Dans le cas que nous étudions cela correspond à une somme sur tous les niveaux liés et sur le continuum vibrationnel de l'état singulet $X^1\Sigma^+$ et de l'état triplet $a^3\Sigma^+$ accessible par les règles de sélection.

Dans nos calculs notre description des niveaux libres est sommaire (discrétisation du continuum vibrationnel, voir chapitre 1), toutefois une comparaison avec une étude indépendante [169] plus complète montre que cette approche est suffisante pour les niveaux que nous étudions (de $v = 33$ à $v = 38$ des états 0^+). En effet les niveaux rovibrationnels des états 0^+ qui nous intéressent sont fortement liés et la probabilité de désexcitation vers un niveau libre est faible. Dans la référence [169], les auteurs ont fait une étude systématique et ont calculé les durées de vie de tous les niveaux vibrationnels des états 0^+ , en particulier ceux proches de la limite de dissociation où la désexcitation vers des niveaux libres constitue le processus majoritaire. Ils ont donc inclus dans leur modèle une description plus complète de ce continuum vibrationnel. Pour les niveaux $v = 33$ à $v = 38$ les durées de vie qu'ils obtiennent sont comparables aux nôtres confirmant bien que, pour ces niveaux, l'influence de la désexcitation vers les niveaux libres des états $X^1\Sigma^+$ et $a^3\Sigma^+$ est négligeable.

Par ailleurs la somme sur toutes les transitions impliquent aussi une somme sur les différents états rotationnels d'un même niveau vibrationnel. Toutefois une somme sans pondération de toutes les transitions rotationnelles possibles donnent un facteur 1 (fonctions d'onde normées) indépendamment de l'état rotationnel J dans lequel se trouve la molécule. Pour des J faibles le taux de désexcitation d'une molécule se trouvant dans

un niveau vibrationnel donné ne dépend donc pas de son état rotationnel. Ce résultat reste valable tant que la distortion centrifuge des fonctions d'ondes vibrationnelles reste négligeable. En pratique nous avons effectué nos calculs pour des niveaux rovibrationnels $J = 1$, mais les durées de vie sont les mêmes pour les niveaux $J = 3$.

3.2.2 Résultats

Pour les niveaux que l'on étudie, c'est à dire les niveaux rovibrationnels de $v = 33$ à $v = 38$ des états 0^+ , les taux de désexcitation vers les niveaux de l'état $a^3\Sigma^+$ sont de l'ordre de quelques $10^3 s^{-1}$. En comparaison les taux de désexcitation vers les niveaux de l'état $X^1\Sigma^+$, mettant en jeu des transitions d'énergie plus élevée, sont de l'ordre de quelques $10^7 s^{-1}$. L'émission spontanée est dominée par la voie de désexcitation vers l'état électronique singulet.

Nos résultats, mentionnés dans la table 2 de l'article, sont résumés par le tableau 3.1. On notera que si les niveaux plutôt singulet ont une durée de vie moindre, la quantité de caractère singulet n'est pas le seul critère à prendre en compte.

Les niveaux à dominante triplet sont issus de l'état électronique 0^+ convergeant vers la limite de dissociation $5^2S_{1/2} + 6^2P_{1/2}$, ceux à dominante singulet sont issus de l'état électronique 0^+ convergeant vers la limite de dissociation $5^2S_{1/2} + 6^2P_{3/2}$. Les fonctions d'ondes de deux niveaux au caractère singulet/triplet opposé sont donc très différentes l'une de l'autre. La figure 3.1 montre l'exemple des fonctions d'onde vibrationnelles des niveaux $v = 38$, à dominante singulet, et $v = 37$, à dominante triplet, ainsi que leurs transitions vers les niveaux de l'état $X^1\Sigma^+$ les plus favorables. Une analyse des facteurs de Franck-Condon montre que les niveaux $v = 33$, $v = 36$ et $v = 38$ se désexcitent vers des niveaux profonds de l'état $X^1\Sigma^+$, donc avec une énergie de transition importante. Les niveaux $v = 37$, $v = 39$ impliquent des transitions moins énergétiques, vers des niveaux situés environ $2\,000\text{ cm}^{-1}$ au-dessus du niveau $v = 0$. L'équation 3.1 montre que des transitions moins énergétiques conduisent à des taux d'émission plus faibles et donc à des durées de vie plus importantes.

niveau vibrationnel	τ_{calc} (ns)	τ_{exp} (ns)	$\Gamma_{calc}/2\pi$ (MHz)	$\Gamma_{exp}/2\pi$ (MHz)	caractère singulet
33	27.8 ns	24.5 ns	5.7	6.5	85.9 %
34	83.6 ns	54.9 ns	1.9	2.9	34.8 %
35	71.9 ns	39.8 ns	2.2	4.0	40.0 %
36	29.6 ns	24.5 ns	5.3	6.5	79.7 %
37	73.1 ns	51.3 ns	2.0	3.1	40.0 %
38	29.7 ns	27.4 ns	5.3	5.8	78.6 %

TABLE 3.1 – Durée de vie et largeur naturelle calculée due à l'émission spontanée des niveaux des états couplés 0^+

On voit dans la table 3.1 que les durées de vie calculées sont compatibles avec les résultats expérimentaux, les niveaux rovibrationnels $0^+; v; J$ étudiés ont une durée de vie de quelques dizaines de ns. Plus précisément on constate un écart de 10 % à 20 % entre durée de vie calculée et durée de vie mesurée pour les niveaux à dominante singulet. L'écart est encore plus conséquent pour les niveaux à dominante triplet

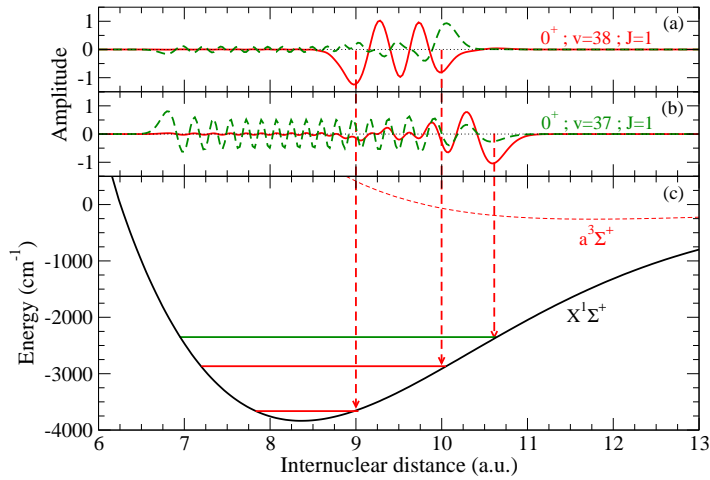


FIGURE 3.1 – Composante singulet (courbe rouge) et triplet (courbe verte en pointillée) de la fonction d'onde du niveau $v = 38; J = 1$ de l'état 0^+ (a) et celle du niveau $v = 37; J = 1$ de l'état 0^+ (b), courbe de potentiel de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ et de l'état métastable $a^3\Sigma^+$ (c). Les niveaux vers lesquels la désexcitation du niveau $v = 38$ (resp. $v = 37$) est la plus probable sont indiqués en rouge (resp. vert).

atteignant un écart de plus de 40 %. Ces différences entre valeurs calculées et valeurs mesurées se traduisent, comme mentionné dans l'article, par un écart systématique de l'ordre de 1 MHz entre les largeurs naturelles calculées et celles déduites des résultats expérimentaux.

Une hypothèse pour expliquer ces différences entre calculs et observations expérimentales est que la structure hyperfine de la molécule que nous n'avons pas prise en compte dans nos calculs élargit la raie d'absorption. Ainsi la raie étudiée lors de l'expérience serait une structure due à plusieurs raies dont l'écart en énergie est inférieur à la largeur naturelle du niveau, empêchant leur résolution individuelle. La largeur Γ mesurée est alors supérieure au taux calculé et la durée de vie mesurée est plus courte. On remarque d'ailleurs que le spectre du niveau $0^+; v = 35$ (voir figure 4 de l'article) où l'écart théorie-expérience entre taux de désexcitation est le plus élevé ($\Delta\Gamma = 1.8$ MHz) présente une structure de double raie qui laisse suggérer qu'une structure sous-jacente est présente.

3.3 Polarisation des Lasers

Les moments dipolaires de transition dépendent de la polarisation, verticale ou horizontale, du laser utilisé. Plus précisément, comme indiqué dans l'article, les moments dipolaires de transition sont proportionnels à un facteur de type Hönl-London [170, 171] (les facteurs de Hönl-London sont les parties angulaires du moment de transition). Pour le cas que l'on étudie, les calculs théoriques prédisent un ratio entre moment dipolaire avec polarisation verticale (v) et moment dipolaire avec polarisation horizontale (h) de $\sqrt{2}$. Les mesures expérimentales montrent un résultat inverse avec un ratio v/h inférieur

à 1.

Pour calculer ces facteurs de Hönl-London, il est nécessaire de connaître en détail la partie rotationnelle de la fonction d'onde des deux niveaux mis en jeu, c'est à dire du niveau initial de la molécule de Feshbach et du niveau relais de l'état électronique excité.

Commençons par détailler l'état du niveau relais. Pour effectuer la transition on s'appuie sur la composante triplet de la fonction d'onde des états électroniques 0^+ . Cette composante issue de l'état électronique $b^3\Pi$ peut être décrite en se plaçant dans le cas (a) de Hund. Dans ce cadre la rotation est correctement décrite par le moment angulaire total J ainsi que ses projections Ω sur l'axe internucléaire et M_J sur l'axe du laboratoire. Les spectres obtenus expérimentalement correspondent soit à des niveaux $J = 1; \Omega = 0$ soit à des niveaux $J = 3; \Omega = 0$. La projection M_J peut être déterminée à partir de l'état du niveau initial et des règles de sélection. Un laser polarisé verticalement conduit à la règle $\Delta M_J = 0$ et un laser polarisé horizontalement à la règle $\Delta M_J = \pm 1$.

Pour une molécule de longue élongation, telle que celles issue d'une magnéto-association, J n'est pas un bon nombre quantique. Cela signifie que l'état de la molécule peut se décrire par une combinaison linéaire de différents états J . Pour effectuer le calcul des moments dipolaires de transition il est nécessaire d'utiliser la même base pour décrire l'état initial et l'état excité. Il faut donc exprimer l'état de la molécule de Feshbach sous la forme d'une somme d'états $|\alpha; J; \Omega; M_J\rangle$. Les résultats montrés dans l'article s'appuient sur une description simplifiée où la molécule de Feshbach est dans un état $J = 2$. Cette approximation permet d'obtenir l'ordre de grandeur des moments dipolaires de transition mais ne permet pas d'interpréter dans le détail les résultats expérimentaux.

Un modèle incluant une description détaillée de la fonction d'onde de la molécule de Feshbach devrait permettre d'obtenir des résultats conformes aux observations expérimentales, notamment en ce qui concerne l'influence de la polarisation du laser. Les travaux pour vérifier cette hypothèse sont actuellement en cours.

3.4 Conclusion

Nous avons au cours de ce chapitre calculé pour la molécule RbCs les moments de transition dipolaires entre les niveaux rovibrationnels des états 0^+ et le niveau rovibrationnel fondamental de l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+; v = 0; J = 0$ d'une part et le niveau de longue élongation de l'état métastable triplet $a^3\Sigma^+; v = 155$ (représentant une molécule de Feshbach) d'autre part. Ces calculs ont permis de trouver un schéma de transfert STIRAP favorable d'un ensemble de molécules de Feshbach vers un gaz de molécules situées dans leur état fondamental.

La prochaine étape vers l'obtention d'un condensat de molécules polaires consiste à procéder à la formation et au transfert des molécules en présence d'une matrice optique. Les atomes seraient piégés de telle manière que les puits de la matrice optique contiennent une unique paire Rb + Cs. L'association pour former une molécule serait ainsi grandement facilitée, augmentant le nombre de molécules que l'on peut former. Dans le cas de la molécule RbCs la fréquence magique de $9\,442\text{ cm}^{-1}$ (voir chapitre 2) est facilement accessible avec un laser YAG permettant ainsi l'utilisation efficace d'une telle matrice optique lors de l'étape du transfert STIRAP.

Il reste la question ouverte de la sous-structure observée expérimentalement. Il est possible que certains des sous-niveaux ne puissent pas être couplés par un photon laser au niveau rovibrationnel fondamental de l'état $X^1\Sigma^+$ que l'on cherche à atteindre. Dans le cadre d'un transfert STIRAP ces sous-niveaux pourraient représenter un canal de perte ce qui diminuerait l'efficacité du transfert. Pour mieux contrôler le processus de transfert il est donc nécessaire d'avoir plus d'informations sur les sous-structures des niveaux des états électroniques excités. L'étude de ces structures hyperfines fait l'objet de notre prochain chapitre.

Chapitre 4

Structure hyperfine

Dans le domaine ultra-froid l'obtention d'un échantillon dense de molécules froides en translation et formées dans leur niveau rovibrationnel fondamental absolu est un enjeu majeur des recherches expérimentales. Cependant pour assurer la stabilité du gaz les molécules doivent se trouver dans le même niveau hyperfin. Des collisions inélastiques entre particules peuvent transférer l'énergie interne en énergie de translation et les pièges ne sont pas assez profonds pour conserver ces particules chauffées, qui sont donc perdues. Pour éviter ce problème, il faut atteindre le niveau hyperfin fondamental de la molécule, ce qui nécessite une connaissance préalable de la structure hyperfine du niveau rovibrationnel fondamental ainsi que celle des niveaux intermédiaires sur lesquels on s'appuie pour former et manipuler la molécule.

La structure hyperfine des molécules de Feshbach a fait l'objet d'études intensives [172, 173, 174]. J. Hutson et al. ont analysé la structure hyperfine de certaines molécules bialcalines dans leur niveau vibrationnel fondamental $X^1\Sigma^+; v = 0$ (resp. $X^1\Sigma_g^+; v = 0$ pour les molécules homonucléaires) [175, 176]. Pour les états électroniques excités des molécules bialcalines, quelques études existent sur des niveaux rovibrationnels spécifiques observés expérimentalement. On citera par exemple les travaux sur des molécules légères tel que NaK ou Na₂ [177, 178, 179] ou les expériences de photoassociation qui ont conduit à l'étude de niveaux rovibrationnels proches de la limite de dissociation [180, 181, 182, 183]. Mais à ce jour aucune étude systématique de la structure hyperfine des états électroniques excités n'a été entreprise. Le schéma STIRAP de transfert adiabatiques des molécules d'un état de Feshbach vers leur état fondamental s'appuie pourtant sur un niveau relais appartenant à un état électronique excité. Ainsi des expériences préliminaires sur la molécule RbCs [168, 184] suggèrent que l'existence d'une sous-structure inconnue de l'état excité pourrait limiter l'efficacité du processus STIRAP.

Nous avons utilisé un modèle dit asymptotique pour estimer l'amplitude de la structure hyperfine des états électroniques excités. Plus précisément, cette étude ayant été motivée par les avancées expérimentales de nos collaborateurs d'Innsbruck, nous avons analysé les états électroniques convergeant vers la première limite de dissociation excitée $5s + 6p$ de la molécule ⁸⁷RbCs. La première section rappellera les différentes interactions à l'origine de la structure hyperfine. La deuxième section reprendra brièvement les résultats des calculs de J. Aldegunde et al. [175] sur la structure du niveau vibrationnel fondamental $X^1\Sigma^+; v = 0$ dans le cas qui nous intéresse, c'est à dire une molécule RbCs piégée par une matrice optique et en présence d'un champ magnétique d'environ 200 G. La troisième section présentera le modèle que nous avons mis au point

et les estimations que nous avons obtenues sur la structure hyperfine des états électroniques excités. Enfin nous terminerons ce chapitre par une interprétation d'un spectre expérimental en prenant nos estimations précédentes comme point de départ de l'étude.

4.1 Interactions hyperfines

Nous allons commencer par préciser les interactions qui font apparaître une structure hyperfine. Elles viennent toutes de la prise en compte des effets dus aux noyaux de la molécule, particules chargées possédant un spin. En effet les moments angulaires d'orbite et de spin des différentes particules peuvent interagir avec les champs électriques et magnétiques créés par les autres particules (électron, autre noyau) ou externes. La taille d'un noyau étant faible devant les distances caractéristiques (distance noyau-électron et distance noyau-noyau) une approche adaptée pour étudier le système consiste à décrire le noyau au moyen de ses moments multipolaires électriques et magnétiques. Le formalisme dont nous allons brièvement présenter les résultats a été décrit par exemple dans la référence [185] ; nous reprendrons ici les mêmes notations.

4.1.1 Interactions noyau - électron

Pour une molécule diatomique les électrons interagissent avec le noyau numéroté 1 (terme $H_{hfs}(1)$) et le noyau numéroté 2 (terme $H_{hfs}(2)$) on regarde donc les termes de l'Hamiltonien :

$$H_{hfs}^{(electron-noyau)} = H_{hfs}(1) + H_{hfs}(2) \quad (4.1)$$

Dans la suite de cette sous-section on va donner le détail du terme $H_{hfs}(1)$, il existe des interactions similaires pour le noyau 2.

Les interactions noyau - électron $H_{hfs}(1)$ sont dues aux interactions entre les moments électriques du noyau et les champs électriques créés par les électrons ainsi qu'entre les moments magnétiques du noyau et les champs magnétiques créés par les électrons. On peut décomposer l'hamiltonien en notant séparément chaque interaction n-polaire électrique ou magnétique avec les électrons ce qui donne :

$$H_{hfs}(1) = H_{EQ}(1) + H_{EH}(1) + \dots + H_{MD}(1) + H_{MO}(1) + \dots \quad (4.2)$$

où $H_{EQ}(1)$ est dû au moment quadrupolaire électrique du noyau 1, $H_{EH}(1)$ au moment hexadécapolaire électrique du noyau 1, $H_{MD}(1)$ au moment dipolaire magnétique du noyau 1 et $H_{MO}(1)$ au moment octupolaire du noyau 1. Le noyau ne possède pas de moment électrique d'ordre impair ou de moment magnétique d'ordre pair d'où l'absence de ces termes dans la somme. Dans la suite de ce manuscrit on ne mentionnera que les premiers termes des développements multipolaires, c'est à dire le terme dipolaire magnétique $H_{MD}(1)$ et le terme quadrupolaire électrique $H_{EQ}(1)$, les termes d'ordre supérieurs étant négligeables.

Pour aller plus loin on peut décomposer le terme $H_{MD}(1)$ d'interaction dipôle magnétique - champ magnétique des électrons, en notant que le champ magnétique créé par les électrons vient à la fois de leur moment orbital L et de leur moment de spin S . A ces deux termes il faut rajouter le terme de contact de Fermi $H_{FI}(1)$ qui est lui aussi

issu de l'interaction entre les spins des électrons et le moment dipolaire magnétique du noyau. On a donc :

$$H_{MD}(1) = H_{LI}(1) + H_{SI}(1) + H_{FI}(1) \quad (4.3)$$

Le noyau 1 de la molécule va donc interagir avec l'ensemble des électrons au travers de quatre interactions différentes. Les trois premières sont dues au moment dipolaire magnétique du noyau et sont décrites par le terme $H_{MD}(1)$. La dernière est due au moment quadripolaire électrique du noyau et est décrite par le terme $H_{EQ}(1)$. L'Hamiltonien total comprend des termes similaires pour le noyau 2.

Interaction spin nucléaire - orbite électronique H_{LI}

H_{LI} est l'interaction entre le moment dipolaire magnétique du noyau et le moment orbital des électrons :

$$H_{LI}(1) = \sum_e -2g_{I_1}\mu_B\mu_N \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \frac{\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{l}_e(1)}{r_{1e}^3} \quad (4.4)$$

où la somme porte sur tous les électrons de la molécule. μ_0 est la perméabilité du vide, μ_B et μ_N sont respectivement le magnéton de Bohr et le magnéton nucléaire. Le moment dipolaire magnétique est lié au spin nucléaire I_1 par la relation : $\mu_{I_1} = g_{I_1}\mu_N\mathbf{I}_1$ où g_{I_1} est le facteur de Landé nucléaire. Le moment orbital d'un électron est : $\hbar\mathbf{l}_e(1) = \mathbf{r}_{1e} \times \mathbf{p}_e$, \mathbf{p}_e étant l'impulsion de l'électron et \mathbf{r}_{1e} sa distance au noyau 1.

Interaction spin du noyau - spin des électrons H_{SI}

H_{SI} est l'interaction entre le spin du noyau et le spin des électrons :

$$H_{SI}(1) = \sum_e -g_S g_{I_1} \mu_B \mu_N \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \frac{3(\mathbf{S}_e \cdot \mathbf{r}_{1e})(\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{r}_{1e}) - (\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{S}_e)(\mathbf{r}_{1e} \cdot \mathbf{r}_{1e})}{r_{1e}^5} \quad (4.5)$$

où g_S est le facteur de Landé de l'électron libre et S_e le spin de l'électron.

Interaction de contact de Fermi H_{FI}

H_{FI} est l'interaction de contact :

$$H_{FI}(1) = \sum_e -g_S g_{I_1} \mu_B \mu_N \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \frac{8\pi}{3} \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{S}_e \delta(\mathbf{r}_{1e}) \quad (4.6)$$

Forme tensorielle

On notera que tous les termes de l'interaction dipolaire magnétique ont la même forme tensorielle, on a :

$$H_{MD}(1) = \sum_e \sum_q (-1)^q M_{-q}^1(1) T_q^1(1) \quad (4.7)$$

Les interactions dipolaires magnétiques sont décrites par les tenseurs M_{-q}^1 et T_q^1 de rang 1 agissant respectivement sur le moment de spin du noyau et les moments cinétiques des électrons. On travaille ici dans le référentiel du laboratoire, les opérateurs agissant sur la partie électronique sont eux déterminés dans le référentiel moléculaire, on effectue donc un changement de référentiel qui donne :

$$H_{MD}(1) = \sum_{q,q'} (-1)^{q-q'} M_{-q}^1(1) D_{-q',q}^1(G_q(1) + K_q(1) + D_q(1)) \quad (4.8)$$

G , K et D regroupent les parties électroniques des opérateurs H_{LI} , H_{FI} et H_{SI} .

$$G_q \propto \sum_e \frac{T_q^1(\mathbf{1}_e)}{r_{1e}^3} \quad (4.9)$$

$$D_q \propto \sum_e \sqrt{\frac{4\pi}{5}} T_q^1(\mathbf{S}_e) \frac{Y_q^2(\theta_{1e}, \phi_{1e})}{r_{1e}^3} \quad (4.10)$$

$$K_q \propto \sum_e T_q^1(\mathbf{S}_e) \delta(\mathbf{r}_{1e}) \quad (4.11)$$

les termes Y_q^2 sont des harmoniques sphériques et θ_{1e} et ϕ_{1e} sont les coordonnées angulaires du vecteur \vec{r}_{1e} . Cette écriture sous forme tensorielle met en lumière la séparation de l'action de l'opérateur sur le spin des noyaux, de celle sur la rotation de la molécule et de celle sur la partie électronique. Cette séparation facilite le calcul des éléments de matrice de l'opérateur.

Interaction quadrupolaire électrique H_{EQ}

H_{EQ} est l'interaction entre le moment quadrupolaire du noyau et le champ électrique créé par les électrons.

$$H_{EQ}(1) = \sum_e \sum_q (-1)^q Q_q^2(1) V_{e-q}^2(1) \quad (4.12)$$

L'interaction quadrupolaire électrique est décrite par les tenseurs de rang 2, Q_q^2 et V_{e-q} , agissant sur les coordonnées des protons du noyau 1 et sur les coordonnées des électrons. $Q_q^2(1)$ est le moment quadrupolaire du noyau 1 :

$$Q_q^2(1) = \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \sum_p e_p r_p^2 Y_q^2(\theta_p, \phi_p) \quad (4.13)$$

La somme porte sur tous les protons du noyau 1 ; θ_p et ϕ_p sont les coordonnées angulaires du vecteur position \vec{r}_p de chaque proton.

Le champ électrique $V_{e-q}^2(1)$ des électrons s'écrit :

$$V_{e-q}^2(1) = \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r_{1e}^3} Y_{-q}^2(\theta_{1e}, \phi_{1e}) \quad (4.14)$$

4.1.2 Interactions noyau - noyau

Les deux noyaux de la molécule diatomique étudiée ici interagissent également entre eux. Comme pour les interactions noyau-électron on se limite aux termes dominants. Le terme dominant de l'interaction électrique $H_{EQ}(1, 2)$ (interaction quadrupole-charge) peut être regroupé avec le terme d'interaction noyau - électron $H_{EQ}(1)$ dû aux électrons dont la forme tensorielle est similaire, pour former un terme d'interaction électrique global H_{EQ} .

L'interaction mettant en jeu le dipôle magnétique des noyaux comprend l'interaction entre le moment magnétique d'un noyau avec le moment angulaire orbital de l'autre noyau (interaction spin-rotation H_{IR}) et l'interaction entre les deux moments magnétiques (interaction spin-spin $H_{I_1I_2}$).

$$H_{IR} = 2(2g_I - 1) \frac{\mu_0}{4\pi} \mu_N^2 \frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{R}}{r_{12}^3} \quad (4.15)$$

où $\mathbf{R} = (\mathbf{J} - \mathbf{L} - \mathbf{S})$ est le moment angulaire des noyaux. r_{12} est la distance internucléaire, $\mathbf{I} = \mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2$ est le spin nucléaire total.

$$H_{I_1I_2} = -g_I^2 \frac{\mu_0}{4\pi} \mu_N^2 \frac{3(\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{r}_{12})(\mathbf{I}_2 \cdot \mathbf{r}_{12}) - (\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2)(\mathbf{r}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12})}{r_{12}^5} \quad (4.16)$$

Une fois les opérateurs hyperfins connus, le décalage en énergie qu'ils induisent, la structure hyperfine de la molécule, est donné par leurs éléments de matrice $\langle \Psi' | H_{hfs} | \Psi \rangle$. On notera que, si la structure hyperfine peut souvent être considérée comme une perturbation des structures électroniques, vibrationnelles et rotationnelles de la molécule, ce n'est pas une règle générale et les couplages dus aux éléments de matrice non diagonaux doivent parfois être pris en compte. De manière similaire à l'étude de l'effet Stark décrit dans le chapitre 1 les méthodes d'algèbre angulaires permettent d'évaluer l'effet des interactions sur les moments angulaires de la molécule. Pour cela il faut définir le choix de la base de vecteurs sur lesquels sera projetée la fonction d'onde. Ce choix dépend de la situation spécifique étudiée (structure électronique interne de la molécule, présence de champ externe ...) et il n'existe pas de règle universelle. On va donc analyser dans les sections suivantes les cas spécifiques qui ont motivé cette étude.

4.2 Structure de l'état fondamental

Les travaux de ce chapitre ont été motivés par une expérience sur RbCs réalisée à Innsbruck. Les résonances de Feshbach qu'ils ont observées ont fait l'objet d'une analyse minutieuse [186]. La structure hyperfine de la molécule RbCs dans son état électronique et vibrationnel fondamental $X^1\Sigma^+; v = 0$ n'a par contre pas été publiée. Les auteurs de la référence [175] ont fait tous les calculs nécessaires à sa détermination mais l'article publié [175] ne présentait pas les résultats spécifiques de $^{87}\text{RbCs}$. Il nous a donc semblé opportun de reprendre leurs résultats pour montrer la structure hyperfine du niveau $X^1\Sigma^+; v = 0$ dans les conditions de l'expérience d'Innsbruck. Ces conditions expérimentales sont caractérisées par la présence de champs externes qui modifient la structure et la manière d'obtenir les molécules, plus particulièrement les règles de sélection du transfert adiabatique STIRAP, qui limitent le nombre de sous-niveaux accessibles.

Il y a deux champs externes à prendre en compte, le champ magnétique de l'ordre de 200 G nécessaire à la formation des molécules de Feshbach et le champ électromagnétique, d'une intensité autour de 1 kW/cm^2 et d'une longueur d'onde de 1064.5 nm , qui crée la matrice optique qui sert à piéger les molécules.

Les molécules dans le niveau $X^1\Sigma^+; v = 0$ sont obtenues au moyen d'un transfert STIRAP s'appuyant sur un niveau relais $v'; J = 1$ des états excités 0^+ . La première règle de sélection au cours de ce transfert porte sur le moment angulaire J . Le couplage par un photon de la composante singulet $A^1\Sigma^+$ du niveau $0^+; v'; J = 1$ avec le niveau cible $X^1\Sigma^+; v = 0$ implique la règle $\Delta J = \pm 1$ (transition Σ - Σ entre états électroniques). On s'intéresse donc aux deux niveaux rovibrationnels $X^1\Sigma^+; v = 0; J = 0$ et $X^1\Sigma^+; v = 0; J = 2$. L'autre règle de sélection porte sur la projection du moment angulaire total. Le transfert à deux photons étant réalisé avec un laser polarisé verticalement et un laser polarisé horizontalement on a au cours du transfert entre la molécule de Feshbach et le niveau $X^1\Sigma^+; v = 0$ la règle $\Delta M_F = \pm 1$.

Pour connaître les valeurs de M_F accessibles il est nécessaire de s'attarder sur la structure de la molécule $^{87}\text{RbCs}$. Nous allons donc commencer par présenter les moments angulaires de la molécule avant de déterminer sa structure hyperfine d'abord sans champ externe puis en présence des champs magnétiques et électriques.

4.2.1 Moments angulaires de $^{87}\text{RbCs}$

L'atome de Cs a un spin nucléaire $I_{Cs} = 7/2$, ^{87}Rb a un spin nucléaire $I_{Rb} = 3/2$. Ces deux spins sont couplés pour former le spin nucléaire total $\mathbf{I} = \mathbf{I}_{Cs} + \mathbf{I}_{Rb}$, la relation triangulaire $I_{Cs} - I_{Rb} \leq I \leq I_{Cs} + I_{Rb}$ donne un spin nucléaire total $2 \leq I \leq 5$. On notera que l'atome ^{85}Rb a un spin nucléaire de $5/2$, un moment angulaire plus important conduit à plus de sous-niveaux et donc une structure plus complexe. Contrairement aux chapitres précédents où l'on ne mentionnait pas les effets isotopiques, on se focalise ici sur la structure hyperfine de la molécule $^{87}\text{RbCs}$, étudiée par Innsbruck, structure très différente de celle de la molécule $^{85}\text{RbCs}$.

Le spin nucléaire est couplé au moment angulaire \mathbf{J} pour former le moment angulaire total $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}$. Pour les J faibles que l'on étudie ($J = 0$ ou $J = 2$) on a donc $I - J \leq F \leq I + J$. Il y a $2F + 1$ valeurs de M_F possibles de $-F$ à $+F$, M_F étant la projection de F sur l'axe de quantification.

Si l'on revient à l'expérience d'Innsbruck les molécules de Feshbach sont obtenues en partant de nuages atomiques polarisés $f_{Cs} = 3; m_{Cs} = 3$ et $f_{Rb} = 1; m_{Rb} = 1$ [187] (on rappelle que pour un atome dans un état s le spin nucléaire des atomes est couplé à leur spin électronique $s = 1/2$ pour former le moment angulaire atomique total f). La collision entre deux atomes ayant lieu à basse température en onde s (donc $m_l = 0$) et la projection du moment angulaire total du système ($M_F = m_{Cs} + m_{Rb} + m_l$) étant conservée au cours d'une magnéto-association, on en déduit que les molécules de Feshbach sont dans un état $M_F = 4$. La règle de sélection $\Delta M_F = \pm 1$ due aux lasers du schéma STIRAP va donc nous conduire à regarder plus particulièrement les sous-niveaux $M_F = 3$ et $M_F = 5$.

4.2.2 Représentations de la fonction d'onde

Dans le cas (a) de Hund la molécule est décrite par la fonction d'onde : $|\alpha; v; \Lambda; S; \Sigma; J, \Omega\rangle$, vecteur qui est un état propre de l'hamiltonien H_0 défini dans le chapitre 1 (interaction électronique, vibrationnelle, rotationnelle et spin-orbite). A ce vecteur on doit maintenant ajouter le spin nucléaire total \mathbf{I} et le moment angulaire total \mathbf{F} et M_F , la projection de F sur l'axe du laboratoire. Au final la fonction d'onde totale de la molécule est décrite dans la base des vecteurs $|\alpha; v; S; \Lambda, \Sigma, \Omega; J; (I_{Cs}I_{Rb})I; F; M_F\rangle$. On appelle cette base la base couplée.

Les vecteurs de la base couplée ne sont pas vecteurs propres des opérateurs Zeeman ou Stark. Le champ externe électrique ou magnétique a pour effet de découpler le spin nucléaire I du moment angulaire J . Les projections M_J et M_I sur l'axe du champ sont des bons nombres quantiques, la base couple seulement les spins nucléaires entre eux : $|\alpha; v; S; \Lambda, \Sigma, \Omega; J, M_J; (I_{Cs}I_{Rb})I, M_I\rangle$. Dans le cas d'une molécule hétéronucléaire dans un champ magnétique les spins des deux noyaux peuvent également être découplés. La base découplée est décrite par les vecteurs : $|\alpha; v; S; \Lambda, \Sigma, \Omega; J, M_J; I_{Cs}, M_{I_{Cs}}; I_{Rb}, M_{I_{Rb}}\rangle$.

On peut donc utiliser trois représentations différentes pour décrire la fonction d'onde de la molécule, dans le cas qui nous intéresse, $S = \Omega = \Sigma = \Lambda = 0$; on note ces bases simplement :

$$\begin{aligned} &|J(I_{Cs}I_{Rb})IFM_F\rangle \\ &|JM_J(I_{Cs}I_{Rb})IM_I\rangle \\ &|JM_JI_{Cs}M_{I_{Cs}}I_{Rb}M_{I_{Rb}}\rangle \end{aligned} \quad (4.17)$$

4.2.3 Structure hyperfine de la molécule $^{87}\text{RbCs}$ isolée

Les molécules bialcalines situées dans leur état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$ ont la particularité d'avoir une fonction d'onde décrite par $\Omega = 0$. Or les interactions multipolaires magnétiques hyperfines étant proportionnelles à un tenseur de la forme $T_k(j_e)$, les éléments de matrices d'interaction de ce type vont s'écrire :

$$\langle \Psi_j | H_{hfs} | \Psi_i \rangle \propto \begin{pmatrix} J_j & k & J_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.18)$$

Ce symbole 3j est nul pour tous les opérateurs de rang k impair. Les trois interactions dipolaires magnétiques H_{LI} , H_{SI} et H_{FI} présentées précédemment (équations 4.4, 4.5 et 4.6) ont donc une résultante nulle dans l'état fondamental. La structure hyperfine vient donc de l'interaction quadrupole avec le noyau Cs $H_{eqQ}(Cs)$, de l'interaction quadrupole avec le noyau Rb $H_{eqQ}(Rb)$, ainsi que des interactions noyau-noyau. La structure rotationnelle est de l'ordre de la centaine de MHz, la structure hyperfine que l'on va regarder est de l'ordre de la centaine de kHz, on prendra donc une approche perturbative et seuls les termes diagonaux en J vont être explicités. Dans la base couplée $|J(I_{Cs}I_{Rb})IFM_F\rangle$ les éléments de matrice de ces interactions s'écrivent :

$$\begin{aligned}
\langle JI'F'M'_F | H_{eqQ}(Cs) | JIFM_F \rangle &= \frac{eqQ_{Cs}}{4} (-1)^{F+I+I'+1} \delta_{FF'} \delta_{M_F M'_F} \\
& (2J+1) \sqrt{(2I+1)(2I'+1)} \\
& \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} I_{Cs} & I' & I_{Rb} \\ I & I_{Cs} & 2 \end{Bmatrix} \\
& \begin{Bmatrix} I' & J' & F \\ J & I & 2 \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} I_{Cs} & 2 & I_{Cs} \\ I_{Cs} & 0 & I_{Cs} \end{pmatrix}^{-1}
\end{aligned} \tag{4.19}$$

où eqQ_{Cs} est la constante de couplage décrivant l'action de l'opérateur hyperfin sur les parties électronique et vibrationnelle de la fonction d'onde de la molécule RbCs. Elle a été évaluée à 51 kHz par les auteurs de la référence [175]. Cet élément de matrice est obtenu en découplant le spin nucléaire I du moment angulaire électronique J puis en découplant les deux spins nucléaires I_{Cs} et I_{Rb} , l'opérateur n'agissant que sur le spin nucléaire de Cs et sur le moment angulaire électronique (équation 4.12). Il existe un terme similaire portant sur le noyau de la molécule Rb $H_{eqQ}(Rb)$ avec une constante de couplage $eqQ_{Rb} = -872 \text{ kHz}$ [175]. Pour l'interaction spin-spin :

$$\begin{aligned}
\langle JI'F'M'_F | H_{I_{Cs}I_{Rb}} | JIFM_F \rangle &= c_I \delta_{II'} \delta_{FF'} \delta_{M_F M'_F} \\
& (I(I+1) - I_{Cs}(I_{Cs}+1) - I_{Rb}(I_{Rb}+1))
\end{aligned} \tag{4.20}$$

où c_I est la constante de couplage, les auteurs de la référence [175] donnent une valeur de $c_I = 17.345 \text{ kHz}$. On notera que l'on a simplifié l'expression par rapport à l'équation 4.16. En effet l'interaction de deux dipôles est anisotrope, elle contient donc une composante scalaire et une composante tensorielle. Pour $^{87}\text{RbCs}$ les calculs de la référence [175] montrent que la partie tensorielle est négligeable devant la partie scalaire. On a donc exprimé seulement le terme scalaire, qui est proportionnel au produit direct des deux dipôles $\mathbf{I}_{Cs} \cdot \mathbf{I}_{Rb} = \frac{1}{2}(I^2 - I_{Cs}^2 - I_{Rb}^2)$.

Les constantes de couplage de l'interaction spin nucléaire - rotation de la molécule étant de seulement une centaine de Hz [175], cette interaction est négligée. Au final les éléments de matrice de l'Hamiltonien dans la base couplée s'écrivent :

$$\langle H_{hfs} \rangle = \langle H_{eqQ}(Cs) \rangle + \langle H_{eqQ}(Rb) \rangle + \langle H_{I_{Cs}I_{Rb}} \rangle \tag{4.21}$$

En l'absence de champ externe les sous-niveaux M_F sont dégénérés. On notera que l'interaction quadrupolaire est nulle pour le niveau rotationnel fondamental $J = 0$ ce qui signifie que la sous-structure de ce niveau est entièrement due à l'interaction entre les spins nucléaires. La figure 4.1 montre cette structure, qui ne dépend que de la valeur du spin nucléaire total I . L'atome de Cs ayant un spin nucléaire de $7/2$ et l'atome de ^{87}Rb de $3/2$ le spin nucléaire total de RbCs varie donc de $I = 2$ à $I = 5$ soit 4 niveaux hyperfins. Le splitting total de la structure hyperfine est de 208 kHz

La figure 4.2 montre la structure pour le niveau $J = 2$. L'interaction noyau-noyau est désormais minoritaire, la structure totale d'une largeur de 502 kHz est due principalement à l'interaction quadrupolaire. A $J = 2$ le moment angulaire total F varie de 0 à 7, en utilisant les inégalités : $F - 2 \leq I \leq F + 2$ et $2 \leq I \leq 5$ on en déduit qu'il

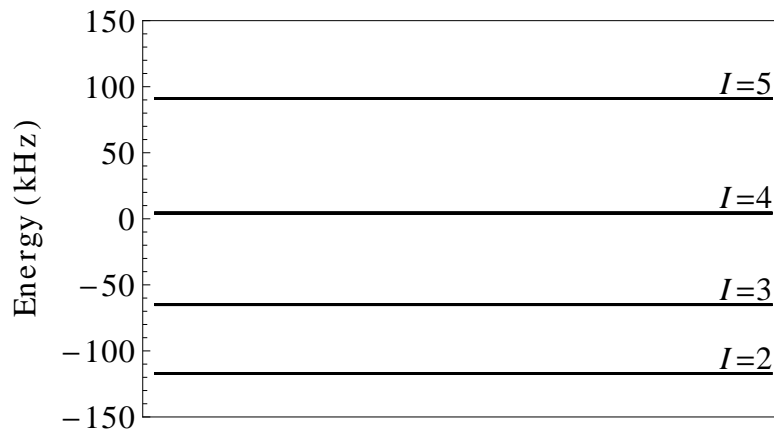


FIGURE 4.1 – *Splitting des sous-niveaux hyperfins du niveau $v = 0; J = 0$ de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ de la molécule $^{87}\text{RbCs}$.*

Il y a 20 couples (F, I) possibles donc 20 sous-niveaux hyperfins. Sur la figure 4.2 la ligne d'énergie $E = -16 \text{ kHz}$ correspond à deux niveaux d'énergie très proches, de même pour $E = 35 \text{ kHz}$. Au lieu de voir 20 niveaux on n'en voit donc que 18 dont 2 sont deux fois quasi-dégénérés. Le moment angulaire totale F est conservé, par contre le spin nucléaire I n'est plus un bon nombre quantique.



FIGURE 4.2 – *Splitting des sous-niveaux hyperfins du niveau $v = 0; J = 2$ de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ de la molécule $^{87}\text{RbCs}$. Les couleurs correspondent aux valeurs du moment angulaire total F : $F = 0$ (rose), $F = 1$ (marron), $F = 2$ (orange), $F = 3$ (bleu), $F = 4$ (rouge), $F = 5$ (vert), $F = 6$ (noir), $F = 7$ (violet).*

4.2.4 Champ externe

La structure de la molécule isolée étant déterminée, on va maintenant s'intéresser à l'effet des champs magnétiques et électriques sur cette structure. On commencera par regarder l'effet du champ magnétique seul (structure que l'on peut obtenir expérimentalement en éteignant la matrice optique une fois le transfert STIRAP terminé), puis on

regardera, pour une valeur du champ magnétique donnée ($B \approx 200 \text{ G}$), l'effet du champ électrique qui crée la matrice optique.

Effet Zeeman

Le niveau $v = 0; J = 0$ de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ de la molécule se trouve dans un état singulet. L'interaction entre un champ magnétique externe et les spins électroniques a donc une résultante nulle. L'effet Zeeman est constitué seulement de l'interaction du champ avec les spins nucléaires (on doit donc découpler J et I) :

$$\begin{aligned} \langle JI'F'M'_F | H_{Zeeman}(Cs) | JIFM_F \rangle = & g_{Cs} \mu_N (-1)^{J-M_F+I'+1} \delta_{M_F M'_F} \\ & \sqrt{(2I+1)(2I'+1)(2F+1)(2F'+1)} \\ & \sqrt{I_{Cs}(I_{Cs}+1)(2I_{Cs}+1)} \begin{pmatrix} F' & 1 & F \\ -M'_F & 0 & M_F \end{pmatrix} \quad (4.22) \\ & \begin{Bmatrix} I & F & J \\ F' & I' & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} I_{Cs} & I & I_{Rb} \\ I' & I_{Cs} & 1 \end{Bmatrix} \end{aligned}$$

où $H_{Zeeman}(Cs)$ est la partie de l'opérateur agissant sur le spin nucléaire du césium ; il existe le terme similaire $H_{Zeeman}(Rb)$ agissant sur le rubidium. g_{Cs} est le facteur de Landé nucléaire évalué à 0.738 [175] ($g_{Rb} = 1.834$ [175]) et μ_N le magnéton nucléaire. Contrairement à l'interaction noyau-noyau qui ne dépend que de I , l'effet Zeeman met en jeu les projections des spins nucléaires $M_{I_{Cs}}$ et $M_{I_{Rb}}$ sur l'axe du champ magnétique (on utilise la base couplée à cause des opérateurs quadripolaires et spin-spin, mais l'opérateur Zeeman est diagonal dans la base découplée). On a donc une levée de dégénérescence des sous-niveaux hyperfins.

La figure 4.3 montre l'évolution de cette structure en fonction de l'amplitude du champ magnétique. En champ faible le spin nucléaire total I reste un bon nombre quantique, la structure hyperfine étant majoritairement due à l'interaction entre les deux noyaux. Par contre pour un champ supérieur à une centaine de Gauss I n'est plus un bon nombre quantique. Les spins nucléaires des deux noyaux sont découplés à cause de la présence du champ et la structure dépend des projections $M_{I_{Cs}}$ et $M_{I_{Rb}}$, ce qui correspond à $8 \times 4 = 32$ niveaux. On notera en particulier qu'à partir d'environ 80 Gauss le niveau $M_F = 5$ complètement polarisé $M_{I_{Cs}} = 7/2$ et $M_{I_{Rb}} = 3/2$ devient le niveau fondamental de la molécule. Par contre quel que soit le champ appliqué les niveaux $M_F = 3$ ne sont pas les niveaux d'énergie la plus basse. Des molécules situées dans ces niveaux $M_F = 3$ seront donc sujettes à des collisions inélastiques.

Pour le niveau $J = 2$ (voir figure 4.4) la structure est beaucoup plus riche, il y a en effet 32 sous-niveaux pour chacune des cinq projections M_J possibles soit un total de 160 niveaux hyperfins. On note la présence de nombreux croisements évités entre les niveaux.

Effet Stark et effet Zeeman

On regarde maintenant la situation où, en plus du champ magnétique d'environ 200 G, la molécule $^{87}\text{RbCs}$ se trouve en présence du laser de longueur d'onde 1064.5 nm formant la matrice optique. L'opérateur Stark lié à ce champ dépend de la polarisabilité

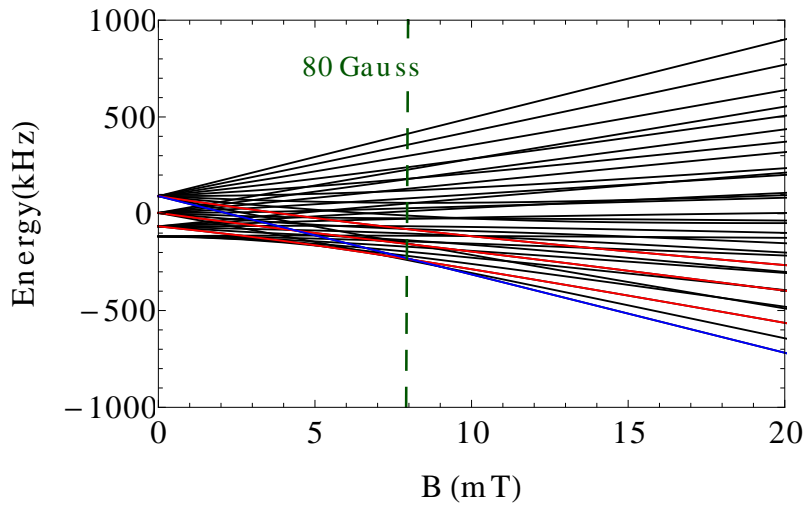


FIGURE 4.3 – *Splitting des sous-niveaux hyperfins du niveau $v = 0; J = 0$ de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ de la molécule $^{87}\text{RbCs}$ dû à l'effet Zeeman. Les niveaux $M_F = 3$ (resp. $M_F = 5$) sont représentés en rouge (resp. bleu).*

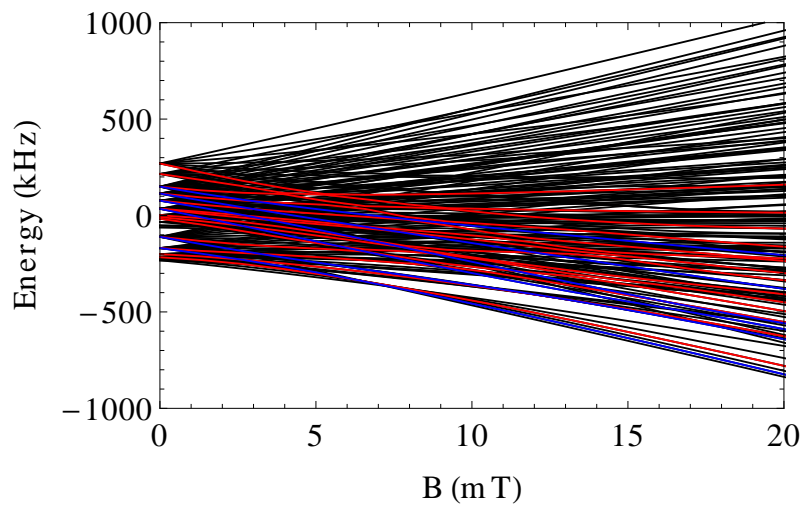


FIGURE 4.4 – *Splitting des sous-niveaux hyperfins du niveau $v = 0; J = 2$ de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ de la molécule $^{87}\text{RbCs}$ dû à l'effet Zeeman. Les niveaux $M_F = 3$ (resp. $M_F = 5$) sont représentés en rouge (resp. bleu).*

de la molécule qui dépend elle-même du sous-niveau rotationnel dans lequel la molécule se trouve.

$$H_{Stark} = -\alpha(J, M_J)E^2 \quad (4.23)$$

Cet opérateur n'agit pas sur les spins. Les sous-niveaux hyperfins du niveau $J = 0$ sont donc tous affectés de la même manière, le champ laser a pour effet de décaler les niveaux d'un facteur global dépendant de la polarisabilité isotrope de la molécule.

La situation pour $J = 2$ est plus complexe, les différents sous-niveaux $|J, M_J\rangle$ ne ressentent pas le même potentiel, la polarisabilité varie. La figure 4.5 montre un exemple de structure où l'on combine un champ magnétique de 200 Gauss avec un champ laser. Les sous-niveaux de projection total M_F n'étant pas couplés entre eux on ne montre, pour des raisons de clarté, qu'un seul sous espace, correspondant à $M_F = 3$. Pour un champ laser d'intensité nulle $I = 0$ on retrouve la situation décrite dans la section précédente. L'énergie des niveaux $M_F = 3$ à champ laser d'intensité nulle de la figure 4.5 correspond donc aux courbes rouges de la figure 4.4 évaluées à 200 G.

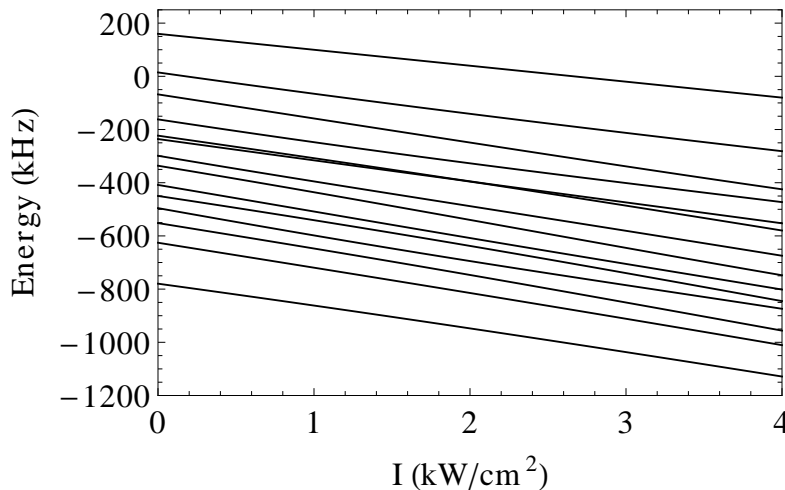


FIGURE 4.5 – *Splitting des sous-niveaux hyperfins du niveau $v = 0; J = 2; M_F = 3$ de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ de la molécule $^{87}\text{RbCs}$ dû à l'effet d'un champ laser de longueur d'onde 1064.5 nm en fonction de l'intensité du laser. La molécule se trouve de plus en présence d'un champ magnétique de 200 G.*

L'anisotropie de la molécule RbCs qui donne la variation de $\alpha(J, M_J)$ selon le couple (J, M_J) choisi, est limitée. Pour $J = 2$ on a les valeurs $\alpha(2, \pm 2) = 1279 \text{ a.u.}$, $\alpha(2, \pm 1) = 2139 \text{ a.u.}$ et $\alpha(2, 0) = 2425 \text{ a.u.}$ soit moins d'un facteur 2 entre la valeur minimum et la valeur maximum. Il n'y a donc pas de modification majeure de la structure en présence d'un champ électrique faible. On remarque toutefois la présence d'un croisement évité autour de $I = 2 \text{ kW/cm}^2$, il est donc nécessaire de prendre en compte cet effet Stark lorsque l'on cherche à contrôler complètement l'état interne de la molécule.

4.3 Structure du premier état électronique excité

La molécule de Feshbach de RbCs a été étudiée dans la référence [186], nous venons de voir la structure hyperfine du niveau $X^1\Sigma^+; v = 0$, il reste maintenant à étudier la

structure hyperfine du niveau relais du schéma STIRAP. Pour cela il faut étudier la structure hyperfine des états électroniques 0^+ convergeant vers la première limite de dissociation $5s + 6p$, ce qui revient à étudier tous les états électroniques convergeant vers cette limite, les états étant couplés entre eux par l'Hamiltonien spin-orbite. Comme précédemment les molécules sont en présence d'un champ magnétique et d'un champ électrique. Toutefois, pour pouvoir étudier l'effet de champs externes il est nécessaire de connaître la structure de la molécule isolée. La première étape pour déterminer cette structure consiste à donner une estimation de sa largeur, objectif des travaux décrits dans cette section.

4.3.1 Modèle

Le modèle que nous utilisons, développé initialement pour la molécule Cs_2 [182], est basé sur l'étude des interactions à longue portée. Comme nous l'avons vu dans la partie 1.2.6 lorsque la distance internucléaire est grande devant le rayon de Leroy l'énergie interne de la molécule peut être décrite en se basant sur les caractéristiques des atomes la constituant. Ce raisonnement est également valable pour la structure hyperfine. Ainsi en partant de la structure hyperfine atomique on peut déduire celle des molécules.

Concrètement on suppose qu'à longue distance les nuages électroniques des atomes sont peu perturbés et que l'on peut donc les décrire par les fonctions d'onde d'un atome isolé. Pour la molécule RbCs dans son premier état électronique excité cela correspond à avoir un atome Cs dans l'état $6p$ et un atome Rb dans l'état $5s$. Plus précisément, lorsque l'on prend en compte la structure hyperfine, une fonction d'onde atomique est décrite par un vecteur de la forme : $|((s_1 l_1) j_1 i_1) f_1 m_{f_1}\rangle$. Pour un atome, j correspond au moment angulaire total des électrons $\mathbf{j}_1 = \mathbf{l}_1 + \mathbf{s}_1$. La fonction d'onde moléculaire est donnée par le couplage des deux fonctions d'onde atomiques, pour RbCs :

$$|\Psi\rangle = |[(s_{Cs} l_{Cs}) j_{Cs} i_{Cs}) f_{Cs}, ((s_{Rb} l_{Rb}) j_{Rb} i_{Rb}) f_{Rb}] F m_F\rangle \quad (4.24)$$

avec le moment angulaire total $\mathbf{F} = \mathbf{f}_{Cs} + \mathbf{f}_{Rb}$ et m_F sa projection sur l'axe internucléaire. On notera cette fonction d'onde ne contient pas l'onde partielle \vec{l} . Cela revient à négliger l'Hamiltonien rotationnel. Négliger la rotation conduit à considérer l'axe internucléaire comme fixe dans le référentiel du laboratoire. Par commodité on prendra donc l'axe de quantification comme confondu avec l'axe internucléaire (ainsi $m_F = M_F$). Cette approche où l'on décrit une molécule sans rotation est approprié pour étudier deux atomes en interaction en onde s ($l = 0$). Pour étudier une molécule liée, l'utilisation de ce modèle incomplet a pour objectif de donner une première estimation de la structure et non une détermination exacte. Les travaux pour introduire la rotation, actuellement en cours, ne font pas l'objet de ce manuscrit.

L'hamiltonien électronique s'écrit :

$$H = H_{elec} + H_{SO} + H_{hfs} \quad (4.25)$$

où H_{elec} et H_{SO} sont respectivement l'Hamiltonien électrostatique et l'Hamiltonien spin-orbite définis au chapitre 1. Si on néglige les termes d'interaction hyperfine entre les deux atomes, l'hamiltonien hyperfin moléculaire est alors diagonal dans la base asymptotique et ses valeurs propres sont données par la somme des énergies hyperfines atomiques :

$$\langle \Psi_j | H_{hfs} | \Psi_i \rangle = \delta_{ij} (\Delta E_{hfs}^{Rb} + \Delta E_{hfs}^{Cs}) \quad (4.26)$$

Les autres termes de l'Hamiltonien H_{elec} et H_{SO} ne sont pas diagonaux dans la base asymptotique. Leurs valeurs propres ont par contre été étudiées dans la base du cas (a) de Hund (voir chapitre 1). On procède donc à un changement de base pour exprimer les vecteurs de la base atomique en fonction de ceux de la base du cas (a) de Hund :

$$\begin{aligned}
|((s_{Cs}l_{Cs})j_{Cs}i_{Cs})f_{Cs}, ((s_{Rb}l_{Rb})j_{Rb}i_{Rb})f_{Rb}\rangle Fm_F\rangle = \\
\sum_{\substack{J,I,S,L,\Omega,m_I \\ \Sigma,\Lambda,m_{l_{Cs}},m_{l_{Rb}}}} \hat{f}_{Cs}\hat{f}_{Rb}\hat{j}_{Cs}\hat{j}_{Rb}\hat{J}\hat{I}\hat{S}\hat{L} \begin{Bmatrix} s_{Cs} & l_{Cs} & j_{Cs} \\ s_{Rb} & l_{Rb} & j_{Rb} \\ S & L & J \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_{Cs} & i_{Cs} & f_{Cs} \\ j_{Rb} & i_{Rb} & f_{Rb} \\ J & I & F \end{Bmatrix} \\
\langle J\Omega I m_I | F m_F \rangle \langle S \Sigma L \Lambda | J \Omega \rangle \langle l_{Cs} m_{l_{Cs}} l_{Rb} m_{l_{Rb}} | L \Lambda \rangle \\
|^{2S+1} \Lambda^{(+/-)}\rangle |I m_I\rangle_{A,B}
\end{aligned} \quad (4.27)$$

Cette transformation est obtenue en recouplant les différents moments angulaires entre eux.

On notera qu'en l'absence de champ externe la projection sur l'axe de quantification M_F du moment angulaire total de la molécule est conservée. On peut donc étudier le système dans un sous-espace M_F donné. Pour nos calculs nous nous sommes limités à l'étude des états $M_F \geq 0$. L'expérience qui a motivé ces calculs concerne plus spécifiquement soit les états $M_F = 3$ et $M_F = 5$, soit l'état $M_F = 4$ suivant la polarisation du laser utilisé. On rappelle en effet que les molécules de Feshbach sont dans un état $M_F = 4$ (voir section 4.2.1). Le laser utilisé pour coupler le niveau de Feshbach avec le niveau des états électroniques 0^+ est soit polarisé verticalement (règle de sélection $\Delta M_F = 0$) soit polarisé horizontalement (règle de sélection $\Delta M_F = \pm 1$).

4.3.2 Structure atomique

Pour utiliser le modèle asymptotique il nous faut donc connaître la structure hyperfine des atomes Rb et Cs. En pratique nous avons pris les écarts en énergie obtenus à partir de spectres expérimentaux [188, 189, 190], il est toutefois intéressant de retrouver cette structure à partir d'un modèle théorique afin d'en connaître l'origine.

Nous allons donc brièvement décrire la structure hyperfine d'un atome alcalin. Celle-ci vient des termes d'interaction noyau-électron. Le formalisme est similaire à celui présenté pour étudier la structure moléculaire. Dans la base $|j, i, f, m_f\rangle$ la valeur moyenne des opérateurs s'écrit [191] :

$$\langle H_{MD} \rangle = \frac{1}{2} A [f(f+1) - i(i+1) - j(j+1)] \quad (4.28)$$

$$\langle H_{EQ} \rangle = B \frac{\frac{3}{2} k(k+1) - 2i(i+1)j(j+1)}{2i(2i-1)2j(2j-1)} \quad (4.29)$$

où $k = f(f+1) - i(i+1) - j(j+1)$. A et B sont des constantes dont l'expression et la valeur peuvent se trouver dans [191]. On notera que l'interaction quadrupolaire n'existe que pour $j \geq 1$. La structure hyperfine d'un atome se trouvant dans un état $j = 1/2$, ce qui est le cas pour un alcalin dans son état fondamental, vient donc uniquement du

terme dipolaire magnétique. Plus précisément dans l'état fondamental, état $^2S_{1/2}$, seul le terme de contact de Fermi est non nul.

Un atome situé dans son premier état excité p peut se trouver dans un état $j = 1/2$, dans ce cas ils existent 2 sous-niveaux séparés par le seul terme de contact de Fermi, ou dans un état $j = 3/2$, la structure présente alors 4 sous-niveaux dus à une combinaison des interactions de contact de Fermi et quadrupolaire. Les tables 4.1 donnent respectivement les niveaux d'énergie de l'atome Rb et ceux de l'atome Cs.

Atome $^{87}\text{Rb}; 5S_{1/2}; i = 3/2$		Atome $\text{Cs}; 6P_{1/2}; i = 7/2$	
Sous-niveau	$E(\text{MHz})$	Sous-niveau	$E(\text{MHz})$
$f = 1$	-4 271.7	$f = 3$	-657
$f = 2$	2 563.0	$f = 4$	511
Atome $\text{Cs}; 6S_{1/2}; i = 7/2$		Atome $\text{Cs}; 6P_{3/2}; i = 7/2$	
Sous-niveau	$E(\text{MHz})$	Sous-niveau	$\Delta E(\text{MHz})$
$f = 3$	-5 170.9	$f = 2$	-340
$f = 4$	4 021.8	$f = 3$	-189
		$f = 4$	13
		$f = 5$	264

TABLE 4.1 – Structure hyperfine des atomes Rb et Cs dans leur état fondamental (à gauche) et de l'atome Cs dans son état excité $6p$ (à droite). L'origine des énergies correspond, pour chaque cas, à l'énergie de l'état sans structure hyperfine.

4.3.3 Courbes de potentiel électroniques

Les potentiels électroniques utilisés sont présentés sur la figure 4.6. Ils correspondent aux 4 états ($A^1\Sigma^+$, $b^3\Pi$, $c^3\Sigma^+$ et $B^1\Pi$) qui convergent vers la limite de dissociation $5s + 6p$. Les références sont les mêmes que celles que nous avons utilisées lors de nos travaux sur la polarisabilité de la molécule RbCs : les états $A^1\Sigma^+$ et $b^3\Pi$ viennent de la référence [158]. Les états $c^3\Sigma^+$ et $B^1\Pi$ viennent des calculs de chimie quantique présentés au chapitre 1.

Les interactions spin-orbite ont également été prises en compte. La matrice complète du couplage spin-orbite a été présentée au chapitre 1. L'opérateur SO levant la dégénérescence sur les projections des moments angulaires électroniques Λ et de spin Σ , la matrice couplant les 4 états électroniques comprend 12 vecteurs. En l'absence d'effet de Λ -doubling les états $\Omega = 1$ et $\Omega = 2$ sont deux fois dégénérés, ce qui réduit le nombre d'états, visible sur la figure 4.7, à 8 états électroniques différents.

Les constantes de couplage de l'interaction SO viennent de la référence [158] pour le couplage entre les états A et b . En l'absence de données expérimentales pour les couplages SO des autres états nous avons utilisé les constantes de couplage issues de calcul de chimie quantique [192]. Une bonne description des couplages spin-orbites est importante notamment lorsque l'on étudie la zone de distances internucléaires comprises entre 20 et 30 a.u. . En effet dans cette zone les courbes électroniques sont très proches les unes des autres. Une faible modification du couplage spin-orbite entre deux états particuliers peut être suffisante pour inverser la position respective de deux états voisins. La structure hyperfine étant très sensible aux effets de perturbation entre états, un tel

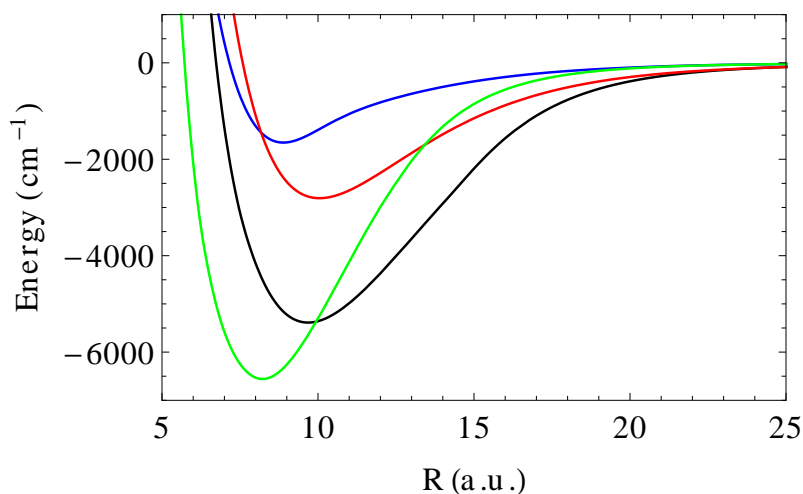


FIGURE 4.6 – Courbes de potentiel électroniques, $A^1\Sigma^+$ (courbe noire), $B^1\Pi$ (courbe bleue), $c^3\Sigma^+$ (courbe rouge) et $b^3\Pi$ (courbe verte), de la molécule $RbCs$ convergeant vers la limite de dissociation $5s + 6p$.

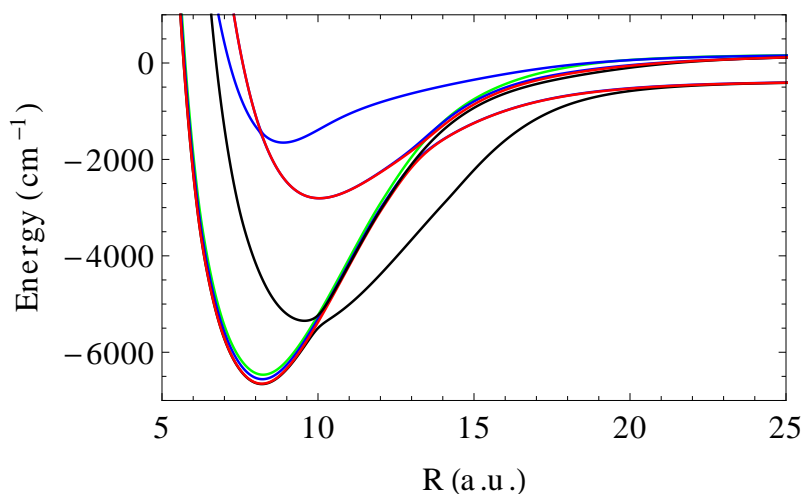


FIGURE 4.7 – Courbes de potentiel électroniques cas (c) de Hund de la molécule $RbCs$ convergeant vers les limites de dissociation $5^2S_{1/2} + 6^2P_{1/2}$ et $5^2S_{1/2} + 6^2P_{3/2}$. Ces courbes sont deux états 0^+ (courbes noires), deux états 0^- (courbes rouges), trois états $\Omega = 1$ (courbes bleues) et un état $\Omega = 2$ (courbe verte).

changement sur la position des états conduit à une modification sensible de la structure obtenue.

A courte distance le système est dominé par l'hamiltonien électronique. Une modification du couplage spin-orbite ne change pas l'allure générale de la structure. Dans ce cadre une estimation de l'interaction spin-orbite est suffisante pour obtenir des estimations de la structure hyperfine.

La table 4.2 présente les différents croisements entre les courbes électroniques. Ces croisements entre courbes adiabatiques sont de vrais croisements (et non des croisements évités), l'hamiltonien étant diagonal en Ω . Nous verrons ultérieurement l'effet de ces croisements sur la structure hyperfine.

	$\Omega = 2$	$\Omega = 1$ $P_{1/2}$	$\Omega = 1$ $P_{3/2}(a)$	$\Omega = 1$ $P_{3/2}(b)$	$\Omega = 0^+$ $P_{1/2}$	$\Omega = 0^-$ $P_{1/2}$	$\Omega = 0^+$ $P_{3/2}$	$\Omega = 0^-$ $P_{3/2}$
$\Omega = 2$	-	-	13.9	19.6 34.5	-	-	10.0	13.4
$\Omega = 1$ $P_{1/2}$	-	-	-	-	34.9 37.7	34.6	10.2 12.8	-
$\Omega = 1$ $P_{3/2}(a)$	13.9	-	-	-	-	-	6.3	24.6 33.2
$\Omega = 1$ $P_{3/2}(b)$	19.6 34.5	-	-	-	-	-	-	-
$\Omega = 0^+$ $P_{1/2}$	-	37.7 37.7	-	-	-	-	-	-
$\Omega = 0^-$ $P_{1/2}$	-	34.6	-	-	-	-	-	-
$\Omega = 0^+$ $P_{3/2}$	10.0	10.2 12.8	6.3	-	-	-	-	23.7 33.8 36.7
$\Omega = 0^-$ $P_{3/2}$	13.4	-	24.6 33.2	-	-	-	23.7 33.8 36.7	-

TABLE 4.2 – Position des croisements entre états électroniques en *a.u.*

4.3.4 Structure à longue portée

L'utilisation d'un modèle asymptotique permet de décrire correctement la structure d'une molécule de grande élongation. En particulier les énergies du système doivent converger à grande distance vers les énergies des deux atomes indépendants l'un de l'autre. Nous allons donc commencer par étudier les résultats de nos calculs pour une distance internucléaire R supérieure au rayon de Leroy afin de vérifier cette convergence.

La figure 4.8 présente les valeurs propres de la matrice hamiltonienne 4.25 donnant ainsi les courbes de potentiel en fonction de la distance internucléaire. Ces énergies ont été calculées sur une large gamme de distance avec un pas de $\Delta R = 5 \text{ a.u.}$. On reconnaît sur cette figure le splitting de 554 cm^{-1} dû à l'interaction spin-orbite de l'atome de Cs.

Les figures 4.9 et 4.10 montrent des zooms de la figure globale, centrés respectivement sur les limites de dissociation $5s_{1/2} - 6p_{1/2}$ et $5s_{1/2} - 6p_{3/2}$. On reconnaît dans les

deux cas les structures atomiques des atomes de Cs et de Rb. Les deux niveaux hyperfins de l'état fondamental de l'atome de Rb sont séparés de 0.23 cm^{-1} . Pour chacun de ces deux niveaux la structure totale de la molécule de RbCs présente un splitting dû à la structure hyperfine de l'atome de Cs. Ce splitting est de 0.039 cm^{-1} pour l'état $6p_{1/2}$ et de 0.019 cm^{-1} pour l'état $6p_{3/2}$, conformément aux valeurs atomiques que nous avons présentées dans la section 4.3.2.

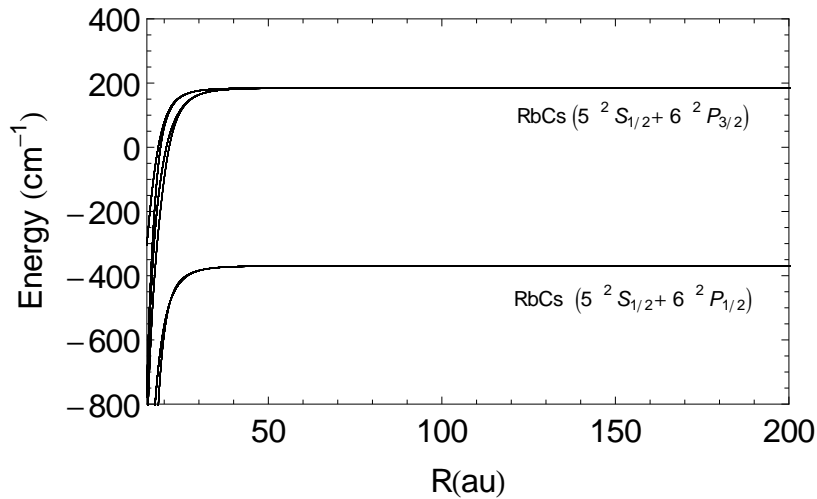


FIGURE 4.8 – Courbes de potentiel électroniques de la molécule RbCs convergeant vers les limites de dissociation $5^2S_{1/2} + 6^2P_{1/2}$ et $5^2S_{1/2} + 6^2P_{3/2}$. L'origine des énergies correspond à l'énergie de la limite de dissociation $5s + 6p$.

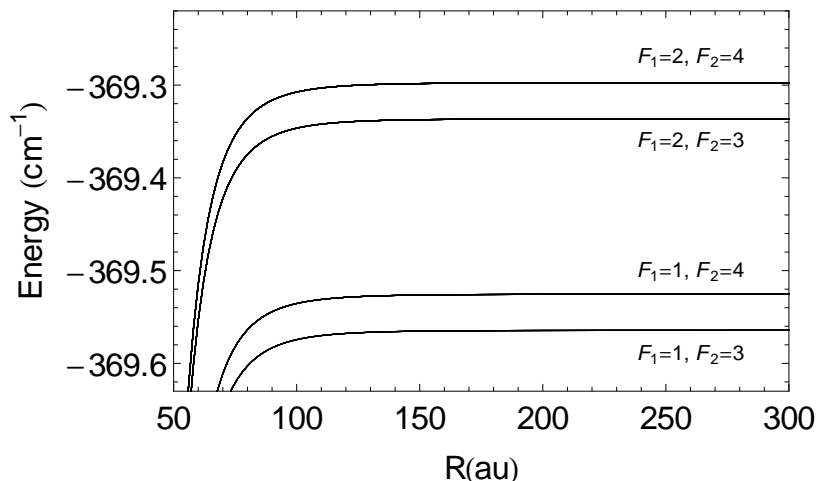


FIGURE 4.9 – Courbes de potentiel électroniques de la molécule RbCs convergeant vers la limite de dissociation $5^2S_{1/2} + 6^2P_{1/2}$. L'origine des énergies correspond à l'énergie de la limite de dissociation $5s + 6p$.

Nos calculs donnent le résultat attendu pour un système constitué de deux atomes indépendants. Nous allons maintenant nous concentrer sur la partie à courte portée.

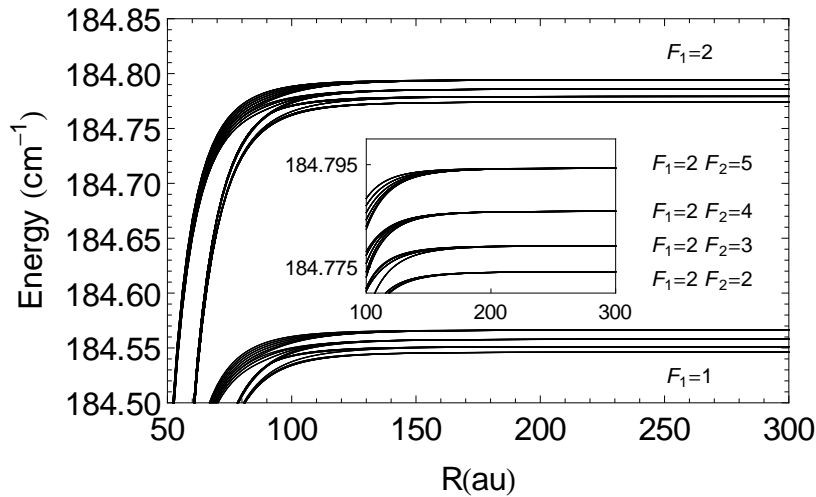


FIGURE 4.10 – Courbes de potentiel électroniques de la molécule $RbCs$ convergeant vers la limite de dissociation $5^2S_{1/2} + 6^2P_{3/2}$. L'origine des énergies correspond à l'énergie de la limite de dissociation $5s + 6p$.

4.3.5 Structure pour $R = 10.6 \text{ a.u.}$

Les valeurs propres de l'hamiltonien 4.25 ont été calculées à une distance $R = 10.6 \text{ a.u.}$. Cette distance est particulièrement intéressante pour le système que nous étudions car elle correspond au point tournant externe de la fonction d'onde vibrationnelle du niveau excité $0^+; v = 36$ sur lequel le schéma STIRAP proposé au chapitre 3 s'appuie.

On peut comparer les valeurs obtenues aux courbes de potentiel adiabatiques sans structure hyperfine. On peut ainsi associer les sous-niveaux hyperfins à un état Ω bien défini. La structure hyperfine n'est en effet qu'une perturbation du système. Si l'on soustrait l'énergie totale E du système à l'énergie à l'ordre 0, qui correspond ici aux courbes de potentiel sans structure hyperfine, on obtient la valeur de la perturbation hyperfine $E_{hfs}(R)$ en fonction de la distance interatomique.

La table 4.11 regroupe les valeurs de E_{hfs} classées suivant l'état électronique Ω auquel la structure appartient. On voit distinctement apparaître une structure de l'ordre du GHz pour les états $\Omega = 1$ et $\Omega = 2$, tandis que les états $\Omega = 0$ ont, en comparaison, une structure négligeable. En effet l'argument que nous avons utilisé lors de la description de l'état fondamental est toujours valable : les éléments de matrice d'un opérateur dipolaire sont nuls pour un état de projection $\Omega = 0$, ce qui signifie que les interactions dipolaires magnétiques n'ont pas de résultante sur ces états. Or la structure hyperfine atomique, sur laquelle se base notre modèle asymptotique dépend principalement de ces interactions dipolaires, en particulier de l'interaction de contact de Fermi. L'interaction hyperfine que l'on étudie n'agit donc pas, au premier ordre, sur les états de symétrie $\Omega = 0$.

La table 4.12 qui présente un zoom de la table précédente montre tout de même une structure de l'ordre du MHz pour les états $\Omega = 0$. Nous avons fait un calcul couplant les 8 états électroniques, les états $\Omega = 0$ sont donc légèrement perturbés par les états $\Omega = 1$ et $\Omega = 2$.

Le nombre et la structure des sous-niveaux présents dans $\Omega = 2$ se prédisent

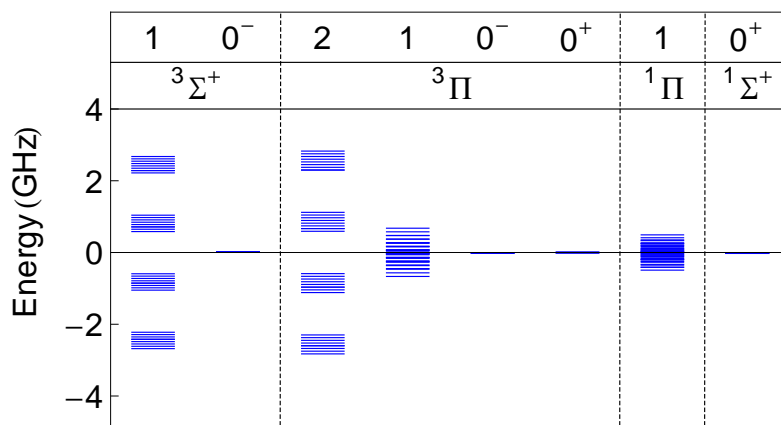


FIGURE 4.11 – *Ecart énergétique E_{hfs} à la distance internucléaire $R = 10.6$ a.u. entre les courbes de structure hyperfine pour chaque état électronique convergeant vers la limite $5s + 6p$.*

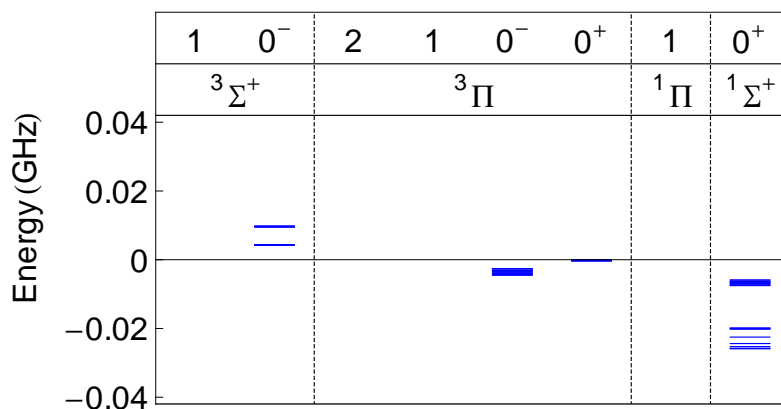


FIGURE 4.12 – *Ecart énergétique E_{hfs} à la distance internucléaire $R = 10.6$ a.u. entre les courbes de structure hyperfine pour chaque état électronique convergeant vers la limite $5s + 6p$. L'échelle a été agrandie pour observer la structure des états 0^+ et 0^- .*

facilement : l'interaction hyperfine découple les spins nucléaires des deux noyaux, le système est donc défini par les projections individuelles des spins nucléaires m_{I_1} et m_{I_2} . On a donc 4 groupes dus aux 4 valeurs possibles de la projection du spin de Rb ($3/2, 1/2, -1/2$ et $-3/2$). Chacun de ces groupes se sépare en 8 sous-niveaux dus aux valeurs possibles du spin de Cs allant de $-7/2$ à $7/2$. On a donc au total 32 sous-niveaux hyperfins.

La structure de l'état $^3\Sigma^+, \Omega = 1$ est similaire à celle de l'état $\Omega = 2$. Par contre les autres états $\Omega = 1$ ont une structure plus ramassée. Cette caractéristique est due à la projection du spin électronique sur l'axe internucléaire. Dans le cas d'un état Σ ($\Lambda = 0$) elle vaut ± 1 pour donner $\Omega = |\Sigma + \Lambda| = 1$. Dans le cas d'un état Π elle vaut 0 ($\Lambda = \pm 1$). De même que l'interaction dipolaire est nulle lorsque la projection électronique totale est nulle, certaines interactions, notamment les interactions spin nucléaires - spin électroniques H_{SI} et de contact de Fermi H_{FI} , dépendent de la projection du spin électronique. L'annulation de ces interactions dans le cas $\Sigma = 0$ conduit à une structure hyperfine plus faible. Nous reviendrons plus en détail sur ce comportement des états $\Omega = 1$ dans la section 4.3.8.

4.3.6 Courbes hyperfines

Les calculs ont été répétés pour plusieurs distances internucléaire afin d'obtenir les courbes de potentiel complètes. Comme précédemment on a soustrait aux énergies obtenues les énergies d'ordre 0 qui correspondent aux potentiels sans structure hyperfine afin d'obtenir pour chaque état électronique Ω les courbes $E_{hfs}(R)$.

Les 8 groupes de courbes obtenues sont présentés dans les figures 4.13-4.20. Les courbes de potentiel hyperfin présentent en fonction de R des zones de faibles variations entrecoupées de pics de résonances d'intensité variable. Il existe deux catégories de résonances :

- Les résonances dues à la présence de croisement entre états électroniques correspondant à des valeurs de Ω différentes : chacune d'entre elles peut être identifiée en se servant de la table des croisements présentée précédemment. En fait si l'interaction spin-orbite ne couple pas ces courbes correspondant à des valeurs de Ω différentes, l'interaction hyperfine, elle, va coupler ces courbes entre elles et provoquer l'apparition de croisements évités. Le couplage étant très faible une vision diabatique du système est appropriée lorsque l'on se trouve loin du croisement, la structure n'est pas modifiée. Par contre lorsque l'on se trouve exactement au niveau du croisement évité on a apparition de résonances : la séparation du système en groupes de structure appartenant à un état Ω donné n'est plus adaptée, les états sont mélangés.
- Les résonances dues à la présence de croisement évité entre états électroniques de même Ω : de la même manière que précédemment une vision diabatique peut être adoptée pour la structure hyperfine, même si les résonances sont plus larges le couplage entre états étant cette fois du au couplage spin-orbite. Les états propres auxquels appartiennent les états électroniques Ω , sont, par contre, les états adiabatiques. On a donc un changement des propriétés du système au passage de ces résonances, passant par exemple d'un état à dominante triplet à un état à dominante singulet. Ces changements de propriété électronique conduisent à une modification brutale de la structure hyperfine au niveau de la résonance.

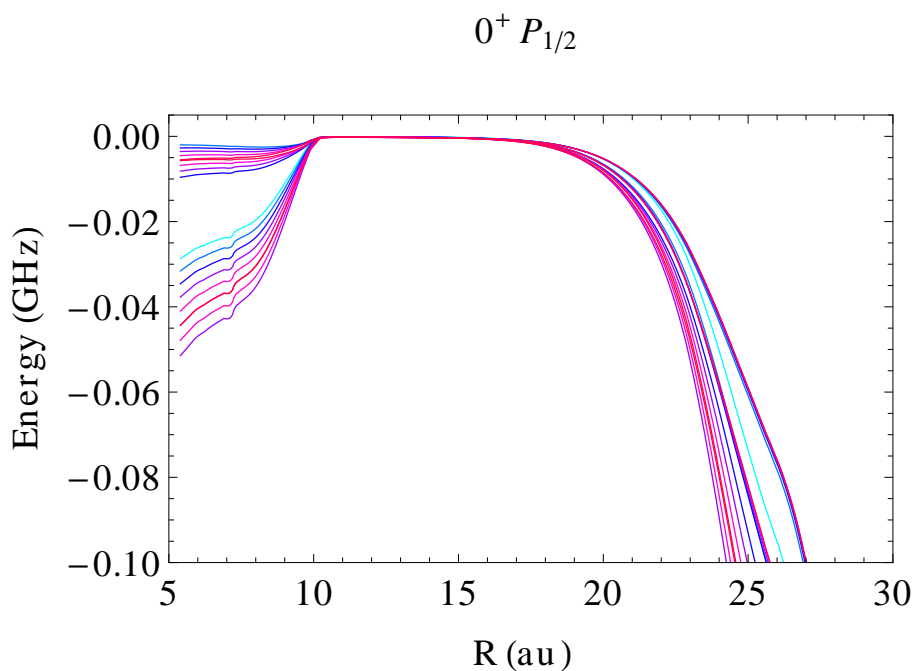


FIGURE 4.13 – Structure hyperfine en fonction de la distance internucléaire de l'état 0^+ convergeant vers la limite de dissociation $5^2S_{1/2} + 6^2P_{1/2}$.

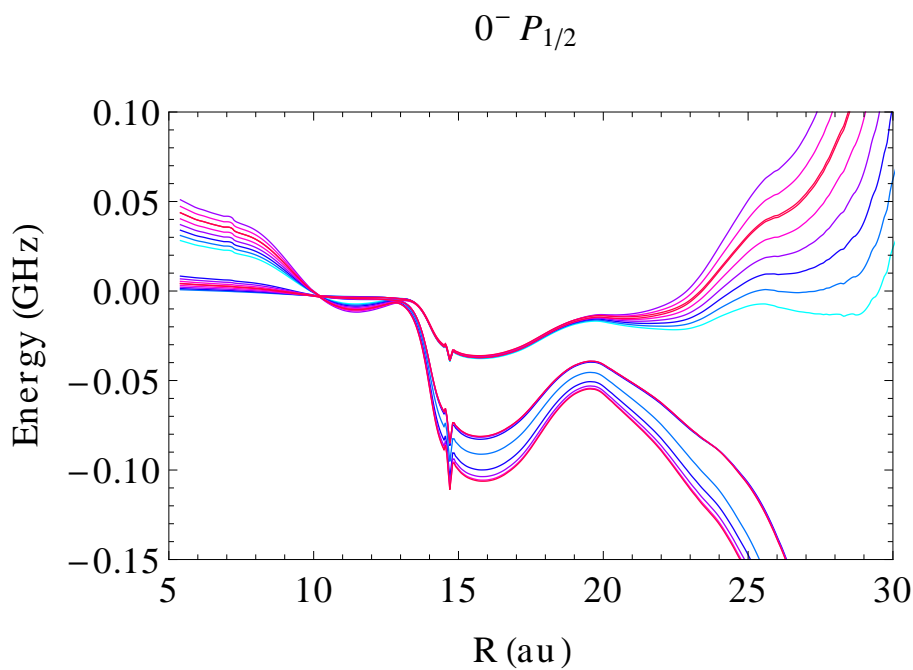


FIGURE 4.14 – Structure hyperfine en fonction de la distance internucléaire de l'état 0^- convergeant vers la limite de dissociation $5^2S_{1/2} + 6^2P_{1/2}$.

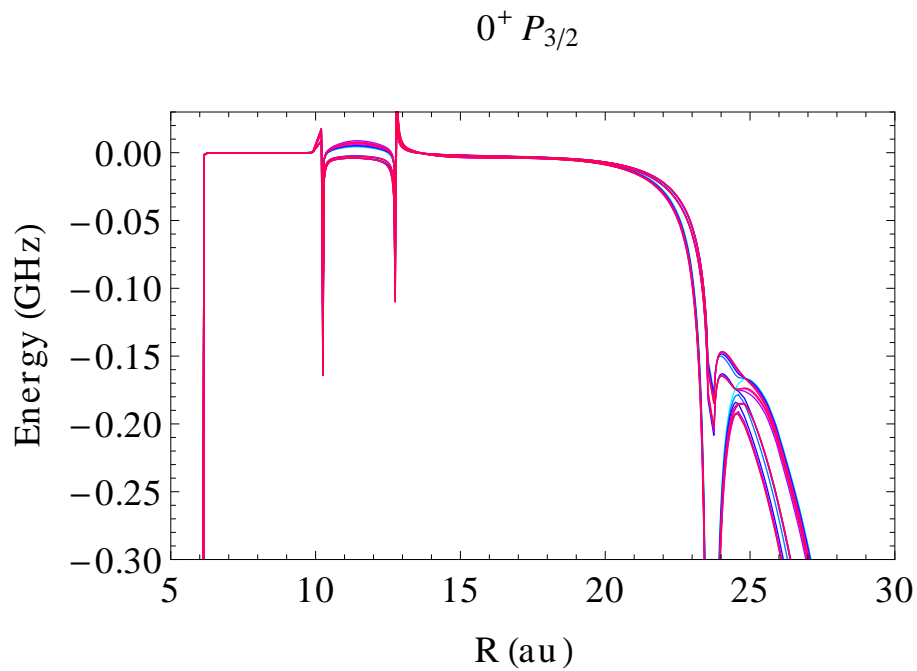


FIGURE 4.15 – Structure hyperfine en fonction de la distance internucléaire de l'état 0^+ convergeant vers la limite de dissociation $5^2S_{1/2} + 6^2P_{3/2}$.

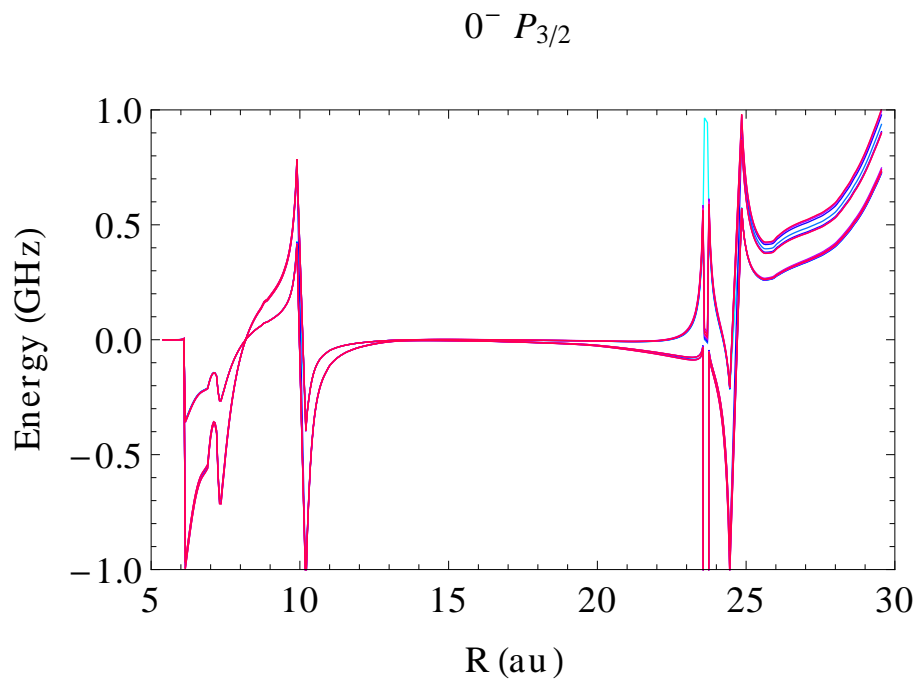


FIGURE 4.16 – Structure hyperfine en fonction de la distance internucléaire de l'état 0^- convergeant vers la limite de dissociation $5^2S_{1/2} + 6^2P_{3/2}$.

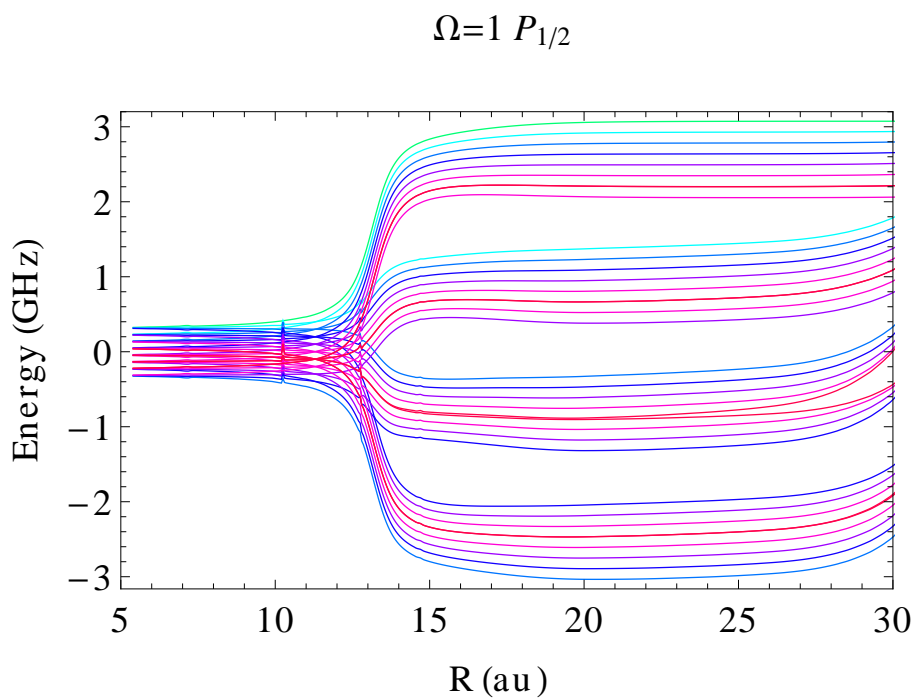


FIGURE 4.17 – Structure hyperfine en fonction de la distance internucléaire de l'état $\Omega = 1$ convergeant vers la limite de dissociation $5^2S_{1/2} + 6^2P_{1/2}$.

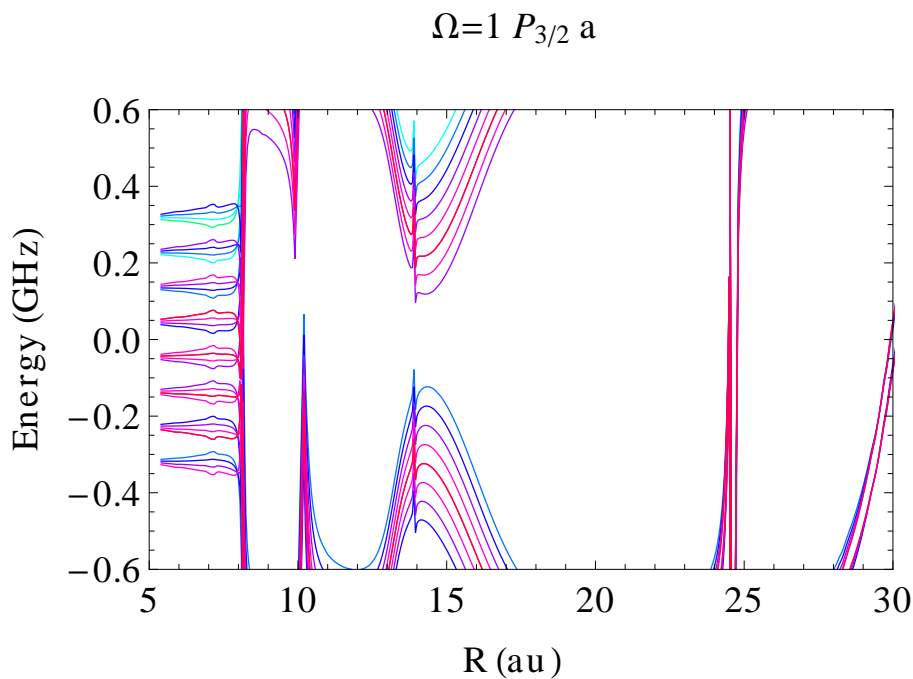


FIGURE 4.18 – Structure hyperfine en fonction de la distance internucléaire du premier état $\Omega = 1$ convergeant vers la limite de dissociation $5^2S_{1/2} + 6^2P_{3/2}$.

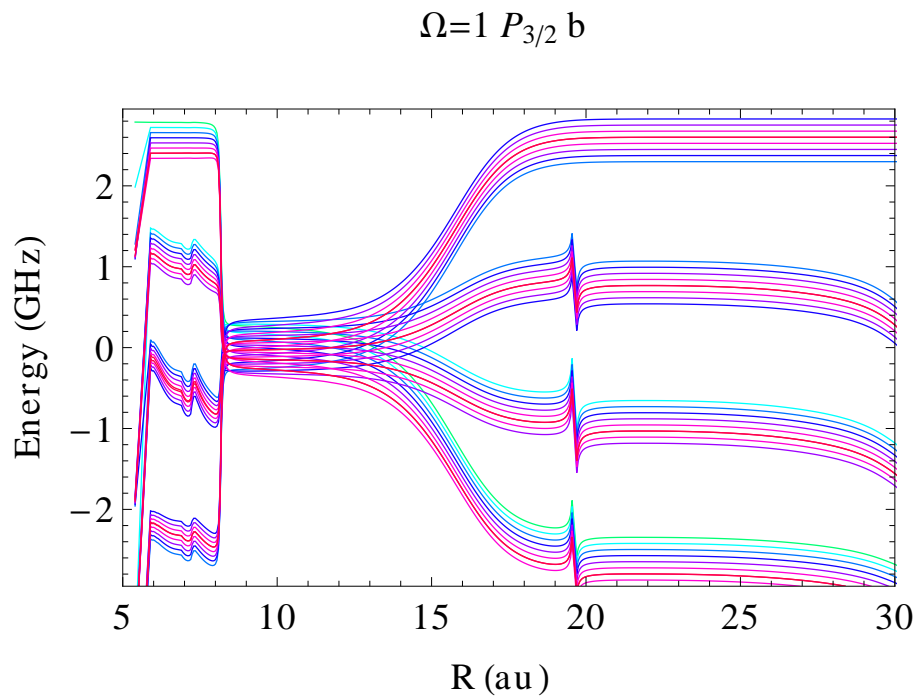


FIGURE 4.19 – Structure hyperfine en fonction de la distance internucléaire du deuxième état $\Omega = 1$ convergeant vers la limite de dissociation $5^2S_{1/2} + 6^2P_{3/2}$.

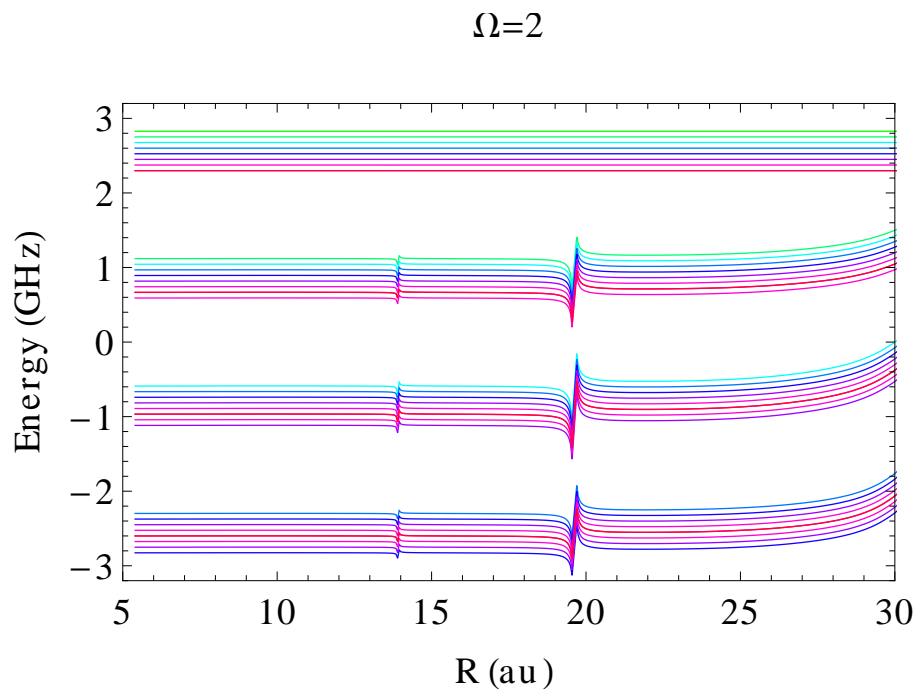


FIGURE 4.20 – Structure hyperfine en fonction de la distance internucléaire de l'état $\Omega = 2$ convergeant vers la limite de dissociation $5^2S_{1/2} + 6^2P_{3/2}$.

4.3.7 Calcul des spectres

Nous allons maintenant étudier plus en détail les courbes mises en jeu dans le processus STIRAP qui a motivé ce travail, à savoir les deux courbes 0^+ convergeant respectivement vers les limites de dissociation $5^2S_{1/2} + 6^2P_{1/2}$ et $5^2S_{1/2} + 6^2P_{3/2}$. On va prendre ici l'exemple du niveau $v = 36$, un des niveaux pouvant servir à effectuer le transfert, possédant des moments dipolaires de transition favorables vers les états $X^1\Sigma^+$ et $a^3\Sigma^+$. La fonction d'onde vibrationnelle de ce niveau est présentée dans la figure 4.21. Notre code de calcul fonctionne dans la base du cas (a) de Hund, ces vecteurs sont couplés par l'hamiltonien spin-orbite. La fonction d'onde totale, résultat du calcul couplé, est donc la composition d'une fonction d'onde de l'état $A^1\Sigma^+$ et d'une fonction de l'état $b^3\Pi$:

$$\Psi_{v=36}(R) = a\Psi_{A^1\Sigma^+}(R) + b\Psi_{b^3\Pi}(R) \quad (4.30)$$

Les poids des deux caractères sont de respectivement $a^2 = 80\%$ et $b^2 = 20\%$.

L'interaction hyperfine étant faible on peut supposer au premier ordre qu'elle ne modifie pas la vibration de la molécule. En intégrant les courbes de potentiel sur la fonction d'onde vibrationnelle on obtient l'énergie totale de chaque sous-niveau :

$$E = \langle \Psi_{v=36}(R) | E_0(R) + E_{hfs}(R) | \Psi_{v=36}(R) \rangle \quad (4.31)$$

On obtient ainsi le spectre hyperfin du niveau $v = 36$ présenté par la figure 4.22. La structure totale s'étend sur environ 9 MHz .

On mentionnera que pour obtenir ces valeurs une attention particulière doit être prise à la description des croisements entre états électroniques. En effet le point tournant externe de la fonction d'onde $v = 36$ se trouve proche de la résonance visible sur la figure 4.15, qui correspond au croisement évité entre l'état 0^+ et un état $\Omega = 1$. Les courbes ont été obtenues initialement en prenant un pas en distance internucléaire de 0.05 a.u. . Mais ce pas est supérieur à la largeur de la résonance. Pour faire les calculs de spectre nous avons augmenté la résolution de notre calcul en prenant un pas de 0.005 a.u. .

Une autre approche pour traiter les résonances est de prendre une vision adiabatique où l'on néglige la présence des croisements évités (ce qui revient, pour nos courbes, à "couper" au travers des résonances). Cette approche est adaptée lorsque le couplage qui crée le croisement évité est très faible devant l'écart en énergie entre les deux états électroniques, écart évalué au point tournant de la fonction d'onde vibrationnelle. Les énergies obtenues avec cette vision adiabatique montre un écart d'environ 5% avec celles calculées en prenant en compte la résonance, montrant ainsi son influence non négligeable.

4.3.8 Analyse de l'état $\Omega = 1$

Les spectres obtenus ne peuvent être comparés directement à des spectres expérimentaux car notre modèle n'inclut pas la rotation de l'axe internucléaire. Nos résultats correspondent donc à ceux de l'onde partielle s ($l = 0$). Or dans la région d'énergie que l'on étudie, l n'est pas un bon nombre quantique, les niveaux rotationnels sont décrits par leur moment angulaire J résultat de plusieurs ondes partielles couplées entre elles. Toutefois on peut, à partir de nos courbes de potentiel hyperfins déterminer des constantes caractéristiques indépendantes de l'état de rotation de la molécule.

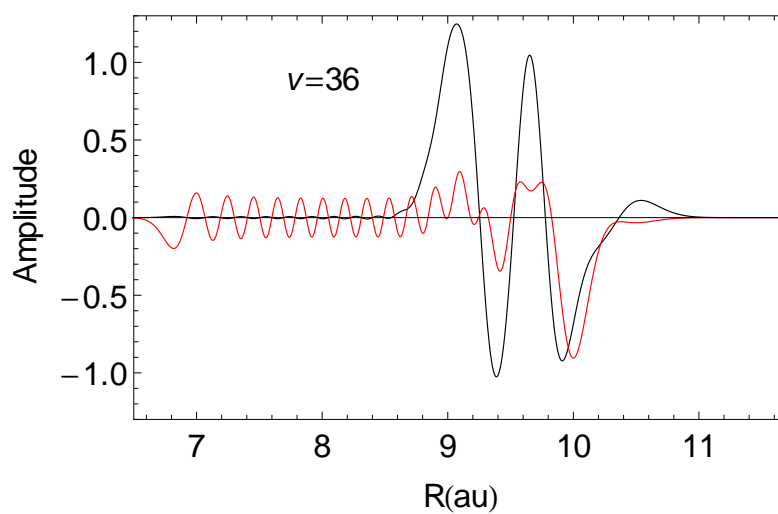


FIGURE 4.21 – Composante singulet (courbe noire) et triplet (courbe rouge) de la fonction d'onde vibrationnelle $v = 36$ des états couplés 0^+

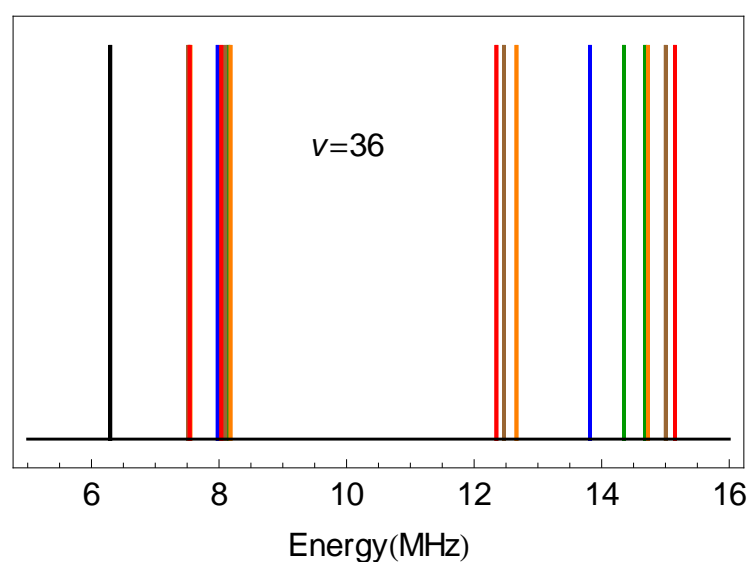


FIGURE 4.22 – Sous-structure hyperfine du niveau vibrationnel $v = 36$ des états couplés 0^+ . Chaque couleur correspond à une projection du moment angulaire total M_F donnée.

Ce travail détaillé a été effectué sur le premier état $\Omega = 1$. Cet état est à dominante triplet et n'est donc en général pas favorable pour permettre un transfert radiatif à 2 photons entre l'état initial $a^3\Sigma^+$ et l'état cible $X^1\Sigma^+$. Toutefois dans le cas spécifique du niveau $v = 29$ un couplage résonant avec le niveau proche $\Omega = 0, v = 38$ permet d'avoir une composante singulet suffisante pour effectuer un transfert vers l'état fondamental. Sa structure hyperfine étant large (voir figure 4.17) elle peut être résolue ce qui en fait un choix intéressant pour contrôler précisément le transfert STIRAP.

La figure 4.17 montre deux zones bien distinctes pour la structure hyperfine de cet état $\Omega = 1$. Le changement entre ces deux zones, aux alentours de $R = 13 \text{ a.u.}$, est dû au croisement évité avec un autre état $\Omega = 1$. L'état que l'on étudie a un caractère principalement $b^3\Pi$ à courte portée et un caractère principalement $c^3\Sigma^+$ après le croisement. La projection du spin électronique passe donc de $\Sigma = 0$ à courte portée à $\Sigma = \pm 1$ à longue portée.

Si l'on revient à l'origine de la structure hyperfine, le terme dominant de la structure atomique est dû à l'interaction de contact de Fermi. Celle-ci dépend de l'interaction entre le spin électronique et le spin nucléaire. Le terme diagonal de l'opérateur sera donc proportionnel à $\Sigma \times M_{I_{Cs}}$ (pour l'interaction avec le noyau de Cs, de même pour le noyau de Rb). Pour un état symétrique $\Sigma = 0$ cette interaction est moyennée à 0. Le terme suivant des interactions hyperfines est le terme H_{LI} couplant la rotation des électrons avec le spin nucléaire. Cette interaction est proportionnelle à $\Omega \times M_{I_{Cs}}$. Par ailleurs on rappelle que notre modèle suppose que du point de vue de l'interaction hyperfine l'atome de Cs se trouve dans son état excité $6p$ tandis que l'atome de Rb se trouve dans l'état $5s$. Or le terme de contact de Fermi est non nul seulement pour un atome dans un état s . Notre modèle ne doit donc faire apparaître cette interaction que pour l'atome de Rb. On peut donc au final écrire l'hamiltonien d'interaction sous la forme :

$$H = G_{Rb}\Omega \times M_{I_{Rb}} + G_{Cs}\Omega \times M_{I_{Cs}} + K_{Rb}\Sigma \times M_{I_{Rb}} \quad (4.32)$$

où l'on introduit les constantes de couplage G_{Cs} , G_{Rb} et K_{Rb} . La figure 4.23 montre un ajustement de ces paramètres G_{Cs} , G_{Rb} et K_{Rb} qui permet de reproduire les courbes hyperfines 4.17 obtenues précédemment avec notre modèle asymptotique. L'ajustement a été réalisé séparément dans la région à courte portée et dans la région postérieure au croisement. On en déduit une estimation des constantes de couplage $G_{Rb} = G_{Cs} \approx 130 \text{ MHz}$ et $K_{Rb} \approx 1.56 \text{ GHz}$.

L'Hamiltonien effectif décrit ci-dessus est valable seulement pour une molécule ne tournant pas. Si on inclut la rotation, son expression, que l'on peut obtenir en l'évaluant dans une base appropriée dépendant des moments angulaires $J, I, F \dots$ est différente. Les constantes de couplage qui décrivent l'action de l'interaction sur la partie électronique de la fonction d'onde ne dépendent par contre pas de la rotation de la molécule et peuvent donc être directement utilisées pour étudier des spectres expérimentaux. Ainsi si le modèle asymptotique présenté dans cette section avait initialement pour objectif une estimation de la largeur de la structure hyperfine, les résultats obtenus peuvent, couplés à l'utilisation d'un Hamiltonien effectif, donner des informations sur les constantes de couplage des interactions. L'estimation de ces constantes sert de point de départ pour l'interprétation de spectres expérimentaux qui fera l'objet de la section suivante.

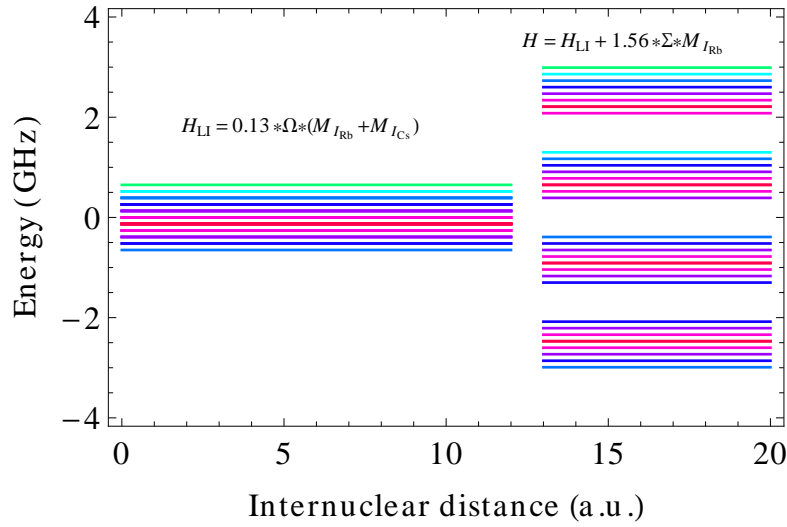


FIGURE 4.23 – Courbes de structure hyperfine de l'état $\Omega = 1$ convergeant vers la limite de dissociation $5^2S_{1/2} + 6^2P_{1/2}$ en fonction de la distance internucléaire. Ces courbes ont été obtenues en ajustant les constantes de couplage d'un Hamiltonien effectif pour reproduire la courbe numérique 4.17

4.4 Spectre expérimental

L'expérience de transfert adiabatique des molécules dans un état Feshbach vers le niveau $X^1\Sigma^+; v = 0$ présentée au chapitre 3 s'appuyait sur un niveau relais 0^+ . Mais comme nous venons de le voir dans la section précédente les états 0^+ ont une structure hyperfine d'une largeur inférieure à 10 MHz , soit le même ordre de grandeur que la largeur naturelle du niveau (voir section 3.2). La structure est donc difficile à résoudre. L'équipe expérimentale d'Innsbruck a décidé de se focaliser sur un niveau proche $\Omega = 1; v = 29; J = 1$, dont la structure beaucoup plus grande peut être résolue. On peut ainsi contrôler précisément l'état hyperfin des molécules au cours du transfert STIRAP.

Nous avons déjà étudié l'état électronique $\Omega = 1$ convergeant vers la limite de dissociation $5^2S_{1/2} + 6^2P_{1/2}$ à l'aide du modèle asymptotique. Nous avons obtenu une estimation des constantes de couplage des interactions hyperfines en couplant ce modèle à l'utilisation d'un Hamiltonien effectif. Dans cette section nous allons prendre un Hamiltonien effectif pour analyser le spectre hyperfin du niveau $\Omega = 1; v = 29; J = 1$ obtenu expérimentalement, les estimations précédentes servant de point de départ pour l'étude. On rappelle que les molécules se trouvent en présence d'un champ magnétique de 217 G . Par contre la matrice optique n'a pas encore été implémentée dans l'expérience et il n'y a donc pas d'effet Stark. Par ailleurs le spectre que nous allons interpréter a été obtenu en excitant des molécules de Feshbach de projection $M_F = 4$ (voir section 4.2.1) avec un laser polarisé horizontalement. Les molécules sont donc dans des sous-niveaux $M_F = 3$ ou $M_F = 5$.

L'étude du niveau $\Omega = 1; v = 29; J = 1$ est un projet en cours. En particulier l'équipe expérimentale travaille encore à l'analyse des données, raison pour laquelle le spectre expérimental ne figure pas dans ce manuscrit. Seuls les calculs théoriques que j'ai réalisés, portant sur des spectres préliminaires [184], seront mentionnés ici.

4.4.1 Hamiltonien effectif

La fonction d'onde vibrationnelle du niveau $\Omega = 1; v = 29; J = 1$ s'étend de 6.5 a.u. à 10.5 a.u. . D'après les estimations données dans la section 4.3.8 la structure hyperfine de ce niveau de faible extension internucléaire devrait être dominée par les interactions spin nucléaire - rotation des électrons $H_{LI}(Cs)$ et $H_{LI}(Rb)$. On peut dans une première approche négliger les autres termes hyperfins. L'Hamiltonien comprend également le terme rotationnel H_{rot} et l'effet Zeeman dû au champ magnétique de 217 G . L'Hamiltonien effectif que nous allons utiliser pour interpréter les spectres expérimentaux est donc :

$$H = H_{rot} + H_{LI}(Cs) + H_{LI}(Rb) + H_{Zeeman}(Cs) + H_{Zeeman}(Rb) \quad (4.33)$$

A cause de la compétition entre interaction hyperfine et effet Zeeman il n'existe pas de représentation idéale de la base adiabatique. Pour effectuer nos calculs sur le niveau $\Omega = 1; v = 29; J = 1$ nous avons choisi de représenter la fonction d'onde par les vecteurs de la base découplée $|JM_J, I_1M_{I_1}, I_2M_{I_2}\rangle$. Ce choix a l'avantage d'être identique à celui utilisé pour l'étude du niveau $X^1\Sigma^+; v = 0$ (voir section 4.2), facilitant ainsi les futurs travaux sur les transitions entre ces deux niveaux.

Pour cet Hamiltonien effectif, les termes de couplages entre deux niveaux rotationnels sont faibles devant l'écart en énergie entre ces niveaux. Par conséquent on peut restreindre la base à un nombre limité de niveaux rotationnels. En pratique nous avons fait les calculs avec les niveaux $J = 1, J = 2$ et $J = 3$ ($J = 0$ n'est pas possible pour un état $\Omega = 1$) ce qui est suffisant pour étudier la structure du niveau $J = 1$.

La constante rotationnelle du niveau étant connue [158], et le champ magnétique étant fixé, les seuls paramètres libres de notre Hamiltonien effectif sont les constantes de couplage G_{Cs} et G_{Rb} des termes hyperfins $H_{LI}(Cs)$ et $H_{LI}(Rb)$ ainsi que l'origine des énergies du spectre. Un ajustement à la main de ces paramètres pour reproduire le spectre expérimental donne les valeurs $G_{Cs} = 85 \text{ MHz}$ et $G_{Rb} = 125 \text{ MHz}$, valeurs proches des estimations de la section précédente. La figure 4.24 montre le spectre ainsi reproduit.

La structure calculée et la structure expérimentale ont une largeur et une forme similaire, suggérant que notre Hamiltonien effectif décrit correctement l'interaction hyperfine dominante. Nous allons maintenant discuter plus en détails les différences entre les structures expérimentales et calculées.

4.4.2 Règle de sélection

Pour expliquer l'absence de certaines raies dans le spectre expérimental il faut se pencher sur la manière dont les molécules de Feshbach ont été obtenues. On part d'un échantillon de molécules de Feshbach se trouvant dans le niveau $|f_{Cs} = 4, m_{f_{Cs}} = 2; f_{Rb} = 2, m_{f_{Rb}} = 2; l = 2, m_l = 0\rangle$ [168]. La base utilisée ici est appropriée pour l'étude des molécules de longue élongation, mais pour étudier la transition vers le niveau $\Omega = 1; v = 29; J = 1$ il faut se placer dans la même représentation pour les deux niveaux. En utilisant l'algèbre des moments angulaires on obtient :

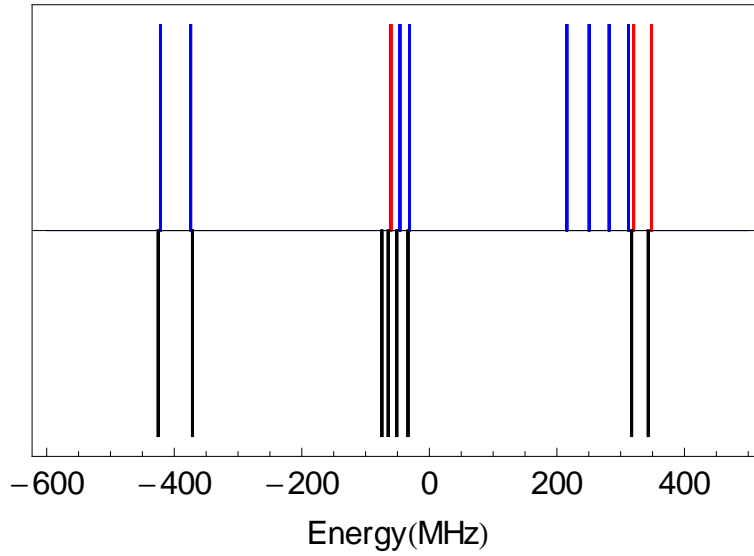


FIGURE 4.24 – Raies obtenues en utilisant un Hamiltonien effectif pour $M_F = 5$ (en bleu) et $M_F = 3$ (en rouge) et spectre expérimental correspondant (en noir) du niveau $\Omega = 1; v = 29; J = 1$ de $RbCs$

$$\begin{aligned}
 & |f_{Cs} = 4, m_{f_{Cs}} = 2; f_{Rb} = 2, m_{f_{Rb}} = 2; l = 2, m_l = 0\rangle = \\
 & \sum_{M_{I_{Cs}}, S, J, \Sigma} (-1)^J \sqrt{(2f_{Cs} + 1)(2S + 1)(2J + 1)(2l + 1)} \begin{pmatrix} s_{Cs} & I_{Cs} & f_{Cs} \\ m_{s_{Cs}} & M_{I_{Cs}} & -m_{f_{Cs}} \end{pmatrix} \\
 & \begin{pmatrix} s_{Cs} & s_{Rb} & S \\ m_{s_{Cs}} & m_{s_{Rb}} & -M_S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S & l & J \\ M_S & m_l & M_J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & S & l \\ -\Omega & \Sigma & m_l \end{pmatrix} \quad (4.34) \\
 & |JM_J; I_{Cs}M_{I_{Cs}}; I_{Rb}M_{I_{Rb}}\rangle
 \end{aligned}$$

La fonction d'onde d'une molécule de Feshbach est une combinaison linéaire de deux fonctions :

$$|M_{I_{Cs}} = 5/2; M_{I_{Rb}} = 3/2; M_J = 0\rangle \text{ et } |M_{I_{Cs}} = 3/2; M_{I_{Rb}} = 3/2; M_J = +1\rangle.$$

De plus on utilise pour exciter ces molécules de Feshbach un laser polarisé horizontalement, ce qui donne les règles de sélection : $\Delta M_{I_{Cs}} = \Delta M_{I_{Rb}} = 0$ et $\Delta M_J = \pm 1$

Au final les molécules dans le niveau $\Omega = 1; v = 29; J = 1$ contiennent l'un de ces trois caractères :

- $|M_{I_{Cs}} = 5/2; M_{I_{Rb}} = 3/2; M_J = +1\rangle$, pour une projection totale $M_F = 5$
- $|M_{I_{Cs}} = 5/2; M_{I_{Rb}} = 3/2; M_J = -1\rangle$, pour une projection totale $M_F = 3$
- $|M_{I_{Cs}} = 3/2; M_{I_{Rb}} = 3/2; M_J = 0\rangle$, pour une projection totale $M_F = 3$

La figure 4.25 montre le même calcul que la figure 4.24 mais la hauteur de chaque raie correspond ici à la somme des trois composantes accessibles. Comme on peut le voir les sous-niveaux qui contiennent très peu de ces composantes accessibles sont ceux qui n'apparaissent pas sur le spectre expérimental.

Il reste des différences entre le spectre expérimental et la position calculée des raies. En particulier, la sous-structure centrale expérimentale contient plus de raies que ce que

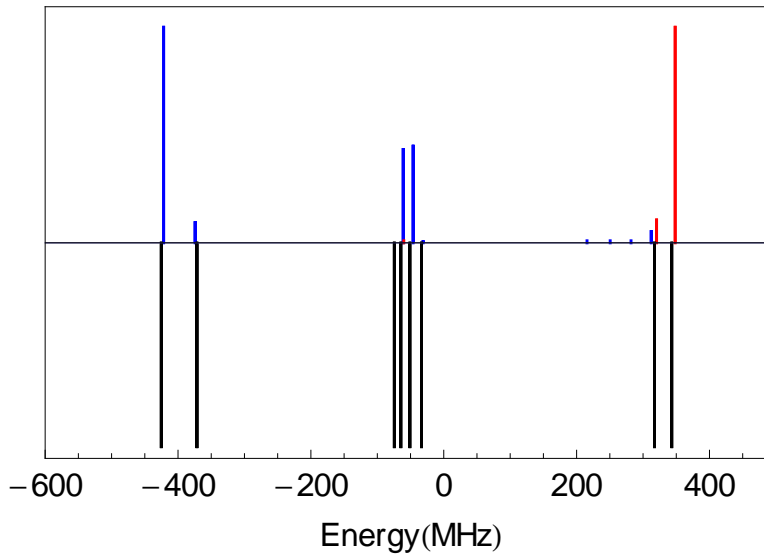


FIGURE 4.25 – Raies obtenues en utilisant un Hamiltonien effectif pour $M_F = 5$ (en bleu) et $M_F = 3$ (en rouge) et spectre expérimental correspondant (en noir) du niveau $\Omega = 1; v = 29; J = 1$ de $RbCs$. La hauteur des raies calculées correspond ici au poids des composantes accessible expérimentalement.

prévoit le modèle. Les recherches pour interpréter finement le spectre sont en cours. On mentionnera par exemple le couplage par interaction de Coriolis et par interaction de contact de Fermi avec le niveau $0^+; v = 38$, distant de seulement $15 GHz$, qui pourrait perturber la structure du niveau $\Omega = 1; v = 29$.

4.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons étudié la structure hyperfine de la molécule $^{87}RbCs$, l'objectif étant de pouvoir contrôler précisément l'état hyperfin de la molécule durant le transfert adiabatique STIRAP réalisé par l'équipe expérimentale d'Innsbruck. Ce transfert met en jeu trois niveaux. Le niveau initial, la molécule de Feshbach, avait déjà été étudié [186]. Pour le niveau final, le niveau $X^1\Sigma^+; v = 0$, nous avons repris les calculs de J. Hutson et al. [175] et nous les avons adaptés à la situation particulière de l'expérience envisagée, à savoir la présence à la fois d'un champ magnétique et d'un champ laser. Nous avons ensuite entrepris d'analyser la structure hyperfine du niveau relais envisagé, le niveau $0^+; v = 36; J = 1$.

Aucune étude générale n'existe à notre connaissance sur la structure hyperfine des états excités des molécules bialcalines. Nous avons comme première approche utilisé un modèle asymptotique afin d'estimer pour la molécule $^{87}RbCs$ la largeur de la structure hyperfine de l'ensemble des états électroniques convergeant vers la même limite de dissociation que les états 0^+ qui nous intéressent, la limite $5s + 6p$. Nous avons ainsi obtenu une structure du niveau $0^+; v = 36$ d'une largeur inférieure à $10 MHz$ et dont l'écart entre raies hyperfines est inférieur à la largeur naturelle du niveau, ce qui est cohérent avec les spectres expérimentaux discutés au chapitre précédent.

Le niveau voisin $\Omega = 1; v = 29$ a une structure de quelques centaines de MHz . Notre modèle n'inclut pas la rotation de la molécule mais en utilisant un Hamiltonien

effectif nous avons pu à partir des courbes de notre modèle asymptotique obtenir une première estimation des constantes de couplage des interactions hyperfines mises en jeu. Grâce à ces estimations nous avons pu commencer à interpréter de manière fine des spectres préliminaires concernant ce niveau $\Omega = 1; v = 29$. Grâce à cette connaissance de la structure hyperfine des niveaux initial, final et relais, un nouveau schéma STIRAP a pu être proposé et les premières molécules $^{87}\text{RbCs}$ dans le niveau $X^1\Sigma^+; v = 0; J = 0$ ont été obtenues expérimentalement. Le travail expérimental se poursuit actuellement pour augmenter l'efficacité du processus, notamment en implémentant la matrice optique, tandis que les travaux théoriques pour affiner le modèle continuent aussi, afin de prédire la structure hyperfine de tous les niveaux des états excités.

Chapitre 5

Interactions à longue portée entre dimères d'alcalins

Au cours des chapitres précédents nous avons donné un aperçu d'une méthode utilisée pour obtenir un gaz ultra-froid de molécules polaires dans leur état fondamental absolu. En utilisant un champ électrique statique [193] ou en les manipulant dans une matrice optique [194], ces molécules peuvent désormais être contrôlées dans tous leurs degrés de liberté qu'ils soient internes (électronique, vibrationnel, rotationnel [26, 34] ou hyperfin [195]) ou externes.

Les molécules hétéronucléaires bialcalines peuvent être, suivant l'espèce, réactives ou non-réactives. Ainsi les travaux de la référence [196] ont montré que dans leur état fondamental les molécules LiNa, LiK, LiRb, LiCs et KRb peuvent réagir pour former les molécules homonucléaires associées, par exemple :



Au contraire pour les molécules NaK, NaRb, NaCs, KCs et RbCs les réactions de ce type sont endothermiques et ne peuvent avoir lieu à très basse température.

La réactivité des molécules est un avantage dans le cadre de la chimie ultra-froide [5, 64]. Elle permet d'avoir des collisions à basse énergie où l'état initial des constituants de la réaction est parfaitement contrôlé permettant ainsi d'étudier finement la dynamique de la collision [197]. La non-réactivité, elle, permet d'avoir un gaz stable de molécules dans leur état fondamental, condition indispensable pour la réalisation d'un condensat. Le condensat formé par ces molécules non-réactives peuvent servir par exemple de simulateurs quantiques.

Dans les deux cas il est crucial de déterminer les propriétés collisionnelles de ces systèmes. Aux températures ultra-froides les taux de collisions inélastiques sont calculés en utilisant des modèles universels [198] qui font intervenir les interactions à longue portée entre deux molécules. Dans le cas des molécules réactives et notamment la molécule KRb, ces collisions ont déjà été étudiées de manière intensive [159, 161], en particulier quand les molécules sont dans leur état fondamental absolu $X^1\Sigma^+; v = 0; J = 0$. Une étude globale pour tout niveau vibrationnel de l'état fondamental couvrant les deux catégories de molécules bialcalines réactives et non-réactives manque. Ce chapitre a donc pour but de déterminer pour chacune des 10 molécules hétéronucléaires bialcalines les interactions à longue portée entre deux molécules identiques situées dans leur état électronique, vibrationnel et rotationnel fondamental, mais aussi pour des molécules situées

dans un niveau vibrationnel excité. En effet certaines équipes, par exemple celle de Weidemüller portant sur l'étude de molécules froides de LiCs étudient grâce à des techniques de photoassociation d'atomes, des gaz de molécules situées dans leur état électronique fondamental mais dans un niveau vibrationnel excité [199].

Nous commencerons ce chapitre par développer le formalisme utilisé pour étudier les interactions à longue portée. Le formalisme de l'interaction molécule-molécule étant similaire à celui portant sur le système atome-atome nous commencerons par tester la validité de la méthode en présentant l'exemple du système Cs-Cs. La deuxième section sera consacrée à l'étude détaillée des interactions molécule-molécule RbCs-RbCs. Ce choix a été motivé par notre collaboration avec Innsbruck et constitue une suite logique du travail mené sur cette molécule et présenté dans le chapitre précédent. Nous avons choisi cette molécule pour étudier de manière approfondie la contribution de chaque transition mise en jeu dans le calcul. La troisième section sera consacrée à l'étude globale des 10 molécules hétéronucléaires bialcalines ainsi qu'à leur comparaison. La quatrième section s'attachera à comparer Hamiltonien rotationnel et Hamiltonien longue-portée et donnera des pistes pour effectuer une étude au-delà de l'approche perturbative usuelle. Enfin la cinquième section montrera une autre application de ces calculs en s'intéressant cette fois au système atome-molécule dans le but de réaliser la formation de trimères.

5.1 Forme générale

L'Hamiltonien d'interaction à longue distance entre deux particules (atome ou molécule) A et B est donné par la formule (1.34) du chapitre 1. On rappelle ici cette expression :

$$V^{el} = \sum_{l_A, l_B=0}^{\infty} \frac{V_{l_A l_B}(A, B)}{R^{l_A+l_B+1}} \text{ où} \quad (5.2)$$

$$V_{l_A l_B}(A, B) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{M=-\min(l_A, l_B)}^{\min(l_A, l_B)} \frac{(-1)^{l_B} (l_A + l_B)!}{\sqrt{(l_A + M)!(l_A - M)!(l_B + M)!(l_B - M)!}} Q_{l_A}^M(A) Q_{l_B}^{-M}(B)$$

où dans le cadre de l'interaction molécule A - molécule B la distance R désigne la distance intermoléculaire entre les centres de masses de A et B . $Q_i^m(A)$ et $Q_j^{-m}(B)$ correspondent aux moments multipolaires de A et B que nous avons présentés dans le chapitre 1. L'axe de quantification Z pour les projections $\pm M$ est orienté de la molécule A vers la molécule B ce qui fait apparaître le facteur $(-1)^{l_B}$. Cette approche multipolaire est valable tant que la distance intermoléculaire est suffisamment grande pour que les nuages électroniques des deux molécules ne se recouvrent pas. Le rayon de Leroy donne une estimation de cette distance limite au delà de laquelle notre formalisme est adapté.

L'Hamiltonien total comprend, en plus de ce terme d'interaction, les termes cinétiques et électroniques (voir chapitre 1). La situation est ici un peu plus compliquée que dans le cas atome-atome car les termes cinétiques font apparaître la vibration et la rotation propre de chacune des deux molécules A et B en plus de la vibration/rotation de l'ensemble du système AB .

Il existe néanmoins dans le cadre de notre étude une hiérarchie claire des énergies du système. En effet on rappelle que l'on s'intéresse aux interactions entre molécules

bialcalines situées dans un niveau rovibrationnel lié de leur état électronique fondamental. Lorsque deux molécules s'approchent, le potentiel d'interaction multipolaire ne fait que perturber légèrement leur état rotationnel. Cette hypothèse devrait rester valable tant que la distance intermoléculaire reste grande. Le potentiel multipolaire ayant une dépendance en $1/R^n$, en dessous d'une distance limite $R = R^*$ ce potentiel sera comparable aux énergies rotationnelles et l'approche perturbative n'est plus adaptée. Dans la section 5.4 nous précisons cette condition de validité et donnerons des estimations de cette distance R^* . On peut donc adopter dans un premier temps une approche perturbative du problème ou l'énergie à l'ordre zéro est la somme des énergies des dimères A et B indépendants l'un de l'autre. Les fonctions d'ondes non perturbées sont :

$$|\Psi_0\rangle = |\Psi_0(A)\Psi_0(B)\rangle = |X^1\Sigma^+; v_A; J_A M_A\rangle |X^1\Sigma^+; v_B; J_B M_B\rangle \quad (5.3)$$

L'étude de ce manuscrit se focalise sur les termes d'interactions dipôle-dipôle correspondants aux indices $i = j = 1$ de l'équation 5.2, on note alors $V_{(l_A=l_B=1)}^{el} = V_{dd}$, un développement similaire pouvant être effectué pour les autres moments multipolaires. Par ailleurs on se limitera aux deux premiers ordres de la théorie des perturbations. On ne traitera pas non plus dans ce manuscrit des termes cinétiques de l'ensemble AB ce qui revient à supposer que la collision entre les deux molécules a lieu en onde s .

5.1.1 Interaction électrostatique

Le terme du premier ordre est appelé terme électrostatique car il correspond à l'interaction entre les moments dipolaires permanents propres des deux molécules. Il s'écrit :

$$V_{dd}^{(1)} = \langle \Psi_0(A)\Psi_0(B) | V_{dd} | \Psi_0(A)\Psi_0(B) \rangle \quad (5.4)$$

ce qui donne pour l'interaction dipôle permanent - dipôle permanent :

$$\begin{aligned} V_{dd}^{(1)} &= -\frac{2}{R^3} \sum_M \frac{1}{1+|M|} \langle Q_1^M(A) Q_1^{-M}(B) \rangle \\ &= -\frac{2}{R^3} \sum_M \frac{1}{1+|M|} d_p^A d_p^B \langle J_A M_A | D_{M,0}^1(A) | J_A M_A \rangle \\ &\quad \langle J_B M_B | D_{-M,0}^1(B) | J_B M_B \rangle \end{aligned} \quad (5.5)$$

Avec $l_A = l_B = 1$ on a pu réécrire le dénominateur de l'équation 5.2 sous une forme condensée $1 + |M|$. d_p^A et d_p^B sont les dipôles permanents des molécules A et B . Ces dipôles permanents sont évalués dans le référentiel propre à chacune des molécules qui est différent du référentiel de la molécule AB dans lequel on se place. Cette nécessité de changer de référentiel explique la présence des deux matrices de rotation $D_{M,0}^1(A)$ et $D_{-M,0}^1(B)$. L'indice 0 dans ces matrices de rotation vient du fait que seule la composante du moment dipolaire permanent d_p^A selon l'axe z du référentiel moléculaire de A est non nulle et de même pour B .

Il reste la partie rotationnelle à évaluer. On a un terme de la forme :

$$\langle J_A M_A | D_{M,0}^1(A) | J_A M_A \rangle = (-1)^{M_A} (2J_A + 1) \begin{pmatrix} J_A & 1 & J_A \\ -M_A & -M & M_A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_A & 1 & J_A \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

et de même pour la molécule B. Le deuxième symbole $3j$ de cette expression est strictement égal à 0. On retrouve ici le résultat général que les molécules bialcalines situées dans un état électronique Σ ne possèdent pas de moment multipolaire d'ordre impair. En particulier dans le cas qui nous intéresse, ces molécules lorsqu'elles ne sont pas soumises à un champ extérieur, ne possèdent pas de moment dipolaire permanent. Le dipôle existant dans leur référentiel propre est moyenné à 0 lorsqu'on prend en compte la rotation de la molécule. Cela signifie que l'on a pour l'interaction dipôle permanent - dipôle permanent :

$$V_{dd}^{(1)} = 0 \quad (5.7)$$

Le terme dominant de l'interaction va donc être le terme de second ordre, c'est à dire le terme de Van der Waals.

5.1.2 Interaction de Van der Waals

Les termes du second ordre font intervenir l'ensemble des états excités de A et de B. Plus précisément on a une somme sur tous les états électroniques, vibrationnels, rotationnels excités qu'ils soient liés ou libres :

$$V_{dd}^{(2)} = \sum_{(i,j) \neq (0,0)} \frac{|\langle \Psi_i(A) \Psi_j(B) | V_{dd} | \Psi_0(A) \Psi_0(B) \rangle|^2}{(E_0(A) - E_i(A)) + (E_0(B) - E_j(B))} \quad (5.8)$$

On notera dans cette somme que si une seule des deux molécules est excitée le terme sera nul à cause de l'absence de dipôle permanent. Seuls les termes où les deux molécules sont excités ont une contribution non nulle. La condition $(i, j) \neq (0, 0)$ est donc notre cas équivalente à $(i \neq 0 \text{ et } j \neq 0)$. Ce terme correspond donc à une interaction dipôle induit - dipôle induit. En explicitant l'Hamiltonien multipolaire on obtient :

$$V_{dd}^{(2)} = -\frac{4}{R^6} \sum_{(i,j) \neq 0} \frac{1}{(E_i(A) - E_0(A)) + (E_j(B) - E_0(B))} \sum_{M, q_A, M', q'_A, q_B, q'_B} \frac{1}{(1 + |M|)(1 + |M'|)} \mu_{q_B}^j \mu_{q_A}^i \mu_{q'_B}^j \mu_{q'_A}^i \quad (5.9)$$

$$\begin{aligned} & \langle J_A M_A | D_{-M', -q'_A}^1(A) | J_i M_i \rangle \langle J_B M_B | D_{M', -q'_B}^1(B) | J_j M_j \rangle \\ & \langle J_i M_i | D_{M, -q_A}^1(A) | J_A M_A \rangle \langle J_j M_j | D_{-M, -q_B}^1(B) | J_B M_B \rangle \end{aligned}$$

où $\mu_{q_A}^i$ et $\mu_{q_B}^j$ sont les moments dipolaires de transition évalués dans le référentiel propre des molécules A et B (c'est à dire correspondant à l'intégration du dipôle sur les coordonnées électroniques et radiales uniquement). Afin d'alléger les notations on note M_i et M_j les projections de J_i et J_j sur l'axe intermoléculaire, par ailleurs au lieu d'utiliser les symboles $3J$ on va ici se servir des coefficients de Clebsch-Gordan pour exprimer les propriétés des matrices de rotations [110]. Les molécules étant dans leur état électronique fondamental ($\Omega = 0$) on va avoir les relations :

$$\langle J_A M_A | D_{M, q}^1 | J_i M_i \rangle = \sqrt{\frac{2J_A + 1}{2J_i + 1}} C_{1M J_A M_A}^{J_i M_i} C_{1q J_A 0}^{J_i q} \quad (5.10)$$

et de même pour B. On obtient donc une interaction dipôle induit - dipôle induit de la forme :

$$V_{dd}^{(2)} = -\frac{4}{R^6} \sum_{(i,j) \neq 0} \frac{1}{(E_i(A) - E_0(A)) + (E_j(B) - E_0(B))} \sum_{M, q_A, M', q'_A, q_B, q'_B} \frac{1}{(1 + |M|)(1 + |M'|)} \mu_{q_B}^j \mu_{q_A}^i \mu_{q'_B}^j \mu_{q'_A}^i \quad (5.11)$$

$$C_{1-M' J_i M_i}^{J_A M_A} C_{1-q'_A J_i q'_A}^{J_A 0} C_{1M' J_j M_j}^{J_B M_B} C_{1-q'_B J_j q'_B}^{J_B 0}$$

$$C_{1M J_A M_A}^{J_i M_i} C_{1-q_A J_A 0}^{J_i - q_A} C_{1-M J_B M_B}^{J_j M_j} C_{1-q_B J_B 0}^{J_j - q_B}$$

Cette somme peut être factorisée en utilisant l'égalité valable pour tout couple (x, y) positif (nous verrons à la section 5.5 comment traiter le cas x ou y négatif, cas qui apparaît lorsque les molécules ne sont pas dans leur niveau de plus basse énergie) :

$$\frac{1}{x + y} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{xy}{(x^2 + \omega^2)(y^2 + \omega^2)} d\omega \quad (5.12)$$

En prenant $x = \Delta E(A)$ et $y = \Delta E(B)$ on fait apparaître des termes correspondants à une polarisabilité prise à fréquence imaginaire (voir [200]) :

$$\alpha_{q_A}^A(i\omega) = 2 \sum_{i \neq 0} \frac{(E_i(A) - E_0(A))}{(E_i(A) - E_0(A))^2 + \omega^2} (\mu_{q_A}^i)^2 \quad (5.13)$$

et de même pour B. Cette astuce mathématique nous permet de séparer les contributions de la molécule A de celle de la molécule B. En séparant comme au chapitre 2.9 la polarisabilité parallèle α_{\parallel} (due à μ_0) de la polarisabilité perpendiculaire α_{\perp} (due à $\mu_{\pm 1}$) on obtient :

$$V_{dd}^{(2)} = -\frac{2}{\pi R^6} \sum_{M, M', J_i, J_j, M_i, M_j} \frac{1}{(1 + |M|)(1 + |M'|)} \frac{(2J_A + 1)(2J_B + 1)}{(2J_i + 1)(2J_j + 1)} \quad (5.14)$$

$$C_{1-M' J_A M_A}^{J_i M_i} C_{1M J_A M_A}^{J_i M_i} C_{1M' J_B M_B}^{J_j M_j} C_{1-M J_B M_B}^{J_j M_j}$$

$$\int_0^\infty \left((C_{10 J_A 0}^{J_i 0})^2 \alpha_{\parallel}^A(i\omega) + 2 (C_{11 J_A 0}^{J_i 1})^2 \alpha_{\perp}^A(i\omega) \right)$$

$$\left((C_{10 J_B 0}^{J_j 0})^2 \alpha_{\parallel}^B(i\omega) + 2 (C_{11 J_B 0}^{J_j 1})^2 \alpha_{\perp}^B(i\omega) \right) d\omega$$

On a utilisé, pour rassembler les coefficients similaires, la transformation [110] :

$$C_{a\alpha b\beta}^{c\gamma} = (-1)^{a-\alpha} \sqrt{\frac{2c+1}{2b+1}} C_{c\gamma a-\alpha}^{b\beta} \quad (5.15)$$

Il nous reste à expliciter la partie angulaire de cette expression. On s'intéresse pour le moment aux molécules situées dans leur niveau rotationnel fondamental donc $J_A = J_B = M_A = M_B = 0$. Dans ce cas les seules transitions permises sont celles vers les sous niveaux $J = 1; M_J$. En calculant les coefficients angulaires pour chacune de ces transitions (on rappelle que $C_{1000}^{10} = C_{1\pm 100=1}^{1\pm 1}$), on obtient :

$$V_{dd}^{(2)} = -\frac{3}{\pi R^6} \int_0^\infty \left(\frac{1}{3} \alpha_{\parallel}^A(i\omega) + \frac{2}{3} \alpha_{\perp}^A(i\omega) \right) \left(\frac{1}{3} \alpha_{\parallel}^B(i\omega) + \frac{2}{3} \alpha_{\perp}^B(i\omega) \right) d\omega \quad (5.16)$$

On reconnaît ici les polarisabilités isotropes $\alpha_A = \frac{1}{3} \alpha_{\parallel}^A + \frac{2}{3} \alpha_{\perp}^A$. Le même calcul peut être fait pour la molécule B . On retrouve donc au final l'expression usuelle de l'interaction de Van der Waals en introduisant le coefficient C_6 :

$$V_{dd}^{(2)} = -\frac{C_6}{R^6} \quad (5.17)$$

$$C_6 = \frac{3}{\pi} \int \alpha_A(i\omega) \alpha_B(i\omega) d\omega$$

Dans la suite de ce chapitre on discutera de l'interaction entre molécules A et B identiques d'où $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$.

5.1.3 Décomposition de l'interaction

On va chercher dans ce chapitre à évaluer le potentiel dû à l'interaction dipôle induit - dipôle induit ce qui nécessite de calculer le coefficient C_6 . Toutefois il peut être intéressant de décomposer ce C_6 en une somme de plusieurs termes mettant chacun en jeu une caractéristique particulière de la molécule. En effet l'expression 5.17 du C_6 dépend de la polarisabilité de la molécule diatomique. Or cette polarisabilité se déduit d'une somme sur tous les états excités possibles. En particulier la somme contient les transitions vers les niveaux appartenant à l'état électronique fondamental et des transitions vers des états électroniques excités. On peut donc séparer les contributions de ces deux types de transitions et écrire :

$$\alpha(i\omega) = \alpha_e(i\omega) + \alpha_g(i\omega) \quad (5.18)$$

où α_e se réfère aux états excités et α_g à l'état fondamental (ground). Avec cette séparation le C_6 s'écrit :

$$C_6 = \frac{3}{\pi} \int \alpha_g(i\omega) \alpha_g(i\omega) d\omega + \frac{3}{\pi} \int \alpha_e(i\omega) \alpha_e(i\omega) d\omega + \frac{3}{\pi} \int 2\alpha_e(i\omega) \alpha_g(i\omega) d\omega \quad (5.19)$$

$$= C_6^g + C_6^e + C_6^{g-e}$$

Le terme C_6^g est majoritairement dû aux transitions purement rotationnelles au sein d'un même niveau électronique et vibrationnel. Techniquement ce terme comprend également des transitions entre deux niveaux vibrationnels, mais comme mentionnées lors de l'étude de la polarisabilité dynamique ces transitions ont une contribution très faible, on peut donc les négliger. En effet les fonctions d'ondes vibrationnelles d'un même état sont orthonormées, le recouvrement entre deux niveaux différents est strictement égale à zéro $\int \Psi_v \Psi_v^* dR = 0$. Cela n'implique pas que la moyenne d'un opérateur dépendant de la distance internucléaire R soit nulle mais les moments dipolaires

électroniques permanents sont des fonctions de R lentement variables comparées aux oscillations des fonctions d'onde vibrationnelles et par conséquent le moment résultant, $d_{vv'} = \int \Psi_v d_p(R) \Psi_{v'}^* dR$, est proche de zéro.

Partant d'une molécule dans l'état $J = 0$ les règles de sélection limitent les transitions permises à la transition $J = 0 \rightarrow J = 1$. Avec une seule transition le calcul de l'intégrale peut être effectué de manière analytique, on trouve en accord avec la référence [61] :

$$C_6^g = \frac{d_p^4}{6B_v} \quad (5.20)$$

Avec B_v la constante rotationnelle de la molécule diatomique et d_p son dipôle permanent dans son référentiel propre (à ne pas confondre avec le dipôle permanent dans le référentiel du tétramère que nous avons trouvé égal à 0).

On peut éventuellement aller plus loin dans la décomposition du C_6 en séparant les contributions de chaque état électronique. On a alors une somme sur tous les états électroniques $\alpha = \sum_j \alpha_j$. On a ainsi au total :

$$\begin{aligned} C_6 &= \frac{3}{\pi} \sum_{j,k} \int_{\omega} \alpha_j(i\omega) \alpha_k(i\omega) d\omega \\ &= \sum_{j,k} C_6^{jk} \end{aligned} \quad (5.21)$$

On peut ainsi en évaluant les termes de cette somme séparément en déduire la contribution de chaque état électronique au potentiel d'interaction total.

5.1.4 Exemple du système atome - atome

Le formalisme présenté ci-dessus porte sur les interactions entre molécules diatomiques mais il peut être appliqué à d'autres systèmes, en particulier la formule 5.17 est valable pour des interactions entre atomes dans leur état fondamental si on remplace la polarisabilité isotrope par la polarisabilité scalaire atomique. Des études très précises [83] étant disponibles sur les C_6 des atomes alcalins nous avons commencé par regarder les interactions entre atome de Cs dans leur état fondamental $6s$ afin de tester la validité de nos calculs.

Interaction Cs-Cs

La polarisabilité atomique à fréquence imaginaire est évaluée en partant des mêmes données utilisées pour calculer la polarisabilité à fréquence réelle (voir section 2.2). Dans le cas de l'atome de Cs ce calcul fait intervenir les moments dipolaires et énergies des transitions $6s_{1/2} - 6p_{1/2}$, $6s_{1/2} - 6p_{3/2}$, $6s_{1/2} - 7p_{1/2}$ et $6s_{1/2} - 7p_{3/2}$ venant de la référence [113] ainsi que deux transitions effectives représentant la contribution du cœur ionique (voir section 2.2.2).

Nous obtenons un coefficient de Van der Waals de $C_6 = 6\,776 \text{ a.u.}$, en bon accord avec la valeur de $6\,846 \text{ a.u.}$ de [83]. L'écart de 1 % peut être attribué à la différence entre les moments dipolaires de transition utilisés. Par ailleurs notre calcul de polarisabilité ne contient pour l'électron de valence que les transitions vers les états $6p$ et $7p$, la troncature de la somme aux deux premiers états excités limite notre précision.

Influence de la polarisabilité du cœur ionique

Le détail des calculs des C_6 montre un résultat intéressant. En effet si au lieu d'utiliser la polarisabilité totale on utilise la polarisabilité uniquement dû à l'électron de valence excluant ainsi le terme de cœur α_c (voir section 2.2.2), on obtient : $C_6 = 5\,783$ *a.u.*, soit une différence de $\approx 15\%$ avec le coefficient total.

En fait dans le cas des transitions du cœur le recouvrement des fonctions d'onde entre l'état initial et l'état excité est important, le moment dipolaire est du même ordre de grandeur que pour les transitions de l'électron de valence. Dans le cas du calcul de la polarisabilité à fréquence réelle (voir chapitre 2) le terme de cœur (énergies de transition un ordre de grandeur supérieures à celles de l'électron de valence) avait une faible contribution car lorsque l'on se concentre sur des fréquences infrarouges, le terme de cœur est hors résonance. Par contre pour le coefficient C_6 on regarde la polarisabilité pour des fréquences imaginaires allant jusqu'à l'infini, dans cette situation toutes les transitions peuvent être considérées comme hors résonance, on ne peut donc plus négliger les transitions des électrons du cœur par rapport à celles de l'électron de valence.

5.2 Système RbCs-RbCs, cas $J = 0$

Dans ce qui suit nous étudierons en détail la molécule RbCs. Les résultats concernant les autres molécules seront présentés dans la section 5.3. Les molécules RbCs se trouvent dans un niveau $v, J = 0$ de leur état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$. Les courbes de potentiel électroniques et les moments dipolaires de transition électroniques utilisés pour calculer la polarisabilité à fréquence imaginaire sont identiques à ceux utilisés au chapitre 2 pour les calculs de la polarisabilité à fréquence réelle.

5.2.1 Estimation des coefficients

Le calcul du coefficient C_6 mettant en jeu des milliers de transitions on ne peut pas faire un calcul analytique complet. Toutefois, avant de présenter les résultats numériques, il peut être intéressant de procéder à quelques approximations afin de se faire une idée des ordres de grandeur attendus. En effet chaque état électronique contribue à la polarisabilité d'une molécule par une somme pondérée sur les transitions depuis l'état initial. On peut en première approximation remplacer ces sommes pondérées par une valeur moyenne, le terme dominant de la série de Padé [201], en introduisant une fréquence effective η_j . La polarisabilité partielle, contribution d'un état, s'écrit alors :

$$\alpha_j(i\omega) = \frac{\alpha_{0j}}{1 + \left(\frac{\omega}{\eta_j}\right)^2} \quad (5.22)$$

où α_{0j} est la contribution de l'état électronique j à la polarisabilité statique. Chaque état étant maintenant décrit par une unique transition effective les intégrales donnant les coefficients partiels C_6^{jk} peuvent être évaluées de manière analytique :

$$\begin{aligned}
C_6^{jk} &= \frac{3}{\pi} \int_{\omega} \alpha_j(i\omega) \alpha_k(i\omega) d\omega \\
&= \frac{3\alpha_{0j}\alpha_{0k}}{\pi} \int_{\omega} \frac{1}{(1 + (\frac{\omega}{\eta_j})^2)(1 + (\frac{\omega}{\eta_k})^2)} d\omega \\
&= \frac{3\alpha_{0j}\alpha_{0k}}{2} \left(\frac{\eta_j \eta_k}{\eta_j + \eta_k} \right)
\end{aligned} \tag{5.23}$$

Pour $j = k$ on obtient la contribution direct de chaque état :

$$C_6^{jj} = \frac{3}{4} \alpha_{0j}^2 \eta_j \tag{5.24}$$

On notera que cette expression redonne pour l'état fondamental $X^1\Sigma^+$, noté X, le résultat détaillé précédemment : $C_6^{XX} = C_6^g$

Prenons l'exemple des molécules RbCs dans un niveau vibrationnel peu élevé pour regarder les ordres de grandeur. Le moment dipolaire permanent est de l'ordre de 0.5 a.u. et la constante rotationnelle de $1.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, la formule 5.20 donne alors $C_6^{XX} = C_6^g \approx 3.4 \times 10^5 \text{ a.u.}$. En ce qui concerne les états excités, les transitions $X^1\Sigma^+ - A^1\Sigma^+$ ont une énergie de l'ordre de 10^4 cm^{-1} et une contribution à la polarisabilité statique de 300 a.u. (résultat du chapitre 2). On obtient donc, avec la formule 5.24, pour le coefficient partiel donnant la contribution directe de l'état A : $C_6^{AA} \approx 3.4 \times 10^3 \text{ a.u.}$. Les transitions vers l'état $B^1\Pi$ donnent un ordre de grandeur comparable. Le coefficient C_6 étant relié à l'inverse des énergies de transition les états plus excités devraient avoir une contribution beaucoup plus faible. Finalement le terme croisé donne $C_6^{AX} = 120 \text{ a.u.}$. L'état fondamental contribue donc à hauteur de 10^5 a.u. , les états excités 10^4 a.u. et les termes croisés donnent 10^2 a.u. . De ces estimations on déduit que l'interaction longue portée entre deux molécules possédant un fort moment dipolaire est dominée par la contribution des transitions rotationnelles, terme C_6^g . Ayant une idée des ordres de grandeur attendus, nous allons dans la suite de ce chapitre discuter les résultats des calculs numériques où la polarisabilité est calculée en effectuant une somme sur toutes les transitions possibles.

5.2.2 Résultats numériques

En utilisant la formule 5.17 on obtient le coefficient C_6 d'interaction longue portée pour deux molécules situées dans le même niveau $X^1\Sigma^+; v; J = 0$. Nous avons également calculé les coefficients partiels C_6^{jj} afin de regarder la contribution directe de chaque état électronique. La figure 5.1 montre les résultats de ces calculs. A $v = 0$, on retrouve nos estimations précédentes pour les valeurs du coefficient C_6 , ces valeurs diminuent fortement pour des niveaux vibrationnels v excités. Cette variation est reliée principalement à la variation du moment dipolaire permanent des molécules bialcalines. Comme on peut le voir sur la figure 5.3 celui-ci est maximal lorsque le dimère se trouve proche de sa position d'équilibre puis se rapproche de zéro lorsque les deux atomes sont très éloignés l'un de l'autre, ce qui est en moyenne le cas pour des niveaux vibrationnels élevés.

Lorsque les molécules se trouvent dans leur dernier niveau vibrationnel lié les atomes sont tellement éloignés les uns des autres que l'on se retrouve dans un système

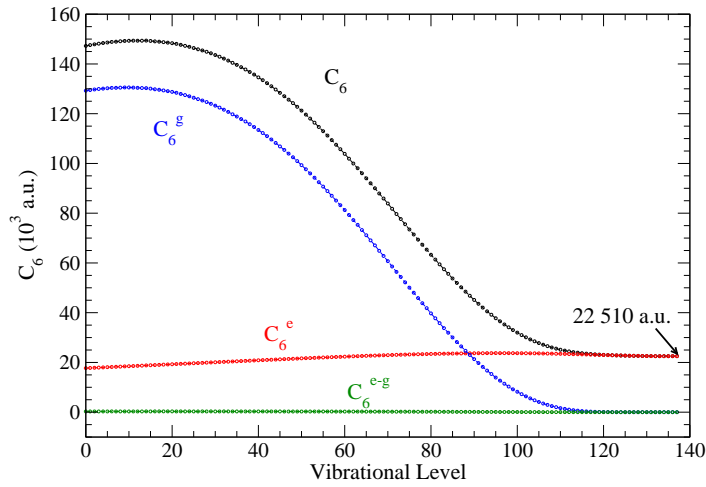


FIGURE 5.1 – (*RbCs*) Coefficient total C_6 (courbe noire), ainsi que les coefficients partiels C_6^g (courbe bleue), C_6^e (courbe rouge) et C_6^{g-e} (courbe verte) en fonction du niveau vibrationnel de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ dans lequel se trouvent les deux molécules en interaction.

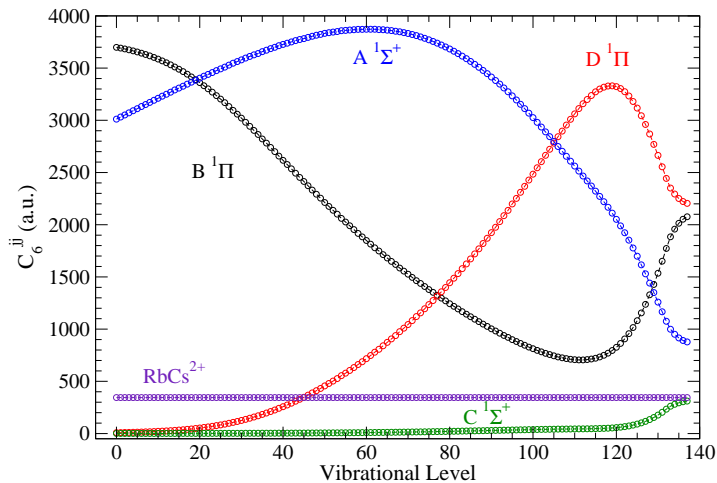


FIGURE 5.2 – (*RbCs*) Coefficient partiel C_6^{ij} des états électroniques ayant les plus fortes contributions en fonction du niveau vibrationnel dans lequel se trouvent les deux molécules en interaction. Ces 4 états dominants sont les états $A^1\Sigma^+$, $C^1\Sigma^+$, $B^1\Pi$, $D^1\Pi$. On donne également la contribution du terme de cœur dû aux transitions du cœur ionique Cs^+ .

au comportement similaire à celui de quatre atomes libres. L'interaction longue portée est alors donnée par la somme des différentes interactions atomes-atomes possibles :

$$C_6 = C_6^{Rb-Rb} + C_6^{Cs-Cs} + C_6^{Rb-Cs} + C_6^{Cs-Rb} \quad (5.25)$$

En utilisant les coefficients atome-atome donné par la référence [115] on obtient avec cette formule $C_6 = 22\,862 \text{ a.u.}$, tandis que notre calcul complet donne une valeur proche de $22\,510 \text{ a.u.}$ L'écart de 1.5 % vient d'une différence sur les moments de transition dipolaires comme nous l'avions déjà évoqué dans la section 5.1.4.

On remarquera en regardant la figure 5.2 des coefficients partiels que comme dans le cas atomique la prise en compte des transitions de cœur est indispensable pour décrire correctement le comportement des molécules. Les contributions des transitions des électrons de cœur, données par la courbe violette $C_6^{RbCs^{2+}}$, sont supérieures à 10 % des contributions de l'état dominant.

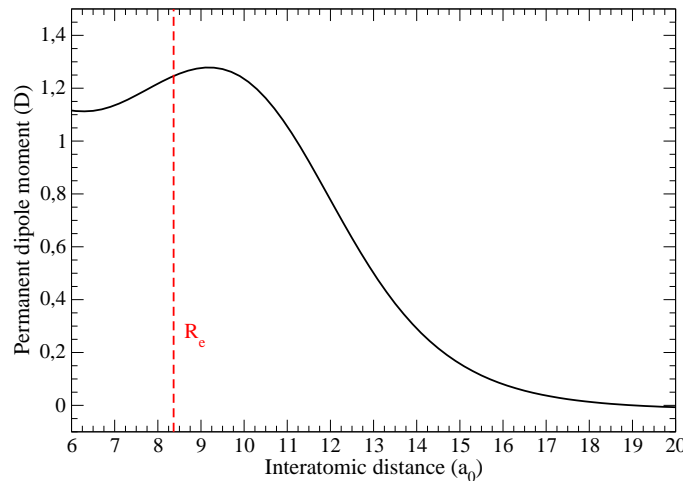


FIGURE 5.3 – (*RbCs*) Moment dipolaire électronique permanent de la molécule *RbCs* dans son état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$ en fonction de la distance internucléaire. La distance d'équilibre R_e de la molécule est indiquée par la droite en pointillés.

5.2.3 Incertitude des calculs

Dans les sous sections suivantes nous avons cherché à détailler les différents facteurs pouvant limiter la précision de nos calculs.

Troncature de la somme

La polarisabilité dynamique à fréquence réelle ou imaginaire est calculée au moyen d'une somme infinie sur toutes les transitions (voir formule 5.13). Nous avons déjà discuté au chapitre 2 de la convergence de cette somme pour un calcul de la polarisabilité à une fréquence réelle donnée. Pour le calcul du coefficient C_6 intervient l'intégrale de la polarisabilité sur des fréquences imaginaires allant de zéro à l'infini (voir formule

5.17). Mathématiquement la convergence d'une somme pour une fréquence n'est pas une condition suffisante pour assurer la convergence de l'intégrale sur les fréquences de la dite somme. Il faut donc regarder la convergence du coefficient C_6 en fonction du nombre d'état électroniques considérés indépendamment de notre étude du chapitre 2.

Les contributions dominantes viennent des quatre premiers états excités, chaque état électronique supplémentaire utilisé dans le calcul augmente la valeur de C_6^e d'un peu moins de 1 % (150 *a.u.*) (voir figure 5.4). En allant jusqu'aux états $(7)^1\Sigma^+$ et $(5)^1\Pi$ on obtient une augmentation de 5% (1 000 *a.u.*). Le coefficient C_6 subit la même augmentation en valeur absolue, c'est à dire $\approx 1\,000$ *a.u.*, ce qui représente un peu moins de 1% de la valeur totale du C_6 représentée sur la figure 5.5.

Une comparaison des moments dipolaires de transition montrent que les états non utilisés dans le calcul auront une contribution au moins quatre fois plus faible, ainsi celle de l'état $(8)^1\Pi$ a été évaluée à 8 *a.u.*. Sachant que la contribution d'un état est une fonction décroissante de l'énergie de transition et que les moments dipolaires sont eux aussi plus faibles on en conclut que les états plus excités auront un impact négligeable. On a donc obtenu une convergence de notre calcul en incluant l'état électronique fondamental et 11 états électroniques excités (les 6 premiers états Σ et les 5 premiers états Π).

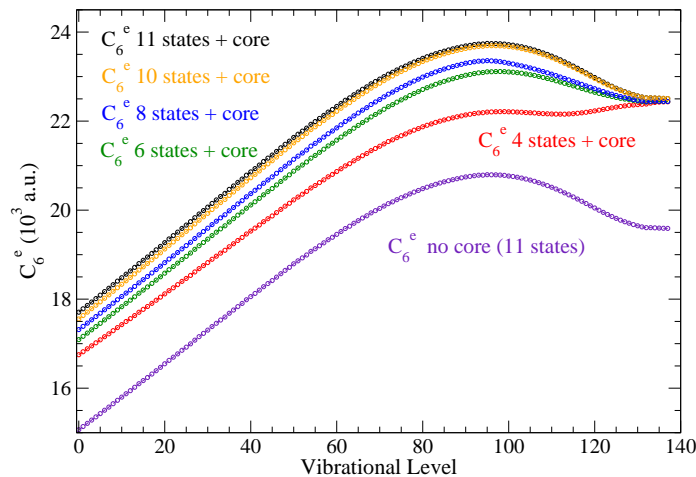


FIGURE 5.4 – (*RbCs*) Coefficient C_6^e en fonction du niveau vibrationnel des deux molécules diatomiques. La convergence des calculs est étudiée en comparant les résultats des calculs incluant 4 (courbe rouge), 6 (courbe verte), 8 (courbe bleue), 10 (courbe orange) ou 11 (courbe noire) états électronique excités. Le calcul incluant les 11 états électroniques mais pas les transitions dues au cœur ionique est également montré (courbe violette).

Influence des continus vibrationnels

Jusqu'ici nous avons principalement discuté de l'influence des transitions vers des niveaux d'énergie discrets de la molécule, mais les coefficients que l'on calcule dépendent également des termes dus au continuum vibrationnel de chaque état. En effet la polari-

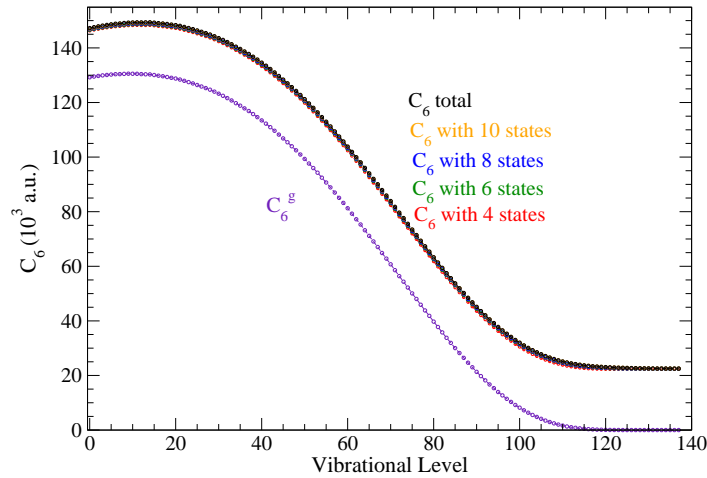


FIGURE 5.5 – (*RbCs*) Coefficient C_6 total en fonction du niveau vibrationnel des deux molécules diatomiques. La convergence des calculs est étudiée en comparant les résultats des calculs incluant 4 (courbe rouge), 6 (courbe verte), 8 (courbe bleue), 10 (courbe orange) ou 11 (courbe noire) états électronique excités. Le calcul incluant seulement le terme C_6^g , donc état électronique fondamental seul pris en compte, est également montré (courbe violette).

sabilité contient à la fois une somme portant sur les transitions vers des niveaux discrets et l'intégrale portant sur le continuum vibrationnel de chaque état.

Pour effectuer des comparaisons nous avons effectué deux calculs : un avec la contribution des transitions vers un continuum vibrationnel et l'autre sans. Les figures 5.6 et 5.7 montrent les résultats de ces comparaisons portant sur les coefficients C_6 , C_6^e ainsi que sur les contributions individuelles de chaque état électronique C_6^{jj} . On voit que pour un niveau fortement lié de la molécule, par exemple $v = 0$, la contribution du continuum vibrationnel de chaque état électronique à leur coefficient C_6^{jj} respectif et donc au coefficient C_6 total est très faible. Ces niveaux fortement liés de l'état fondamental de la molécule sont en fait peu couplés aux continus vibrationnels des états électroniques excités. Par contre pour certains niveaux vibrationnels intermédiaires de l'état fondamental les états du continuum sont responsables de la majorité du coefficient C_6^e . Toutefois contrairement au raisonnement intuitif, où plus le niveau vibrationnel est excité plus la transition vers un niveau du continuum serait favorable, les figures montrent que le dernier niveau vibrationnel dépend peu des niveaux du continuum. L'étude des moments dipolaires de transition confirme ce faible couplage entre le dernier niveau vibrationnel de l'état fondamental et le continuum vibrationnel des états électroniques excités, l'interprétation physique de ce phénomène reste toutefois encore à trouver.

Incertaince sur les données

Comme pour le calcul de la polarisabilité à fréquence réelle nous avons effectué des tests afin d'estimer l'incertitude sur le coefficient C_6 due aux incertitudes sur les énergies des niveaux vibrationnels et les moments dipolaires de transition associés à chaque état électronique. Quatre calculs ont été effectués en décrivant à chaque fois le premier état

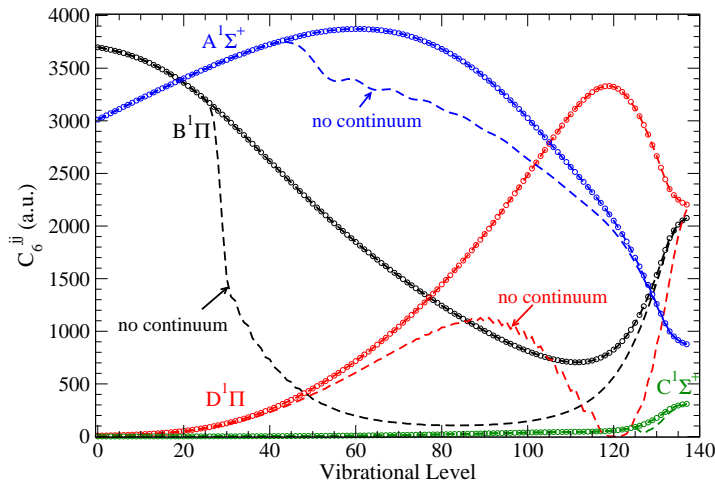


FIGURE 5.6 – (*RbCs*) Coefficient partiel C_6^{jj} en fonction du niveau vibrationnel des molécules diatomiques donnant la contribution individuelle de chacun des 4 états électroniques $A^1\Sigma^+$ (courbe bleue), $B^1\Pi$ (courbe noire), $D^1\Pi$ (courbe rouge), $C^1\Sigma^+$ (courbe verte). Les courbes en pointillées correspondent aux mêmes coefficients calculés sans prendre en compte le continuum vibrationnel.

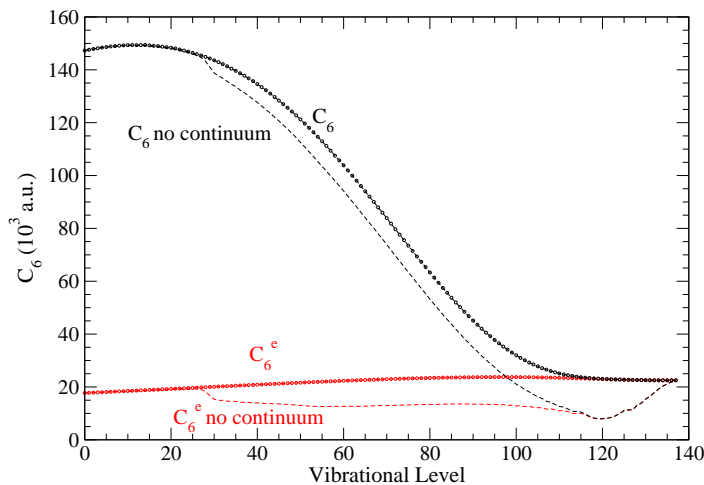


FIGURE 5.7 – (*RbCs*) Coefficient C_6 (courbe noire) et C_6^e (courbe rouge) en fonction du niveau vibrationnel des molécules diatomiques. Les courbes en pointillées correspondent aux mêmes coefficients calculés sans prendre en compte le continuum vibrationnel.

électronique excité $A^1\Sigma$ de différentes manières :

- courbe de potentiel RKR, couplé par spin-orbite à l'état $b^3\Pi$ pour former les courbes 0^+ , données de la référence [158].
- courbe de potentiel RKR adiabatique, c'est à dire que le couplage spin-orbite a été négligé, données de la référence [158].
- courbe de potentiel obtenue par calculs de chimie quantique, obtenu par la méthode décrite dans la partie 1.2.4, sans couplage spin-orbite et avec un terme de répulsion courte portée [155].
- courbe de potentiel obtenue par calculs de chimie quantique, même méthode que ci-dessus mais où le terme de répulsion courte portée n'a pas été introduit.

La figure 5.8 montre les résultats de ces calculs. Le résultat final est en fait peu dépendant du détail exact des courbes de potentiel, une description des états électroniques obtenue par des calculs de chimie quantique est suffisante pour étudier le coefficient C_6^e .

Le facteur limitant pour nos calculs vient au final de l'incertitude sur les moments de transition dipolaires électroniques qui interviennent au carré dans la formule de la polarisabilité et donc à la puissance quatre dans la formule du coefficient C_6 pour l'interaction de deux molécules identiques. En partant d'une incertitude des moments dipolaires de 3 % et en ajoutant les problèmes de convergence et des courbes de potentiel mentionnés ci-dessus on estime l'incertitude sur les coefficients de l'interaction longue portée autour de 15 %.

On notera que cette valeur peut varier suivant la molécule étudiée. En effet lors des calculs de chimie quantique on estime que la fonction d'onde de l'état électronique fondamental est mieux décrite que celles des états électroniques excités (voir chapitre 2). L'incertitude sur le moment dipolaire permanent, qui ne dépend que de l'état fondamental, est donc plus faible que celle sur les moments dipolaires de transition. Pour les molécules où l'interaction est dominée par le terme C_6^g dû au moment dipolaire permanent l'incertitude sera donc plus faible.

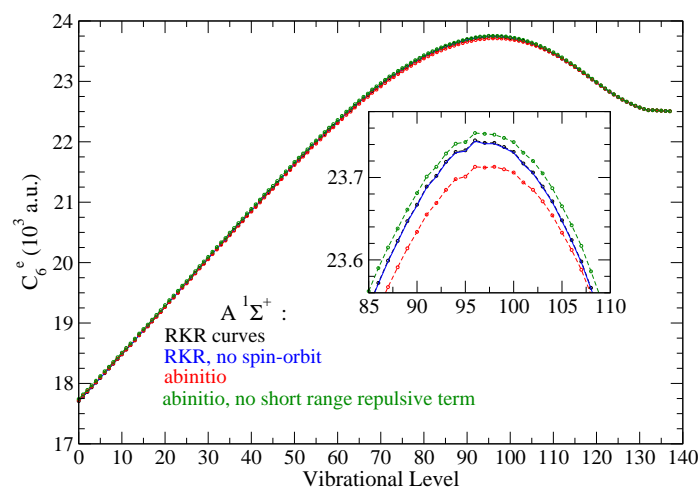


FIGURE 5.8 – (*RbCs*) Coefficient C_6^e en fonction du niveau vibrationnel des molécules diatomiques. les quatre courbes correspondent à quatre calculs effectués chacun avec une courbe de potentiel différente pour décrire l'état $A^1\Sigma^+$ (voir texte).

5.3 Etude systématique de toutes les molécules bialcalines hétéronucléaires, cas $J = 0$

Nous avons réalisé des calculs similaires à ceux de l'étude de l'interaction RbCs-RbCs pour toutes les molécules hétéronucléaires bialcalines (LiNa, LiK, LiRb, LiCs, NaK, NaRb, NaCs, KRb, KCs, RbCs). On se restreint à l'étude de l'interaction entre deux molécules dans un niveau $v, J = 0$ de l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$.

5.3.1 Analyse en $v = 0$

Molécule	Reference	d_p (D)	C_6^g	C_6^e	C_6^{g-e}	C_6 (a.u.)
LiCs	This work	5.59	99.8 %	0.1 %	0.1 %	4 585 400
	Ref. [161]	5.355	99.7 %	0.2 %	0.1 %	3 840 000
NaCs	This work	4.69	99.8 %	0.1 %	0.1 %	7 323 100
LiRb	This work	4.18	99.4 %	0.5 %	0.1 %	1 252 300
	Ref. [161]	4.046	100 %	0.6 %	0.1 %	1 070 000
LiK	This work	3.58	98.8 %	1.0 %	0.2 %	570 190
	Ref. [161]	3.513	98.7 %	1.2 %	0.2 %	524 000
NaRb	This work	3.31	99.4 %	0.5 %	0.1 %	1 524 900
NaK	This work	2.78	98.7 %	1.2 %	0.1 %	561 070
KCs	This work	1.84	95.3 %	4.5 %	0.2 %	345 740
RbCs	This work	1.25	87.9 %	12.0 %	0.1 %	147 260
KRb	This work	0.62	20.9 %	78.7 %	0.4 %	15 972
	Ref. [161]	0.566	-	-	-	16 133
LiNa	This work	0.57	6.7 %	92.7 %	0.6 %	3 582.7
	Ref. [161]	0.531	4.8 %	94.7 %	0.5 %	3 880

TABLE 5.1 – Valeur des coefficients C_6 pour l'interaction entre deux molécules se trouvant dans un même niveau rovibrationnel $v = 0; J = 0$ de l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$ et moment dipolaire permanent de ces mêmes molécules. Les contributions des termes C_6^g , C_6^e et C_6^{e-g} au coefficient C_6 total sont également données.

A notre connaissance il n'existe pas d'autres études systématiques portant sur les interactions longue portée des 10 molécules hétéronucléaires bialcalines se trouvant dans un niveau vibrationnel v quelconque. Les résultats sur les molécules situées dans le niveau $v = 0$ peuvent eux être comparés aux calculs présentés dans la référence [161] portant sur les molécules KRb, LiNa, LiK, LiRb et LiCs. Les valeurs obtenues, regroupées dans le tableau 5.1, sont en bon accord notamment concernant l'interaction KRb-KRb ainsi que les valeurs des coefficients C_6^e .

Il y a un faible écart sur les valeurs des coefficients C_6^g et donc sur la valeur totale quand ce coefficient domine. Cet écart vient de la différence entre les moments dipolaires permanents utilisés. En effet dans la référence [161] les dipôles électroniques, dépendant de la distance internucléaire R , sont évalués à la distance d'équilibre de courbes de potentiel ab initio. Cette distance est décalée de 0.1 *a.u.* lorsque l'on utilise les courbes de potentiel RKR, ce qui conduit pour le moment dipolaire a un écart de 1 %. Ajouté

à un écart de 2 % sur les dipôles électroniques dus à l'utilisation d'une méthode de calcul de chimie quantique différente, on obtient une variation du moment dipolaire permanent de 3 % et donc le moment dipolaire permanent étant à la puissance quatre dans la formule de C_6^g , aux écarts observés entre coefficients C_6^g de 12 %.

Quelques calculs [161, 162] existent également sur les interactions entre molécules en géométrie fixe, c'est à dire sans prendre en compte le terme rotationnel. Cette méthode est adaptée lorsque l'on cherche à faire le lien avec les potentiels à courte portée où les calculs de chimie quantique sont eux aussi fait à géométrie fixe. Par ailleurs un champ électrique statique d'amplitude suffisamment forte permet d'orienter les molécules et de se retrouver ainsi dans une situation similaire de géométrie fixe. Si l'interaction principale est alors en $1/R^3$ (les moments permanents n'étant plus moyenné à 0) il existe également un terme de Van der Waals isotrope qui peut directement être comparé à notre valeur C_6^e .

La table 5.2 regroupe ces valeurs, on voit que les différents calculs indépendants sont en bon accord entre eux, la différence ne dépassant pas 10 %.

Molécule	Référence	$\alpha_e(\omega = 0)$ (a.u.)	C_6^e (a.u.)
LiNa	This work	233.4	3 321
	ref. [162]	223.7	3 279
	ref. [161]	237.8	3 673
LiK	This work	320.8	5 489
	ref. [162]	326.3	5 982
	ref. [161]	324.9	6 269
LiRb	This work	345.4	6 314
	ref. [162]	319.2	6 193
	ref. [161]	346.2	6 323
LiCs	This work	382.6	7 407
	ref. [162]	367.8	7 700
	ref. [161]	389.7	7 712
NaK	This work	352.5	6 732
	ref. [162]	344.6	6 818
	ref. [202]		6 493
NaRb	This work	382.0	7 846
	ref. [162]	358.4	7 688
NaCs	This work	423.2	9 198
	ref. [162]	411.2	9 453
KRb	This work	513.3	12 576
	ref. [162]	523.8	13 490
KCs	This work	584.8	15 619
	ref. [162]	591.3	16 570
RbCs	This work	622.3	17 707
	ref. [162]	635.0	18 840

TABLE 5.2 – Coefficient C_6^e et contribution à la polarisabilité statique des transitions vers des états électroniques excités des molécules hétéronucléaires alcalines dans leur niveau $X^1\Sigma^+; v = 0; J = 0$.

5.3.2 Interaction entre molécules $(X, v, J = 0)$ - $(X, v, J = 0)$

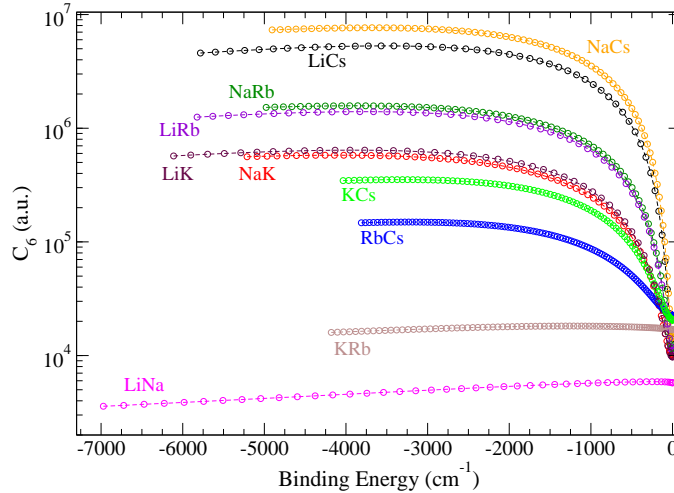


FIGURE 5.9 – valeur des coefficients C_6 pour l'interaction entre deux molécules se trouvant dans un même niveau rovibrationnel v ; $J = 0$ de l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$

Les figures 5.9 et 5.10 montrent nos résultats C_6 et C_6^e en fonction de l'énergie de liaison du niveau vibrationnel de la molécule diatomique. Pour des molécules se trouvant dans un niveau vibrationnel fortement lié on remarque que la contribution du terme C_6^e au coefficient C_6 d'interaction longue portée est faible, ce coefficient C_6 est donc principalement dû au terme C_6^g résultant du dipôle permanent des dimères. Bien qu'égal à 0 dans un référentiel externe de par la rotation de la molécule l'influence du dipôle permanent reste supérieur (jusqu'à deux ordres de grandeur de plus pour la molécule NaCs si l'on compare C_6^e à $C_6 - C_6^e$) aux termes impliquant le dipôle induit.

Au contraire pour les molécules faiblement liées le dipôle permanent est presque égal à zéro, l'essentiel de l'interaction est donc due au terme lié au dipôle induit, le coefficient total C_6 est égal au terme C_6^e comme nous l'avons vu dans l'exemple de RbCs. Il y a donc deux régimes de collisions différents qui dépendent de l'état vibrationnel dans lequel se trouve les molécules que l'on étudie.

Seules exceptions à la situation évoquée ci-dessus les molécules KRb et LiNa possèdent un dipôle permanent trop faible pour que le terme C_6^g l'emporte. Ces deux molécules se comportent donc de manière similaire à des molécules homonucléaires où seul le terme C_6^e existe.

Ces résultats mettent en lumière le comportement très différent des particules polaires. En effet on a montré que la présence du dipôle permanent modifie fortement l'interaction à longue portée entre deux molécules identiques. Ainsi pour des molécules polaires situées dans leur état électronique et rotationnel fondamental l'interaction dipôle-dipôle donne un terme attractif géant conduisant à un taux de collisions élevé. Cette situation est à comparer à celle des particules non polaires, par exemple l'interaction atome-atome, où le terme attractif dû à l'interaction longue portée est jusqu'à deux ordres de grandeur plus petit.

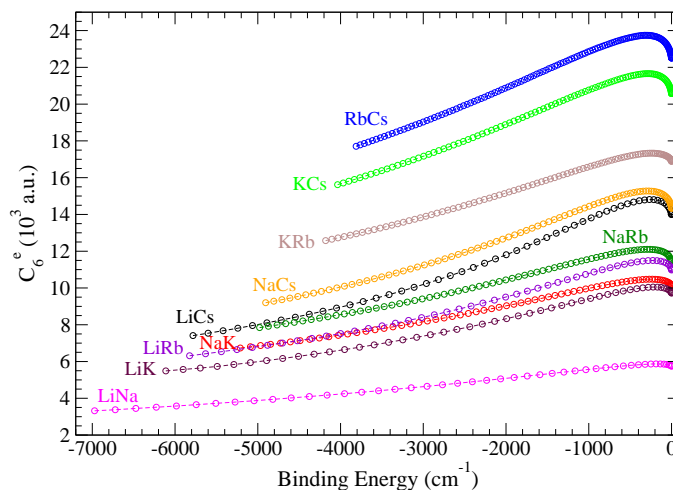


FIGURE 5.10 – valeur des coefficients C_6^e pour l'interaction entre deux molécules se trouvant dans un même niveau rovibrationnel v ; $J = 0$ de l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$

5.4 Couplage rotationnel entre molécules

5.4.1 Distance caractéristique

Si nous avons déjà évoqué la limite de l'approche multipolaire avec l'estimation du rayon de Leroy, notre formalisme est également basé sur une théorie des perturbations, il faut donc regarder le domaine de validité de cette hypothèse. Les interactions à longue portée conduisent à un potentiel de la forme $-C_6/R^6$. A l'ordre 0 de la théorie des perturbations l'énergie caractéristique la plus faible est donnée par l'écart entre deux niveaux rotationnels $2B_v$. Il est clair que si le potentiel multipolaire est supérieur à l'énergie rotationnelle on ne se trouve plus dans un régime perturbatif mais dans un régime de couplage fort.

Cette comparaison entre énergie rotationnelle et énergie de Van der Waals conduit pour les molécules polaires, c'est à dire celles où le terme $C_6^g = \frac{d_p^4}{6B_v}$ domine l'interaction multipolaire, à l'introduction d'une distance caractéristique R^* :

$$R^* = \left(\frac{d_p^2}{B_v} \right)^{1/3} \quad (5.26)$$

En deçà de cette distance limite les interactions à longue portée vont coupler les niveaux rotationnels entre eux et donc fortement perturber la rotation des molécules diatomiques. La table 5.3 donne la valeur de cette distance pour les 10 molécules hétéronucléaires bialcalines dans leur niveau $X^1\Sigma^+; v = 0; J = 0$. Pour les molécules fortement polaires il y a une zone de distance intermoléculaire où il faut s'intéresser aux couplages entre niveaux rotationnels. Par contre pour une molécule dont le moment dipolaire permanent est faible comme LiNa ou KRb on voit que cette distance est en fait inférieure ou égale au rayon de Leroy. L'approche perturbative pour l'interaction multipolaire est dans ce cas toujours valable. On notera que pour ces deux molécules KRb et

LiNa la contribution du terme C_6^g au C_6 total est minoritaire, toutefois une comparaison de l'interaction en $-C_6/R^6$ avec l'énergie $2B_v$ montre que la distance caractéristique de l'interaction est même pour ces molécules du même ordre de grandeur que R^* .

On ne mentionne ici que la rotation des dimères, l'interaction multipolaire est en effet toujours une perturbation par rapport aux énergies vibrationnelles et électroniques. La seule exception concerne le dernier niveau vibrationnel lié des molécules dont la longueur de diffusion est très grande (et donc l'énergie de liaison du dernier niveau très faible). On n'étudiera pas dans ce manuscrit ce cas spécifique où la vibration des molécules est perturbée par leur voisin.

Molécule	d_p (a.u.)	B_0 (a.u.)	R^* (a.u.)
LiCs	2.200756	$8.542 \cdot 10^{-7}$	178
NaCs	1.844602	$2.6392 \cdot 10^{-7}$	234
LiRb	1.645294	$9.813 \cdot 10^{-7}$	140
LiK	1.409943	$1.168 \cdot 10^{-6}$	119
NaRb	1.303670	$3.176 \cdot 10^{-7}$	175
NaK	1.094995	$4.32869 \cdot 10^{-7}$	140
KCs	0.723656	$1.387 \cdot 10^{-7}$	156
RbCs	0.490269	$7.450 \cdot 10^{-8}$	148
KRb	0.242333	$1.7228 \cdot 10^{-7}$	70
LiNa	0.222826	$1.703 \cdot 10^{-6}$	31

TABLE 5.3 – Moment dipolaire permanent, constante rotationnelle et distance caractéristique due au terme C_6^g des molécules hétéronucléaires alcalines dans leur niveau $X^1\Sigma^+; v = 0; J = 0$.

5.4.2 Formalisme du régime couplé

On se place maintenant dans le cas où la distance intermoléculaire R entre une molécule A et une molécule B est inférieure à leur distance caractéristique R^* . L'approche perturbative complète n'étant plus valable il faut utiliser un formalisme différent. La hiérarchie des énergies étant toujours dominée par les énergies électroniques et vibrationnelles des dimères on va étudier le couplage entre interaction multipolaire et rotation en se plaçant dans un sous-espace défini par un état électronique et vibrationnel donné. C'est à dire qu'on utilise une théorie des perturbations où les fonctions d'ondes à l'ordre 0 sont cette fois :

$$|\Psi_0\rangle = |\Psi_0(A)\Psi_0(B)\rangle = |X^1\Sigma^+; v_A\rangle |X^1\Sigma^+; v_B\rangle \quad (5.27)$$

On notera bien que la rotation individuelle des dimères n'est pas incluse dans ce terme d'ordre zéro. Le potentiel dans ce sous-espace est donné par la somme des termes dues à l'Hamiltonien rotationnel et à l'Hamiltonien multipolaire du premier ordre et du second ordre :

$$V = B_v(A)\hat{J}_A^2 + B_v(B)\hat{J}_B^2 + V_{dd}^{(1)} + V_{dd}^{(2)} \quad (5.28)$$

L'expression des termes de l'interaction multipolaire est similaire à celle présentée au début de ce chapitre à l'exception que l'intégration sur les coordonnées angulaires

n'est pas effectuée. Comme dans le reste du chapitre on ne regarde ici que le terme dipôle-dipôle.

Terme du premier ordre

On a pour le terme du premier ordre, terme électrostatique, dû à l'interaction dipôle permanent - dipôle permanent :

$$\begin{aligned} V_{dd}^{(1)} &= -\frac{2}{R^3} \sum_M \frac{1}{1+|M|} \langle Q_1^M(A) Q_1^{-M}(B) \rangle \\ &= -\frac{2}{R^3} \sum_M \frac{1}{1+|M|} d_A d_B D_{M,0}^1(A) D_{-M,0}^1(B) \end{aligned} \quad (5.29)$$

Contrairement au régime perturbatif où l'intégration des matrices de rotation sur les coordonnées angulaires conduisait à une annulation du terme du premier ordre on a dans le régime couplé un terme non nul :

$$V_{dd}^{(1)} = -\frac{C_3}{R^3} \quad (5.30)$$

Termes du second ordre

Le second ordre fait apparaître une somme impliquant tous les états excités. Le dipôle permanent étant cette fois non nul on peut séparer cette somme en mettant d'un côté les transitions vers un état où un seul des dimères est excité et de l'autre les transitions vers les états où les deux dimères sont excités.

On notera que la partie perturbative de l'Hamiltonien s'écrivant $H = V^{el} + H_{rot}(A) + H_{rot}(B)$, une perturbation du second ordre devrait faire apparaître des termes croisés du type $\langle V^{el} \rangle \langle H_{rot} \rangle$. Mais pour des molécules se trouvant dans leur état fondamental le couplage entre états différents dû à l'Hamiltonien rotationnel est nul et peut donc être négligé.

Interaction dipôle permanent - dipôle induit :

Ce terme du second ordre mettant en jeu des transitions où seul l'un des deux dimères est excité est aussi appelé terme d'induction :

$$\begin{aligned} V_A^{ind} &= -\frac{4}{R^6} \sum_{i \neq 0} \frac{1}{(E_i(A) - E_0(A))} \\ &\quad \sum_M \frac{1}{1+|M|} d_B D_{-M,0}^1(B) \sum_q d_q^i D_{M,-q}^1(A) \\ &\quad \sum_{M'} \frac{1}{1+|M'|} d_B D_{M',0}^1(B) \sum_{q'} d_{q'}^i D_{-M',-q'}^1(A) \end{aligned} \quad (5.31)$$

Les transitions ne concernent ici que la molécule A , il existe bien sur aussi le terme analogue V_B^{ind} .

Interaction dipôle induit - dipôle induit :

L'interaction mettant en jeu des transitions où les deux dimères sont excités est appelé terme de dispersion.

$$V^{disp} = -\frac{4}{R^6} \sum_{(i,j) \neq 0} \frac{1}{(E_i(A) - E_0(A)) + (E_j(B) - E_0(B))} \sum_{M,q_A,M',q'_A,q_B,q'_B} \frac{1}{(1+|M|)(1+|M'|)} d_{q_A}^i d_{q'_A}^i d_{q_B}^j d_{q'_B}^j \quad (5.32)$$

$$D_{M,-q_A}^1(A) D_{-M',-q'_A}^1(A) D_{-M,-q_B}^1(B) D_{M',-q'_B}^1(B)$$

On notera que l'on peut utiliser la même astuce mathématique que précédemment (équation 5.12) pour transformer la somme en intégrale sur des fréquences imaginaires.

A partir de ce formalisme on peut déterminer les courbes de potentiel à longue portée du système (dimère + dimère) même pour des distances inférieures à la distance caractéristiques R^* . La détermination de ces potentiels ne sera pas présentée dans ce manuscrit de thèse, les recherches sur ce sujet étant toujours en cours. Par contre on peut vérifier par simples calculs analytiques que dans le cas où le coefficient C_6 est faible on retrouve les résultats que nous avons obtenus par le formalisme perturbatif dans les sections précédentes.

5.4.3 Cas perturbatif

La partie de la fonction d'onde totale décrivant la rotation des molécules est maintenant donnée par l'équation :

$$(H_{rot}(A) + H_{rot}(B) + V_{dd}^{(1)} + V^{ind} + V^{disp})\Psi = (E - E_0)\Psi \quad (5.33)$$

où E_0 est l'énergie à l'ordre 0 obtenue après intégration sur les coordonnées électroniques et radiales des deux dimères.

La méthode directe pour résoudre cette équation consiste à développer Ψ sur une base, par exemple la base $|J_A M_A; J_B M_B\rangle$ puis à résoudre le système d'équations couplées obtenu. Mais on peut dans une première approche analyser ce système avec une méthode perturbative, on s'attend alors à retrouver les résultats que nous avons obtenu précédemment.

On se place donc dans la situation où $J_A = J_B = 0$. La théorie des perturbations nous donne le décalage en énergie dû à l'interaction multipolaire, on écrit ici le premier et le second ordre :

$$E = \langle 00 | V_{dd} | 00 \rangle + \sum_{J_A, M_A, J_B, M_B} \frac{|\langle J_A M_A; J_B M_B | V_{dd} | 00 \rangle|^2}{\Delta E} \quad (5.34)$$

Pour simplifier l'expression on a écrit $|00\rangle = |J_A = 0 M_A = 0; J_B = 0 M_B = 0\rangle$. Le calcul des matrices rotationnelles montre que $V_{dd}^{(1)}$ n'a pas de contribution au premier ordre ce qui traduit le fait que le dipôle permanent d'un dimère dans son état fondamental est nul lorsque l'on moyenne sur la rotation.

Le terme du second ordre de ce terme $V_{dd}^{(1)}$ est en $1/R^6$, on obtient :

$$\begin{aligned}
E^{(2)} &= \sum_{J_A, M_A, J_B, M_B} \frac{\left| \langle J_A M_A; J_B M_B | V_{dd}^{(1)} | 00 \rangle \right|^2}{\Delta E} \\
&= -\frac{1}{R^6} \frac{d_A^2 d_B^2}{3(B_v(A) + B_v(B))}
\end{aligned} \tag{5.35}$$

On retrouve bien avec cette procédure par étapes (perturbation électronique/vibrationnelle puis perturbation rotationnelle) des résultats équivalents à ceux obtenus lorsque l'on avait directement considéré l'interaction multipolaire comme une perturbation de l'état d'un dimère isolé.

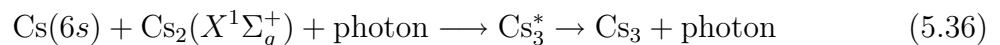
On remarque en examinant cette équivalence entre les formalismes et notamment en regardant l'effet des dipôles permanents par rapport à celui des dipôles induits que le terme que l'on avait noté C_6^g dû au dipôle permanent des deux dimères est la résultante du terme électrostatique $V_{dd}^{(1)}$ dans le régime perturbatif. De même le terme dû aux dipôles induits, le terme de dispersion V^{disp} , évalué avec une approche perturbative redonne le terme C_6^e . Enfin le terme croisé impliquant à la fois dipôle permanent et dipôle induit montre un lien similaire¹ entre terme d'induction $V_A^{ind} + V_B^{ind}$ et notre terme C_6^{g-e} .

Si on fait le lien entre nos résultats précédents et cette analyse on voit que pour les molécules au dipôle permanent important l'interaction est dominée par le terme électrostatique. On peut donc pour ces molécules effectuer un premier calcul couplé en négligeant les termes de dispersion et d'induction.

5.5 Système molécule - atome

Ce chapitre portait principalement sur l'étude des collisions entre les molécules diatomiques ultra-froides. Mais ces mêmes molécules peuvent également interagir avec le reste du condensat atomique initial qui avait été utilisé pour former les molécules. En particulier on peut chercher à contrôler ces interactions de manière à obtenir la formation de molécules triatomiques et étudier ainsi de manière plus approfondie les systèmes à 3 corps.

Une technique pour former des dimères est d'utiliser la méthode de photoassociation décrite dans l'introduction de ce manuscrit. Une proposition pour la formation de trimères est d'utiliser la même méthode de photoassociation. La réaction étudiée peut s'écrire, en prenant l'exemple de Cs_3 :



Afin de déterminer les longueurs d'onde du laser permettant d'atteindre un état lié il est nécessaire d'étudier l'état initial et l'état final souhaité du système :

- L'état initial est un état du continuum vibrationnel du système molécule dans son état fondamental + atome dans son état fondamental s .

1. mathématiquement cela nécessite d'écrire que les transitions rotationnelles sont d'une énergie négligeable devant les transitions électroniques $\Delta E \approx \Delta E + B_v J(J+1)$

- L'état final est un état faiblement lié du trimère. La limite de dissociation de l'état électronique que l'on cherche à atteindre correspond au système molécule dans son état fondamental + atome dans le premier état excité p

Dans les deux cas la distance dimère-atome sera élevée, supérieure à leur rayon de Leroy, à ces distances l'état électronique du trimère résulte donc principalement de l'interaction multipolaire entre le dimère et l'atome.

Cette section s'appuie sur un article que nous avons publié dans la revue Physical Review A [203]. Mes collaborateurs avaient déjà publié un papier [204] sur l'interaction quadrupôle-quadrupôle entre une molécule Cs_2 dans son état fondamental $X^1\Sigma^+; v = 0$ et un atome soit dans son état fondamental $6s$ soit dans l'état excité $6p$. Ils se sont ensuite intéressés au terme suivant de l'interaction multipolaire, le terme de dispersion dipôle induit - dipôle induit.

Je suis intervenu à ce moment de par mon expérience sur les calculs de polarisabilité acquise lors des travaux relatés au chapitre 2. Mon apport à ce travail de groupe a donc été de calculer les polarisabilités dynamiques parallèles et perpendiculaires à fréquences imaginaires de la molécule de Cs_2 qui interviennent dans la formule du coefficient de dispersion C_6 (voir formule 12 de l'article section 5.5.1). Pour obtenir ces valeurs de polarisabilités je me suis basé sur les courbes de potentiel électroniques et les moments dipolaires de transition présentés au chapitre 2. J'ai également repris les sources [113] que j'avais utilisé pour le calcul de la polarisabilité dynamique d'un atome Cs afin d'obtenir la polarisabilité à fréquence imaginaire de l'atome Cs dans son état $6s$ et dans son état $6p$. A cette occasion j'ai pu montrer l'importance de la contribution des transitions des électrons de cœur. J'ai ainsi participé avec mes collaborateurs au développement du formalisme décrit dans l'article.

Disposant de tous mes résultats de calcul de polarisabilité mes collaborateurs ont pu évaluer l'interaction dipôle-dipôle entre dimère Cs_2 dans son état fondamental $X^1\Sigma^+; v = 0$ et atome Cs dans un état $6s$ ou dans un état $6p$ et la comparer à l'interaction quadrupôle-quadrupôle. On remarque (voir figure 4 de l'article section 5.5.1) que l'on obtient une région où il y a compétition entre l'interaction quadrupôle-quadrupôle, l'interaction dipôle induit-dipôle induit et l'Hamiltonien rotationnel du dimère. On retrouve ici un phénomène similaire à celui obtenu avec les interactions molécules - molécules. L'interaction d'une particule avec ces voisines, lorsque la distance est suffisamment faible (inférieure à 100 $a.u.$ pour les cas que nous avons étudié), est suffisamment forte pour modifier fortement la rotation des molécules. Dans ces situations de fortes interactions on ne peut plus considérer les molécules comme des rotateurs libres qui se perturbent entre eux mais on doit prendre en compte l'effet des couplages dans notre modèle.

5.5.1 Article : “Photo-association of a cold atom-molecule pair”

Photoassociation of a cold atom-molecule pair II: second order perturbation approach

M. Lepers¹, R. Vexiau¹, N. Bouloufa¹, O. Dulieu¹, V. Kokoouline^{1,2}

¹*Laboratoire Aimé Cotton, CNRS, Bât. 505,*

Université Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex, France

²*Department of Physics, University of Central Florida, Orlando, Florida 32816, USA **

Abstract

The electrostatic interaction between an excited atom and a diatomic ground state molecule in an arbitrary rovibrational level at large mutual separations is investigated with a general second-order perturbation theory, in the perspective of modeling the photoassociation between cold atoms and molecules. We find that the combination of quadrupole-quadrupole and van der Waals interactions compete with the rotational energy of the dimer, limiting the range of validity of the perturbative approach to distances larger than 100 a.u.. Numerical results are given for the long-range interaction between Cs and Cs₂, showing that the photoassociation is probably efficient whatever the Cs₂ rotational energy.

PACS numbers: 31.30.jh, 67.85.-d

* M. Lepers: maxence.lepers@u-psud.fr

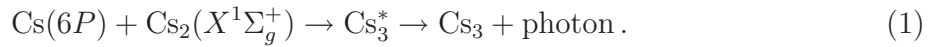
I. INTRODUCTION

In a recent paper (hereafter referred to as paper I) [1] we investigated the electrostatic interaction between an atom and a diatomic molecule at large mutual separations. This kind of study is particularly relevant in the context of the amazing development of researches on ultracold quantum gases, *i.e.* when the kinetic energy of the relative motion of the particles inside the gas is equivalent to a temperature far below 1 Kelvin. Many enlightening review papers are available in the scientific literature, like the most recent ones [2–4] devoted to ultracold molecular gases which is our main purpose. Motivations and applications of such researches are thoroughly discussed in these reviews, and extensive bibliography can be found there that we will not repeat in the present paper. Briefly, dilute atomic and molecular gases at ultracold temperatures exhibit pure quantum effects, as their dynamics is sensitive to quantum resonances and quantum statistics leading to Bose or Fermi degeneracy. Ultracold gases exhibit unique physical conditions for high precision measurements related to the limit of validity of fundamental theories like the Standard Model or for quantum simulation of condensed matter phases like superfluidity or superconductivity.

At such a low energy regime, the relative motion of the particles inside the gas is controlled by their weak mutual interactions at large distance R , primarily induced by electrostatic forces described by a multipolar expansion in R^{-n} terms. For instance, it is well known that spin-free or rotation-less particles in their ground state interact mainly through van der Waals potentials varying as C_6/R^6 resulting from a second-order perturbation treatment of the dipole-dipole interaction. Calculations of the long-range dispersion coefficients C_6 for alkali-metal or alkaline-earth atoms -which represent the species of choice for ultracold gases- have nowadays reached an unprecedented accuracy [5, 6] and represent an invaluable input for interpreting experiments. First-order terms may become dominant when one atom or both atoms are excited, resulting into interactions varying as R^{-3} [7] or R^{-5} [8] for dipole-dipole and quadrupole-quadrupole interactions, respectively.

In principle, such calculations can be easily extended to the interaction between atoms and molecules with internal rotation. However most previously published studies have been restricted to the situation where molecules are fixed in space [9, 10]. A recent study actually treated the van der Waals interaction between two identical ground state molecules in a given rotational level [11] using the second-order perturbation theory. In paper I, we were

interested in the interaction between an excited atom and a ground state molecule in a rotational level, governed by a first-order quadrupole-quadrupole term varying as R^{-5} , that we evaluated through first-order degenerate perturbation theory. We demonstrated that this term competes with the rotational energy of the dimer, so that avoided crossings, and possibly long-range wells, could be expected in the long-range potential curves of the atom-dimer complex. Such patterns are relevant in the perspective of future studies aiming at associating an ultracold atom-molecule pair using laser light (photoassociation, or PA) to create stable ultracold triatomic molecules, according for instance to the reaction



In the present work, we extend our treatment to the second order of the perturbation development, to determine the next term varying as R^{-6} which is expected to compete with the R^{-5} term when R decreases. As in paper I, we illustrate our development for the case of an alkali-metal ground state $X^1\Sigma_g^+$ molecule in an arbitrary rotational level j with an alkali-metal atom excited to the n^2P electronic level, but it can be easily generalized to arbitrary species. In Section II we first recall the general expression for the long-range multipolar expansion and the expression of the C_6 coefficients in the case of the van der Waals interaction between an atom and a molecule, and we relate these quantities to the dipole polarizabilities in imaginary frequencies, which are evaluated in Section III. Potential curves for the long-range interaction between an excited Cesium atom and a ground state Cs_2 molecule are displayed in Section IV before concluding remarks and perspectives (Section V). Atomic units (a.u.) for distances (1 a.u. = 0.0529177 nm) and for energies (1 a.u. = 219474.63137 cm^{-1}) will be used throughout the paper, except otherwise stated.

II. EXPRESSION OF THE VAN DER WAALS INTERACTION

We first recall briefly the notation used in paper I. The electrostatic potential energy between two charge distributions A (the dimer) and B (the atom) at large distance R (*i.e.* beyond the LeRoy radius [12]) is expressed as the usual multipolar expansion

$$\begin{aligned} \hat{V}_{AB}(R) = & \sum_{L_A, L_B=0}^{+\infty} \sum_{M=-L_A}^{L_A} \frac{1}{R^{1+L_A+L_B}} \\ & \times f_{L_A L_B M} \hat{Q}_{L_A}^M(\hat{r}_A) \hat{Q}_{L_B}^{-M}(\hat{r}_B), \end{aligned} \quad (2)$$

where $\hat{Q}_{L_X}^M(\hat{r}_X)$ is the operator associated with the 2^{L_X} -pole of charge distribution X ($X = A$ or B), expressed in the coordinate system with the origin at the center of mass of X

$$\hat{Q}_{L_X}^M(\hat{r}_X) = \sqrt{\frac{4\pi}{2L_X + 1}} \sum_{i \in X} q_i \hat{r}_i^{L_X} Y_{L_X}^M(\hat{\theta}_i, \hat{\phi}_i), \quad (3)$$

where

$$f_{L_A L_B M} = \frac{(-1)^{L_B} (L_A + L_B)!}{\sqrt{(L_A + M)! (L_A - M)!}} \times \frac{1}{\sqrt{(L_B + M)! (L_B - M)!}} \quad (4)$$

and $L_<$ is the minimum of L_A and L_B . The Z quantization axis for the projections $\pm M$ in the above equations is oriented from A to B, yielding the $(-1)^{L_B}$ factor in Eq. (4). We define two body-fixed (BF) coordinate systems (CS) displayed in Fig. 1: the dimer CS (or D-CS) with axes X_A, Y_A, Z_A , and the trimer CS (or T-CS) with axes X, Y, Z . The T-CS is deduced from the D-CS by a rotation with an angle δ around the Y axis. The T-CS is related to the space-fixed (SF) coordinate system $(\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z})$ by the usual Euler angles (α, β, γ) .

The dimer is assumed in an arbitrary vibrational $|v_d\rangle$ and rotational state $|j\rangle$ of its electronic ground state $|X^1\Sigma_g^+\rangle$. The atom B is chosen with a single outer electron being excited to the p state $|n, \ell = 1\rangle$. The projections m_j and λ of j and ℓ are defined with respect to the Z axis. The energy origin corresponds to an infinite separation between the atom and the dimer. The first-order perturbation theory yields the quadrupole-quadrupole energies with zeroth-order wave functions that can be written as a linear combination of the various $|m_j, \lambda\rangle$ substates of the complex

$$|\Phi_0^0\rangle = \sum_{m_j \lambda} c_{m_j \lambda} |m_j, \lambda\rangle \quad (5)$$

where $m_j + \lambda$ is a constant, and $c_{m_j \lambda}$ are real. The C_6 or van der Waals coefficient comes from dipole-dipole interaction whose expression $\hat{V}_{AB}^{dd}(R)$ is obtained by setting $L_A = L_B = 1$ in Eq. (2)

$$\hat{V}_{AB}^{dd}(R) = -\frac{2}{R^3} \sum_{M=-1}^1 \frac{\hat{Q}_1^M(\hat{r}_A) \hat{Q}_1^{-M}(\hat{r}_B)}{(1+M)! (1-M)!}. \quad (6)$$

As the permanent dipole of both the atom and the dimer are zero for any states of the atom and the molecule, the (non-degenerate) second-order perturbation theory is used to obtain

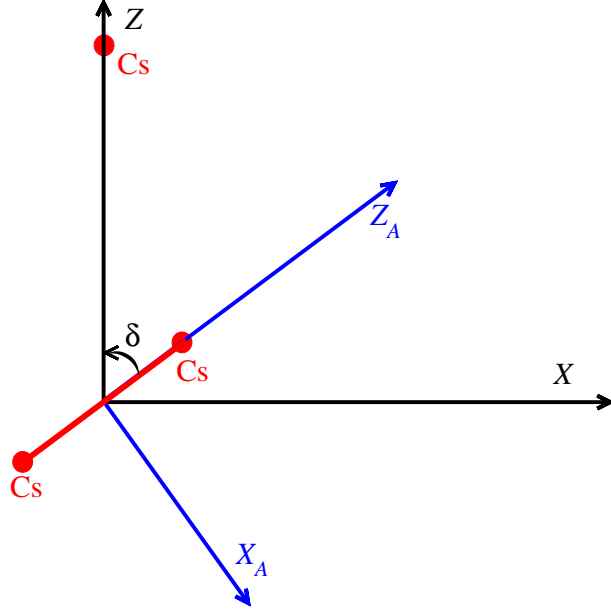


FIG. 1. The dimer $[X_A Y_A Z_A]$ (D-CS), and $[XYZ]$ (T-CS) coordinate systems, defined for the dimer and for the trimer, respectively. The Z_A axis is along the dimer axis, while Z is oriented from the center of mass of the dimer towards the atom B . The Y and Y_A axes coincide and point into the plane of the figure. The T-CS is deduced from the D-CS by a rotation with an angle δ around the Y axis. The Euler angles (α, β, γ) are not represented here.

the related correction written as C_6/R^6 with

$$\begin{aligned}
C_6 = & -4 \sum_{a,b \neq 0} \frac{1}{(E_a^0 - E_{A0}^0) + (E_b^0 - E_{B0}^0)} \\
& \times \sum_{M=-1}^1 \frac{\langle \Phi_{A0}^0 | \hat{Q}_1^M | \Phi_a^0 \rangle \langle \Phi_{B0}^0 | \hat{Q}_1^{-M} | \Phi_b^0 \rangle}{(1+M)!(1-M)!} \\
& \times \sum_{M'=-1}^1 \frac{\langle \Phi_a^0 | \hat{Q}_1^{-M'} | \Phi_{A0}^0 \rangle \langle \Phi_b^0 | \hat{Q}_1^{M'} | \Phi_{B0}^0 \rangle}{(1+M')!(1-M')!}.
\end{aligned} \tag{7}$$

For a given $|\Phi_0^0\rangle$, the corresponding C_6 coefficient can be expanded as a linear combination of *crossed* terms

$$C_6 = \sum_{m_{j_1} \lambda_1} \sum_{m_{j_2} \lambda_2} c_{m_{j_1} \lambda_1} c_{m_{j_2} \lambda_2} C_6^{cr}, \tag{8}$$

where the crossed coefficients C_6^{cr} are

$$\begin{aligned}
C_6^{cr} = & -4 \sum_{a,b} \sum_{M,M'} \frac{1}{(E_a^0 - E_{Xv_{dj}}^0) + (E_b^0 - E_{nl}^0)} \\
& \times \frac{\langle Xv_{dj}m_{j_1} | \hat{Q}_1^M | \Phi_a^0 \rangle \langle n\ell\lambda_1 | \hat{Q}_1^{-M} | \Phi_b^0 \rangle}{(1+M)!(1-M)!} \\
& \times \frac{\langle \Phi_a^0 | \hat{Q}_1^{-M'} | Xv_{dj}m_{j_2} \rangle \langle \Phi_b^0 | \hat{Q}_1^{M'} | n\ell\lambda_2 \rangle}{(1+M')!(1-M')!}. \tag{9}
\end{aligned}$$

The summation is performed over all possible states Φ_a^0 and Φ_b^0 of the A and B systems.

With the approach of imaginary frequencies dipole polarizabilities (see e.g. Ref. [13]), the sum in Eq. (9) can be factorized into separated contributions from A and B . For this purpose, we use the identity

$$\frac{1}{|x| + |y|} = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} d\omega \frac{|x| |y|}{(x^2 + \omega^2)(y^2 + \omega^2)}, \tag{10}$$

to transform the first term of Eq. (9), with $|x| = E_a^0 - E_{Xv_{dj}}^0$ and $|y| = E_b^0 - E_{nl}^0$. This approach is applicable if $E_a^0 - E_{Xv_{dj}}^0 > 0$ and $E_b^0 - E_{nl}^0 > 0$. This is always the case for the dimer if it is in its ground rovibronic state. Moreover, if the dimer is homonuclear, radiative transitions between rovibrational levels belonging to the same electronic state are forbidden, so that the identity still holds for any rovibrational level of the $X^1\Sigma_g^+$ state. In contrast, atom B is in its first electronically excited state. Therefore, taking cesium as an example, Eq. (10) is correct for all transitions, except $6^2P \rightarrow 6^2S$, for which $E_b^0 - E_{nl}^0 < 0$. In the latter case, a similar factorization can be performed, by setting $|y| = -E_b^0 + E_{nl}^0$, and by using the following identity

$$\begin{aligned}
\frac{1}{|x| - |y|} &= -\frac{1}{|x| + |y|} + \frac{2|x|}{x^2 - y^2} \\
&= \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} d\omega \frac{xy}{(x^2 + \omega^2)(y^2 + \omega^2)} \\
&\quad + \frac{2x}{x^2 - y^2}. \tag{11}
\end{aligned}$$

Inserting Eqs. (10) and (11) into Eq. (9), and following Ref. [14], we obtain

$$\begin{aligned}
C_6^{cr} = & - \sum_{M=-1}^1 \sum_{M'=-1}^1 \frac{4}{(1+M)!(1-M)!(1+M')!(1-M')!} \\
& \times \left[\frac{1}{2\pi} \int_0^{+\infty} d\omega \alpha_{MM'}^{m_{j_1} m_{j_2}}(i\omega) \alpha_{-M-M'}^{\lambda_1 \lambda_2}(i\omega) \right. \\
& + \sum_b \Theta(-\Delta E_b^0) \alpha_{MM'}^{m_{j_1} m_{j_2}}(\omega = \Delta E_b^0) \\
& \left. \times \langle n\ell\lambda_1 | \hat{Q}_1^{-M} | \Phi_b^0 \rangle \langle \Phi_b^0 | \hat{Q}_1^{M'} | n\ell\lambda_2 \rangle \right], \tag{12}
\end{aligned}$$

where $\Delta E_b^0 = E_b^0 - E_{n\ell}^0$, and $\Theta(x)$ is the Heaviside function, equal to 1 for each downwards transition and 0 otherwise. The expression of dipole polarizabilities is generalized to arbitrary frequencies (real or imaginary) according to

$$\begin{aligned}
\alpha_{MM'}^{m_{j_1} m_{j_2}}(z) = & 2(-1)^M \sum_a \frac{(E_a^0 - E_{Xv_dj}^0)}{(E_a^0 - E_{Xv_dj}^0)^2 - z^2} \\
& \times \langle Xv_dj m_{j_1} | \hat{Q}_1^M | \Phi_a^0 \rangle \langle \Phi_a^0 | \hat{Q}_1^{-M'} | Xv_dj m_{j_2} \rangle \tag{13}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\alpha_{-M-M'}^{\lambda_1 \lambda_2}(z) = & 2(-1)^M \sum_b \frac{(E_b^0 - E_{n\ell}^0)}{(E_b^0 - E_{n\ell}^0)^2 - z^2} \\
& \times \langle n\ell\lambda_1 | \hat{Q}_1^{-M} | \Phi_b^0 \rangle \langle \Phi_b^0 | \hat{Q}_1^{M'} | n\ell\lambda_2 \rangle. \tag{14}
\end{aligned}$$

where z can be real or imaginary. In Eq.(12) the first term inside the brackets is the well-known product of the polarizabilities at imaginary frequencies of the molecular $|Xv_dj\rangle$ and atomic $|n\ell\rangle$ states (the corresponding labels are omitted for clarity sake). In the second term appears the polarizability of the dimer at the real frequency of each downwards transition of the atom. We note that if the dimer polarizability is negative and significantly large, the second term in the square brackets can become larger in magnitude than the first term and, therefore can turn the C_6 sign to positive.

III. CALCULATION OF POLARIZABILITIES

1. The polarizability of the dimer

Molecular polarizabilities are most often calculated ignoring rotation, so that it is wise to separate it in the equations of Section II. We start by expressing the dipole matrix element $\langle X\Lambda v_dj m_j | \hat{Q}_1^M | \Phi_a^0 \rangle$ of Eq. (13) between the states defined with respect to the T-CS, in terms of matrix elements between states defined in the D-CS. For clarity, we explicitly write the dimer quantum number Λ , which is the projection of the electronic

angular momentum on the Z_A axis. Specifying as well all the relevant quantum numbers according to $|\Phi_a^0\rangle = |X'\Lambda'v'_d j'm'_j\rangle$, we have

$$\begin{aligned} & \langle X\Lambda v_d j m_j | \hat{Q}_1^M | \Phi_a^0 \rangle \\ &= \sum_{\mu} \langle X\Lambda v_d j m_j | d_{M\mu}^1(\delta) \hat{q}_1^{\mu} | X'\Lambda'v'_d j'm'_j \rangle \\ &= \sum_{\mu} \langle j m_j | d_{M\mu}^1 | j' m'_j \rangle \langle X\Lambda v_d | \hat{q}_1^{\mu} | X'\Lambda'v'_d \rangle, \end{aligned} \quad (15)$$

where the quantities \hat{q}_1^{μ} are the components of the electric dipole moment defined with respect to the D-CS. The index μ is either 0 for $\Sigma \rightarrow \Sigma$ transitions ($\Lambda = \Lambda' = 0$), or ± 1 for $\Sigma \rightarrow \Pi$ transitions. In the T-CS the rotational wave function of the dimer is proportional to $d_{m_j 0}^j$ and to $d_{m_j \pm 1}^j$, for Σ and Π states, respectively. Using the properties of the $d_{\mu\nu}^j$ rotation matrices [15], we find

$$\langle j m_j | d_{M\mu}^1 | j' m'_j \rangle = \sqrt{\frac{2j'+1}{2j+1}} C_{1Mj'm'_j}^{jm_j} C_{1\mu j'-\mu}^{j0}. \quad (16)$$

where the $C_{1Mj'm'_j}^{jm_j}$ and $C_{1\mu j'-\mu}^{j0}$ are Clebsch-Gordan coefficients. If in Eq. (13) we neglect the rotational part of the 0th-order energy (only low rotational levels are relevant for the cold temperature domain), i.e.

$$E_{Xv_d j}^0 = E_{Xv_d}^0 + B_{v_d} j(j+1) \approx E_{Xv_d}^0, \quad (17)$$

we identify the exact expressions of the parallel polarizability α_{\parallel} and of the perpendicular polarizability α_{\perp} with respect to the Z_A axis, for $\mu = 0$ and ± 1 respectively. Therefore, Eq. (13) becomes

$$\begin{aligned} \alpha_{MM'}^{m_{j_1} m_{j_2}}(z) &\approx \sum_{j', m'_j} \frac{2j+1}{2j'+1} \left[\left(C_{10j0}^{j'0} \right)^2 \alpha_{\parallel}(z) + 2 \left(C_{11j0}^{j'1} \right)^2 \alpha_{\perp}(z) \right] \\ &\times C_{1-Mj m_{j_1}}^{j' m'_j} C_{1-M'j m_{j_2}}^{j' m'_j}, \end{aligned} \quad (18)$$

where we used the identity [15]

$$C_{a\alpha b\beta}^{c\gamma} = (-1)^{a-\alpha} \sqrt{\frac{2c+1}{2b+1}} C_{c\gamma a-\alpha}^{b\beta}, \quad (19)$$

in order to put all the primes in the upper indices. The dependence on the rotational state of the dimer is restricted to the coefficients of the vibronic polarizabilities of the dimer. We note that Eq. (18) is valid for real, imaginary, and zero frequencies (*i.e.* for static polarizabilities).

2. The valence contribution to the atomic polarizability

We perform a similar development for the atom, in order to separate the radial and angular parts of the matrix elements of the dipole moment. By writing explicitly $|\Phi_b^0\rangle = |n'\ell'\lambda'\rangle$ and by using Eq. (19), we rewrite the dipole matrix elements as

$$\langle n\ell\lambda | \hat{Q}_1^{-M} | n'\ell'\lambda' \rangle = (-1)^M \sqrt{\frac{2\ell+1}{2\ell'+1}} C_{10\ell 0}^{\ell'0} C_{1M\ell\lambda}^{\ell'\lambda'} r_{n\ell n'\ell'} \quad (20)$$

where $r_{n\ell n'\ell'} = \langle n\ell | r | n'\ell' \rangle$ is the matrix element of the valence electron radial coordinate. Eq. (14) becomes

$$\begin{aligned} \alpha_{-M-M'}^{\lambda_1\lambda_2}(z) &= 2 \sum_{n',\ell'} \frac{(E_{n'\ell'}^0 - E_{n\ell}^0)}{(E_{n'\ell'}^0 - E_{n\ell}^0)^2 - z^2} \\ &\quad \times r_{n\ell n'\ell'}^2 \frac{2\ell+1}{2\ell'+1} \left(C_{10\ell 0}^{\ell'0} \right)^2 \\ &\quad \times \sum_{\lambda'} C_{1M\ell\lambda_1}^{\ell'\lambda'} C_{1M'\ell\lambda_2}^{\ell'\lambda'}, \end{aligned} \quad (21)$$

The index ℓ' above takes values corresponding to dipole-allowed transitions, *i.e.* $\ell' = 0, 2$ in the present case of a Cs(6^2P) atom, and n' for all the relevant atomic levels.

The similarity between Eqs. (18) and (21) confirms the equivalence in the formalism between the rotational angular momentum of the dimer and the electronic orbital momentum of the atom, which makes the generalization to more complicated cases like molecule-molecule long-range interactions quite straightforward. However, it is not possible to express Eq. (21) as a function of the sole polarizability of the atomic $n\ell$ level. For instance, if $\ell = 1$, $M' = M$ and $\lambda_2 = \lambda_1$, the dipole polarizability $\alpha_{MM}^{\lambda_1\lambda_1}(z)$ of the sublevel $nP\lambda_1$ contains angular factors which are different for $P \rightarrow S$ and $P \rightarrow D$ transitions [14]. In the usual definition of the polarizability, an average is made over all the sublevels λ_1 leading to the disappearance of the angular factors which is not the case here. Therefore, we introduce *state-to-state* polarizabilities $\alpha_{n\ell n'\ell'}$ associated to the different $n\ell \rightarrow n'\ell'$ transitions

$$\begin{aligned} \alpha_{n\ell n'\ell'}(z) &= \frac{2}{3} \frac{(E_{n'\ell'}^0 - E_{n\ell}^0)}{(E_{n'\ell'}^0 - E_{n\ell}^0)^2 - z^2} \\ &\quad \times r_{n\ell n'\ell'}^2 \left(C_{10\ell 0}^{\ell'0} \right)^2, \end{aligned} \quad (22)$$

so that Eq. (21) becomes

$$\begin{aligned} \alpha_{-M-M'}^{\lambda_1\lambda_2}(z) &= 3 \sum_{\ell'=\{\ell-1,\ell+1\}} \frac{2\ell+1}{2\ell'+1} \sum_{n'} \alpha_{n\ell n'\ell'}(z) \\ &\quad \times \sum_{\lambda'} C_{1M\ell\lambda_1}^{\ell'\lambda'} C_{1M'\ell\lambda_2}^{\ell'\lambda'}. \end{aligned} \quad (23)$$

The state-to-state polarizabilities obey the property $\sum_{n'\ell'} \alpha_{nl n'\ell'} \approx \alpha_{nl}$, with α_{nl} being the actual (isotropic) atomic polarizability of the level $n\ell$. This identity is only approximate as the effect of core electrons have been neglected so far.

3. The core contribution to the atomic polarizability

Following Ref. [6] we assume that the contribution of the core electrons can be treated as an additional correction α_c to the total polarizability $\bar{\alpha}_{nl}$, independent of the atomic state $|n\ell\rangle$

$$\bar{\alpha}_{nl} = \sum_{n'\ell'} \alpha_{nl n'\ell'} + \alpha_c. \quad (24)$$

In our numerical calculations, α_c is obtained in the following way. First, the contribution of the valence electron is evaluated using tabulated values of dipole moments for transitions from the 6^2S state of cesium. The result is then compared to the polarizability of Ref. [6] which accounts for the ionic core contribution, and the difference between our result and that of Ref. [6] is then attributed to α_c .

It is not straightforward to see that the core polarizability brings a simple additive contribution to the C_6 coefficients. As inner shells have different angular quantum numbers, we first consider only the electrons of a given closed inner shell, *e.g.* $4d$ for cesium. A sum over all the closed shells will be taken at the end. We note $n_c, \ell_c, k_i, \sigma_i$ the principal, orbital, azimuthal and spin quantum numbers of the i^{th} electron of the shell. The indexes n_c and ℓ_c are identical for the $2(2\ell_c + 1)$ electrons, whereas k_i varies from $-\ell_c$ to $+\ell_c$, and $\sigma_i = \pm\frac{1}{2}$. Since the dipole operator is mono-electronic, the ionic core brings to the C_6 coefficient an additional term C_6^c , which is the sum of all individual contributions

$$C_6^{n_c \ell_c} = \sum_{i \in \text{shell}} C_6^{n_c \ell_c}(i), \quad (25)$$

where the general expression for $C_6^{n_c \ell_c}(i)$ is

$$\begin{aligned} C_6^{n_c \ell_c}(i) = & -4 \sum_{a,b \neq 0} \sum_{M,M'} \frac{1}{(E_a^0 - E_{A0}^0) + (E_b^0 - E_{B0}^0)} \\ & \times \frac{\langle \Phi_{A0}^0 | \hat{Q}_1^M | \Phi_a^0 \rangle \langle \Phi_{B0}^0 | \hat{Q}_1^{-M}(i) | \Phi_{bi}^0 \rangle}{(1+M)!(1-M)!} \\ & \times \frac{\langle \Phi_a^0 | \hat{Q}_1^{-M'} | \Phi_{A0}^0 \rangle \langle \Phi_{bi}^0 | \hat{Q}_1^{M'}(i) | \Phi_{B0}^0 \rangle}{(1+M')!(1-M')!}, \end{aligned} \quad (26)$$

In Eq. (26), the atomic states are characterized by independent electrons

$$\begin{aligned}
|\Phi_{B0}^0\rangle &= \left| n_c \ell_c, -\ell_c, -\frac{1}{2} \right\rangle \times \dots \\
&\times \left| n_c \ell_c, k_i, \sigma_i \right\rangle \times \dots \\
&\times \left| n_c \ell_c, \ell_c, \frac{1}{2} \right\rangle |n\ell\lambda\rangle, \tag{27}
\end{aligned}$$

and similarly $|\Phi_{bi}^0\rangle = |n_c \ell_c, -\ell_c, -\frac{1}{2}\rangle \dots |n'_c \ell'_c, k'_i, \sigma'_i\rangle \dots |n'_c \ell'_c, \ell'_c, \frac{1}{2}\rangle |n\ell\lambda\rangle$, and the molecular states, $|\Phi_{A0}^0\rangle$ and $|\Phi_a^0\rangle$, have the same quantum numbers as previously. The states $|\Phi_{B0}^0\rangle$ and $|\Phi_{bi}^0\rangle$ are antisymmetric with respect to the permutation of two electrons. However, for simplicity, they are written here as simple products of the individual electronic states, which does not modify the value of $C_6^{m_c l_c}$. In Eq.(26), the energy E_b^0 is independent on the index i , since i only makes a distinction between different projection of orbital and spin angular momenta.

Unlike the valence electron, as the core is not affected by the C_5 coefficient, there is no crossed term in the calculation of $C_6^{m_c l_c}(i)$. As a consequence, the Wigner-Eckart theorem imposes $m'_j + M = m_j$ and $m'_j + M' = m_j$, as well as $k'_i - M = k_i$ and $k'_i + M' = k_i$, hence the condition $M' = M$. So, the double summation of Eq. (26) reduces to a single one over M . Similarly to Eq. (12), we can factorize Eq. (26) with polarizability-like quantities. Because there is no allowed transitions from the last inner shell of the atom to lower-energy states, that factorization does not contain any additional term due to the excited state. It yields

$$\begin{aligned}
C_6^{m_c l_c} &= -\frac{2}{\pi} \sum_{M=-1}^1 \frac{1}{[(1+M)!(1-M)!]^2} \\
&\times \int_0^{+\infty} d\omega \alpha_{MM}^{m_j m_j}(i\omega) \alpha_{-M-M}^{n_c l_c}(i\omega), \tag{28}
\end{aligned}$$

where $\alpha_{MM}^{m_j m_j}$ is given by Eq. (18) and $\alpha_{-M-M}^{n_c l_c}$ is similar to (21):

$$\begin{aligned}
\alpha_{-M-M}^{n_c l_c}(i\omega) &= 2 \sum_{n'_c \ell'_c} \frac{E_{n'_c \ell'_c}^0 - E_{n_c \ell_c}^0}{(E_{n'_c \ell'_c}^0 - E_{n_c \ell_c}^0)^2 + \omega^2} \\
&\times \frac{2\ell_c + 1}{2\ell'_c + 1} \left(C_{10\ell_c 0}^{\ell'_c 0} \right)^2 (r_{n_c \ell_c n'_c \ell'_c})^2 \\
&\times \sum_{kk'\sigma\sigma'} \left(C_{1M\ell_c k}^{\ell'_c k'} \right)^2 \delta_{\sigma\sigma'}. \tag{29}
\end{aligned}$$

In Eq. (29), the sum over k and σ runs over all the core electrons i . The sum over the two different spin projections for each orbital gives factor of 2. The sum of the Clebsch-Gordan

coefficients yields $\frac{2\ell'_c+1}{3}$. Therefore, the angular part of the dipole moment disappears and α_{-M-M}^c finally reads

$$\begin{aligned} \alpha_{-M-M}^{n_c\ell_c}(i\omega) &= 4 \sum_{n'_c\ell'_c} \frac{E_{n'_c\ell'_c}^0 - E_{n_c\ell_c}^0}{\left(E_{n'_c\ell'_c}^0 - E_{n_c\ell_c}^0\right)^2 + \omega^2} \\ &\quad \times \frac{2\ell_c + 1}{3} \left(C_{10\ell_c 0}^{\ell'_c 0}\right)^2 \left(r_{n_c\ell_c n'_c\ell'_c}\right)^2. \end{aligned} \quad (30)$$

As one can see from the above expression, it is not necessary to separate different series of transitions $\ell_c \rightarrow \ell'_c$, and we obtain a meaningful polarizability. Finally, we can extend this results to all inner shells that gives the core polarizability

$$\begin{aligned} \alpha_c(i\omega) &= 4 \sum_{n_c\ell_c n'_c\ell'_c} \frac{E_{n'_c\ell'_c}^0 - E_{n_c\ell_c}^0}{\left(E_{n'_c\ell'_c}^0 - E_{n_c\ell_c}^0\right)^2 + \omega^2} \\ &\quad \times \frac{2\ell_c + 1}{3} \left(C_{10\ell_c 0}^{\ell'_c 0}\right)^2 \left(r_{n_c\ell_c n'_c\ell'_c}\right)^2. \end{aligned} \quad (31)$$

and the core contribution C_6^c to the C_6 coefficient

$$\begin{aligned} C_6^c &= -\frac{2}{\pi} \sum_M \frac{1}{[(1+M)!(1-M)!]^2} \\ &\quad \times \sum_{j'm_{j'}} \frac{2j+1}{2j'+1} \left(C_{1Mj m_j}^{j' m'_j}\right)^2 \int d\omega \alpha_c(i\omega) \\ &\quad \times \left(\left(C_{10j 0}^{j' 0}\right)^2 \alpha_{\parallel}(i\omega) + 2 \left(C_{11j 0}^{j' 1}\right)^2 \alpha_{\perp}(i\omega) \right). \end{aligned} \quad (32)$$

With the approximations above, we obtain an additional term which depends on the physical polarizabilities of the atomic core and the molecule, and in which the rotation of the dimer appears explicitly. As all the factors in Eq. (32) are positive, C_6^c is negative and, thus, it makes the interaction between the atom and the dimer more attractive (or less repulsive).

4. General expression for C_6

We summarize all the results of the previous paragraphs. We recall that the C_6 coefficients are calculated for each eigenvector of the quadrupole-quadrupole operator. Each eigenvector $|\Phi_0^0\rangle$ is a linear combination of states $|m_j, \lambda\rangle$ (see Eq. (5)) with $m_j + \lambda$ being constant. For a given $|\Phi_0^0\rangle$, the general expression for C_6 is

$$\begin{aligned}
C_6 = & -3 \sum_{m_{j_1} \lambda_1} \sum_{m_{j_2} \lambda_2} \sum_{MM'} \sum_{j'm'_j} \sum_{\ell'\lambda'} \frac{c_{m_{j_1} \lambda_1} c_{m_{j_2} \lambda_2}}{(1+M)!(1-M)!(1+M')!(1-M')!} \\
& \times \frac{2j+1}{2j'+1} C_{1-Mjm_{j_1}}^{j'm'_j} C_{1-M'jm_{j_2}}^{j'm'_j} \frac{2\ell+1}{2\ell'+1} C_{1M\ell\lambda_1}^{\ell'\lambda'} C_{1M'\ell\lambda_2}^{\ell'\lambda'} \\
& \times \left[\frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} d\omega \left(\left(C_{10j0}^{j'0} \right)^2 \alpha_{\parallel}(i\omega) + 2 \left(C_{11j0}^{j'1} \right)^2 \alpha_{\perp}(i\omega) \right) \alpha_{\ell\ell'}(i\omega) \right. \\
& \quad \left. + 4 \sum_{n'} \Theta(-\Delta E_{n'\ell',n\ell}^0) \left(\left(C_{10j0}^{j'0} \right)^2 \alpha_{\parallel}(\Delta E_{n'\ell',n\ell}^0) + 2 \left(C_{11j0}^{j'1} \right)^2 \alpha_{\perp}(\Delta E_{n'\ell',n\ell}^0) \right) (\mu_{n'\ell',n\ell})^2 \right] \\
& - \frac{2}{\pi} \sum_{m_{j_1} \lambda_1} \sum_M \sum_{j'm'_j} \frac{c_{m_{j_1} \lambda_1}^2}{[(1+M)!(1-M)!]^2} \frac{2j+1}{2j'+1} \left(C_{1Mjm_{j_1}}^{j'm'_j} \right)^2 \\
& \times \int_0^{+\infty} d\omega \left(\left(C_{10j0}^{j'0} \right)^2 \alpha_{\parallel}(i\omega) + 2 \left(C_{11j0}^{j'1} \right)^2 \alpha_{\perp}(i\omega) \right) \alpha_c(i\omega), \tag{33}
\end{aligned}$$

where

$$\mu_{n'\ell',n\ell} = \frac{1}{\sqrt{3}} r_{n'\ell',n\ell} C_{10\ell 0}^{\ell'0} \tag{34}$$

is the atomic transition dipole moment, $\Theta(x)$ is Heaviside's function, and $\Delta E_{n'\ell',n\ell}^0 = E_{n'\ell'}^0 - E_{n\ell}^0$.

IV. LONG-RANGE POTENTIAL CURVES FOR THE CS-CS₂ COMPLEX

The atomic polarizability of Cs(6^2P) comes from the accurate calculations of transition dipole moments in Ref.[16], averaged over the $6P_{1/2}$ and $6P_{3/2}$ levels. The atomic transition energies are extracted from Ref.[17], and averaged over fine structure levels. In Eq.(22), the summation is restricted to $n' = 7$ to 10 for $\ell' = 0$ and $n' = 5$ to 10 for $\ell' = 2$. We use a mixture of experimental and theoretical molecular data to compute the molecular polarizabilities at imaginary frequencies, which involve summation over all vibrational levels of all electronic states of Cs₂. The Cs₂ ground state potential curve is taken from Ref.[18], and the one of the $B^1\Pi_u(6s+6p)$ state from Ref.[19]. The $A^1\Sigma_u^+(6s+6p)$ and $b^3\Pi_u(6s+6p)$ and their spin-orbit coupling are those fitted to reproduce the data of Ref.[20]. All the other electronic states come from quantum chemistry calculations performed in our group according to the method described in Ref.[21] as well as transition dipole moments which will be presented in a separate publication. The dissociation energies of the atom-dimer complex are given by Cs₂ rotational energies, $B_0 j(j+1)$ where the rotational constant for the $v_d = 0$ level of Cs₂ is $B_0 = 1.17314 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ [18].

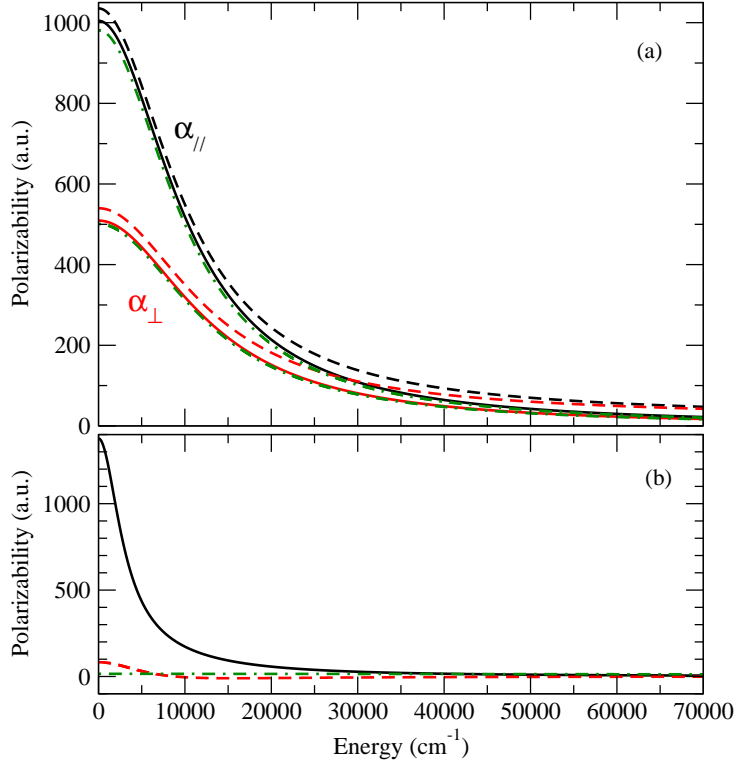


FIG. 2. Calculated dipole polarizabilities in imaginary frequencies (a) for $\text{Cs}_2(X^1\Sigma_g^+, v_d = 0)$ (with the parallel and perpendicular components, full lines), and (b) for $\text{Cs}(6^2P)$ (lower panel, full line). The contribution of the sole $B^1\Pi_u(6s + 6p)$ state to α_{\perp} , and of the pair of $0_u^+ A^1\Sigma_u^+(6s + 6p)$ and $b^3\Pi_u(6s + 6p)$ states to α_{\parallel} , are shown (dot-dashed lines). (a): The polarizability components including the core polarizability are drawn with dashed lines. (b) The magnitude of second term of Eq.12 (dashed line), and of the core polarizability (dot-dashed line) are also shown.

The variation of the dipole polarizability at imaginary frequencies is displayed in Fig. 2. The $B^1\Pi_u(6s+6p)$ state lowest electronic state contributes to the valence part for about 99% to α_{\perp} , as well as the pair of states $A^1\Sigma_u^+(6s + 6p)$ and $b^3\Pi_u(6s + 6p)$ coupled by spin-orbit interaction to yield a pair of so-called 0_u^+ states. The core polarizability represents only a few percents of the total one, for the represented frequency domain. We numerically checked that the dissociation continua can be neglected.

The C_6 coefficients are first calculated for Cesium in its ground state 6^2S interacting with $\text{Cs}_2 X^1\Sigma_g^+(v_d = 0, j)$ molecule, for which the quadrupole-quadrupole interaction is zero. The $\alpha_{\ell\ell'}$ quantities now represent the actual dipole polarizability. Moreover there is no crossed

symmetry	j	C_6 (a.u.)	symmetry	j	C_6 (a.u.)
Σ^+	0	-12101	Π	4	-12587
	1	-12981	Δ	2	-11473
	2	-12729		3	-12101
	3	-12688		4	-12330
	4	-12672	Φ	3	-11369
Π	1	-11662		4	-11902
	2	-12415	Γ	4	-11302
	3	-12541			

TABLE I. The C_6 coefficients of the $\text{Cs}_2(X^1\Sigma_g^+, v_d = 0, j) + \text{Cs}(6^2S)$ long-range interaction calculated for $j = 0$ to 4. In analogy to a diatomic molecule, the C_6 are sorted by projections of the total orbital quantum number $m_J = m_j$ on the Z axis (note that $\lambda = 0$), and the parity \pm through the reflection symmetry with respect any plane containing this axis.

term in the C_6 coefficients and Eq. (33) reduces to

$$\begin{aligned}
C_6 = & -\frac{2}{\pi} \sum_M \sum_{j'm'_j} \frac{1}{[(1+M)!(1-M)!]^2} \\
& \times \frac{2j+1}{2j'+1} \left(C_{1Mj'm'_j}^{j'm'_j} \right)^2 \int_0^{+\infty} d\omega \alpha(i\omega) \\
& \times \left(\left(C_{10j0}^{j'0} \right)^2 \alpha_{\parallel}(i\omega) + 2 \left(C_{11j0}^{j'1} \right)^2 \alpha_{\perp}(i\omega) \right), \tag{35}
\end{aligned}$$

where $\alpha(i\omega)$ is the atomic polarizability in the 6^2S state, including core contributions. It is worth noting that in the particular case $j = 0$, Eq.(35) can be written in a similar form as for two S atoms

$$C_6 = -\frac{3}{\pi} \int_0^{+\infty} d\omega \alpha(i\omega) \bar{\alpha}(i\omega), \tag{36}$$

with $\bar{\alpha} = (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})/3$ the so-called isotropic polarizability of the dimer.

The results of our calculations are given in Table I and in Figure 3. They are sorted by values of the projection m_J of the total orbital momentum on the Z axis, and for $m_J = 0$, the parity \pm through the reflection symmetry with respect any plane containing this axis. In analogy to diatomic molecules, these symmetries are labeled Σ^{\pm} , Π , Δ ... All the C_6 coefficients are negative, reflecting an attraction between the atom and the dimer which is

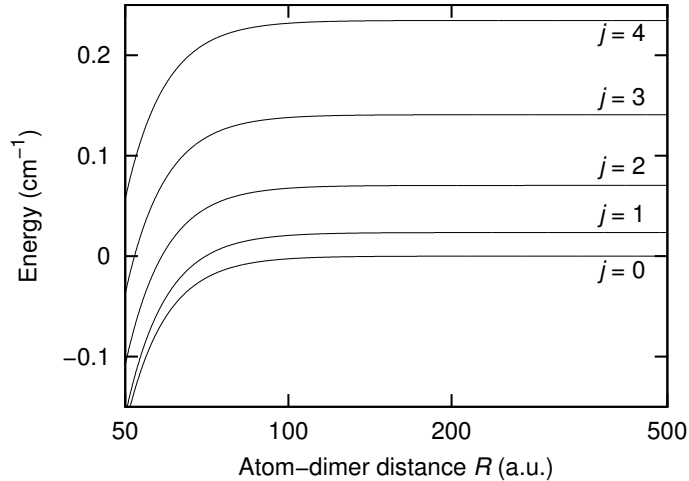


FIG. 3. Long-range potential energy curves $B_0j(j+1) + C_6/R^6$ of Σ^+ symmetry, as functions of the atom-dimer distance R (in logarithmic scale), representing the interaction between $\text{Cs}(6^2S)$ and $\text{Cs}_2(X^1\Sigma_g^+, v_d = 0, j)$ for $j = 0$ to 4. The related C_6 coefficients are given in Table I.

slightly less than twice the one for two interacting $\text{Cs}(6^2S)$ atoms (6840 a.u. [6, 22, 23]). This can be understood from the simple form of Eq.(36), considering that the static dipole polarizability of a ground state Cs atom and of a ground state Cs_2 molecule are respectively ≈ 402 a.u. [22], ≈ 707 a.u. [24],[25]. In addition, no curve crossing are visible on Figure 3 as all C_6 coefficients have close values. Therefore, the validity of the long-range expansion is limited at short distances by the overlap of the electronic clouds. With $\langle r_{6S}^2 \rangle = 42$ a.u. [26], we estimate the value of the LeRoy radius to $R_{LR} \sim 40 - 45$ a.u..

The potential energy curves for the long-range interaction between $\text{Cs}(6^2P)$ and $\text{Cs}_2(X^1\Sigma_g^+, v_d = 0, j)$ are displayed in Figs. 4, 5, and 6. For the Σ symmetries (see Fig. 4), the curves calculated in Paper I (only containing the C_5 term) are also shown. The related C_5 (from paper I) and C_6 coefficients are listed in Table II.

Due to large and negative C_6 values, most potential curves are attractive. When the C_5 coefficients are positive, tiny potential barriers are visible. For instance, the highest barrier is found for Π symmetry with a height of about 0.1 cm^{-1} in the curve correlated to the $j = 1$ rotational state. In paper I, we found that the low- R limit of our perturbation analysis $R_m = 102$ a.u. was imposed by the crossings between curves with different values of j . We see on Fig. 4, that the typical position of these crossings is only slightly modified by the C_6 contribution. However, it is worth noting that the crossing range coincides with

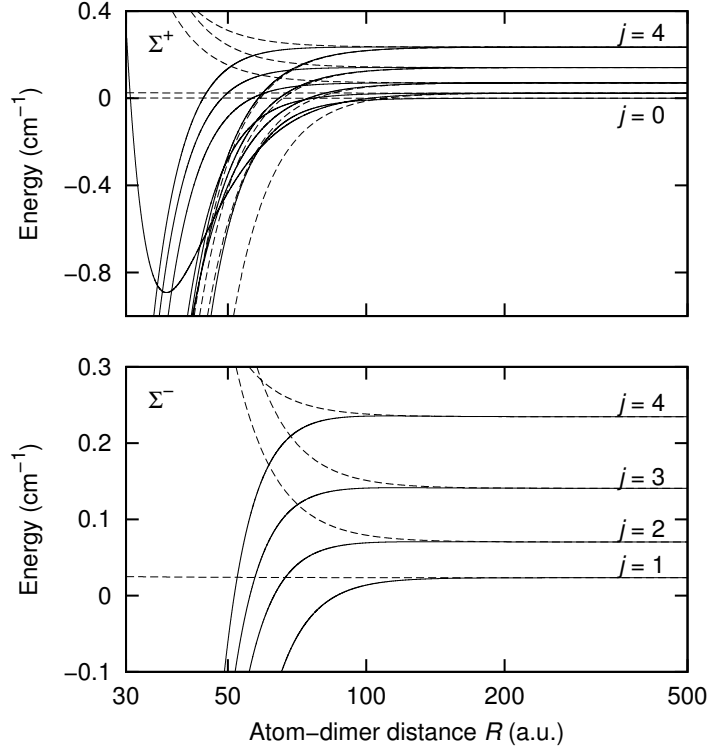


FIG. 4. Long-range potential energy curves $B_0j(j+1) + C_5/R^5 + C_6/R^6$ (full lines), and $B_0j(j+1) + C_5/R^5$ (dashed lines) as functions of the atom-dimer distance R (in logarithmic scale), for the Σ^+ and Σ^- symmetries, representing the interaction between $\text{Cs}(6^2P)$ and $\text{Cs}_2(X^1\Sigma_g^+, v_d = 0, j)$ for $j = 0$ to 4. The related C_5 and C_6 coefficients are given in Table II.

the one in which the second-order contribution competes with the first-order contribution. As a consequence, the non-adiabatic couplings emerging in the crossing region, evoked in paper I, should contain both first-order and second-order terms. The resulting couplings will mix states characterized by a given symmetry (Σ^\pm, Π, \dots) and a given j , with states characterized by the same symmetry and by $j' = j \pm 2$.

Note that for the Σ^+ symmetry and $j = 1$, one sees a long-range potential well, due to a negative C_5 coefficient (-1674 a.u.) and a positive C_6 coefficient (51249 a.u.) (see Fig 4). This well is 0.9-cm^{-1} deep, and its minimum is located at $R = 37$ a.u., slightly below the LeRoy radius (~ 45 a.u.). We can expect that this long-range well will indeed exist, but that it will be modified by non-adiabatic couplings discussed above and by the electronic exchange. Therefore, its precise characterization requires quantum-chemical calculations.

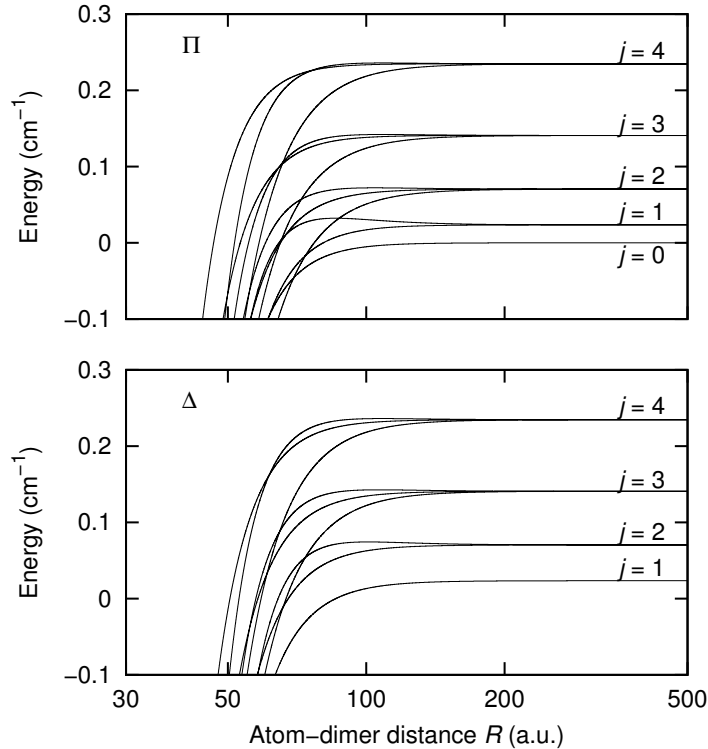


FIG. 5. Same as Figure 4 for $B_0j(j+1) + C_5/R^5 + C_6/R^6$ curves of Π and Δ symmetries.

V. CONCLUSIONS

Using a second-order perturbation approach, we have shown that the long-range interaction between an excited $\text{Cs}(6^2P)$ atom and a $\text{Cs}_2(X^1\Sigma_g^+, v_d = 0, j)$ molecule is significantly modified compared to the first-order quadrupole-quadrupole interaction. Most potential curves exhibit an attractive behavior, except in a few cases where either a low potential barrier or a long-range well is visible. The barriers could prevent the collision to occur in the ultracold domain. The validity of the present approach is limited to a range of distances well beyond the radius defined by the conventional LeRoy criterion, due to the low energy spacings between molecular rotational levels. This is actually the main difference compared to atom-atom long-range interaction, which completely changes the physical conditions for PA of an atom with a molecule. The next step in the theory is to include non-adiabatic couplings between curves related to different rotational levels, which is currently in progress in our group. They will induce avoided crossings which may generate a complex collisional dynamics.

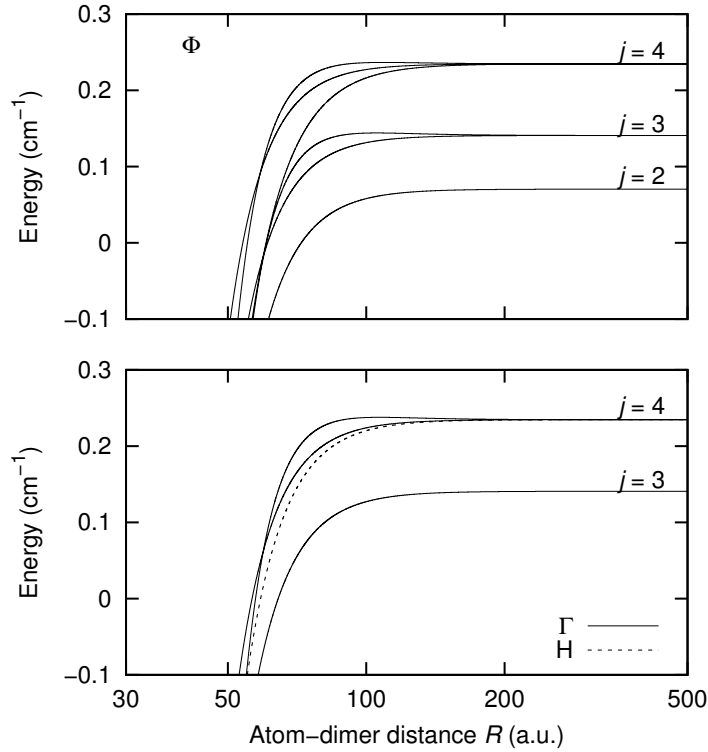


FIG. 6. Same as Figure 5 for the for the Φ symmetry (upper panel), and for Γ (solid line) and H (dashed line) symmetries (lower panel).

While the present theory is general, it is difficult to predict if this situation is similar for all alkali systems, either homonuclear or heteronuclear, as it strongly depends on the balance between the influence of the various parameters, namely the quadrupole moment of the atom and the dimer, and their dipole polarizability. As already stressed in paper I, other effects should be taken in account, like atomic spin-orbit interaction. The fine structure splitting in Cesium (554.1 cm^{-1}) is much larger than the rotational energy of Cs_2 , so that this effect it will not dramatically change our description. However, it is important to stress that the above treatment was developed in the basis of the LS coupling case. The appropriate inclusion of the hyperfine structure will add to the complexity of the potential curves of Figs. 4, 5, and 6, even it will not modify the main conclusion of the present study: the photoassociation of a ground state $X^1\Sigma_g^+$ alkali-metal dimer molecule with a ground state $nS_{1/2}$ alkali-metal atom is generally possible by exciting the dimer-atom system with a laser field red-detuned from the $nS_{1/2} \rightarrow nP_{1/2,3/2}$ atomic transition.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank M. Aymar for kindly providing us with Cs₂ potential curves and transition dipole moments. This work was done with the support of Triangle de la Physique under contract 2008-007T-QCCM (Quantum Control of Cold Molecules), and National Science Foundation under grant PHY-0855622.

-
- [1] M. Lepers, O. Dulieu, and V. Kokoouline, *Phys. Rev. A* **82**, 042711 (2010).
 - [2] L. D. Carr and J. Ye, *New J. Phys.* **11**, 055009.
 - [3] O. Dulieu and C. Gabbanini, *Rep. Prog. Phys.* **72**, 086401 (2009).
 - [4] C. Chin, R. Grimm, P. Julienne, and E. Tiesinga, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1225 (2010).
 - [5] J. Mitroy and M. W. J. Bromley, *Phys. Rev. A* **68**, 052714 (2003).
 - [6] A. Derevianko, S. G. Porsev, and J. F. Babb, *At. Data Nucl. Data Tables* **96**, 323 (2010).
 - [7] N. Bouloufa, A. Crubellier, and O. Dulieu, *Phys. Scripta* **T113**, 014014 (2009).
 - [8] M. Marinescu and A. F. Starace, *Phys. Rev. A* **55**, 2067 (1997).
 - [9] B. Bussery-Honvault, F. Dayou, and A. Zanchet, *J. Chem. Phys.* **129**, 234302 (2008).
 - [10] B. Bussery-Honvault and F. Dayou, *J. Phys. Chem. A* **113**, 14961 (2009).
 - [11] S. Kotochigova, arXiv:1003.2672(2010).
 - [12] R. J. Le Roy, *Can. J. Phys.* **52**, 246 (1974).
 - [13] D. Spelsberg, T. Lorenz, and W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **99**, 7845 (1993).
 - [14] C. Zhu, A. Dalgarno, S. G. Porsev, and A. Derevianko, *Phys. Rev. A* **70**, 32722 (2004).
 - [15] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, and V. K. Khersonskii, *Quantum theory of angular momentum* (Leningrad, 1988).
 - [16] U. S. E. Iskrenova-Tchoukova, M.S. Safronova, *J. Comput. Meth. Sc. Engin.* **7**, 521 (2007).
 - [17] C. Moore, *Atomic energy levels, vol. 2 (Chromium through Niobium)* (U.S. government printing office, Washington, 1952).
 - [18] C. Amiot, O. Dulieu, R. F. Gutterres, and F. Masnou-Seeuws, *Phys. Rev. A* **66**, 052506 (2002).
 - [19] U. Diemer, R. Duchowicz, M. Ertel, E. Mehdizadeh, and W. Demtröder, *Chem. Phys. Lett.* **164**, 419 (1989).

- [20] J. G. Danzl, E. Haller, M. Gustavsson, M. J. Mark, R. Hart, N. Bouloufa, O. Dulieu, H. Ritsch, and H.-C. Nägerl, *Science* **321**, 1062 (2008).
- [21] M. Aymar and O. Dulieu, *J. Chem. Phys.* **122**, 204302 (2005).
- [22] A. Derevianko, W. R. Johnson, M. S. Safronova, and J. F. Babb, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3589 (1999).
- [23] A. Derevianko, J. F. Babb, and A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* **63**, 052704 (2001).
- [24] J. Deiglmayr, M. Aymar, R. Wester, M. Weidemüller, and O. Dulieu, *J. Chem. Phys.* **129**, 064309 (2008).
- [25] The quantity $2\alpha_c(\text{Cs}^+)=30.8$ a.u. deduced from Ref.[22] has been added to the one of Ref.[24].
- [26] M. Aymar, private communication.

symmetry	j	C_5 (a.u.)	C_6 (a.u.)	symmetry	j	C_5 (a.u.)	C_6 (a.u.)	
Σ^+	0	0	-42704	Π	4	-739	671	
	1	-1674	51249		4	108	-15884	
	1	0	-21562		4	522	-47279	
	2	-913	12128		Δ	1	-279	-18694
	2	116	-16885	2		-140	-21244	
	3	-796	4923	2		1136	-95614	
	3	145	-15420	3		-835	-1624	
	4	-755	2251	3		-87	-19563	
	4	157	-14835	3		736	-65454	
	Σ^-	1	0	-43920	4	-721	-2643	
2		399	-45131	4	-11	-17153		
3		465	-45333	4	623	-56200		
4		489	-45407	Φ	2	-399	-16589	
Π	0	0	-23605		3	-245	-18030	
	1	0	-29303	3	1175	-103161		
	1	1116	-79756	4	-783	-5057		
	2	-964	7305	4	-161	-17444		
	2	-19	-22961	4	835	-76003		
	2	584	-50736	Γ	3	-465	-15420	
	3	-783	2496		4	-320	-16392	
	3	64	-17295		4	1208	-107555	
		3	532	-48103	H	4	-507	-14676

TABLE II. The C_5 and C_6 coefficients of the $\text{Cs}_2(X^1\Sigma_j^+, v_d = 0, j) + \text{Cs}(6^2P)$ long-range interaction calculated for $j = 0$ to 4. In analogy to a diatomic molecule, the states are sorted by projections of the total orbital quantum number $m_J = m_j + \lambda$ on the Z axis, and the \pm reflection symmetry through any plane containing this axis. The values for C_5 are taken from Paper I.

5.6 Conclusion

Au cours de ce chapitre nous nous sommes intéressés aux interactions à longue portée entre des molécules hétéronucléaires bialcalines situées dans leur état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$. En décrivant ces interactions par une expansion multipolaire le terme dominant vient de l'interaction dipôle-dipôle. Pour des distances intermoléculaires élevées les molécules diatomiques se comportent de manière similaire à celle d'une molécule isolée ce qui implique que leur moment dipolaire permanent, évalué dans un référentiel externe au dimère, est nul. Les interactions à longue portée viennent alors de l'interaction dipôle induit - dipôle induit.

Nos calculs effectués pour des dimères situées dans leur niveau rotationnel fondamental $J = 0$ montrent que les molécules ayant un faible moment dipolaire permanent propre (LiNa, KRb) interagissent avec une amplitude similaire à celle des interactions atome - atome. Au contraire les molécules avec un fort moment dipolaire permanent présentent des interactions importantes, avec un terme C_6^g jusqu'à 3 ordres de grandeur supérieurs à celui de LiNa. Les taux de collisions inélastiques entre molécules étant dépendants de ces interactions à longue portée on a donc une catégorie de molécules où les taux de collisions seront faibles permettant de limiter le taux de perte des molécules si ces collisions sont réactives.

Nos résultats sur ces coefficients C_6 géants montrent que l'approche perturbative n'est plus valable en dessous d'une distance intermoléculaire limite de l'ordre de 100 *a.u.*. Cela signifie que les interactions entre molécules sont suffisamment fortes pour perturber leur rotation. Un phénomène similaire est présent lors de l'interaction entre la molécule de Cs_2 dans son état fondamental et un atome de Cs excité dans son état $6p$. Les mouvements angulaires des dimères sont issus d'une compétition entre plusieurs termes de l'Hamiltonien : terme cinétique, interaction dipôle - dipôle, interaction quadrupôle - quadrupôle. Le système doit être traité comme un système couplé.

Les molécules sont étudiées entre autres car on peut modifier les interactions en appliquant un champ électrique statique. De nombreuses études existent (par exemple [163, 164]) sur l'orientation d'un dimère sous l'effet de ce champ externe. Mais toutes ces études portent sur l'interaction entre une molécule et le champ. Les perturbations de la rotation de la molécule dues au C_6 géant impliquent que deux molécules en interaction ne se comportent pas de la même manière que des molécules isolées. Il serait donc intéressant de reprendre les études d'orientation des molécules en prenant en compte cette fois les interactions à longue portée avec une molécule voisine. La partie angulaire de la fonction d'onde des dimères sera donnée par la compétition entre les 3 termes de l'Hamiltonien (effet Stark, terme cinétique et terme dipôle-dipôle). En particulier on peut se demander si l'amplitude du champ nécessaire pour orienter la molécule est toujours la même lorsque les interactions à longue portée sont importantes.

Conclusion générale

Comme bon nombre de recherches sur gaz ultra-froids d'atomes et de molécules, le travail réalisé dans cette thèse illustre la nécessité de conduire des études théoriques en fort lien avec les développements expérimentaux. Ainsi chaque étape de la manipulation des molécules (formation, piégeage, modification de leur état interne) fait l'objet d'une prédiction théorique suivie d'une réalisation expérimentale dont les résultats sont à leur tour utilisés pour affiner les modèles théoriques.

Mes premiers travaux ont porté sur la détermination des paramètres optimaux du puits de potentiel de la matrice optique qui a été utilisée par l'équipe d'Innsbruck pour piéger des molécules de Cs_2 [28, 118]. Pour éviter les pertes par collisions et optimiser le taux de transfert des molécules Feshbach vers l'état fondamental absolu, j'ai déterminé la fréquence optimale dite "magique" du laser utilisé pour générer ce puits. Pour cela j'ai calculé la polarisabilité dynamique de la molécule dans ses états initial et final qui détermine la profondeur du puits de potentiel vu par la molécule. Un tel calcul nécessite la connaissance de tous les niveaux d'énergie des états excités accessibles par les règles de sélection depuis l'état fondamental. Le groupe de recherche au sein duquel j'effectue ma thèse est l'un des plus réputés au monde pour le calcul de la structure moléculaire des dimères d'alcalins. J'ai disposé de ces calculs de structure électronique pour toutes les molécules alcalines à la fois dans leur état électronique fondamental et dans des états électroniques excités ainsi que des moments de transition électroniques. J'ai généralisé mes calculs effectués sur Cs_2 à l'ensemble des molécules hétéronucléaires alcalines. J'ai ainsi prédit pour chacune de ces molécules les fréquences optimales du laser de piégeage et montré que pour certaines d'entre elles il n'existe pas de fréquences magiques appropriées pour ce type d'expériences de piégeage.

Le groupe expérimental d'Innsbruck a aussi abordé l'étude de la molécule de RbCs qui possède un moment dipolaire permanent dans son référentiel propre avec pour but de produire un condensat de Bose Einstein de ces molécules dans l'état fondamental. Ce projet fut à nouveau l'occasion d'une collaboration fructueuse entre nos deux groupes. Avant la mise en place de l'expérience, j'ai prédit le schéma de transfert adiabatique permettant de transférer efficacement les molécules du niveau de Feshbach initial vers le niveau cible, le niveau rovibrationnel fondamental de l'état électronique fondamental. L'équipe expérimentale a pu mettre en oeuvre ce schéma avec succès et a réalisé la spectroscopie à très haute résolution de certains niveaux de RbCs en balayant la fréquence du laser de la première étape du schéma STIRAP. L'interprétation des spectres enregistrés a donné lieu à d'autres développements théoriques tels que le calcul des durées de vie des niveaux d'énergie de l'état excité intermédiaire pour expliquer la largeur des raies et a conduit aussi à explorer l'influence de la structure hyperfine de la molécule sur le profil de certaines raies observées.

Ceci m'a amené à travailler sur un aspect très peu défriché par ailleurs : celui de

la structure hyperfine des niveaux des états électroniques excités de RbCs corrélés vers la première limite excitée. J'ai pu prédire le nombre de raies ainsi que l'amplitude de la structure hyperfine des niveaux en utilisant un modèle asymptotique. Ces estimations m'ont permis de confirmer que la largeur des sous-structures observées expérimentalement étaient du même ordre de grandeur que la structure hyperfine. Ces résultats ont permis l'ajustement des paramètres d'un Hamiltonien effectif décrivant localement cette structure qui a finalement conduit à la mise en œuvre d'un nouveau schéma de transfert STIRAP basé cette fois sur un niveau de l'état excité $\Omega = 1$. Cette étude a soulevé bon nombre de questions encore sans réponse jusqu'à maintenant et qui nécessitent d'autres investigations expérimentales. Je cite en particulier le fait qu'un transfert vers l'état fondamental X soit possible par un niveau intermédiaire de l'état $\Omega = 1$ alors que les règles de sélection interdisent cette transition.

Les expériences sur l'obtention de gaz de molécules ultra-froides dans leur état électronique fondamental étant bien avancées il est opportun de s'intéresser aux interactions qui vont avoir lieu entre les molécules de ce gaz. Dans ce but j'ai calculé les coefficients d'interaction à longue portée dipôle-dipôle entre deux molécules bi-alcalines identiques dans leur état fondamental. Ces travaux ont montré que la plupart de ces molécules possèdent des coefficients d'interaction inhabituels, plusieurs ordres de grandeur supérieurs aux coefficients d'interaction atome-atome. Un champ électrique externe permet d'induire des dipôles permanents aux molécules hétéronucléaires qui interagissent alors par une interaction longue portée anisotrope. L'interaction isotrope due aux coefficients anormalement grands que nous avons trouvés pourrait entrer en compétition avec l'interaction anisotrope. Ce travail se poursuit actuellement dans notre équipe.

Les travaux présentés dans ce manuscrit vont se poursuivre selon deux directions principales :

- Il faut maintenant inclure la rotation de l'axe internucléaire dans le modèle asymptotique de la structure hyperfine des états moléculaires excités. La position des niveaux d'énergie calculée par ce modèle amélioré serait alors directement comparable à la position des niveaux des spectres expérimentaux, et permettrait ainsi de mieux déterminer les constantes de couplage hyperfin.
- Les connaissances acquises lors de l'étude de la molécule RbCs pour proposer des schémas de transfert vers son état fondamental absolu sont directement transférables à d'autres molécules. Citons en particulier les molécules de KRb ou NaK, pour lesquelles l'équipe est en relation avec des partenaires expérimentaux.

Bibliographie

- [1] H. L. Bethlem and G. Meijer. Production and application of translationally cold molecules. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 22 :73, 2003.
- [2] J. Doyle, B. Friedrich, R. Krems, and F. Masnou-Seeuws. Quo vadis, cold molecules. *Eur. Phys. J. D*, 31 :149–164, december 2004.
- [3] J. M. Hutson and P. Soldán. Molecule formation in ultracold atomic gases. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 25 :497, 2006.
- [4] L. D. Carr, D. DeMille, R. V. Krems, and J. Ye. Cold and ultracold molecules : science, technology and applications. *New J. Phys.*, 11(5) :055049, 2009.
- [5] O Dulieu and C Gabbanini. The formation and interactions of cold and ultracold molecules : new challenges for interdisciplinary physics. *Reports on Progress in Physics*, 72(8) :086401, 2009.
- [6] M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman, and E. A. Cornell. Observations of Bose-Einstein condensation in a dilute atomic vapor. *Science*, 269 :198–201, 1995.
- [7] C. C. Bradley, C. A. Sackett, J. J. Tollett, and R. G. Hulet. Evidence of Bose-Einstein condensation in an atomic gas with attractive interactions. *Phys. Rev. Lett.*, 75 :1687, 1995.
- [8] K. B. Davis, M. O. Mewes, M. R. Andrews, N. J. van Druten, D. S. Durfee, D. M. Kurn, and W. Ketterle. Bose-Einstein condensation in a gas of sodium atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 75 :3969, 1995.
- [9] E. S. Shuman, J. F. Barry, D. R. Glen, and D. DeMille. Radiative force from optical cycling on a diatomic molecule. *Phys. Rev. Lett.*, 103 :223001, 2009.
- [10] E. S. Shuman, J. F. Barry, and D. DeMille. Laser-cooling of a diatomic molecule. *Nature*, 467 :820, 2010.
- [11] Y. Yamakita, S. R. Procter, A. L. Goodgame, T. P. Softley, and F. Merkt. Deflection and deceleration of hydrogen rydberg molecules in inhomogeneous electric fields. *J. Chem. Phys.*, 121 :1419, 2004.
- [12] N. Vanhaecke, D. Comparat, and P. Pillet. Rydberg decelerator using a travelling electric-field gradient. *J. Phys. B*, 38 :s409, 2005.
- [13] S. Y. T. van de Meerakker, H. L. Bethlem, and G. Meijer. Taming molecular beams. *Nature Physics*, 4 :595, 2008.
- [14] E. Narevicius, A. Libson, C. G. Parthey, I. Chavez, J. Narevicius, U. Even, and M. G. Raizen. Stopping supersonic oxygen with a series of pulsed electromagnetic coils : A molecular coilgun. *Phys. Rev. A*, 77 :051401, 2008.

- [15] J. D. Weinstein, R. deCarvalho, T. Guilletand B. Friedrich, and J. M. Doyle. Magnetic trapping of calcium monohydride molecules at millikelvin temperatures. *Nature*, 395 :148, 1998.
- [16] B. K. Stuhl, M. T. Hummon, M. Yeo, G. Quéméner, J. Bohn, and J. Ye. Evaporative cooling of the dipolar hydroxyl radical. *Nature*, 492 :396, 2012.
- [17] A. Fioretti, D. Comparat, C. Drag, A. Crubellier, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, C. Amiot, and P. Pillet. Translationally cold Cs₂ molecule formation in a magneto-optical trap. The American Institute of Physics, 1998.
- [18] H. R. Thorsheim, J. Weiner, and P. S. Julienne. Laser-induced photoassociation of ultracold sodium atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 58 :2420, 1987.
- [19] Jeremy M. Sage, Sunil Sainis, Thomas Bergeman, and David DeMille. Optical production of ultracold polar molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :203001, May 2005.
- [20] K. M. Jones, E. Tiesinga, P. D. Lett, and P. S. Julienne. Ultracold photoassociation spectroscopy : Long-range molecules and atomic scattering. *Rev. Mod. Phys.*, 78 :483, 2006.
- [21] E. Timmermans, P. Tommasini, M. Hussein, and A. Kerman. Feshbach resonances in atomic Bose-Einstein condensates. *Phys. Rep.*, 315(199), 1999.
- [22] D. J. Heinzen, R. Wynar, P. D. Drummond, and K. V. Kheruntsyan. Superchemistry : Dynamics of coupled atomic and molecular bose-einstein condensates. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :5029, 2000.
- [23] E. Tiesinga, B. J. Verhaar, and H. T. C. Stoof. Threshold and resonance phenomena in ultracold ground-state collisions. *Phys. Rev. A*, 47 :4114, 1993.
- [24] T. Köhler, K. Góral, and P. S. Julienne. Production of cold molecules via magnetically tunable Feshbach resonances. *Rev. Mod. Phys.*, 78 :1311–1361, Dec 2006.
- [25] C. Chin, R. Grimm, P. Julienne, and E. Tiesinga. Feshbach resonances in ultracold gases. *Rev. Mod. Phys.*, 82 :1225–1286, Apr 2010.
- [26] K.-K. Ni, S. Ospelkaus, M. H. G. de Miranda, A. Peer, B. Neyenhuis, J. J. Zirbel, S. Kotochigova, P. S. Julienne, D. S. Jin, and J. Ye. A high phase-space-density gas of polar molecules. *Science*, 322 :231, 2008.
- [27] F. Lang, K. Winkler, C. Strauss, R. Grimm, and J. Hecker Denschlag. Ultracold triplet molecules in the rovibrational ground state. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :133005, Sep 2008.
- [28] J. G. Danzl. *Ultracold Rovibronic Ground-State Molecules*. PhD thesis, Fakultät für Mathematik, Informatik und Physik der Universität Innsbruck, 2010.
- [29] K. Bergmann, H. Theuer, and B. W. Shore. Coherent population transfer among quantum states of atoms and molecules. *Rev. Mod. Phys.*, 70 :1003–1025, Jul 1998.
- [30] M. Viteau, A. Chotia, M. Allegrini, N. Bouloufa, O. Dulieu, D. Comparat, and P. Pillet. Optical pumping and vibrational cooling of molecules. *Science*, 321(5886) :232–234, 2008.
- [31] J. Deiglmayr, A. Grochola, M. Repp, K. Mörtlbauer, C. Glück, J. Lange, O. Dulieu, R. Wester, and M. Weidemüller. Formation of ultracold polar molecules in the rovibrational ground state. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :133004, 2008.
- [32] K. Aikawa, D. Akamatsu, M. Hayashi, K. Oasa, J. Kobayashi, P. Naidon, T. Kishimoto, M. Ueda, and S. Inouye. Coherent transfer of photoassociated molecules into the rovibrational ground state. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :203001, Nov 2010.

- [33] P. Zabawa, A. Wakim, M. Haruza, and N. P. Bigelow. Formation of ultracold $X^1\Sigma^+(v' = 0)$ NaCs molecules via coupled photoassociation channels. *Phys. Rev. A*, 84 :061401, Dec 2011.
- [34] M. Debatin, T. Takekoshi, R. Rameshan, L. Reichsollner, F. Ferlaino, R. Grimm, R. Vexiau, N. Bouloufa, O. Dulieu, and H.-C. Nägerl. Molecular spectroscopy for ground-state transfer of ultracold RbCs molecules. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 :18926–18935, 2011.
- [35] H. W. Cho, D. J. McCarron, D. L. Jenkin, M. P. Köppinger, and S. L. Cornish. A high phase-space density mixture of ^{87}Rb and ^{133}Cs : towards ultracold heteronuclear molecules. *Eur. Phys. J. D*, 65 :125–131, 2011.
- [36] C. Gabbanini and O. Dulieu. Formation of ultracold metastable RbCs molecules by short-range photoassociation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 :18905–18909, 2011.
- [37] Z. Ji, H. Zhang, J. Wu, J. Yuan, Y. Yang, Y. Zhao, J. Ma, L. Wang, L. Xiao, and S. Jia. Photoassociative formation of ultracold rbcS molecules in the $(2)^3\Pi$ state. *Phys. Rev. A*, 85 :013401, Jan 2012.
- [38] M.W. Mancini, G.D. Telles, A.R.L. Caires, V.S. Bagnato, and L.G. Marcassa. Observation of ultracold ground-state heteronuclear molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :133203, 2004.
- [39] D. Wang, J. Qi, M. F. Stone, O. Nikolayeva, H. Wang, B. Hattaway, S. D. Gensemer, P. L. Gould, E. E. Eyler, and W. C. Stwalley. Photoassociative production and trapping of ultracold KRb molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :243005, 2004.
- [40] N. Nemitz, F. Baumer, F. Münchow, S. Tassy, and A. Görlitz. Production of heteronuclear molecules in an electronically excited state by photoassociation in a mixture of ultracold Yb and Rb. *Phys. Rev. A*, 79 :061403, 2010.
- [41] F. Münchow, C. Bruni, M. Madalinski, and A. Górlitz. Two-photon photoassociation spectroscopy of heteronuclear YbRb. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 :18734–18737, 2011.
- [42] A. Ridinger, S. Chaudhuri, T. Salez, D. R. Fernandes, N. Bouloufa, O. Dulieu, C. Salomon, and F. Chevy. Photoassociative creation of ultracold heteronuclear $^6\text{Li}^{40}\text{K}^*$ molecules. *Europhys. Lett.*, 96(3) :33001, 2011.
- [43] C.-H. Wu, J. W. Park, P. Ahmadi, S. Will, and M. W. Zwierlein. Ultracold fermionic Feshbach molecules of $^{23}\text{Na}^{40}\text{K}$. *Phys. Rev. Lett.*, 109 :085301, Aug 2012.
- [44] B. Deh, W. Gunton, B. G. Klappauf, Z. Li, M. Semczuk, J. Van Dongen, and K. W. Madison. Giant feshbach resonances in ^6Li - ^{85}Rb mixtures. *Phys. Rev. A*, 82 :020701, Aug 2010.
- [45] M.-S. Heo, T. T. Wang, C. A. Christensen, T. M. Rvachov, D. A. Cotta, J.-H. Choi, Y.-R. Lee, and W. Ketterle. Formation of ultracold fermionic NaLi Feshbach molecules. *Phys. Rev. A*, 86 :021602, Aug 2012.
- [46] D. DeMille, F. Bay, S. Bickman, D. Kawall, D. Krause, Jr., S. E. Maxwell, and L. R. Hunter. Investigation of PbO as a system for measuring the electric dipole moment of the electron. *Phys. Rev. A*, 61 :052507, 2000.
- [47] J. J. Hudson, B. E. Sauer, M. R. Tarbutt, and E. A. Hinds. Measurement of the electron electric dipole moment using YbF molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :023003, 2002.

- [48] M. G. Kozlov and D. DeMille. Enhancement of the electric dipole moment of the electron in PbO. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :133001, 2002.
- [49] D. Kawall, F. Bay, S. Bickman, Y. Jiang, and D. DeMille. Precision Zeeman-Stark spectroscopy of the metastable $a(1)^3\Sigma^+$ state of PbO. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :133007, 2004.
- [50] E. A. Hinds and P. G. H. Sandars. Experiment to search for P- and T- violating interactions in the hyperfine structure of thallium fluoride. *Phys. Rev. A*, 21 :480, 1980.
- [51] D. Cho, K. Sangster, and E. A. Hinds. Search for time-reversal-symmetry violation in thallium fluoride using a jet source. *Phys. Rev. A*, 44 :2783, 1991.
- [52] B. Ravaine, M. G. Kozlov, and A. Derevianko. Atomic CP-violating polarizability. *Phys. Rev. A*, 72 :012101, 2005.
- [53] E. R. Hudson, H. J. Lewandowski, B. C. Sawyer, and J. Ye. Cold molecule spectroscopy for constraining the evolution of the fine structure constant. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :143004, 2006.
- [54] D. DeMille. Quantum computation with trapped polar molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :067901, 2002.
- [55] P. Rabl, D. DeMille, J. M. Doyle, M. D. Lukin, R. J. Schoelkopf, and P. Zoller. Hybrid quantum processors : Molecular ensembles as quantum memory for solid state circuits. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :033003, 2006.
- [56] S. Kotochigova and E. Tiesinga. Controlling polar molecules in optical lattices. *Phys. Rev. A*, 73 :041405(R), 2006.
- [57] P. Rabl and P. Zoller. Molecular dipolar crystals as high-fidelity quantum memory for hybrid quantum computing. *Phys. Rev. A*, 76 :042308, 2007.
- [58] R. Zadayan, D. Kohen, D. A. Lidar, and V. A. Apkarian. The manipulation of massive ro-vibronic superpositions using time-frequency-resolved coherent anti-Stokes raman scattering (TFRCARS) : from quantum control to quantum computing. *Chem. Phys.*, 266 :323, 2001.
- [59] Z. Bihary, D. R. Glenn, D. A. Lidar, and V. A. Apkarian. An implementation of the Deutsch-jozsa algorithm on molecular vibronic coherences through four-wave mixing : a theoretical study. *Chem. Phys. Lett.*, 360 :459, 2002.
- [60] D. R. Glenn, D. A. Lidar, and V. A. Apkarian. Quantum logic gates in iodine vapor using time-frequency resolved coherent anti-Stokes raman scattering : a theoretical study. *Mol. Phys.*, 104 :1249, 2006.
- [61] R. Barnett, D. Petrov, M. Lukin, and E. Demler. Quantum magnetism with multicomponent dipolar molecules in an optical lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :190401, 2006.
- [62] A. Micheli, G. K. Brennen, and P. Zoller. A toolbox for lattice-spin models with polar molecules. *Nature Physics*, 2 :341, 2006.
- [63] R. V. Krems. Molecules near absolute zero and external field control of atomic and molecular dynamics. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 99 :24, 2005.
- [64] R. V. Krems. Cold control chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 :4079, 2008.
- [65] L. Landau and E. Lifchitz. *Mécanique Quantique - Théorie non-relativiste*. Editions Mir, 1967.

- [66] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe. *Quantum Mechanics*. 1977.
- [67] H. Friedrich. *Theoretical atomic physics*. Springer, Heidelberg, 1991.
- [68] B. P. Stoicheff and G. Herzberg. *Spectra of Diatomic Molecules*. Krieger Publ., 1989.
- [69] H. Lefebvre-Brion and R. W. Field. *The Spectra and Dynamics of Molecules*. Elsevier, 2004. ISBN 0-12-441456-7.
- [70] M Aymar, O Dulieu, and F Spiegelman. Electronic properties of francium diatomic compounds and prospects for cold molecule formation. *J. Phys. B*, 39(19) :S905, 2006.
- [71] V. Kokoouline, O. Dulieu, R. Kosloff, and F. Masnou-Seeuws. Mapped Fourier methods for long-range molecules : application to perturbations in the $\text{Rb}_2(0_u^+)$ photoassociation spectrum. *J. Chem. Phys.*, 110 :9865, 1999.
- [72] M. Aymar and O. Dulieu. Calculation of accurate permanent dipole moments of the lowest $1,3\Sigma^+$ states of heteronuclear alkali dimers using extended basis sets. *J. Chem. Phys.*, 122(20) :204302, 2005.
- [73] M. Aymar and O. Dulieu. Calculations of transition and permanent dipole moments of heteronuclear alkali dimers NaK, NaRb and NaCs. *Mol. Phys.*, 105(11-12) :1733–1742, 2007.
- [74] B. Huron, J.-P. Malrieu, and P. Rancurel. Iterative perturbation calculations of ground and excited state energies from multiconfigurational zeroth-order wavefunctions. *J. Chem. Phys.*, 58 :5745, 1973.
- [75] R. D. Cowan. *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. University of California Press, 1981.
- [76] P. Durand and J.C. Barthelat. New atomic pseudopotentials for electronic structure calculations of molecules and solids. *Chem. Phys. Lett.*, 27 :191, 1974.
- [77] P. Durand and J.C. Barthelat. A theoretical method to determine atomic pseudopotentials for electronic structure calculations of molecules and solids. *Theor. chim. Acta*, 38 :283, 1975.
- [78] M. Foucrault, Ph. Millié, and J. P. Daudey. Nonperturbative method for core-valence correlation in pseudopotential. *J. Chem. Phys.*, 96(2) :1257, 1992.
- [79] G.-H. Jeung. Evaluation of the volume effect in the core-core interaction energy for alkali diatomics. *J. Mol. Spectrosc.*, 182(1) :113 – 117, 1997.
- [80] B. Bussery. *Détermination théorique des coefficients du développement multipolaire de l'énergie d'interaction à grande distance entre deux atomes*. PhD thesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 1984.
- [81] D. Comparat. *Molécules froides : formation de molécules froides par photoassociation d'atomes froids de césium. Mise en évidence de forces longue portée entre atomes froids excités de césium*. PhD thesis, Université Paris XI, 1999.
- [82] A. Dalgarno and J. T. Lewis. *Proc. Phys. Soc. London Sect. A*, 69 :57, 1956.
- [83] A. Derevianko, W. R. Johnson, M. S. Safronova, and J. F. Babb. High-precision calculations of dispersion coefficients, static dipole polarizabilities, and atom-wall interaction constants for alkali-metal atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :3589–3592, May 1999.

- [84] S. G. Porsev and A. Derevianko. Accurate relativistic many-body calculations of van der Waals coefficients C_8 and C_{10} for alkali-metal dimers. *J. Chem. Phys.*, 119(2) :844–850, 2003.
- [85] M. Marinescu and A. Dalgarno. Dispersion forces and long-range electronic transition dipole moments of alkali-metal dimer excited states. *Phys. Rev. A*, 52 :311–328, Jul 1995.
- [86] M. Marinescu and L. You. Casimir-polder long-range interaction potentials between alkali-metal atoms. *Phys. Rev. A*, 59 :1936, 1999.
- [87] R. J. Le Roy. Long-range potential coefficients from RKR turning points : C_6 and C_8 for $B(^3\Pi_{O_u+})$ -state Cl_2 , Br_2 , and I_2 . *Can. J. Phys.*, 52 :246, 1974.
- [88] R. Rydberg. *Z. Phys.*, 73 :376, 1931.
- [89] Klein. *Z. Phys.*, 76 :226, 1932.
- [90] A. L. G. Rees. The calculation of potential-energy curves from band-spectroscopic data. *Proc. Phys. Soc. London*, 59 :998, 1947.
- [91] C. E. Fellows. *Etude de la molécule d'alcalin mixte NaLi par spectroscopie par transformée de Fourier et fluorescence induite par laser*. PhD thesis, Université Paris XI Orsay, 1991.
- [92] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical recipes (2nd edition)*. Cambridge University Press, 1996. www.nr.com.
- [93] R. Kosloff. *Numerical Grid Methods and Their Application to Schrödinger's Equation*. Kluwer Academic Publishers, 1993.
- [94] R. Kosloff. *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions*. Marcel Dekker, new york edition, 1996.
- [95] D. T. Colbert and W. H. Miller. A novel discrete variable representation for quantum mechanical reactive scattering via the S -matrix Kohn method. *J. Chem. Phys.*, 96 :1892, 1992.
- [96] O. Dulieu and P. S. Julienne. Coupled channel bound states calculations for alkali dimers using the fourier grid method. *J. Chem. Phys.*, 103 :60, 1995.
- [97] O Dulieu, R. Kosloff, F. Masnou-Seeuws, and G. Pichler. Quasibound states in long-range alkali dimers : Grid method calculations. *J. Chem. Phys.*, 107 :10633, 1997.
- [98] M. Monnerville and J. M. Robbe. Optical potential coupled to discrete variable representation for calculations of quasibound states : application to the $\text{CO}(B\ ^1\Sigma^+ - D'\ ^1\Sigma^+)$ predissociating interaction. *J. Chem. Phys.*, 101 :7580, 1994.
- [99] M. Monnerville and J. M. Robbe. Optical potential discrete variable representation method in the adiabatic representation - application to the $\text{CO}(B\ ^1\Sigma^+ - D'\ ^1\Sigma^+, J = 0)$ predissociation process. *Eur. Phys. J. D*, 5 :381, 1999.
- [100] I. Tuvi and Y. B. Band. Hermiticity of the Hamiltonian matrix in a discrete variable representation. *J. Chem. Phys.*, 107 :9079, 1997.
- [101] V. Kokoouline. *Traitement théorique des molécules froides : mise au point de méthodes numériques*. PhD thesis, Université Paris XI Orsay, 1999.
- [102] E. Fattal, R. Baer, and R. Kosloff. Phase space approach for optimizing grid representations : The mapped Fourier method. *Phys. Rev. E*, 53 :1217–1227, Jan 1996.

- [103] K. Willner, O. Dulieu, and F. Masnou-Seeuws. Mapped grid methods for long-range molecules and cold collisions. *J. Chem. Phys.*, 120(2) :548–561, 2004.
- [104] K. Willner. *Theoretical study of weakly bound vibrational states of the sodium trimer : numerical methods ; prospects for the formation of Na₃ in an ultracold gas*. PhD thesis, Université Paris-Sud XI and Universität Hannover, 2005.
- [105] V. N. Ostrovsky, V. Kokoouline, E. Luc-Koenig, and F. Masnou-Seeuws. Lu-Fano plots for potentials with non-Coulomb tails : application to vibrational spectra of long-range diatomic molecules. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 34 :L27, 2001.
- [106] E. Luc-Koenig, M. Vatasescu, and F. Masnou-Seeuws. Optimizing the photoassociation of cold atoms by use of chirped laser pulses. *Eur. Phys. J. D*, 31 :239–262, december 2004.
- [107] J. Zaharova, M. Tamanis, R. Ferber, A. N. Drozdova, E. A. Pazyuk, and A. V. Stolyarov. Solution of the fully-mixed-state problem : Direct deperturbation analysis of the $A^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi$ complex in a NaCs dimer. *Phys. Rev. A*, 79 :012508, Jan 2009.
- [108] E. P. Wigner. *Group theory and its application to the quantum mechanics of atomic spectra*. New York Academic Press, 1959.
- [109] M. Rotenberg, R. Bivens, N. Metropolis, and J. K. Wooten. *The 3j and 6j Symbols*. MIT Press, 1959.
- [110] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, and V. K. Khersonskii. *Quantum theory of angular momentum*. Leningrad, 1988.
- [111] I. Bloch. Exploring quantum matter with ultracold atoms in optical lattices. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 38 :S629, 2005.
- [112] R. Vexiau, N. Bouloufa, M. Aymar, J. G. Danzl, M. J. Mark, H. C. Nägerl, and O. Dulieu. Optimal trapping wavelengths of Cs₂ molecules in an optical lattice. *Eur. Phys. J. D*, 65(1-2) :243–250, 2011. - With kind permission of The European Physical Journal (EPJ).
- [113] E. Iskrenova-Tchoukova, M. S. Safronova, and U. I. Safronova. High-precision study of Cs polarizabilities. *Comp. Methods Sciences Engineer.*, 7 :521, 2008.
- [114] W. R. Johnson, D. Kolb, and K. N. Huang. Electric dipole, quadrupole and magnetic dipole susceptibilities and shielding factors for closed-shell ions of the He, Ne, Ar, N, Kr, Pb and Xe isoelectronic sequences. *At. Data Nucl. Data Tables*, 28 :333, 1983.
- [115] A. Derevianko, S. G. Porsev, and J. F. Babb. Electric dipole polarizabilities at imaginary frequencies for hydrogen, the alkali-metal, alkaline-earth, and noble gas atoms. *AT. Data Nucl. Data*, 96(3) :323 – 331, 2010.
- [116] M. S. Safronova, W. R. Johnson, and A. Derevianko. Relativistic many-body calculations of energy levels, hyperfine constants, electric-dipole matrix elements, and static polarizabilities for alkali-metal atoms. *Phys. Rev. A*, 60 :4476–4487, Dec 1999.
- [117] A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader, and NIST ASD Team. *NIST Atomic Spectra Database (version 4.0)*. [online] edition, 2010.
- [118] R. Vexiau, N. Bouloufa, M. Aymar, J. G. Danzl, M. J. Mark, H. C. Nägerl, and O. Dulieu. Optimal trapping wavelengths of Cs₂ molecules in an optical lattice. *Eur. Phys. J. D*, 65(1-2) :243–250, 2011.

- [119] C. Amiot, O. Dulieu, R. F. Gutterres, and F. Masnou-Seeuws. Determination of the $\text{Cs}_2 0_g^-(p_{3/2})$ state and of the $\text{Cs } 6P_{1/2,3/2}$ atomic radiative lifetimes from photoassociation spectroscopy. *Phys. Rev. A*, 66 :052506, 2002.
- [120] U. Diemer, J. Gress, and W. Demtröder. The $(2)^3\Pi_g - ^3\Sigma_u$ triplet system of Cs_2 . *Chem. Phys. Lett.*, 178 :330, 1991.
- [121] J. Verges and C. Amiot. The $\text{Cs}_2 A^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ fluorescence excited by the Ar^+ 1.09- μm laser line. *J. Mol. Spectrosc.*, 126(2) :393 – 404, 1987.
- [122] F. Xie, D. Li, L. Tyree, Li Li, V. B. Sovkov, V. S. Ivanov, S. Magnier, and A. M. Lyyra. Observation and calculation of the $\text{Cs}_2 (2)^3\Delta_{1g}$ and $b^3\Pi_{0u}$ states. *J. Chem. Phys.*, 128 :204313, 2008.
- [123] J. G. Danzl, E. Haller, M. Gustavsson, M. J. Mark, R. Hart, N. Bouloufa, O. Dulieu, H. Ritsch, and H.-C. Nägerl. Quantum gas of deeply bound ground state molecules. *Science*, 321(5892) :1062–1066, 2008.
- [124] M. J. Mark, J. G. Danzl, E. Haller, M. Gustavsson, N. Bouloufa, O. Dulieu, H. Salami, T. Bergeman, H. Ritsch, R. Hart, and H.-C. Nägerl. Dark resonances for ground state transfer of molecular quantum gases. *Appl. Phys. B*, 95 :219, 2009.
- [125] J. G. Danzl, M. J. Mark, E. Haller, M. Gustavsson, N. Bouloufa, O. Dulieu, H. Ritsch, R. Hart, and H.-C. Nägerl. Precision molecular spectroscopy for ground state transfer of molecular quantum gases. *Faraday Discuss.*, 142 :283–295, 2009.
- [126] N. Spies. PhD thesis, Universität Kaiserslautern, 1989.
- [127] Jianmei Bai, E. H. Ahmed, B. Beser, Y. Guan, S. Kotochigova, A. M. Lyyra, S. Ashman, C. M. Wolfe, J. Huennekens, Feng Xie, D. Li, L. Li, M. Tamanis, R. Ferber, A. Drozdova, E. Pazyuk, A. V. Stolyarov, J. G. Danzl, H.-C. Nägerl, N. Bouloufa, O. Dulieu, C. Amiot, H. Salami, and T. Bergeman. Global analysis of data on the spin-orbit-coupled $A^1\Sigma_u^+$ and $b^3\Pi_u$ states of Cs_2 . *Phys. Rev. A*, 83 :032514, Mar 2011.
- [128] J. G. Danzl, M. J. Mark, E. Haller, M. Gustavsson, R. Hart, J. Aldegunde, J. M. Hutson, and H.-C. Nägerl. An ultracold high-density sample of rovibronic ground-state molecules in an optical lattice. *Nat Phys*, 6(4) :265–270, April 2010.
- [129] M. Mark. (private comm.).
- [130] J. Deiglmayr, M. Aymar, R. Wester, M. Weidemüller, and O. Dulieu. Calculations of static dipole polarizabilities of alkali dimers : Prospects for alignment of ultracold molecules. *J. Chem. Phys.*, 129(6) :064309, 2008.
- [131] J. Deiglmayr, A. Grochola, M. Repp, O. Dulieu, R. Wester, and M. Weidemüller. Permanent dipole moment of LiCs in the ground state. *Phys. Rev. A*, 82 :032503, 2010.
- [132] A. Gerdes, O. Dulieu, H. Knöckel, and E. Tiemann. Stark effect measurements on the NaK molecule. *Eur. Phys. J. D*, 65 :105–111, 2011. 10.1140/epjd/e2011-20048-9.
- [133] N. Bouloufa, E. Favilla, M. Viteau, A. Chotia, A. Fioretti, C. Gabbanini, M. Allegrini, M. Aymar, D. Comparat, O. Dulieu, and P. Pillet. Photoionization spectroscopy of excited states of cold caesium dimers. *Mol. Phys.*, 108 :2355, 2010.
- [134] R. Horchani, H. Lignier, N. Bouloufa, A. Fioretti, P. Pillet, and D. Comparat. Triplet-singlet conversion by broadband optical pumping. *Phys. Rev. A*, 85 :030502, 2012.

- [135] F. Xie, V. B. Sovkov, A. M. Lyyra, D. Li, S. Ingram, J. Bai, V. S. Ivanov, S. Magnier, and L. Li. Experimental investigation of the Cs_2 $a^3\Sigma_u^+$ triplet ground state : Multiparameter Morse long range potential analysis and molecular constants. *J. Chem. Phys.*, 130 :051102, 2009.
- [136] C. E. Fellows. The NaLi $(1)^1\Sigma^+(\text{X})$ electronic ground-state dissociation limit. *J. Chem. Phys.*, 94(9) :5855–5864, 1991.
- [137] C. E. Fellows. The NaLi $\text{A}^1\Sigma^+$ electronic state : First high resolution spectroscopic study. *J. Mol. Spectrosc.*, 136(2) :369 – 379, 1989.
- [138] C. E. Fellows, J. Vergès, and C. Amiot. The Na^7Li $(3)^1\Sigma^+(\text{C})$ and $(1)^1\Pi(\text{B})$ electronic states through collision energy transfer. *J. Chem. Phys.*, 93(9) :6281–6290, 1990.
- [139] N. H. Bang, W. Jastrzebski, and P. Kowalczyk. New observation and analysis of the $\text{E}(4)^1\Sigma^+$ state in NaLi. *J. Mol. Spectrosc.*, 233(2) :290 – 292, 2005.
- [140] E. Tiemann, H. Knöckel, P. Kowalczyk, W. Jastrzebski, A. Pashov, H. Salami, and A. J. Ross. Coupled system $a^3\Sigma^+$ and $\text{X}^1\Sigma^+$ of KLi : Feshbach resonances and corrections to the Born-Oppenheimer approximation. *Phys. Rev. A*, 79 :042716, Apr 2009.
- [141] W. Jastrzebski, P. Kowalczyk, and A. Pashov. The perturbation of the $\text{B}^1\Pi$ and $\text{C}^1\Sigma^+$ states in KLi. *J. Mol. Spectrosc.*, 209(1) :50 – 56, 2001.
- [142] M. Ivanova, A. Stein, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann. The $\text{X}^1\Sigma^+$ state of LiRb studied by Fourier-transform spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 134(2) :024321, 2011.
- [143] Peter Staantum, Asen Pashov, Horst Knöckel, and Eberhard Tiemann. $\text{X}^1\Sigma^+$ and $a^3\Sigma^+$ states of LiCs studied by Fourier-transform spectroscopy. *Phys. Rev. A*, 75 :042513, Apr 2007.
- [144] A. Grochola, A. Pashov, J. Deiglmayr, M. Repp, E. Tiemann, R. Wester, and M. Weidemüller. Photoassociation spectroscopy of the $\text{B}^1\Pi$ state of LiCs. *J. Chem. Phys.*, 131(5) :054304, 2009.
- [145] A. Gerdes, M. Hobein, H. Knöckel, and E. Tiemann. Ground state potentials of the NaK molecule. *Eur. Phys. J. D*, 49 :67–73, 2008. 10.1140/epjd/e2008-00138-7.
- [146] S. Kasahara, M. Baba, and H. Katô. High resolution laser spectroscopy up to the dissociation limit of the NaK $\text{B}^1\Pi$ state, and predissociation near the dissociation limit. *J. Chem. Phys.*, 94(12) :7713–7720, 1991.
- [147] A. J. Ross, P. Crozet, I. Russier-Antoine, A. Grochola, P. Kowalczyk, W. Jastrzebski, and P. Kertyka. On the $\text{C}^1\Sigma^+$ state of NaK. *J. Mol. Spectrosc.*, 226(1) :95 – 102, 2004.
- [148] A. Adohi-Krou, W. Jastrzebski, P. Kowalczyk, A. V. Stolyarov, and A. J. Ross. Investigation of the $\text{D}^1\Pi$ state of NaK by polarisation labelling spectroscopy. *J. Mol. Spectrosc.*, 250(1) :27 – 32, 2008.
- [149] O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann. Potential of the ground state of NaRb. *Phys. Rev. A*, 69 :042503, Apr 2004.
- [150] O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann. Spectroscopic studies of NaCs for the ground state asymptote of $\text{Na} + \text{Cs}$ pairs. *Eur. Phys. J. D*, 31(2) :205–211, 2004.

- [151] J. Zaharova, O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann. The $B^1\Pi$ state of NaCs : High resolution laser induced fluorescence spectroscopy and potential construction. *J. Chem. Phys.*, 127(22) :224302, 2007.
- [152] O. Docenko, M. Tamanis, J. Zaharova, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann. High resolution spectroscopy and potential determination of the $(3)^1\Pi$ state of NaCs. *J. Chem. Phys.*, 124(17) :174310, 2006.
- [153] A. Pashov, O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, H. Knöckel, and E. Tiemann. Coupling of the $X^1\Sigma^+$ and $a^3\Sigma^+$ states of KRb. *Phys. Rev. A*, 76 :022511, Aug 2007.
- [154] S. Kasahara, C. Fujiwara, N. Okada, H. Katô, and M. Baba. Doppler-free optical-optical double resonance polarization spectroscopy of the $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ (1) $^1\Pi$ and (2) $^1\Pi$ states. *J. Chem. Phys.*, 111(19) :8857–8866, 1999.
- [155] S. Azizi. PhD thesis, 2006. Université Paris-Sud (France).
- [156] R. Ferber, I. Klinkare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, H. Knöckel, E. Tiemann, and A. Pashov. The ground electronic state of KCs studied by Fourier transform spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 128(24) :244316, 2008.
- [157] O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, H. Knöckel, and E. Tiemann. Singlet and triplet potentials of the ground-state atom pair Rb + Cs studied by Fourier-transform spectroscopy. *Phys. Rev. A*, 83 :052519, May 2011.
- [158] O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, T. Bergeman, S. Kotochigova, A. V. Stolyarov, A. de Faria Nogueira, and C. E. Fellows. Spectroscopic data, spin-orbit functions, and revised analysis of strong perturbative interactions for the $A^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi$ states of RbCs. *Phys. Rev. A*, 81 :042511, Apr 2010.
- [159] S. Kotochigova, E. Tiesinga, and P. S. Julienne. Multi-channel modelling of the formation of vibrationally cold polar KRb molecules. *New Journal of Physics*, 11(5) :055043, 2009.
- [160] S. Ospelkaus, K.-K. Ni, M. H. G. de Miranda, B. Neyenhuis, D. Wang, S. Kotochigova, P. S. Julienne, D. S. Jin, and J. Ye. Ultracold polar molecules near quantum degeneracy. *Faraday Discuss.*, 142 :351–359, 2009.
- [161] G. Quémener, J. L. Bohn, A. Petrov, and S. Kotochigova. Universalities in ultracold reactions of alkali-metal polar molecules. *Phys. Rev. A*, 84 :062703, Dec 2011.
- [162] J. N. Byrd, J. A. Montgomery, and R. Côté. Long-range forces between polar alkali-metal diatoms aligned by external electric fields. *Phys. Rev. A*, 86 :032711, Sep 2012.
- [163] B. Friedrich and D. Herschbach. Alignment and trapping of molecules in intense laser fields. *Phys. Rev. Lett.*, 74 :4623–4626, Jun 1995.
- [164] B. Friedrich and D. Herschbach. Manipulating molecules via combined static and laser fields. *J. Phys. Chem. A*, 103 :10280, 1999.
- [165] S. Kotochigova and D. DeMille. Electric-field-dependent dynamic polarizability and state-insensitive conditions for optical trapping of diatomic polar molecules. *Phys. Rev. A*, 82 :063421, Dec 2010.
- [166] B. Neyenhuis, B. Yan, S. A. Moses, J. P. Covey, A. Chotia, A. Petrov, S. Kotochigova, J. Ye, and D. S. Jin. Anisotropic polarizability of ultracold polar $^{40}\text{K}^{87}\text{Rb}$ molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 109 :230403, Dec 2012.

- [167] K. Pilch, A. D. Lange, A. Prantner, G. Kerner, F. Ferlaino, H.-C. Nägerl, and R. Grimm. Observation of interspecies Feshbach resonances in an ultracold Rb-Cs mixture. *Phys. Rev. A*, 79 :042718, Apr 2009.
- [168] M. Debatin, T. Takekoshi, R. Rameshan, L. Reichsollner, F. Ferlaino, R. Grimm, R. Vexiau, N. Bouloufa, O. Dulieu, and H.-C. Nägerl. Molecular spectroscopy for ground-state transfer of ultracold RbCs molecules. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 :18926–18935, 2011. - Reproduced by permission of the PCCP Owner Societies.
- [169] B. E. Londoño, J. Mahecha, E. Luc-Koenig, and A. Crubellier. Lifetime of vibrational levels from Fourier grid calculations : RbCs example. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 :18738–18754, 2011.
- [170] H. Hönl and F. London. *Z. Physik*, 33 :803, 1925.
- [171] D. M. Dennison. *Physic. Rev.*, 28 :318, 1926.
- [172] M. Mark, F. Ferlaino, S. Knoop, J. G. Danzl, T. Kraemer, C. Chin, H.-C. Nägerl, and R. Grimm. Spectroscopy of ultracold trapped cesium Feshbach molecules. *Phys. Rev. A*, 76 :042514, 2007.
- [173] C. Chin, V. Vuletić, A. J. Kerman, S. Chu, E. Tiesinga, P. J. Leo, and C. J. Williams. Precision feshbach spectroscopy of ultracold Cs₂. *Phys. Rev. A*, 70 :032701, 2004.
- [174] J. M. Hutson, E. Tiesinga, and P. S. Julienne. Avoided crossings between bound states of ultracold cesium dimers. *Phys. Rev. A*, 78 :052703, Nov 2008.
- [175] J. Aldegunde, B. A. Rivington, P. S. Żuchowski, and J. M. Hutson. Hyperfine energy levels of alkali-metal dimers : Ground-state polar molecules in electric and magnetic fields. *Phys. Rev. A*, 78 :033434, Sep 2008.
- [176] J. Aldegunde and J. M. Hutson. Hyperfine energy levels of alkali-metal dimers : Ground-state homonuclear molecules in magnetic fields. *Phys. Rev. A*, 79 :013401, Jan 2009.
- [177] P. E. Van Esbroeck, R. A. McLean, T. D. Gaily, R. A. Holt, and S. D. Rosner. Hyperfine structure of Na₂. *Phys. Rev. A*, 32 :2595–2601, Nov 1985.
- [178] P. Burns, A. D. Wilkins, A. P. Hickman, and J. Huennekens. The NaK $1(b)^3\Pi_{\Omega=0}$ state hyperfine structure and the $1(b)^3\Pi_{\Omega=0} - 2(A)^1\Sigma^+$ spin-orbit interaction. *J. Chem. Phys.*, 122(7) :074306, 2005.
- [179] P. Qi, G. Lazarov, A. M. Lyyra, Y. Liu, C. Cui, L. Li, and G.-H. Jeung. The Na₂ $(2)^3\Pi_g$ state : New observations and hyperfine structure. *The Journal of Chemical Physics*, 124(18) :184304, 2006.
- [180] C. J. Williams, E. Tiesinga, and P. S. Julienne. Hyperfine structure of the Na₂ 0_g^- long-range molecular state. *Phys. Rev. A*, 53 :R1939–R1942, Apr 1996.
- [181] X. Wang, H. Wang, P. L. Gould, W. C. Stwalley, E. Tiesinga, and P. S. Julienne. Observation of the pure long-range 1_u state of an alkali-metal dimer by photoassociative spectroscopy. *Phys. Rev. A*, 57 :4600–4603, Jun 1998.
- [182] D. Comparat, C. Drag, B. Laburthe Tolra, A. Fioretti, P. Pillet, A. Crubellier, O. Dulieu, and F. Masnou-Seeuws. Formation of cold Cs₂ ground state molecules through photoassociation in the 1_u pure long-range state. *Eur. Phys. J. D*, 11(1) :59–71, 2000.

- [183] E. Tiesinga, K. M. Jones, P. D. Lett, U. Volz, C. J. Williams, and P. S. Julienne. Measurement and modeling of hyperfine- and rotation-induced state mixing in large weakly bound sodium dimers. *Phys. Rev. A*, 71 :052703, May 2005.
- [184] T. Takekoshi, M. Debatin, F. Ferlaino, and H.-C. Nägerl. private comm. (2012).
- [185] M. Broyer, J. Vigué, and J.C. Lehmann. Effective hyperfine Hamiltonian in homonuclear diatomic molecules. Application to the B state of molecular iodine. *J. Phys. France*, 39(6) :591–609, 1978.
- [186] T. Takekoshi, M. Debatin, R. Rameshan, F. Ferlaino, R. Grimm, H.-C. Nägerl, C. R. Le Sueur, J. M. Hutson, P. S. Julienne, S. Kotochigova, and E. Tiemann. Towards the production of ultracold ground-state RbCs molecules : Feshbach resonances, weakly bound states, and the coupled-channel model. *Phys. Rev. A*, 85 :032506, Mar 2012.
- [187] A. Lercher, T. Takekoshi, M. Debatin, B. Schuster, R. Rameshan, F. Ferlaino, R. Grimm, and H.-C. Nägerl. Production of a dual-species Bose-Einstein condensate of Rb and Cs atoms. *Eur. Phys. J. D*, 65 :3–9, 2011. 10.1140/epjd/e2011-20015-6.
- [188] D. Das and V. Natarajan. Precise measurement of hyperfine structure in the $5^2P_{1/2}$ state of Rb. *Eur. Phys. J. D*, 37(3) :313–317, 2006.
- [189] J. Ye, S. Swartz, P. Jungner, and J. L. Hall. Hyperfine structure and absolute frequency of the ^{87}Rb $5P_{3/2}$ state. *Opt. Lett.*, 21 :1280, 1996.
- [190] G. Avila, P. Gain, E. de Clercq, and P. Cerez. New absolute wavenumber measurement of the D_2 line of Caesium. *Metrologia*, 22 :111, 1986.
- [191] E. Arimondo, M. Inguscio, and P. Violino. Experimental determinations of the hyperfine structure in the alkali atoms. *Rev. Mod. Phys.*, 49 :31–75, Jan 1977.
- [192] M. Aymar. (private comm.).
- [193] K.-K. Ni, S. Ospelkaus, D. Wang, G. Quéméner, B. Neyenhuis, M. H. G. de Miranda, J. L. Bohn, J. Ye, and D. S. Jin. Dipolar collisions of polar molecules in the quantum regime. *Nature*, 464 :1324, 2010.
- [194] M. H. G. de Miranda, A. Chotia, B. Neyenhuis, D. Wang, G. Quéméner, S. Ospelkaus, J. L. Bohn, J. Ye, and D. S. Jin. Controlling the quantum stereodynamics of ultracold bimolecular reactions. *Nature Physics*, 7 :502, 2011.
- [195] S. Ospelkaus, K.-K. Ni, D. Wang, M. H. G. de Miranda, B. Neyenhuis, G. Quéméner, P. S. Julienne, J. Bohn, D. S. Jin, and J. Ye. Quantum state controlled chemical reactions of ultracold potassium-rubidium molecules. *Science*, 327 :853, 2010.
- [196] P. S. Żuchowski and J. M. Hutson. Reactions of ultracold alkali-metal dimers. *Phys. Rev. A*, 81 :060703, Jun 2010.
- [197] P. S. Julienne. Ultracold molecules from ultracold atoms : a case study with the KRb molecule. *Faraday Discuss.*, 142 :361–388, 2009.
- [198] P. S. Julienne, T. M. Hanna, and Z. Idziaszek. Universal ultracold collision rates for polar molecules of two alkali-metal atoms. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 :19114–19124, 2011.
- [199] J. Deiglmayr, M. Repp, A. Grochola, K. Mortlbauer, C. Gluck, O. Dulieu, J. Lange, R. Wester, and M. Weidemüller. Formation of ultracold dipolar molecules in the

- lowest vibrational levels by photoassociation. *Faraday Discuss.*, 142 :335–349, 2009.
- [200] D. Spelsberg, T. Lorenz, and W. Meyer. Dynamic multipole polarizabilities and long range interaction coefficients for the systems H, Li, Na, K, He, H⁻, H₂, Li₂, Na₂, and K₂. *J. Chem. Phys.*, 99 :7845, 1993.
- [201] K. T. Tang and M. Karplus. Padé-approximant calculation of the nonretarded van der Waals coefficients for two and three helium atoms. *Phys. Rev.*, 171 :70–74, Jul 1968.
- [202] W. T. Zemke, J. N. Byrd, H. H. Michels, Jr. J. A. Montgomery, and W. C. Stwalley. Long range intermolecular interactions between the alkali diatomics Na₂, K₂, and NaK. *J. Chem. Phys.*, 132(24) :244305, 2010.
- [203] M. Lepers and O. Dulieu. Ultracold atom-dimer long-range interactions beyond the $1/R^n$ expansion. *Eur. Phys. J. D*, 65 :113, 2011.
- [204] M. Lepers, O. Dulieu, and V. Kokoouline. Photoassociation of a cold atom-molecule pair : long-range quadrupole-quadrupole interactions. *Phys. Rev. A*, 82 :042711, 2010.