



# Développement de méthodes asymptotiques pour l'étude des interactions entre atomes froids ; détermination de longueurs de diffusion du sodium et du césium

Benoît t'Jampens

## ► To cite this version:

Benoît t'Jampens. Développement de méthodes asymptotiques pour l'étude des interactions entre atomes froids ; détermination de longueurs de diffusion du sodium et du césium. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paris Sud - Paris XI, 2002. Français. NNT : . tel-00011676

**HAL Id: tel-00011676**

**<https://theses.hal.science/tel-00011676>**

Submitted on 24 Feb 2006

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

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

Orsay  
N° d'ordre :

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

THÈSE

*présentée pour obtenir*

le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES  
de l'UNIVERSITÉ PARIS XI ORSAY

*par*

**Benoît T'JAMPENS**

*Sujet :*

DÉVELOPPEMENT DE MÉTHODES ASYMPTOTIQUES  
POUR L'ÉTUDE DES INTERACTIONS ENTRE ATOMES FROIDS

DÉTERMINATION DE LONGUEURS DE DIFFUSION  
DU SODIUM ET DU CÉSIIUM

*soutenue le 17 décembre 2002 devant la commission d'examen :*

|     |                    |                            |
|-----|--------------------|----------------------------|
| M.  | Jacques BAUDON     | <i>Rapporteur</i>          |
| Mme | Anne CRUBELLIER    | <i>Directrice de thèse</i> |
| M.  | Jean-Michel LAUNAY | <i>Rapporteur</i>          |
| M.  | Pierre PILLET      |                            |
| M.  | Christophe SALOMON |                            |
| M.  | Eberhard TIEMANN   |                            |

# Table des matières

|                                                                                                                     |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Introduction</b>                                                                                                 | <b>7</b>  |
| <b>1 Méthodes asymptotiques et interactions entre atomes alcalins</b>                                               | <b>23</b> |
| 1.1 Description des interactions dans la zone asymptotique : courbes de potentiel adiabatiques . . . . .            | 24        |
| 1.1.1 Construction des états électroniques (sans rotation) . . . . .                                                | 24        |
| 1.1.2 Traitement de la rotation et symétrisation . . . . .                                                          | 27        |
| 1.1.3 Interactions spin-spin directe et spin-orbite du second ordre . . . . .                                       | 30        |
| 1.2 Calculs des fonctions d'onde radiales asymptotiques . . . . .                                                   | 32        |
| 1.2.1 Problèmes à une voie . . . . .                                                                                | 32        |
| 1.2.1.1 Détermination des fonctions d'onde vibrationnelles asymptotiques . . . . .                                  | 32        |
| 1.2.1.2 Détermination des fonctions d'onde collisionnelles asymptotiques . . . . .                                  | 33        |
| 1.2.2 Problèmes multivoies : équations couplées . . . . .                                                           | 34        |
| 1.2.2.1 Couplages cinétiques et fonctions d'onde électroniques adiabatiques . . . . .                               | 34        |
| 1.2.2.2 Détermination des fonctions d'onde vibrationnelles asymptotiques . . . . .                                  | 35        |
| 1.2.2.3 Résonances . . . . .                                                                                        | 40        |
| 1.3 Autres méthodes théoriques pour l'étude des collisions froides . . . . .                                        | 46        |
| 1.3.1 Méthode de la phase accumulée . . . . .                                                                       | 46        |
| 1.3.2 Théorie du défaut quantique . . . . .                                                                         | 47        |
| 1.4 Conclusion . . . . .                                                                                            | 50        |
| <b>2 Méthodes asymptotiques de détermination de longueurs de diffusion dans le cas d'une seule voie</b>             | <b>53</b> |
| 2.1 Lien entre la longueur de diffusion et les positions des derniers nœuds de l'onde $s$ à énergie nulle . . . . . | 54        |

|         |                                                                                                                                                                        |     |
|---------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.2     | Détermination de longueurs de diffusion de $\text{Na}_2$ à partir des derniers niveaux liés du potentiel $X^1\Sigma_g^+$ . . . . .                                     | 59  |
| 2.2.1   | Spectroscopie des derniers niveaux liés de l'état $X^1\Sigma_g^+$ de $\text{Na}_2$ . . . . .                                                                           | 59  |
| 2.2.2   | Obtention de longueurs de diffusion de $\text{Na}_2$ : détermination de la position des derniers nœuds de l'onde $s$ à énergie nulle . . . . .                         | 61  |
| 2.2.2.1 | Positions des derniers nœuds des fonctions d'onde radiales associées aux derniers niveaux liés . . . . .                                                               | 61  |
| 2.2.2.2 | Derniers nœuds des fonctions d'onde radiales d'états virtuels . . . . .                                                                                                | 62  |
| 2.2.2.3 | Procédure d'extrapolation : obtention des derniers nœuds de l'onde $s$ à énergie nulle . . . . .                                                                       | 64  |
| 2.2.2.4 | Résultats . . . . .                                                                                                                                                    | 64  |
| 2.2.3   | Conclusion . . . . .                                                                                                                                                   | 68  |
| 2.3     | Détermination de la longueur de diffusion de l'état triplet du fondamental de $\text{Cs}_2$ à partir des minima d'intensité d'un spectre de photoassociation . . . . . | 69  |
| 2.3.1   | Obtention de nœuds de l'onde $s$ à partir de la modulation d'intensité d'un spectre de photoassociation : principe de la méthode . . . . .                             | 69  |
| 2.3.2   | Détermination expérimentale du puits externe de l'état $0_g^- P_{3/2}$ : analyse des progressions rovibrationnelles . . . . .                                          | 70  |
| 2.3.3   | Photoassociation d'atomes froids polarisés . . . . .                                                                                                                   | 74  |
| 2.3.4   | Analyse des minima d'intensité : détermination de la longueur de diffusion triplet du césium et du coefficient de Van der Waals du fondamental . . . . .               | 76  |
| 2.3.4.1 | Détermination des zéros d'intensité . . . . .                                                                                                                          | 76  |
| 2.3.4.2 | Procédure d'analyse des minima d'intensité . . . . .                                                                                                                   | 79  |
| 2.3.4.3 | Résultats et discussion . . . . .                                                                                                                                      | 83  |
| 2.3.5   | Conclusion . . . . .                                                                                                                                                   | 92  |
| 3       | <b>Spectroscopie de l'état moléculaire purement longue distance <math>1_u P_{3/2}</math> du césium</b> . . . . .                                                       | 93  |
| 3.1     | Description des expériences de photoassociation : PMO et Dark SPOT . . . . .                                                                                           | 94  |
| 3.2     | Résultats expérimentaux : PMO et Dark SPOT . . . . .                                                                                                                   | 95  |
| 3.3     | Calculs asymptotiques : structure hyperfine et rotation . . . . .                                                                                                      | 97  |
| 3.3.1   | Courbes de potentiel adiabatiques asymptotiques . . . . .                                                                                                              | 97  |
| 3.3.2   | Traitement de la rotation . . . . .                                                                                                                                    | 100 |
| 3.3.3   | Calculs de l'intensité des raies . . . . .                                                                                                                             | 102 |
| 3.3.4   | Identification des différentes raies des structures et nombres quantiques . . . . .                                                                                    | 103 |
| 3.4     | Photoassociation avec des atomes froids polarisés . . . . .                                                                                                            | 106 |
| 3.4.1   | Description de l'expérience de photoassociation . . . . .                                                                                                              | 106 |
| 3.4.2   | Analyse de l'expérience de photoassociation . . . . .                                                                                                                  | 108 |
| 3.5     | Conclusion . . . . .                                                                                                                                                   | 111 |

|                                                                                                                                                     |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>4 Méthodes asymptotiques de détermination des propriétés collisionnelles dans le cas de plusieurs voies couplées</b>                             | <b>113</b> |
| 4.1 Spectroscopie moléculaire et détermination des propriétés collisionnelles du sodium . . . . .                                                   | 114        |
| 4.1.1 Spectroscopie Raman de $\text{Na}_2$ . . . . .                                                                                                | 114        |
| 4.1.2 Analyse des niveaux proches des seuils de dissociation du fondamental de $\text{Na}_2$ . . . . .                                              | 118        |
| 4.1.2.1 Étude des niveaux non couplés et estimation des valeurs des paramètres définissant les lignes de nœuds singlet et triplet . .               | 118        |
| 4.1.2.2 Étude des niveaux liés couplés . . . . .                                                                                                    | 123        |
| 4.1.3 Résultats . . . . .                                                                                                                           | 124        |
| 4.1.4 Conclusion . . . . .                                                                                                                          | 131        |
| 4.2 Photoassociation à deux couleurs et propriétés collisionnelles du césium . . . .                                                                | 132        |
| 4.2.1 Spectroscopie de frustration de photoassociation par effet Autler-Townes                                                                      | 132        |
| 4.2.1.1 Principe de l'expérience . . . . .                                                                                                          | 132        |
| 4.2.1.2 Mise en œuvre expérimentale . . . . .                                                                                                       | 134        |
| 4.2.1.3 Résultats . . . . .                                                                                                                         | 135        |
| 4.2.2 Analyse de l'expérience de spectroscopie de photoassociation à deux couleurs : détermination des propriétés collisionnelles du césium . . . . | 135        |
| 4.2.2.1 Étude des niveaux liés . . . . .                                                                                                            | 138        |
| 4.2.2.2 Étude des résonances . . . . .                                                                                                              | 139        |
| 4.2.2.3 Résultats . . . . .                                                                                                                         | 139        |
| 4.2.3 Conclusion . . . . .                                                                                                                          | 140        |
| <b>Conclusion</b>                                                                                                                                   | <b>145</b> |
| <b>A Éléments de physique moléculaire</b>                                                                                                           | <b>149</b> |
| A.1 L'hamiltonien « interne » d'une molécule diatomique . . . . .                                                                                   | 149        |
| A.1.1 L'hamiltonien dans le référentiel du laboratoire . . . . .                                                                                    | 149        |
| A.1.2 Élimination du mouvement du centre de masse . . . . .                                                                                         | 151        |
| A.1.3 Passage au référentiel moléculaire . . . . .                                                                                                  | 152        |
| A.2 Les solutions de l'équation de Schrödinger . . . . .                                                                                            | 153        |
| A.2.1 Les équations différentielles couplées générales . . . . .                                                                                    | 153        |
| A.2.2 Les différents degrés d'approximation : Born-Oppenheimer, adiabatique et couplages non-adiabatiques . . . . .                                 | 154        |
| A.2.3 Étude des éléments de matrice des couplages non-adiabatiques . . . . .                                                                        | 155        |
| A.2.3.1 Couplages $\langle \phi_\alpha^e   \partial \phi_\beta^e / \partial R \rangle$ . . . . .                                                    | 155        |
| A.2.3.2 Couplages $\langle \phi_\alpha^e   \partial^2 \phi_\beta^e / \partial R^2 \rangle$ . . . . .                                                | 156        |
| A.2.3.3 Couplages de Coriolis . . . . .                                                                                                             | 156        |

|          |                                                                                                                         |            |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| A.3      | Les niveaux d'énergie associés à une courbe de potentiel $V_\alpha(R)$ : rotation et vibration . . . . .                | 157        |
| A.3.1    | Fonctions d'onde rotationnelles . . . . .                                                                               | 157        |
| A.3.2    | Fonctions d'onde vibrationnelles . . . . .                                                                              | 157        |
| A.3.2.1  | Approximation harmonique et approximation du rotateur rigide                                                            | 158        |
| A.3.2.2  | Écart par rapport à l'approximation harmonique . . . . .                                                                | 159        |
| A.3.2.3  | Écart par rapport à l'approximation du rotateur rigide : distortion centrifuge et couplage vibration-rotation . . . . . | 159        |
| A.4      | Les états et les énergies électroniques d'une molécule diatomique . . . . .                                             | 161        |
| A.4.1    | Les symétries de l'hamiltonien électronique . . . . .                                                                   | 161        |
| A.4.2    | États électroniques : la méthode LCAO . . . . .                                                                         | 162        |
| A.4.3    | Évolution des énergies électroniques dans la zone asymptotique en fonction de la distance internucléaire $R$ . . . . .  | 163        |
| A.4.3.1  | Énergies électroniques à courte distance internucléaire . . . . .                                                       | 163        |
| A.4.3.2  | Énergies électroniques à grande distance internucléaire . . . . .                                                       | 164        |
| A.5      | Les principales corrections à l'hamiltonien non relativiste . . . . .                                                   | 165        |
| A.5.1    | Structure fine des molécules diatomiques . . . . .                                                                      | 165        |
| A.5.2    | Structure hyperfine des molécules diatomiques . . . . .                                                                 | 166        |
| A.6      | Les cas (a) et (c) de Hund . . . . .                                                                                    | 167        |
| A.6.1    | Le cas (a) de Hund : $\Delta E_d \gg \Delta E_{so} \gg \Delta E^{rot}$ . . . . .                                        | 167        |
| A.6.2    | Le cas (c) de Hund : $\Delta E_{so} \gtrsim \Delta E_d \gg \Delta E^{rot}$ . . . . .                                    | 167        |
| <b>B</b> | <b>Collisions binaires froides. Longueurs de diffusion</b>                                                              | <b>169</b> |
| B.1      | Collisions binaires élastiques . . . . .                                                                                | 169        |
| B.1.1    | Généralités . . . . .                                                                                                   | 169        |
| B.1.2    | Potentiel central et développement en ondes partielles . . . . .                                                        | 171        |
| B.1.3    | Particules identiques . . . . .                                                                                         | 172        |
| B.1.4    | La limite des basses énergies . . . . .                                                                                 | 173        |
| B.1.4.1  | Diffusion en onde $s$ . Longueur de diffusion . . . . .                                                                 | 173        |
| B.1.4.2  | Interprétation géométrique de la longueur de diffusion . . . . .                                                        | 174        |
| B.1.4.3  | Puits carré de potentiel. Résonance de diffusion . . . . .                                                              | 175        |
| B.2      | Collisions élastiques en présence de processus inélastiques. Potentiel central . . . . .                                | 177        |
| B.3      | Niveaux quasi-liés. Résonances . . . . .                                                                                | 179        |
| B.3.1    | Barrière centrifuge et résonance de forme . . . . .                                                                     | 180        |
| B.3.2    | Potentiers couplés et résonance de Feshbach . . . . .                                                                   | 181        |
| B.4      | Collisions entre atomes alcalins . . . . .                                                                              | 185        |
| B.4.1    | Collisions et potentiels moléculaires. Axes de quantification . . . . .                                                 | 185        |
| B.4.2    | Base « atomique » et base « moléculaire » . . . . .                                                                     | 186        |

|                                                                                       |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>C Atomes alcalins : sodium et césium</b>                                           | <b>189</b> |
| C.1 L'atome de sodium . . . . .                                                       | 189        |
| C.2 L'atome de césium . . . . .                                                       | 189        |
| C.3 Molécules diatomiques homonucléaires Na <sub>2</sub> et Cs <sub>2</sub> . . . . . | 191        |
| <b>Table des figures</b>                                                              | <b>195</b> |
| <b>Liste des tableaux</b>                                                             | <b>203</b> |
| <b>Bibliographie</b>                                                                  | <b>205</b> |





# Introduction

La physique atomique connaît un renouveau depuis l'apparition des atomes froids. En effet, les sources d'atomes froids sont maintenant un outil très utilisé dans de nombreuses expériences de métrologie, d'optique et d'interférométrie atomique ainsi que de condensation de Bose-Einstein. Des molécules froides peuvent même être formées à partir de ces atomes froids, par photoassociation par exemple. On obtient ainsi des informations très précises de physique moléculaire. Les collisions interviennent dans toutes ces expériences ; selon les effets recherchés, elles doivent être supprimées ou augmentées. La compréhension des processus collisionnels dans les expériences avec des atomes froids est donc incontournable.

À la base du refroidissement des gaz atomiques à des températures inférieures au milikelvin se trouve la possibilité de contrôler le mouvement des atomes avec de la lumière. Cette idée n'est *a priori* pas nouvelle puisqu'en 1619, dans son traité *de cometis*, KEPLER y introduit le concept de force de pression de radiation afin d'expliquer l'orientation de la queue des comètes par rapport au soleil. Plus près de nous, EINSTEIN a fait jouer un rôle central aux échanges d'impulsion entre matière et lumière pour introduire les trois processus fondamentaux : absorption, émission stimulée et émission spontanée [40]. Encore plus récemment, Alfred KASTLER a introduit, avec son effet *lumino-frigorique* [66], la possibilité qu'un champ lumineux puisse abaisser la température d'une vapeur atomique. Il a fallu néanmoins attendre l'avènement des lasers accordables pour voir apparaître des effets véritablement spectaculaires dans la manipulation d'atomes par la lumière. Leur utilisation pour le piégeage d'atomes par la force dipolaire fut proposée en 1968 par LETOKHOV [83]. En 1975, HÄNSCH et SCHWALOW proposèrent d'utiliser une paire de lasers contre-propageant, légèrement décalés vers le rouge d'une transition atomique, pour refroidir des atomes neutres [59]. Il fallut cependant attendre encore une dizaine d'années pour voir apparaître d'importants résultats expérimentaux [96, 4] : le premier ralentissement d'un jet thermique fut établi en 1982 [113], le premier refroidissement à trois dimensions en 1985 [22] et le premier piège magnéto-optique (PMO) en 1987 [116]. Les expériences ont d'abord été effectuées sur les atomes alcalins (notamment sur le sodium), mais désormais, près d'une vingtaine d'éléments (certains avec leurs isotopes) sont utilisés dans les expériences de refroidissement et de piégeage. L'importance des travaux accomplis dans le domaine des atomes froids fut internationalement reconnue en 1997 lors de l'attribution du prix Nobel de physique à S. CHU, C. COHEN-TANNOUDJI et W.D.

PHILLIPS pour « leurs travaux sur le refroidissement et le piégeage des atomes par la lumière laser » [21, 23, 112].

Parallèlement aux développements expérimentaux et notamment celui du piège magnéto-optique, l'étude des collisions froides a connu elle aussi un essor important [145]. Ces études sont importantes pour comprendre les propriétés des gaz d'atomes ultrafroids. En effet, les collisions assurent la thermalisation des échantillons d'atomes piégés ; processus indispensable au succès du refroidissement évaporatif. Or cette technique de refroidissement est importante puisqu'elle a permis d'aboutir à la condensation de Bose-Einstein. De plus, les interactions entre atomes froids déterminent la forme à l'équilibre et la dynamique du condensat de Bose-Einstein une fois que celui-ci a été formé. Enfin, du fait des processus inélastiques, les collisions limitent la densité spatiale des sources d'atomes froids, ce qui, finalement, indiquera si une espèce donnée d'atomes peut conduire à la réalisation d'un condensat de Bose-Einstein. Par ailleurs, à ces basses températures, le paramètre collisionnel appelé longueur de diffusion joue un rôle important puisqu'il résume les interactions entre atomes froids. Ainsi, l'efficacité du refroidissement évaporatif est déterminée par son amplitude [68]. Quant à son signe, il informe sur la stabilité des condensats [32].

À ces basses températures, l'idée que l'on peut se faire des collisions diffère radicalement des collisions à température ambiante [65]. En effet, la longueur d'onde de de Broglie thermique  $\Lambda_{dB} = h/\sqrt{2\pi mk_B T}$  qui caractérise l'extension de la fonction d'onde radiale de deux atomes libres, devient plus large que la portée de l'interaction entre les deux atomes. De plus, l'énergie de rotation des noyaux est à l'origine de barrières centrifuges qui empêchent les atomes de s'approcher l'un de l'autre. Le nombre d'ondes partielles décrivant la collision est par conséquent limité, l'onde  $s$  étant souvent suffisante pour interpréter les processus collisionnels.

C'est en 1995 qu'une application très remarquée de l'utilisation des collisions élastiques a abouti : la condensation de Bose-Einstein dans un piège magnétique à l'aide de la technique de refroidissement évaporatif pour les atomes de rubidium [8], de lithium [19] et de sodium [33]. En 1998, à l'aide d'une procédure un peu différente, l'hydrogène a également été condensé [48] et en 2001, ce fut le cas de l'hélium métastable [117, 111]. Enfin, très récemment, en octobre 2002, ce fut le cas du césium [143]. L'importance de cette nouvelle physique a été remarquée par la communauté internationale puisque le prix Nobel a été décerné en 2001 aux physiciens E.A. CORNELL, W. KETTERLE et C.E. WIEMAN « pour la réalisation de la condensation de Bose-Einstein dans des nuages gazeux d'atomes alcalins, ainsi que pour des études pionnières fondamentales sur les propriétés du condensat ».

Enfin, une autre application intéressante des atomes froids concerne la photoassociation. La photoassociation moléculaire d'atomes froids [130] est une collision assistée par laser. Lors de ces expériences, deux atomes libres dans l'état fondamental absorbent de manière résonnante un photon d'un faisceau laser durant leur collision ; ils forment alors une molécule élec-

troniquement excitée dans un état rovibrationnel bien défini. L'utilisation d'atomes froids est intéressante car elle permet de faire de la spectroscopie à haute résolution par photoassociation des états moléculaires excités. En effet, du fait de leur faible température, la résolution spectrale peut atteindre quelques MHz. Les premières expériences de photoassociation ont été réalisées avec des atomes froids de sodium [84] et de rubidium [99] en 1993, puis en 1995 pour le lithium [92], en 1996 pour le potassium [141] et en 1997 pour le césium [45]. En 1999, la réaction de photoassociation a également été observée avec des atomes d'hydrogène polarisé [104]. Ce processus a aussi été mis en évidence pour l'hélium métastable [58] et se développe pour les alcalino-terreux, comme le calcium [146]. Enfin, des expériences ont été réalisées avec le strontium [36] et l'ytterbium [129]. Par ailleurs, la photoassociation a conduit à un autre résultat expérimental important : la formation de molécules froides [13]. Les premières molécules froides ont été obtenues avec des atomes froids de césium [45], puis de potassium [106, 105] et de rubidium [50].

Une connaissance précise des propriétés de collision entre atomes froids est essentielle pour l'étude de la condensation de Bose-Einstein ou la formation de molécules froides, par exemple. Cela implique de connaître avec précision les potentiels décrivant les interactions entre atomes froids. Ces potentiels sont généralement obtenus à partir de calculs *ab initio*. Malheureusement, dans un grand nombre de cas, ces calculs n'offrent pas une précision suffisante pour déterminer les paramètres décrivant les collisions entre atomes froids, d'autant plus que ceux-ci sont très sensibles à la forme du potentiel. Ce manque de précision concerne surtout la partie dite interne du potentiel dans laquelle les fonctions d'onde atomiques ont un fort recouvrement. À l'opposé, dans la zone dite asymptotique, les interactions entre atomes froids sont mieux connues, si bien que la précision des potentiels est meilleure. Cette zone asymptotique correspond à des distances internucléaires pour lesquelles le recouvrement des fonctions d'onde atomiques est faible, de sorte que chaque atome garde une certaine individualité (typiquement au-delà de 15 ou 20 rayons de Bohr dans le cas du césium) (cf. figure 1).

La méthode la plus communément utilisée pour l'étude des propriétés collisionnelles des atomes alcalins froids est l'utilisation de potentiels complets. Ce potentiel est « construit » de la manière suivante : dans la zone interne, ce potentiel est basé sur des données *ab initio* disponibles dans la littérature. Dans les expériences avec des atomes froids, il arrive souvent que les données expérimentales concernent des niveaux proches des seuils de dissociation. Il faut alors compléter le potentiel *ab initio* dans la zone très interne et dans la zone asymptotique. Dans la zone très interne, le mur repulsif est ajusté par une formule analytique ayant la forme suivante :

$$V_i(R) = \mathcal{A}_i e^{-\mathcal{B}_i(R-R_i)}, \quad \text{pour } R < R_i. \quad (1)$$

La condition de continuité logarithmique à la distance internucléaire  $R_i$  permet de fixer les valeurs des coefficients  $\mathcal{A}_i$  et  $\mathcal{B}_i$ . Dans la zone asymptotique ( $R > R_0$ ), une formule analytique

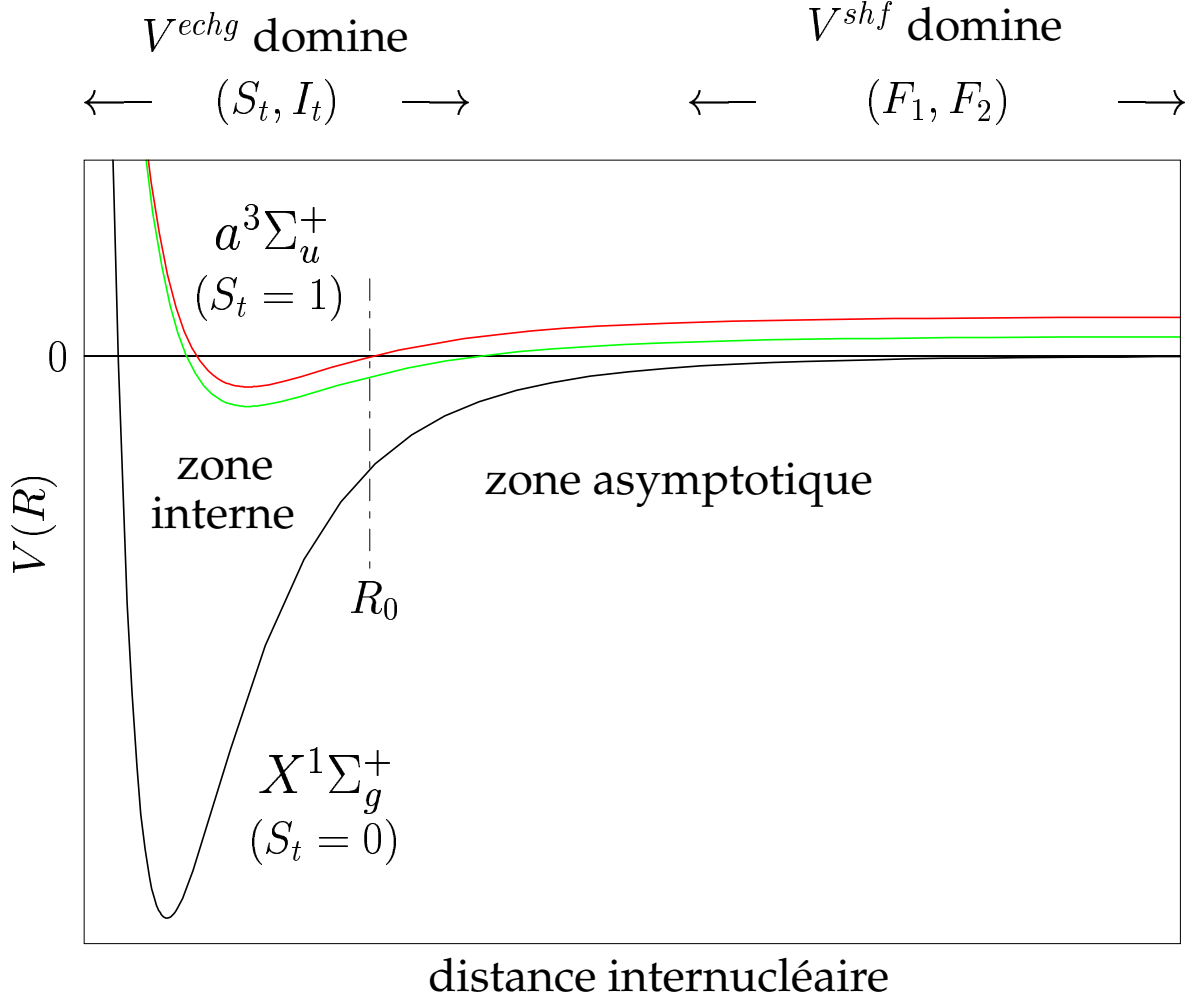


FIG. 1 – Représentation schématique des potentiels d'interaction de deux atomes alcalins dans leur état fondamental ( $^2S_{1/2}$ ). Cette figure n'est pas à l'échelle : en particulier, le potentiel singulet a typiquement une profondeur de plusieurs milliers de  $\text{cm}^{-1}$  alors que la séparation des courbes de potentiel à grande distance internucléaire due à la structure hyperfine est typiquement de l'ordre de  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ . Par ailleurs, le dédoublement du potentiel triplet à courte distance internucléaire est dû aux interactions spin-spin et spin-orbite du second ordre. La ligne pointillée à la distance  $R_0$  indique la séparation entre la zone interne et la zone asymptotique.

décrivant les interactions dans cette zone permet de compléter le potentiel. Le plus souvent, dans le cadre des potentiels du fondamental, il s'agit de l'interaction multipolaire et de l'interaction d'échange asymptotique :

$$V_0(R) = - \sum_n \frac{C_n}{R^n} + V^{echg}(R) , \quad \text{pour } R > R_0 . \quad (2)$$

Le potentiel *ab initio* de la zone interne et le potentiel analytique de la zone asymptotique sont raccordés à l'aide d'une procédure d'interpolation (spline). Par ailleurs, afin de reproduire correctement les données expérimentales, ces potentiels sont modifiés en changeant soit le mur répulsif, soit la profondeur du potentiel.

Dans ce manuscrit, nous allons présenter une autre approche permettant de traiter les problèmes collisionnels entre atomes froids : cette approche consiste à n'utiliser que la partie asymptotique des potentiels. De la sorte, on s'affranchit des imprécisions introduites dans le calcul des fonctions d'onde par la partie interne du potentiel. Cette méthode purement asymptotique permet également d'éviter d'avoir à raccorder le potentiel asymptotique au potentiel *ab initio* par une procédure d'interpolation ; cette interpolation étant souvent une source supplémentaire d'imprécision. L'autre idée maîtresse de cette approche asymptotique est la notion de « lignes de nœuds » (cf. figure 2) : il s'agit de lignes joignant les nœuds des fonctions d'onde vibrationnelles successives proches du seuil de dissociation du potentiel. Les lignes de nœuds reflètent la variation des positions des nœuds des fonctions d'onde radiales en fonction de l'énergie de liaison. Près du seuil, puisque la densité de niveaux est importante, cette variation est faible, de sorte que nous pouvons l'approximer par une droite. Ces lignes de nœuds sont utilisées pour le calcul des fonctions d'onde radiales. En effet, n'utilisant pas le potentiel dans son ensemble, il faut, pour pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger radiale, appliquer une condition à la fonction d'onde radiale au bord interne de la zone asymptotique . Pour une énergie de liaison donnée, la position du nœud de la fonction d'onde radiale permet de résumer l'histoire de la collision dans la zone interne.

Dans la version primitive de la méthode dite « méthode asymptotique à une voie », ces lignes de nœuds sont obtenues après intégration numérique de l'équation de Schrödinger uniquement dans la zone asymptotique. Cette méthode permet d'obtenir simplement les longueurs de diffusion soit à partir des énergies des niveaux liés proches du seuil de dissociation du potentiel, soit à partir des modulations d'intensité d'un spectre de photoassociation. Par la suite, la méthode a été étendue aux cas où plusieurs potentiels sont couplés ; on parle alors de « méthode asymptotique multivoie ». Celle-ci apparaît finalement comme une méthode paramétrique dans laquelle un petit nombre de paramètres (décrivant des lignes de nœuds bien choisies) remplacent la partie interne des potentiels, qui est ignorée. Les paramètres définissant ces lignes de nœuds sont alors déterminés par ajustement sur des données expérimentales. Toutes les propriétés de collision (longueurs de diffusion, forme et position

des résonances de Feshbach induites par champ magnétique, etc.) peuvent en principe être déduites de ces paramètres. Enfin, un autre intérêt des calculs purement asymptotiques réside tout simplement dans la précision qu'ils permettent d'atteindre dans la description des processus qui ont lieu dans la zone asymptotique.

## Potentiels moléculaires et interactions entre atomes alcalins

Comme nous venons de le voir, la connaissance des interactions entre atomes alcalins froids est importante pour comprendre les expériences avec des atomes froids. Ces interactions ont pour origines les forces électriques et magnétiques qui s'exercent entre les noyaux et les électrons de deux atomes. Elles peuvent être résumées par un hamiltonien effectif qui, dans le référentiel<sup>1</sup> du centre de masse ( $\mathcal{R}_G^{(mol)}$ ) s'écrit [127, 98] :

$$H^e(\mathcal{R}_G^{(mol)}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2 + \sum_{i=1}^2 V_i^{shf} + V^{el} + V^{\mathcal{M}} + V^{so}, \quad (3)$$

qui consiste en la somme d'un terme d'énergie cinétique, d'un terme  $V^{el}$  décrivant toutes les interactions coulombiennes, d'une sommation de l'interaction hyperfine  $V_i^{shf}$  de chacun des deux atomes, d'un terme  $V^{\mathcal{M}}$  décrivant l'interaction dipolaire magnétique (qui est une interaction spin-spin directe) et d'un terme  $V^{so}$  décrivant l'interaction spin-orbite des états excités, mais qui intervient aussi dans les systèmes dans leur état fondamental comme une interaction spin-spin indirecte.

Par ailleurs, l'échelle de temps des processus électroniques est très courte comparée à l'échelle de temps d'une collision, de sorte que les électrons s'adaptent adiabatiquement au mouvement nucléaire, beaucoup plus lent. Cela nous permet de séparer l'équation de Schrödinger en deux parties, une équation électronique et une équation nucléaire. Cette manière d'opérer est appelée « approximation de Born-Oppenheimer » : à partir de l'équation électronique, nous pouvons déterminer les énergies électroniques  $U_\alpha(R)$ , qui, à la différence des atomes, dépendent d'un paramètre, la distance internucléaire  $R$ . Dans un deuxième temps, on étudie le mouvement des noyaux dans le potentiel moyen  $U_\alpha(R)$ .

Les atomes alcalins dans leur état fondamental ( $^2S_{1/2}$ ) possèdent un spin électronique  $\vec{s}$  ( $s = 1/2$ ) et un spin nucléaire  $\vec{I}$ . Ces deux spins se couplent ensemble pour donner les états (hyperfins) de spin total  $\vec{F} = \vec{s} + \vec{I}$  avec  $F = I \pm 1/2$ . Pour deux atomes alcalins identiques en collision, nous définissons le spin électronique total  $\vec{S}_t = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$  ( $S_t = 0, 1$ ), le spin nucléaire total  $\vec{I}_t = \vec{I}_1 + \vec{I}_2$  ( $I_t = 0, \dots, 2I$ ) et le spin total des deux atomes  $\vec{F}_t = \vec{F}_1 + \vec{F}_2 = \vec{S}_t + \vec{I}_t$ . Par ailleurs, pour les molécules ou les collisions mettant en jeu deux atomes alcalins dans leur état fondamental, les interactions coulombiennes se résument en un potentiel central  $V^C$  qui

<sup>1</sup>Pour les notations concernant les référentiels, on se référera à la figure A.1.

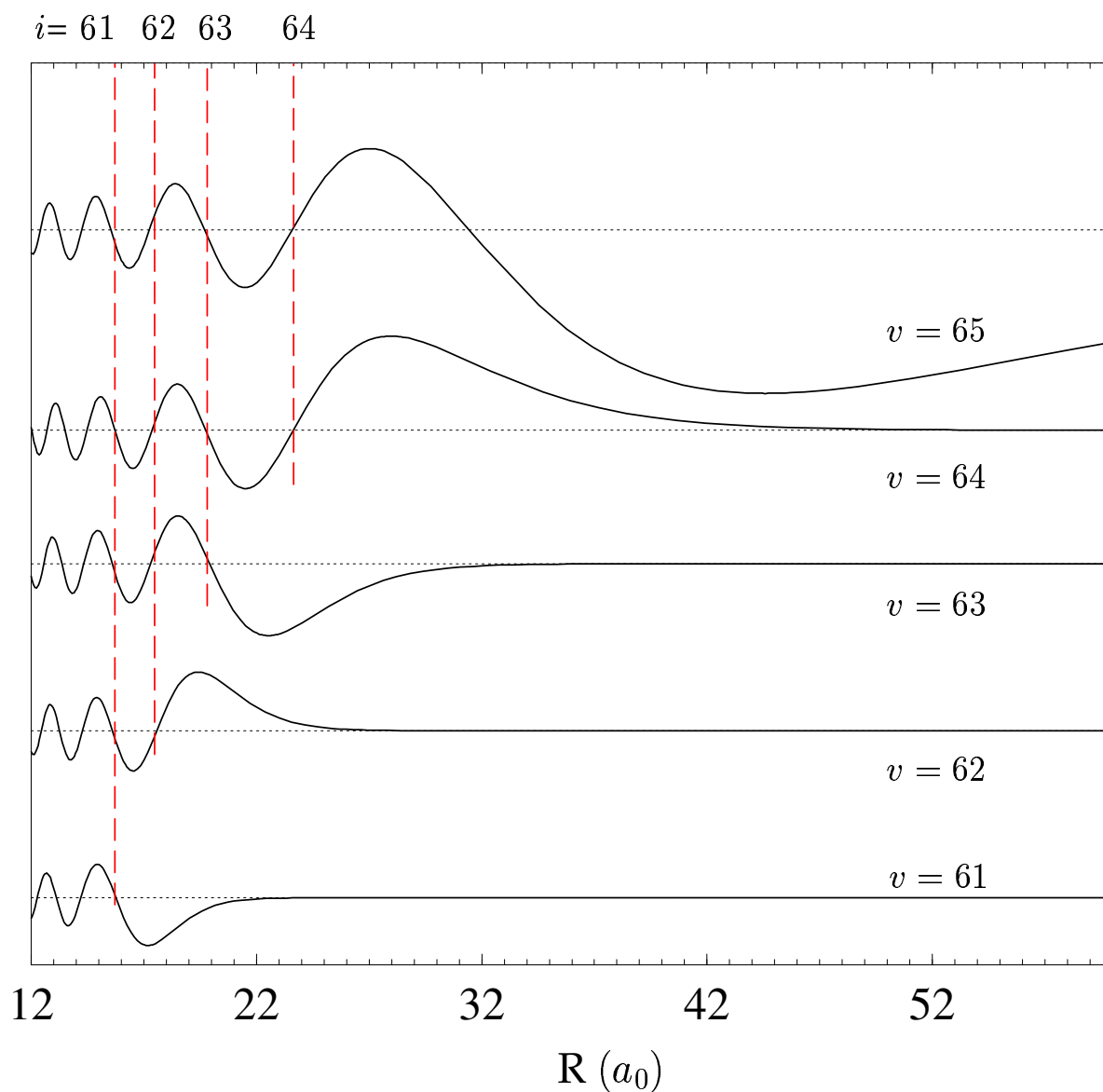


FIG. 2 – Exemples de lignes de nœuds : plusieurs fonctions d’onde radiales successives proches du seuil (correspondant ici aux cinq derniers niveaux liés du potentiel singulet du fondamental de  $\text{Na}_2$ ) sont représentées sur ce graphe. Les lignes en pointillés joignant les nœuds successifs ayant la même valeur de  $i$  (dans notre exemple, pour  $i = 61$  à  $65$ ), forment différentes lignes de nœuds possibles.

dépend du spin électronique total  $\vec{S}_t$  :

$$V^C = V_S(R)P_S + V_T(R)P_T, \quad (4)$$

où  $V_S$  et  $V_T$  sont les potentiels singulet ( $S_t = 0$ ) et triplet ( $S_t = 1$ ) et  $P_S$  et  $P_T$  sont les projecteurs sur les sous-espaces singulet et triplet. La dénomination de ces potentiels et des états correspondants utilise généralement le cas (a) de Hund (cf. section A.6), c'est-à-dire  $^{2S_t+1}\Lambda_{u/g}^{+/-} = {}^1\Sigma_g^+$  ou  ${}^3\Sigma_u^+$ .

À grande distance internucléaire, les états électroniques associés aux termes électroniques  ${}^1\Sigma_g^+$  et  ${}^3\Sigma_u^+$  se réduisent à l'expression suivante (cf. équation (A.53)) :

$$|^{2S_t+1}\Sigma_\omega^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle_A^1|00\rangle_B^2 + (-1)^{S_t}|00\rangle_A^2|00\rangle_B^1) \otimes |S_t, \Omega\rangle. \quad (5)$$

Dans cette notation,  $|l, m_l\rangle_A^1$  représente l'orbitale atomique où l'électron de valence 1 d'un des deux atomes alcalins est dans l'état  $s_{1/2}$  autour du noyau  $A$ . La parité électronique est assurée par le facteur  $(-1)^{S_t}$  ; ce facteur permet également de faire en sorte que cet état soit antisymétrique par rapport à l'échange des deux électrons de valence.

Par ailleurs, l'interaction dipolaire magnétique (encore appelée interaction spin-spin) a pour expression :

$$V^{\mathcal{M}} = \frac{\mu_0}{4\pi R^3} (\vec{\mathcal{M}}_1 \cdot \vec{\mathcal{M}}_2 - 3(\vec{\mathcal{M}}_1 \cdot \hat{e}_z)(\vec{\mathcal{M}}_2 \cdot \hat{e}_z)), \quad (6)$$

où  $\vec{\mathcal{M}}_i = \vec{\mathcal{M}}_i^e$  (moment magnétique de l'électron de valence) ou  $\vec{\mathcal{M}}_i^n$  (moment magnétique du noyau) et où  $\hat{e}_z = \vec{R}/R$  est le vecteur unitaire de l'axe internucléaire. L'interaction spin-spin électronique fournissant la principale contribution à  $V^{\mathcal{M}}$ , on pourra négliger la contribution de l'interaction spin-spin nucléaire, de sorte que  $\vec{\mathcal{M}}_i$  se limite à  $\vec{\mathcal{M}}_i^e$ .

La figure 1 représente les deux courbes de potentiel du fondamental. Le potentiel singulet est plus profond que le potentiel triplet. Cette différence d'énergie est due à l'interaction d'échange  $V^{echg}$ , qui est une conséquence directe du postulat de symétrisation concernant les deux électrons de valence. Lorsque cette interaction est dominante, c'est-à-dire à courte distance internucléaire, les spins totaux  $\vec{S}_t$  et  $\vec{I}_t$  sont de bons nombres quantiques. Par contre, lorsque les deux atomes sont suffisamment séparés, de sorte que les nuages électroniques ne se recouvrent plus, l'interaction hyperfine domine et  $\vec{F}_1$  et  $\vec{F}_2$  sont de bons nombres quantiques. Aussi, aucun des deux jeux de nombres quantiques  $(\vec{S}_t, \vec{I}_t)$  et  $(\vec{F}_1, \vec{F}_2)$  n'est bon à toutes les distances internucléaires. Pour  $B \approx 0$ , seuls  $F_t$  et sa projection  $M_{F_t}$  sont de bons nombres quantiques à toutes les distances internucléaires<sup>2</sup> et, pour des valeurs non nulles de  $B$ , seul  $M_{F_t}$  reste un bon nombre quantique.

Ces potentiels sont en général calculés par des méthodes *ab initio*. Cependant, la précision

<sup>2</sup>Cela n'est vrai que si on néglige les interactions spin-spin et spin-orbite du second ordre qui, dans de nombreux cas, peuvent être négligées en première approximation. Dans le cas contraire, seul  $M_{F_t}$  est un bon nombre quantique.



(de l'ordre du  $\text{cm}^{-1}$ ) des calculs *ab initio* n'est pas suffisante pour prédire avec fiabilité les paramètres<sup>3</sup> décrivant les collisions entre atomes froids. Néanmoins, moyennant l'obtention de données expérimentales, il n'est pas nécessaire de connaître toute la courbe de potentiel pour décrire précisément les processus de diffusion. Au chapitre 1, nous décrirons une méthode qui permet d'accomplir cela en n'utilisant que la partie asymptotique du potentiel ( $R > R_0$ ) :

$$V_{S/T}(R) = V^{disp}(R) \mp V^{echg}(R) , \quad (7)$$

où  $V^{disp}(R)$  représente la dispersion multipolaire (cf. section A.4.3.2) et  $V^{echg}(R)$  l'interaction d'échange asymptotique (cf. section A.4.3.1), ainsi que des conditions aux limites à la distance  $R_0$  qui seront ajustées sur des données expérimentales.

Les différents spins dont nous venons de discuter précédemment jouent un rôle important dans la physique des collisions. En effet, lors d'une collision, une paire d'atomes donnée peut entrer et quitter la collision dans un état de spin quelconque. Chaque état asymptotique  $|\alpha\rangle$  possible correspond à une voie de collision. Ici,  $|\alpha\rangle = |\gamma F_1 F_2 F_t M_{F_t}; \ell M_\ell\rangle$  dénote les nombres quantiques qui permettent de spécifier entièrement l'état où les deux atomes sont séparés l'un de l'autre. De plus, si les deux atomes sont identiques, nous supposons que les fonctions d'onde sont symétriques ou antisymétriques par rapport à l'échange de particules. Les potentiels d'interaction peuvent être exprimés à l'aide des éléments de matrice  $V_{\alpha\beta}(R) = \langle\alpha|V|\beta\rangle$ . Or, puisqu'aucun jeu de bons nombres quantiques n'existe pour toutes les distances internucléaires,  $V_{\alpha\beta}(R)$  est non diagonal sur au moins une certaine plage de la distance internucléaire  $R$ , de sorte que les voies sont couplées entre elles. La diagonalisation de  $V_{\alpha\beta}(R)$  pour tous  $R$  fournit des potentiels d'interaction adiabatiques. À cause des couplages, des transitions entre différentes voies vont se produire lors d'une collision.

Pour l'étude des expériences de photoassociation, la connaissance des potentiels et des fonctions d'ondes des états électroniques excités est indispensable. En effet, dans ces expériences, deux atomes en collision dans leur état fondamental absorbent de façon résonante un photon laser et forment une molécule électroniquement excitée. Ces potentiels sont reliés asymptotiquement aux limites de dissociation ( $ns + np_{1/2}$ ) et ( $ns + np_{3/2}$ ). La principale interaction asymptotique est donnée par l'interaction dipôle-dipôle :

$$V^d = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} (\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 - 3(\vec{r}_1 \cdot \hat{e}_z)(\vec{r}_2 \cdot \hat{e}_z)) , \quad (8)$$

$$= \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} (\vec{D}_1 \cdot \vec{D}_2 - 3(\vec{D}_1 \cdot \hat{e}_z)(\vec{D}_2 \cdot \hat{e}_z)) , \quad (9)$$

où  $\vec{D}_1$  et  $\vec{D}_2$  sont les opérateurs dipôle électrique des deux atomes alcalins. Ne prenant en

---

<sup>3</sup>Notamment les longueurs de diffusion (cf. section B.1.4).

compte que cette interaction, les états électroniques ont pour expression asymptotique :

$$|^{2S_t+1}\Lambda|_{\Omega,\omega}^{(+)}\rangle = \frac{1 + (-1)^{S_t} P_{12}}{\sqrt{2}} (|00\rangle_A^1 |1\Lambda\rangle_B^2 + \omega (-1)^{S_t} |1\Lambda\rangle_A^1 |00\rangle_B^2) \otimes |S_t, \Omega - \Lambda\rangle. \quad (10)$$

Prendre en compte uniquement les forces électriques pour les potentiels des états excités est généralement une bonne approximation pour des distances internucléaires courtes (la région du cas (a) de Hund). Pour des distances séparant les deux atomes plus grandes, le couplage spin-orbite de l'atome dans l'état  $^2P_{1/2,3/2}$ , responsable de la structure fine, devient comparable à l'interaction électrique dipôle-dipôle et parfois même plus importante. Cette interaction est donnée par :

$$V^{sf} = \sum_{j=1}^2 \frac{2E^{sf}}{3\hbar^2} \vec{l}_j \cdot \vec{s}_j, \quad (11)$$

où  $\vec{l}_j$  est le moment orbital électronique de l'atome  $j$  et  $E^{sf}$  l'écart de structure fine. Par ailleurs, puisque les deux interactions conservent  $\Omega$  et pas  $\Lambda$ , nous utilisons ce nombre quantique pour nommer les potentiels adiabatiques (cas (c) de Hund, cf. section A.6).

## Spectroscopie photoassociative à une et deux couleurs

Revenons à présent sur les expériences de photoassociation. En effet, la spectroscopie de photoassociation est un outil puissant pour sonder les interactions entre atomes froids. Lors d'une expérience de photoassociation, une paire d'atomes froids en collision absorbe de manière résonnante un photon d'un faisceau laser, formant alors une molécule électroniquement excitée dans un état rovibrationnel bien défini. L'excitation se produit préférentiellement au point tournant classique externe  $R_p$  de l'état excité, où la vitesse relative des atomes est comparable à celle qu'ils ont dans l'état fondamental (principe de Franck-Condon). La probabilité d'excitation est approximativement proportionnelle au carré de la fonction d'onde radiale du fondamental.

Dans ces expériences de photoassociation, l'excitation est suivie par une désexcitation par émission spontanée vers le fondamental (cf. figure 3). On observe une baisse de la fluorescence du piège lorsque la fréquence du laser de photoassociation est à résonance avec un niveau rovibrationnel excité. En effet, les atomes gagnent suffisamment d'énergie cinétique radiale avant leur désexcitation, de sorte qu'ils possèdent assez d'énergie pour quitter le piège. Cette méthode a permis d'améliorer les connaissances des interactions interatomiques de Li [1], Na [133], K [128] et Rb [52, 17, 29].

Un autre type d'expérience de photoassociation concerne la photoassociation Raman (ou photoassociation à deux couleurs) où, en plus du laser réalisant la photoassociation, un second laser provoque l'émission stimulée vers les niveaux liés du fondamental. Une baisse de la fluorescence est observée lorsque le premier laser est à résonance avec un niveau excité.

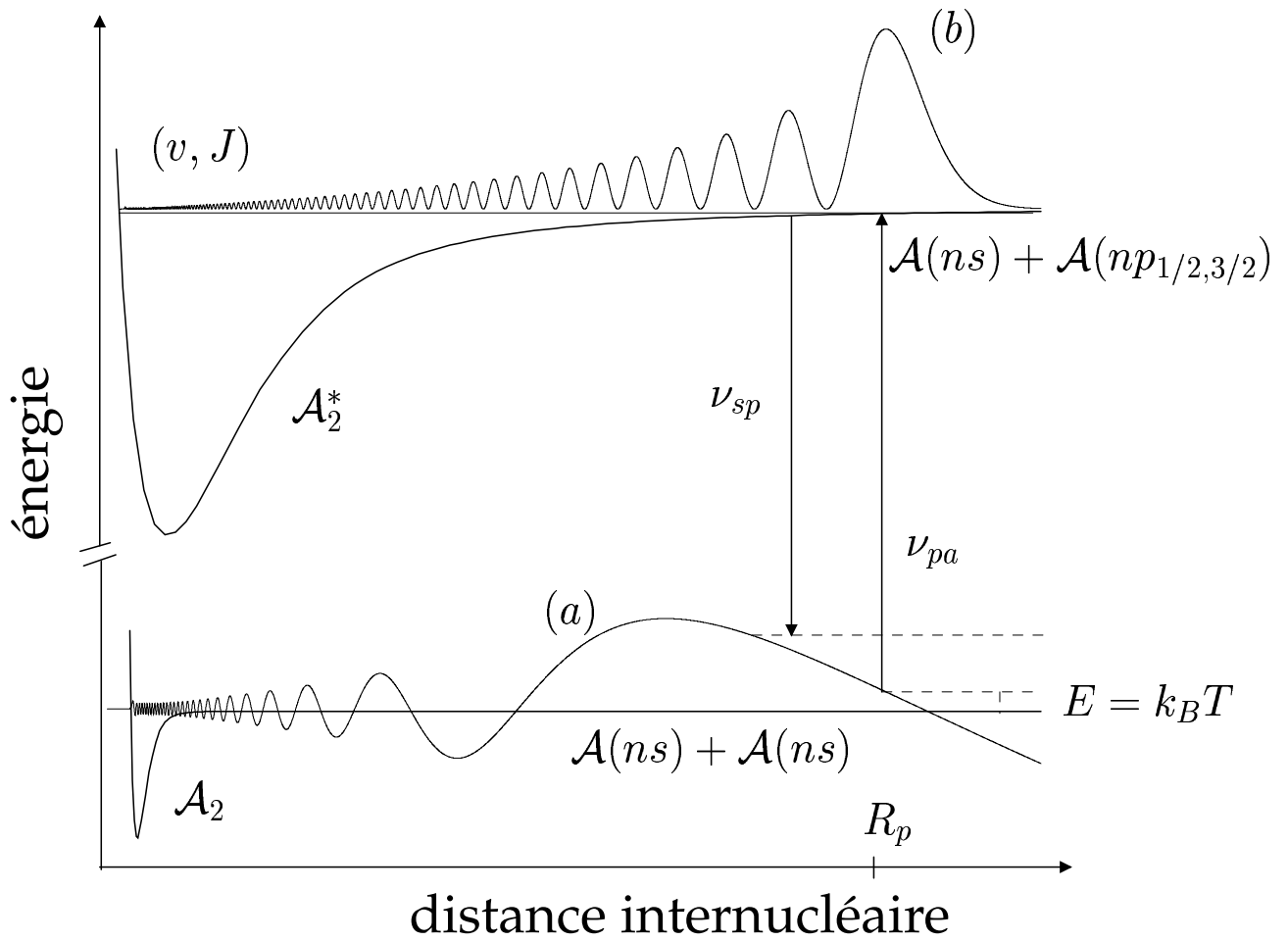


FIG. 3 – Principe de la photoassociation moléculaire à une couleur d'une paire d'atomes alcalins froids ( $\mathcal{A} \in \{\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}\}$ ), d'énergie de collision  $E$ . L'excitation a lieu au point tournant classique externe  $R_p$  du niveau moléculaire excité, c'est-à-dire là où le recouvrement des fonctions d'onde radiales initiale et finale est important. La probabilité d'émission spontanée est, elle aussi, importante à grande distance internucléaire. Après désexcitation radiative, l'énergie cinétique des atomes est augmentée. Sur cette figure sont représentées la fonction d'onde radiale initiale de la paire d'atomes en collision (a), ainsi que le module au carré de la fonction d'onde rovibrationnelle de l'état excité (b).

Cependant, cette baisse de fluorescence diminue lorsque le second laser est à résonance sur une transition lié-lié. Cela se traduit par un creux dans le spectre de photoassociation à une couleur. Puisque l'énergie de l'état initial est très faible ( $E = k_B T$ ), la différence de fréquence  $\omega_1 - \omega_2$  correspond à l'énergie du niveau lié du potentiel du fondamental. Des expériences de ce type ont été réalisées pour Li [2], Na [62] et Rb [135].

Concernant le césium, la photoassociation à un [45] et à deux photons [86] a été réalisée au laboratoire Aimé Cotton. Par ailleurs, un autre phénomène a été mis en évidence lors des expériences de photoassociation à un photon avec le césium : la formation de molécules translationnellement froides de longue durée de vie [45]. En règle générale, on s'attend à ce que la formation de molécules froides stables soit un processus assez rare. En effet, cela nécessite une fenêtre Franck-Condon favorable à courte distance internucléaire. Or, au regard de la figure 3, on voit que le recouvrement Franck-Condon entre les fonctions d'onde (a) et (b) est très peu favorable à courte distance internucléaire. Ainsi, l'émission spontanée se produit essentiellement à grande distance internucléaire. Par contre, certains états associés à la limite de dissociation ( $6s + 6p_{3/2}$ ) présentent une structure en double puits (cf. figure 4). Le mur du puits externe permet d'augmenter la probabilité de présence à courte distance internucléaire, ce qui, en retour, augmente la probabilité d'émission spontanée à la distance  $R_c$ . Cela conduit alors à la formation de molécules froides dans l'état fondamental. Ces molécules peuvent être ensuite ionisées afin d'être détectées, ce qui offre une autre manière d'effectuer de la spectroscopie à haute résolution.

## Plan du manuscrit

Comme nous venons de le voir, l'étude des propriétés collisionnelles des atomes alcalins froids nécessite une connaissance précise des potentiels d'interaction. À l'inverse, avec les sources d'atomes froids, il est possible de réaliser des expériences fournissant des données expérimentales très précises et donc d'affiner nos connaissances concernant les interactions entre atomes froids. Dans le chapitre 1, nous allons décrire des méthodes que nous avons développées et qui permettent d'obtenir les propriétés collisionnelles des atomes froids en n'utilisant que la partie asymptotique des potentiels d'interactions. Autrement dit, dans les « méthodes asymptotiques », la partie interne à courte distance internucléaire des potentiels n'est tout simplement pas utilisée. Celle-ci est remplacée par des conditions aux limites en bordure de la zone asymptotique. Dans un premier temps, nous expliquerons comment nous obtenons les courbes de potentiels adiabatiques asymptotiques. Puis, nous étudierons la rotation et enfin les effets du second ordre que sont l'interaction spin-spin et l'interaction spin-orbite du second ordre. Une fois ces potentiels obtenus, nous verrons comment il est possible de déterminer les fonctions d'onde radiales par intégration de l'équation de Schrödinger radiale dans la zone asymptotique uniquement. Deux types de problèmes sont envisagés : le

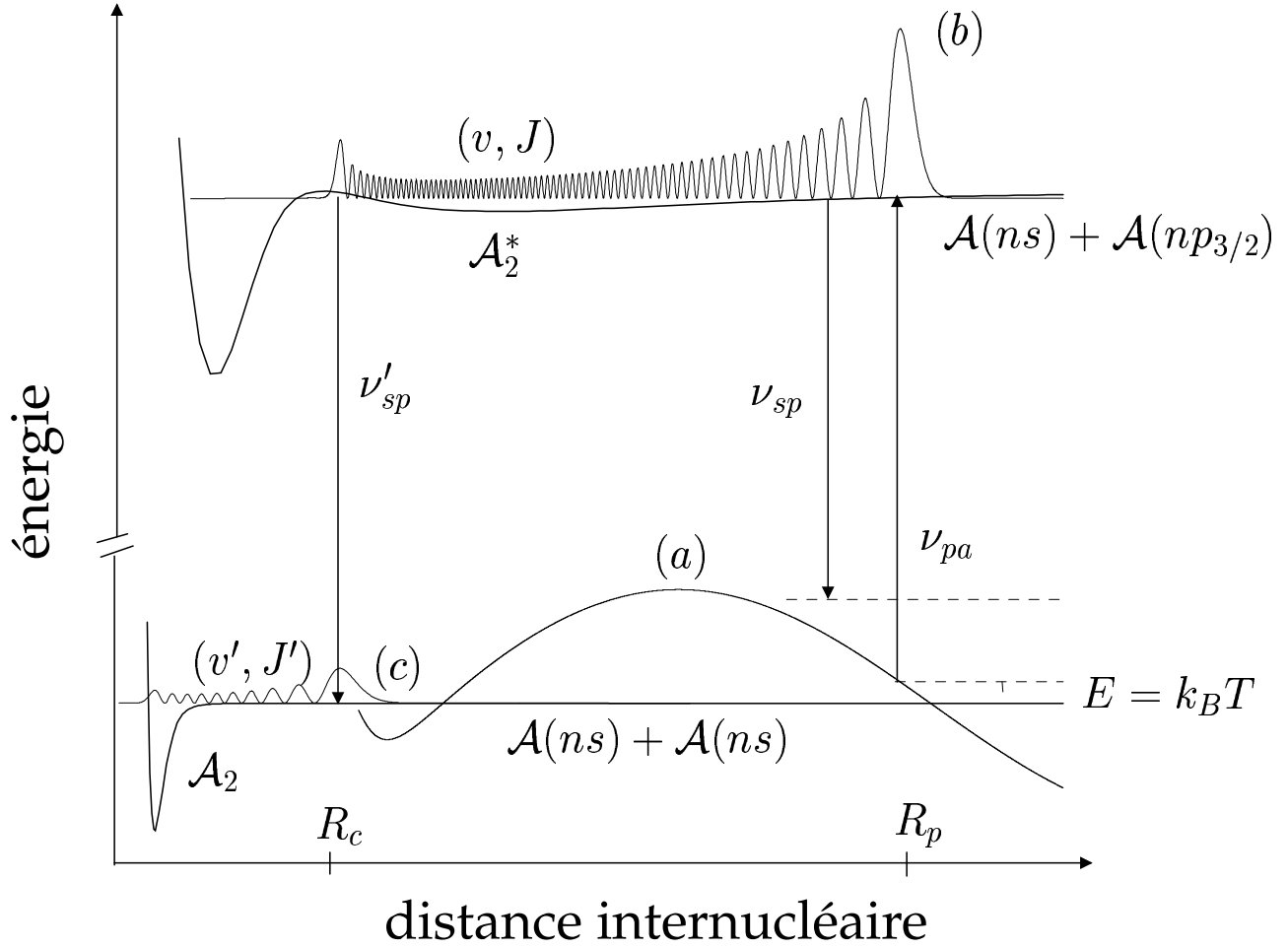


FIG. 4 – Principe de la formation de molécules froides par photoassociation avec des atomes alcalins lourds ( $A \in \{Rb, Cs\}$ ). L'excitation a lieu au point tournant classique externe  $R_p$  du niveau moléculaire excité, c'est-à-dire là où le recouvrement des fonctions d'onde radiales initiale et finale est important. La probabilité d'émission spontanée vers des niveaux liés du fondamental est importante au point  $R_c$  du fait de la présence du bord interne du puits externe de l'état excité. Sur cette figure sont représentées la fonction d'onde radiale initiale de la paire d'atomes en collision (a), ainsi que le module au carré de la fonction d'onde rovibrationnelle de l'état excité (b) et de l'état du fondamental (c).

premier concerne l'obtention des fonctions d'onde radiales dans le cas où l'approximation de Born-Oppenheimer est valable, c'est-à-dire lorsqu'un seul potentiel asymptotique suffit à décrire les interactions entre atomes. L'autre type de problème concerne la prise en compte de couplages entre voies de collisions. Il faut alors avoir recours au formalisme des équations couplées. Nous traiterons alors les états liés et les phénomènes de résonances (résonances de forme et résonances de Feshbach) de ces systèmes couplés. Enfin, nous finirons ce chapitre par une revue succincte des autres méthodes utilisées pour l'étude des collisions entre atomes alcalins froids.

Dans les trois chapitres qui suivent, nous verrons des applications des méthodes asymptotiques. Nous commençons, au chapitre 2, par nous placer dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, ce qui signifie que les interactions entre atomes froids sont décrites par un unique potentiel. Puis, après avoir montré le lien entre la longueur de diffusion et les derniers nœuds de l'onde  $s$  au seuil, nous décrivons la détermination de longueurs de diffusion du sodium et du césium en nous appuyant sur des données expérimentales issues de deux types d'expérience. La première expérience consiste en la spectroscopie des derniers niveaux liés de l'état  $X^1\Sigma_g^+$  de  $\text{Na}_2$ . L'extrapolation jusqu'au seuil des lignes de nœuds nous permettra d'obtenir les derniers nœuds de l'onde  $s$  au seuil et ainsi de déterminer la longueur de diffusion de la voie de collision considérée. Quant à la seconde expérience, elle s'appuie sur un spectre de photoassociation obtenu à partir d'atomes de césium polarisés dans le sous-niveau Zeeman  $f = 4, M_f = 4$ . Les modulations des raies de photoassociation permettent d'accéder aux positions des derniers nœuds de l'onde  $s$  à énergie nulle, et donc de déterminer la longueur de diffusion triplet du césium. Par ailleurs, cette analyse permet également de déterminer le coefficient  $C_6$  de l'interaction dominante du fondamental dans la zone asymptotique qui est de type Van der Waals en  $-C_6/R^6$ .

Au chapitre 3, nous étudierons les structures complexes des raies de photoassociation vers l'état  $1_u P_{3/2}$  du césium. Nous verrons comment traiter simultanément les interactions hyperfines et la rotation, qui sont du même ordre de grandeur. Cette étude nous permettra de caractériser entièrement l'ensemble des raies de ces structures. L'utilisation d'atomes froids de césium polarisés dans le sous-niveau Zeeman  $f = 3, M_f = 3$  fournit des structures plus simples. Nous les analyserons en fonction de la polarisation du laser de photoassociation.

La généralisation de la « méthode asymptotique à une voie » aux systèmes couplés sera abordée au chapitre 4. L'analyse de données précises issues de la spectroscopie des derniers niveaux liés du potentiel du fondamental du sodium nous permettra de montrer l'efficacité de la « méthode asymptotique multivoie ». Puis nous utiliserons cette méthode dans le cas du césium pour l'étude des données de spectroscopie obtenues par photoassociation à deux couleurs. Les résultats de cette étude fourniront les éléments nécessaires à l'obtention des paramètres collisionnels.

Par ailleurs, afin de permettre aux lecteurs non spécialistes dans le domaine des atomes

froids et de la photoassociation de lire ce manuscrit, l'annexe A fournit les éléments de physique moléculaire nécessaires à sa compréhension. Quant à l'annexe B, elle se focalise sur la physique des collisions, et notamment les collisions à basse température. Ces deux annexes permettent également de définir les notations utilisées dans ce manuscrit. Enfin, l'annexe C récapitule les données concernant les atomes et les molécules diatomiques homonucléaires de sodium et de césium.





# Chapitre 1

## Méthodes asymptotiques et interactions entre atomes alcalins

La description des collisions entre atomes alcalins froids dans leur état fondamental (et également des états faiblement liés) nécessite une connaissance précise des potentiels d'interaction. En particulier, la position du dernier état lié est très importante puisqu'elle renseigne sur la valeur de la longueur de diffusion (cf. chapitre 2). Dans l'introduction, nous avons déjà signalé que la plupart des potentiels *ab initio* ne possèdent pas la précision requise. Une façon de s'affranchir de cette limitation consiste à ne prendre en compte que la partie asymptotique du potentiel (c'est-à-dire la partie du potentiel correspondant à des distances internucléaires  $R > R_0$ ), mieux connue. L'information manquante liée à la partie interne du potentiel est remplacée par des conditions appliquées à la fonction d'onde radiale à la distance internucléaire  $R_0$ . Plus précisément, nous imposons à la fonction d'onde radiale d'avoir un nœud au point  $R_0$ . La détermination de la valeur de  $R_0$  est obtenue à partir de données expérimentales.

Dans ce chapitre, nous allons décrire tous les éléments constitutifs des méthodes asymptotiques à une voie et à plusieurs voies couplées ; des applications de ces méthodes seront présentées dans les chapitres suivants. Dans un premier temps, en nous limitant à la zone asymptotique ( $R > R_0$ ), nous construirons l'hamiltonien électronique (sans rotation) de deux atomes alcalins identiques en interaction. Nous écrirons alors la matrice de cet opérateur dans une base correspondant à la configuration dans laquelle les deux atomes sont très éloignés l'un de l'autre. Dans cette base, les interactions fine et hyperfine sont diagonales. La diagonalisation (numérique) de cette matrice nous permettra d'obtenir les courbes de potentiels adiabatiques asymptotiques ainsi que les fonctions d'onde électroniques adiabatiques. Dans un deuxième temps, la rotation des noyaux sera prise en compte. Cela nous amènera à définir deux nouvelles bases, la base « moléculaire » et la base « atomique ». Dans la première base, les moments angulaires sont projetés sur l'axe internucléaire (comme en physique moléculaire) alors que dans la seconde base, ceux-ci sont projetés sur un axe fixe (comme en physique des collisions). Enfin, nous passerons en revue les interactions spin-spin et spin-orbite du second

ordre qui sont importantes dans la zone interne et jouent un rôle non négligeable pour les atomes alcalins les plus lourds. Une fois les potentiels asymptotiques obtenus, nous expliquerons comment calculer les fonctions d'onde radiales en limitant l'intégration numérique de l'équation de Schrödinger radiale dans la zone asymptotique uniquement. Nous verrons ainsi comment les lignes de nœuds qui, rappelons le, sont des lignes joignant les nœuds de fonctions d'onde vibrationnelles successives, nous permettent de nous affranchir de la partie interne des potentiels. Nous séparerons ensuite deux cas, selon que l'approximation de Born-Oppenheimer est valable ou non, ces deux cas nécessitant l'utilisation de méthodes assez différentes. Dans le premier cas, un unique potentiel suffit à décrire les interactions entre les deux atomes alors que dans le second cas, des couplages entre potentiels nécessitent l'utilisation du formalisme des équations couplées. Ces couplages appelés couplages cinétiques ou couplages Born-Oppenheimer sont calculés à partir des fonctions d'onde électroniques adiabatiques. Nous terminerons ce chapitre par une revue succincte d'autres méthodes théoriques similaires utilisées pour l'étude des interactions entre atomes froids : la méthode de la phase accumulée et la théorie du défaut quantique.

## 1.1 Description des interactions dans la zone asymptotique : courbes de potentiel adiabatiques

### 1.1.1 Construction des états électroniques (sans rotation)

Pour obtenir les courbes de potentiels électroniques, il faut diagonaliser l'hamiltonien électronique  $H^e$ . Pour cela, il faut préalablement choisir une base pour écrire les états électroniques. Dans l'annexe A, nous décrivons deux bases possibles qui dépendent des interactions prédominantes, le cas (a) et le cas (c) de Hund (cf. sections A.6.1 et A.6.2). Dans les méthodes asymptotiques développées au laboratoire Aimé Cotton par notre équipe, nous utilisons une autre base pour écrire ces états électroniques. En effet, en plus de l'interaction d'échange asymptotique (cf. section A.4.3.1) et de l'interaction multipolaire (cf. section A.4.3.2), nous prenons en compte la structure hyperfine moléculaire (cf. section A.5.2) en considérant que l'hamiltonien hyperfin moléculaire se réduit à la somme des deux hamiltoniens hyperfins atomiques :

$$H_{asy}^e(R) = H^{multipol}(R) + H^{echg}(R) + H^{so} + H^{shf} . \quad (1.1)$$

Du fait de la présence de l'hamiltonien hyperfin  $H^{shf}$  dans l'hamiltonien asymptotique (1.1), la plupart des symétries moléculaires usuelles sont brisées ( $u/g$ ,  $+/-$ , etc.).

Une base bien adaptée aux fonctions d'onde électroniques asymptotiques de notre système (deux atomes alcalins identiques) est la base où les atomes sont initialement éloignés l'un de

l'autre. Nous écrivons ces vecteurs de base dans le référentiel moléculaire<sup>1</sup> ( $\mathcal{R}_G^{(mol)}$ ) :

$$|(ns) sl_1 j_1 I F_1 ; (ns \text{ ou } np) sl_2 j_2 I F_2 ; F_t m_{F_t}\rangle_\varepsilon . \quad (1.2)$$

Les moments angulaires des électrons de valence des deux atomes alcalins sont notés  $sl_i j_i$  ( $i = 1, 2$ );  $I$  est le spin nucléaire. Les moments angulaires totaux de chaque atome  $F_1$  et  $F_2$  sont ensuite couplés en  $F_t$  dont la projection sur l'axe internucléaire<sup>2</sup> est  $m_{F_t}$ . Ces états sont antisymétriques par rapport à l'échange des coordonnées orbitales et de spin électroniques ( $1 \longleftrightarrow 2$ ). Par ailleurs, ils sont soit symétriques ( $\varepsilon = +1 \rightarrow s$ ), soit antisymétriques ( $\varepsilon = -1 \rightarrow a$ ) par rapport à l'échange simultané des coordonnées orbitales et de spin des noyaux ( $A, B$ ) et des électrons de valence ( $1, 2$ ) ( $\{1, A\} \longleftrightarrow \{2, B\}$ )<sup>3</sup>. Cela se traduit par les relations suivantes<sup>4</sup> :

$$\begin{aligned} & |(ns + np) F_1^{\{1,A\}} F_2^{\{2,B\}} ; F_t m_{F_t}\rangle_\varepsilon \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( |(sp) F_1^{\{1,A\}} F_2^{\{2,B\}} F_t m_{F_t}\rangle + \varepsilon |(sp) F_1^{\{2,B\}} F_2^{\{1,A\}} F_t m_{F_t}\rangle \right) , \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( |(sp) F_1^{\{1,A\}} F_2^{\{2,B\}} F_t m_{F_t}\rangle + \varepsilon (-1)^{F_1+F_2-F_t} |(ps) F_2^{\{1,A\}} F_1^{\{2,B\}} F_t m_{F_t}\rangle \right) , \end{aligned} \quad (1.3)$$

$$\begin{aligned} & |(ns + ns) F_1^{\{1,A\}} F_2^{\{2,B\}} ; F_t m_{F_t}\rangle_\varepsilon \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( |(ss) F_1^{\{1,A\}} F_2^{\{2,B\}} F_t m_{F_t}\rangle + \varepsilon (-1)^{F_1+F_2-F_t} |(ss) F_2^{\{1,A\}} F_1^{\{2,B\}} F_t m_{F_t}\rangle \right) \\ &\quad \text{si } F_1 \neq F_2 , \\ &= |(ss) F_1^{\{1,A\}} F_2^{\{2,B\}} F_t m_{F_t}\rangle \text{ si } F_1 = F_2 \text{ et } \varepsilon (-1)^{F_1+F_2-F_t} = 1 , \\ &= 0 \text{ si } F_1 = F_2 \text{ et } \varepsilon (-1)^{F_1+F_2-F_t} = -1 , \end{aligned} \quad (1.4)$$

Dans cette base, les interactions de structure fine et hyperfine<sup>5</sup> sont diagonales et déductibles des valeurs atomiques expérimentales (cf. Annexe C). Par contre, les coefficients du développement multipolaire sont plus difficiles à obtenir puisqu'ils sont calculés dans la littérature en utilisant la base du cas (a) de Hund, c'est-à-dire en utilisant l'hypothèse que  $\vec{I}$  est découplé des autres moments angulaires. Pour pouvoir utiliser ces coefficients, il faut donc

<sup>1</sup>Pour les notations concernant les référentiels, on se référera à la figure A.1.

<sup>2</sup>Les projections des moments angulaires sur l'axe internucléaire  $Gz$  seront notées par des lettres minuscules (m). Quant aux projections des moments angulaires sur l'axe fixe  $GZ'$ , elles seront notées par des lettres majuscules (M).

<sup>3</sup>Pour notre système, la fonction d'onde totale (qui inclut la rotation) doit bien entendu être symétrique.

<sup>4</sup>Ces relations s'obtiennent en développant les vecteurs de la base couplée sur les vecteurs de la base découplée :  $|(sp) F_1^{\{2,B\}} F_2^{\{1,A\}} F_t m_{F_t}\rangle = \sum_{m_{F_1} m_{F_2}} \langle F_1 m_{F_1} F_2 m_{F_2} | F_1 F_2 F_t m_{F_t} \rangle \times |(s) 1/2 F_1 m_{F_1}\rangle_{\{2,B\}} |(p) j_2 F_2 m_{F_2}\rangle_{\{1,A\}}$  et  $|(ps) F_2^{\{1,A\}} F_1^{\{2,B\}} F_t m_{F_t}\rangle = \sum_{m'_{F_1} m'_{F_2}} \langle F_2 m'_{F_2} F_1 m'_{F_1} | F_2 F_1 F_t m_{F_t} \rangle \times |(p) j_2 F_2 m'_{F_2}\rangle_{\{1,A\}} |(s) 1/2 F_1 m'_{F_1}\rangle_{\{2,B\}}$ , de sorte que  $|(sp) F_1^{\{2,B\}} F_2^{\{1,A\}} F_t m_{F_t}\rangle = (-1)^{F_1+F_2-F_t} |(ps) F_2^{\{1,A\}} F_1^{\{2,B\}} F_t m_{F_t}\rangle$

<sup>5</sup>Comme nous l'avons déjà fait remarquer plus haut, nous négligeons la variation de l'hamiltonien hyperfin moléculaire avec la distance internucléaire  $R$ .

découpler les moments angulaires [63, 137]. Pour des électrons de valence ayant des nombres quantiques différents (comme dans la configuration  $(ns + np)$ ), on a :

$$\begin{aligned}
 |sl_1j_1IF_1 ; sl_2j_2IF_2 ; F_t m_{F_t}\rangle_\varepsilon = & \sum_{\substack{S_t, L_t, J_t, I_t, \\ m_{S_t}, m_{L_t}, m_{J_t}, m_{I_t} \\ m_{l_1}, m_{l_2}}} \hat{F}_1 \hat{F}_2 \hat{J}_1 \hat{J}_2 \hat{J}_t \hat{I}_t \hat{S}_t \hat{L}_t \begin{Bmatrix} s & l_1 & j_1 \\ s & l_2 & j_2 \\ S_t & L_t & J_t \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_1 & I & F_1 \\ j_2 & I & F_2 \\ J_t & I_t & F_t \end{Bmatrix} \\
 & \times \langle J_t m_{J_t} I_t m_{I_t} | F_t m_{F_t} \rangle \langle S_t m_{S_t} L_t m_{L_t} | J_t m_{J_t} \rangle \langle l_1 m_{l_1} l_2 m_{l_2} | L_t m_{L_t} \rangle |I_t m_{I_t}\rangle_{A,B} |S_t m_{S_t}\rangle^{1,2} \quad (1.5) \\
 & \times \frac{1}{2} \left( |l_1 m_{l_1}\rangle_A^1 |l_2 m_{l_2}\rangle_B^2 - (-1)^{2s-S_t} |l_1 m_{l_1}\rangle_A^2 |l_2 m_{l_2}\rangle_B^1 \right. \\
 & \left. - \varepsilon (-1)^{2I-I_t} |l_1 m_{l_1}\rangle_B^1 |l_2 m_{l_2}\rangle_A^2 + \varepsilon (-1)^{2s-S_t+2I-I_t} |l_1 m_{l_1}\rangle_B^2 |l_2 m_{l_2}\rangle_A^1 \right),
 \end{aligned}$$

où la notation  $\hat{\mathcal{J}}$  signifie  $\sqrt{2\mathcal{J}+1}$  et où l'indice  $t$  indique la composition de deux moments cinétiques  $\vec{\mathcal{J}}_t = \vec{\mathcal{J}}_1 + \vec{\mathcal{J}}_2$  ( $\mathcal{J} \in \{s, l, j, I, F\}$ ). Pour des électrons de valence ayant les mêmes nombres quantiques (comme dans la configuration  $(ns + ns)$ ), l'équation (1.5) se simplifie en :

$$\begin{aligned}
 |(ns + ns) IF_1 ; IF_2 ; F_t m_{F_t}\rangle_\varepsilon = & \sum_{S_t, I_t, m_{S_t}, m_{I_t}} \frac{1 - \varepsilon (-1)^{S_t+2I+I_t}}{2} \hat{F}_1 \hat{F}_2 \hat{I}_t \hat{S}_t \begin{Bmatrix} s & I & F_1 \\ s & I & F_2 \\ S_t & I_t & F_t \end{Bmatrix} \\
 & \times \langle S_t m_{S_t} I_t m_{I_t} | F_t m_{F_t} \rangle |I_t m_{I_t}\rangle_{A,B} |S_t m_{S_t}\rangle^{1,2} \times \frac{1}{\sqrt{2}} \left( |00\rangle_A^1 |00\rangle_B^2 + (-1)^{S_t} |00\rangle_A^2 |00\rangle_B^1 \right). \quad (1.6)
 \end{aligned}$$

Cette décomposition fait clairement apparaître le lien entre ces états électroniques et ceux du cas (a) de Hund construits à partir de la méthode LCAO (cf. équations (A.53) et (A.54)). Nous utilisons ensuite cette base pour écrire la matrice de l'hamiltonien électronique asymptotique (1.1). Concernant l'interaction multipolaire, nous nous limitons aux termes en  $1/R^6$ ,  $1/R^8$  et  $1/R^{10}$  pour les états corrélés à la limite de dissociation  $(ns + ns)$  et aux termes en  $1/R^3$ ,  $1/R^6$  et  $1/R^8$  pour la limite de dissociation  $(ns + np)$ . Nous incluons également l'énergie d'échange asymptotique. En résumé, la matrice de l'hamiltonien électronique s'écrit :

$$(ns + ns) \quad \mathcal{M}_{asy}^e(R) = \mathcal{M}^{multipol}(R) + \mathcal{M}^{echg} \times f^{echg}(R) + \mathcal{D}^{shf}, \quad (1.7)$$

$$(ns + np) \quad \mathcal{M}_{asy}^e(R) = \mathcal{M}^{multipol}(R) + \mathcal{M}^{echg} \times g^{echg}(R) + \mathcal{D}^{so} + \mathcal{D}^{shf}, \quad (1.8)$$

où  $\mathcal{D}$  symbolise une matrice diagonale et  $\mathcal{M}$  une matrice bloc-diagonale par valeurs de  $m_{F_t}$  et  $\varepsilon$  données. Mentionnons également que dans le cas de la limite  $(ns + ns)$ ,  $F_t$  est un bon nombre quantique et que les éléments de matrice ne dépendent pas de  $m_{F_t}$ . Suivant le modèle de la référence [57], la fonction  $f^{echg}(R)$  a pour forme  $\mathcal{D}^{echg} R^\gamma e^{-2\beta R}$ . Par ailleurs,  $g^{echg}(R)$  a la même forme que la fonction  $f^{echg}(R)$ , les valeurs des coefficients étant différentes [90]. Quant aux coefficients du développement multipolaire pour les alcalins, ils sont issus des références

[87, 91, 109, 110, 34] pour la limite de dissociation ( $ns + ns$ ) et de la référence [89] pour la limite de dissociation ( $ns + np$ ). Enfin, les matrices de structures fine et hyperfine utilisent les valeurs atomiques (cf. Annexe C).

Il est en principe possible de tenir compte des effets de retard pour les deux asymptotes ( $ns + ns$ ) et ( $ns + np$ ). Pour l'asymptote ( $ns + ns$ ), il nous faut considérer de nouveaux coefficients pour le développement multipolaire [88] :

$$C_n^{ret}(R) = C_n \times f_n(R) , \quad (1.9)$$

où la fonction  $f_n(R)$  traduit les effets de retard. Quant à l'asymptote ( $ns + np$ ), la démarche est similaire : en se plaçant dans le cas (a) de Hund (cf. section A.6.1), les effets de retard sont introduits à l'aide de facteurs correctifs  $f_3^{\Sigma/\Pi}(R)$  appliqués aux coefficients  $C_3^{\Sigma/\Pi}$  [93, 126, 94]. Néanmoins, lors des différentes analyses menées dans les prochains chapitres, les effets de retard seront négligés. En effet, concernant par exemple l'asymptote ( $6s + 6s$ ) pour le césium,  $f_6(R)$  vaut 0,999545 à la distance  $R = 100 a_0$  et 0,999990 à la distance  $R = 15 a_0$  [88].

La diagonalisation (numérique) de la matrice  $\mathcal{M}_{asy}^e(R)$  pour des distances internucléaires appartenant à la zone asymptotique fournit l'ensemble des courbes de potentiel adiabatiques incluant la structure hyperfine. La figure (1.1) montre un exemple de diagonalisation dans le cas du sodium.

### 1.1.2 Traitement de la rotation et symétrisation

Jusqu'ici, nous avons négligé l'effet de la rotation des noyaux. Cependant, il peut parfois arriver des situations où la structure hyperfine et la rotation sont du même ordre de grandeur (cf. chapitre 3). Il faut alors traiter les deux interactions simultanément.

Pour prendre en compte la rotation, il faut tout d'abord construire une fonction d'onde incluant le mouvement relatif des deux noyaux. De telles fonctions d'onde peuvent être écrites dans le référentiel moléculaire ( $\mathcal{R}_G^{(mol)}$ ) (cf. figure A.1 ; on parle alors de base « moléculaire »)

$$\begin{aligned} & |sl_1j_1IF_1 ; sl_2j_2IF_2 ; F_t m_{F_t} \varepsilon ; F M_F \rangle_{nsym}^{mol} \\ & \equiv |\gamma F_t m_{F_t} \varepsilon ; F M_F \rangle_{nsym}^{mol} \\ & = \underbrace{|sl_1j_1IF_1 ; sl_2j_2IF_2 ; F_t m_{F_t} \rangle_{\varepsilon}}_{|\gamma F_t m_{F_t} \rangle_{\varepsilon}^{mol}} \times \mathcal{R}_{m_{F_t} M_F}^F(\theta, \varphi) , \end{aligned} \quad (1.10)$$

où  $\mathcal{R}_{m_{F_t} M_F}^F(\theta, \varphi)$  désigne une fonction d'onde rotationnelle (cf. section A.3.1), simultanément état propre de  $\vec{F}^2$  et des projections de  $\vec{F}$  ( $\vec{F} = \vec{F}_t + \vec{\ell}$ ) sur l'axe fixe ( $M_F$ ) et sur l'axe moléculaire ( $m_{F_t}$ ). L'indice *nsym* indique que les vecteurs de base ne sont pas symétrisés. Cependant, dans cette base, l'action de  $\vec{\ell}^2$  est difficile à évaluer. On utilise donc une base où  $\vec{\ell}$  est un bon nombre quantique, c'est-à-dire la base des ondes partielles (cf. Annexe B). Dans le référentiel

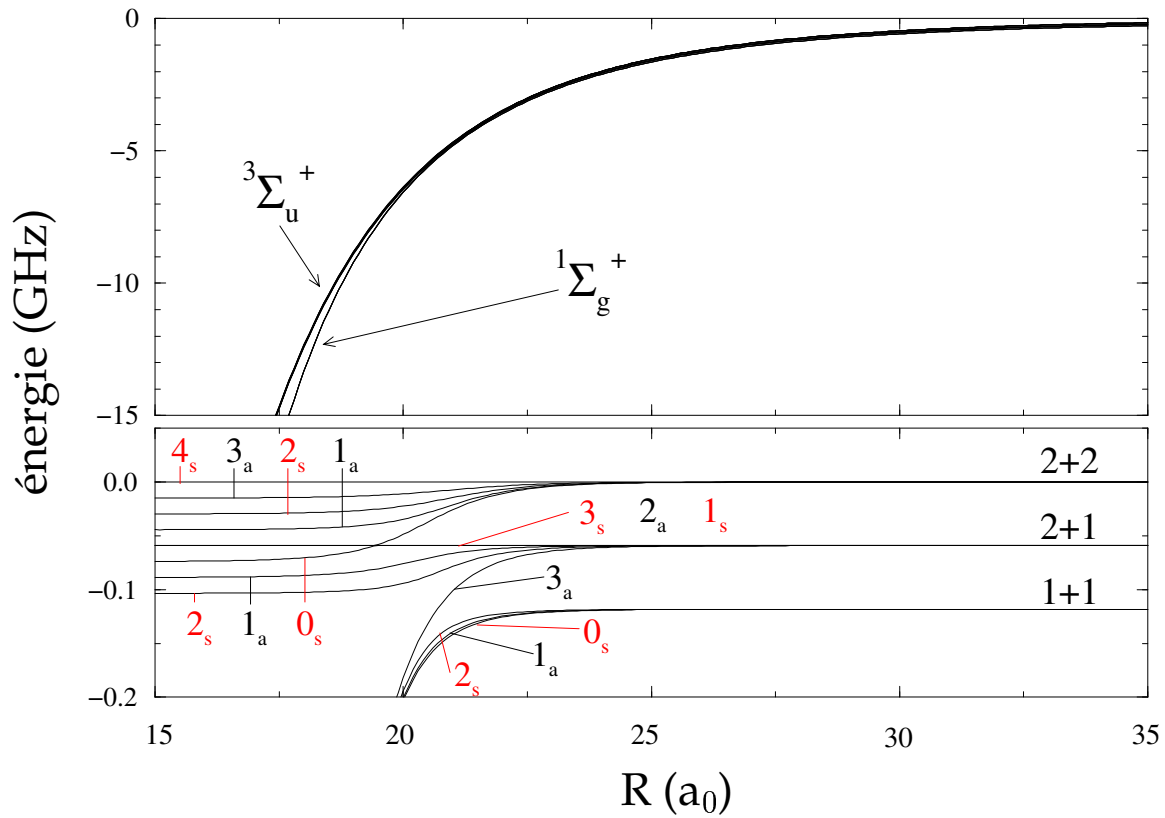


FIG. 1.1 – Courbes de potentiel adiabatiques du fondamental de  $\text{Na}_2$  obtenues après diagonalisation de l'Hamiltonien  $H_{asy}^e$  écrit dans la base des états (1.2). Les deux graphes représentent les mêmes courbes de potentiels, à la différence que, pour le graphe inférieur, l'énergie de la plus haute courbe de potentiel a été retranchée à l'ensemble des courbes des potentiels. Les asymptotes sont repérées par les nombres quantiques  $F_1$  et  $F_2$ . Quant aux courbes de potentiel, elles sont étiquetées par les nombres quantiques  $F_t$  et  $\varepsilon$  ( $\varepsilon = 1 \rightarrow s$  et  $\varepsilon = -1 \rightarrow a$ ).

fixe ( $\mathcal{R}_G^{(fixe)}$ ) (cf. figure A.1 ; on parle alors de base « atomique »), ces fonctions d'onde ont pour expression :

$$\begin{aligned} |sl_1j_1IF_1 ; sl_2j_2IF_2 ; F_t\varepsilon\ell ; FM_F\rangle_{nsym}^{at} \\ \equiv |\gamma F_t\varepsilon\ell ; FM_F\rangle_{nsym}^{at} \\ = \sum_{M_{F_t}, M_\ell} \langle F_t M_{F_t} \ell M_\ell | FM_F \rangle \times |\gamma F_t M_{F_t} \rangle_\varepsilon^{at} \times Y_\ell^{M_\ell}(\theta, \varphi) , \end{aligned} \quad (1.11)$$

où les fonctions  $|\gamma F_t M_{F_t} \rangle_\varepsilon^{at}$  sont reliées aux fonctions  $|\gamma F_t m_{F_t} \rangle_\varepsilon^{mol}$  par une matrice de Wigner [51] (relation (9)) :

$$|\gamma F_t M_{F_t} \rangle_\varepsilon^{at} = \sum_{m_{F_t}} \mathcal{D}_{M_{F_t} m_{F_t}}^{F_t}(\varphi, \theta, 0) |\gamma F_t m_{F_t} \rangle_\varepsilon^{mol} . \quad (1.12)$$

Les systèmes que nous étudions (deux atomes alcalins identiques en interaction) étant formés de bosons, la fonction d'onde totale doit être symétrique. Dans la base « atomique », il suffit simplement pour cela d'utiliser les états (1.11) avec  $\varepsilon = (-1)^\ell$  ; nous notons ces états comme suit :

$$|\gamma F_t \ell ; FM_F\rangle_{sym}^{at} = |\gamma F_t(\varepsilon = (-1)^\ell) \ell ; FM_F\rangle_{nsym}^{at} . \quad (1.13)$$

Dans la base « moléculaire », la symétrisation donne une superposition de valeurs de  $m_{F_t}$  positive et négative ; on pose alors :

$$|\gamma F_t m_{F_t} \varepsilon ; FM_F\rangle_{sym}^{mol} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\gamma F_t m_{F_t} \varepsilon ; FM_F\rangle_{nsym}^{mol} + \varepsilon (-1)^{F_t+F} |\gamma F_t(-m_{F_t}) \varepsilon ; FM_F\rangle_{nsym}^{mol} \} , \quad (1.14)$$

si  $m_{F_t} > 0$  et :

$$|\gamma F_t 0 \varepsilon ; FM_F\rangle_{sym}^{mol} = |\gamma F_t 0(\varepsilon = (-1)^{F_t+F}) ; FM_F\rangle_{nsym}^{mol} , \quad (1.15)$$

si  $m_{F_t} = 0$ . Le passage de la base « atomique » à la base « moléculaire » est donné, pour  $m_{F_t} \geq 0$ , par la relation (avec cependant  $\varepsilon = (-1)^{F_t+F}$  si  $m_{F_t} = 0$ ) :

$$|\gamma F_t m_{F_t} \varepsilon ; FM_F\rangle_{sym}^{mol} = \sum_{\substack{\ell \\ (\varepsilon = (-1)^\ell)}} w(F_t, \ell, F, m_{F_t}) \times |\gamma F_t \ell ; FM_F\rangle_{sym}^{at} , \quad (1.16)$$

et réciproquement, le passage de la base « moléculaire » à la base « atomique » est donné par la relation :

$$|\gamma F_t \ell ; FM_F\rangle_{sym}^{at} = \sum_{m_{F_t} \geq 0} w(F_t, \ell, F, m_{F_t}) \times |\gamma F_t m_{F_t} \varepsilon ; FM_F\rangle_{sym}^{mol} , \quad (1.17)$$

avec  $\varepsilon = (-1)^\ell$  si  $m_{F_t} > 0$  et  $\varepsilon = (-1)^{F_t+F}$  si  $m_{F_t} = 0$ . Quant au coefficient  $w$ , il a pour valeur :

$$w(F_t, \ell, F, m_{F_t}) = \sqrt{2 - \delta_{m_{F_t}, 0}} \frac{\hat{\ell}}{\bar{F}} \langle F_t m_{F_t} \ell 0 | F m_{F_t} \rangle. \quad (1.18)$$

où, rappelons le, la notation  $\hat{\mathcal{J}}$  signifie  $\sqrt{2\mathcal{J} + 1}$ .

Les éléments de matrice de l'interaction asymptotique  $H_{asy}^e(R)$  (premiers termes du développement multipolaire, interaction d'échange asymptotique, structures fine et hyperfine) dans la base « moléculaire » sont diagonaux en  $m_{F_t}$ ,  $\varepsilon$ ,  $F$  et  $M_F$  :

$$\begin{aligned} & {}^{mol}_{sym} \langle \gamma F_t m_{F_t} \varepsilon ; F M_F | H_{asy}^e(R) | \bar{\gamma} \bar{F}_T m_{F_t} \varepsilon ; F M_F \rangle_{sym}^{mol} \\ & = {}_{\varepsilon} \langle sl_1 j_1 I F_1 ; sl_2 j_2 I F_2 ; F_t m_{F_t} | H_{asy}^e(R) | sl_1 \bar{j}_1 I \bar{F}_1 ; sl_2 \bar{j}_2 I \bar{F}_2 ; \bar{F}_T m_{F_t} \rangle_{\varepsilon}, \end{aligned} \quad (1.19)$$

avec, pour  $m_{F_t} = 0$ ,  $\varepsilon = (-1)^{F_t+F} = (-1)^{\bar{F}_t+F}$  ( $F_t$  et  $\bar{F}_t$  doivent avoir la même parité). Les éléments de matrices de l'opérateur  $\vec{\ell}^2 = (\vec{F} - \vec{F}_t)^2$  se calculent alors facilement dans la base « moléculaire » ; ils sont diagonaux en  $\gamma$ ,  $F_t$ ,  $\varepsilon$  et  $F$ , et l'on a :

$${}^{mol}_{sym} \langle \gamma F_t m_{F_t} \varepsilon ; F M_F | \vec{\ell}^2 | \gamma F_t \bar{m}_{F_t} \varepsilon ; F M_F \rangle_{sym}^{mol} = \sum_{\substack{\ell \\ (\varepsilon = (-1)^\ell)}} w(F_t, \ell, F, m_{F_t}) w(F_t, \ell, F, \bar{m}_{F_t}), \quad (1.20)$$

avec la règle de sélection  $m_{F_t} - \bar{m}_{F_t} = 0, \pm 1$ . Pour les éléments diagonaux, cette somme prend la forme :

$${}^{mol}_{sym} \langle \gamma F_t m_{F_t} \varepsilon ; F M_F | \vec{\ell}^2 | \gamma F_t m_{F_t} \varepsilon ; F M_F \rangle_{sym}^{mol} = \hbar^2 \left( F_t(F_t + 1) + F(F + 1) - 2(m_{F_t})^2 \right). \quad (1.21)$$

### 1.1.3 Interactions spin-spin directe et spin-orbite du second ordre

Deux termes de l'équation (3) contribuent à l'hamiltonien effectif décrivant l'interaction spin-spin : l'interaction spin-spin directe  $V^{\mathcal{M}}(R) \equiv V_{|\Omega|}^{ss}(R)$  [127, 5] variant en  $1/R^3$  :

$$V_{|\Omega|=0}^{ss}(R) = -2V_{|\Omega|=1}^{ss}(R) = \frac{\alpha^2}{R^3} \quad \text{en u.a.}, \quad (1.22)$$

où  $\alpha \approx 1/137$  est la constante de structure fine, et l'interaction spin-orbite du second ordre  $V^{so}(R)$ , qui une interaction spin-spin indirecte. Cette interaction apparaît au second ordre<sup>6</sup> lorsque les nuages électroniques atomiques se recouvrent [119, 100]. Les états fondamentaux se couplent alors avec les états excités  $|n\rangle = |^{2S_t+1}\Lambda|_{|\Omega|,u/g}\rangle$  par les degrés de liberté orbitaux : l'excitation se produit par couplage spin-orbite du spin d'un électron et la désexcitation se fait par couplage spin-orbite du spin de l'autre électron. Cela génère, pour le potentiel triplet du

<sup>6</sup>Pour les atomes alcalins dans leur état fondamental, il n'y a pas d'interaction spin-orbite diagonale puisque  $\Lambda = 0$  (cf. section A.5.1).



fondamental, un décalage en énergie dépendant de la valeur de  $|\Omega|$  [98] :

$$\Delta E_{|\Omega|}^{so}(R) = \sum_n \frac{|\langle n | V^{sf} | {}^3\Sigma_u^+, |\Omega| \rangle|^2}{V_T(R) - V_n(R)} . \quad (1.23)$$

Les auteurs de la référence [98] ont montré par des calculs *ab initio* que l'interaction spin-orbite du second ordre peut être mise sous la forme :

$$V_{|\Omega|=0}^{so}(R) = -2V_{|\Omega|=1}^{so}(R) \simeq -C^{so}\alpha^2 e^{-\beta^{so}(R-R^{so})} , \quad (1.24)$$

où  $\alpha$  est la constante de structure fine et  $C^{so}$ ,  $\beta^{so}$  et  $R^{so}$  sont des paramètres utilisés pour l'ajustement des résultats *ab initio*. L'équation (1.24) montre que, par rapport à l'interaction spin-spin (cf. équation (1.22)), l'interaction spin-orbite du second ordre est de signe opposé. Par ailleurs, afin de pouvoir rendre compte des résultats observés concernant le césium, le paramètre  $C^{so}$  s'est avéré être quatre fois supérieur à la valeur prédite [120].

Puisqu'un décalage commun aux états  $|\Omega| = 0, 1$  peut être inclus au potentiel triplet adiabatique Born-Oppenheimer, seule la dépendance en  $R$  de la séparation en  $|\Omega|$  joue ici un rôle. L'interaction spin-spin directe sépare également de façon similaire les composantes  $|\Omega| = 0, 1$  du potentiel triplet du fondamental [78] mais avec une dépendance en  $R$  différente ( $1/R^3$ ). Autrement dit, les deux interactions ont la même forme :

$$f(R)(\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 - 3(\vec{s}_1 \cdot \hat{e}_z)(\vec{s}_2 \cdot \hat{e}_z)) , \quad (1.25)$$

mais avec un facteur radial  $f(R)$  (en u.a.) différent (cf. équations (1.22) et (1.24)) :

$$f^{ss}(R) = \frac{\alpha^2}{R^3} \quad \text{et} \quad f^{so}(R) = -C^{so}\alpha^2 e^{-\beta^{so}(R-R^{so})} . \quad (1.26)$$

Cette similitude reflète une origine semblable : l'interaction spin-spin directe  $V^{\mathcal{M}}(R)$  a lieu par l'intermédiaire des modes du champ électromagnétique et l'interaction indirecte  $V^{so}(R)$  a lieu par l'intermédiaire des modes du mouvement orbital électronique. Pour les atomes alcalins les plus légers, l'interaction spin-orbite du second ordre est négligeable. Par contre, pour Rb et Cs, celle-ci peut être plus importante à courte distance internucléaire que l'interaction spin-spin directe  $V^{\mathcal{M}}$  [98, 75]. Ainsi, pour le césium, cette interaction domine tous les processus inélastiques.

Terminons cette section en mentionnant le fait que l'interaction spin-orbite du second ordre est une interaction agissant essentiellement dans la zone interne. Néanmoins, dans la zone asymptotique, ses effets, ainsi que ceux de l'interaction spin-spin, pourront être pris en compte pour les atomes alcalins les plus lourds en considérant des lignes de nœuds différentes pour les composantes ( $|\Omega| = 0, 1$ ) du potentiel triplet du fondamental (cf. section 4.2.2.1).

## 1.2 Calculs des fonctions d'onde radiales asymptotiques

Après avoir obtenu les courbes de potentiels adiabatiques asymptotiques, dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, nous nous intéressons dans cette section au problème nucléaire. Plus particulièrement, nous indiquons comment obtenir les fonctions d'onde radiales dans la zone asymptotique à partir d'un potentiel incomplet.

### 1.2.1 Problèmes à une voie

Nous commençons par ne considérer qu'un seul potentiel adiabatique. Il s'agit alors de résoudre l'équation de Schrödinger radiale (cf. équation (A.27)) :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu R^2} + U_\alpha^{asy}(R) - E \right) \chi(R) = 0. \quad (1.27)$$

où  $U_\alpha^{asy}(R) = {}_\varepsilon \langle \alpha F_t m_{F_t} | H_{asy}^e(R) | \alpha F_t m_{F_t} \rangle_\varepsilon$  a la forme suivante (cf. équation (1.1)) :

$$R > R_0 : \quad U_\alpha^{asy}(R) = -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} \pm \mathcal{D}^{chg} R^\gamma e^{-2\beta R}, \quad (1.28)$$

en démarrant l'intégration numérique dans la région externe (c'est-à-dire à partir de  $R = R_\infty$  ( $R_\infty = \infty$ )) jusqu'à la distance  $R_0$ . Deux cas se présentent alors, correspondant à des conditions aux limites différentes : le premier cas concerne le calcul des états liés ( $E < 0$ ) et le second cas, des états collisionnels ( $E \geq 0$ ).

#### 1.2.1.1 Détermination des fonctions d'onde vibrationnelles asymptotiques

Pour calculer les fonctions d'onde liées d'un potentiel asymptotique, il faut soit connaître les énergies de ces états liés (issues de l'expérience), soit les déterminer. Dans tous les cas, la fonction d'onde radiale est obtenue par intégration de l'équation (1.27) pour une énergie donnée en utilisant les conditions aux limites suivantes :

$$(R_\infty = \infty) : \quad \begin{cases} \chi(R_\infty) = 0 \\ \left. \frac{d\chi(R)}{dR} \right|_{R=R_\infty} = \epsilon \end{cases} \quad (1.29)$$

où  $\epsilon \ll 1$ . Ces conditions permettent de sélectionner, lors de l'intégration numérique, la solution qui possède une décroissance exponentielle à grande distance.

Deux cas se présentent alors : soit l'énergie  $E_n$  du niveau lié est connue, soit la position  $R_0$  d'un nœud de la fonction d'onde radiale est connue. La connaissance de l'un permet de déterminer l'autre et vice-versa. Ainsi, si l'énergie  $E_n$  est connue, la fonction d'onde radiale de l'état lié correspondant est calculée par intégration de l'équation (1.27). Les positions des

nœuds de cette fonction d'onde radiale sont alors facilement déterminées. À l'inverse, si la position d'un nœud de la fonction d'onde radiale d'un état lié est connue, l'énergie du niveau lié correspondant est obtenue par itération sur le paramètre  $E$ . Il s'agit en effet de calculer la fonction d'onde vibrationnelle associée à une énergie  $E$ , puis de calculer la valeur que prend la fonction d'onde radiale au point  $R_0$ . Si la valeur  $\chi(R_0)$  vaut zéro (la fonction d'onde a alors un nœud à la distance  $R_0$ ) alors l'énergie considérée est celle de l'état lié ( $E = E_n$ ). Si ce n'est pas le cas, il faut reprendre les calculs précédents avec une autre valeur de  $E$ .

### 1.2.1.2 Détermination des fonctions d'onde collisionnelles asymptotiques

La méthode est similaire au cas précédent, sauf que maintenant, il s'agit d'un problème de collision. Les conditions aux limites utilisées sont donc<sup>7</sup> :

$$(R_\infty = \infty) : \quad \begin{cases} \chi(R_\infty) = \sqrt{R_\infty} (\mathcal{J}_{\ell+1/2}(kR_\infty) - \tan \delta_\ell(k) \mathcal{Y}_{\ell+1/2}(kR_\infty)) \\ \left. \frac{d\chi(R)}{dR} \right|_{R=R_\infty} = \frac{d \left( \sqrt{R} (\mathcal{J}_{\ell+1/2}(kR) - \tan \delta_\ell(k) \mathcal{Y}_{\ell+1/2}(kR)) \right)}{dR} \Big|_{R=R_\infty} \end{cases} \quad (1.30)$$

Également ici, deux cas se présentent : soit le déphasage  $\delta_\ell(k)$  est connu, soit la position d'un nœud de la fonction d'onde radiale est connue. Le premier cas est immédiat : si le déphasage est connu, la fonction d'onde radiale peut être obtenue par la méthode décrite ci-dessus et par conséquent, les positions de ses nœuds aussi. À l'inverse, si un nœud de la fonction d'onde radiale est connu, la valeur du déphasage  $\delta_\ell(k)$  est déterminée par itération : pour une énergie de collision  $E = \hbar^2 k^2 / 2\mu$  donnée, plusieurs fonctions d'onde radiales correspondant à des valeurs différentes de la phase  $\delta_\ell(k)$  sont calculées. Le déphasage recherché correspond à la valeur de  $\delta_\ell(k)$  qui conduit à une fonction d'onde ayant un nœud en  $R = R_0$ .

Un cas particulier concerne le calcul de l'onde  $s$  ( $\ell = 0$ ) pour une énergie nulle ( $k = 0$ ). En effet, en théorie des collisions (cf. Annexe B), on montre que la longueur de diffusion  $\mathcal{L}$  et le déphasage  $\delta_0(0)$  sont équivalents, de sorte que les conditions aux limites (1.30) deviennent dans ce cas particulier :

$$(R_\infty = \infty) : \quad \begin{cases} \chi(R_\infty) = (R_\infty - \mathcal{L}) \\ \left. \frac{d\chi(R)}{dR} \right|_{R=R_\infty} = 1 \end{cases} \quad (1.31)$$

Le fait que la longueur de diffusion  $\mathcal{L}$  apparaisse dans les conditions aux limites implique qu'il existe une relation entre la valeur de  $\mathcal{L}$  et la position des derniers nœuds de l'onde  $s$  à énergie nulle. Nous reviendrons plus en détail sur ce point à la section 2.1.

<sup>7</sup>Par rapport à la condition (B.12), l'utilisation des fonctions de Bessel  $\mathcal{J}$  et  $\mathcal{Y}$  [3] permet de démarrer l'intégration avec des valeurs de  $R_\infty$  plus petites. Par ailleurs, puisque dans la suite nous ne nous intéresserons qu'au déphasage  $\delta_\ell(k)$ , la normalisation des fonctions d'onde radiales ne nous importent pas.

### 1.2.2 Problèmes multivoies : équations couplées

L'approximation de Born-Oppenheimer consiste en fait à traiter le mouvement des noyaux dans une courbe de potentiel  $U_\alpha(R)$  supposée bien isolée des autres. Le mouvement de vibration des noyaux s'adapte à la forme du potentiel en raison de la conservation de l'énergie totale, et ceci de manière adiabatique. Cette approximation est souvent valide. Cependant, lorsque l'écart entre les courbes de potentiel est trop faible, cette approximation peut être mise en défaut. Il convient alors de prendre en compte les termes qui ont été négligés.

De manière plus précise, si l'on considère un système impliquant  $N_c$  voies couplées, il nous faut résoudre un système de  $N_c$  équations différentielles (cf. section A.2.1). La fonction d'onde totale couplée s'écrit :

$$\psi(R, \theta, \varphi, \{\vec{r}_i\}) = \frac{1}{R} \sum_{\beta=1}^{N_c} \chi_\beta(R) \mathcal{R}_\beta(\theta, \varphi) \phi_\beta^e(\{\vec{r}_i\}, R), \quad (1.32)$$

où les composantes radiales  $\chi_\beta(R)$  des  $N_c$  voies couplées sont solutions des  $N_c$  équations couplées ( $\alpha \in \{1, \dots, N_c\}$ ) (cf. équation (A.15) avec  $L = S = 0$ )<sup>8</sup> :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu R^2} + U_\alpha(R) - E \right) \chi_\alpha(R) = \sum_{\beta=1}^{N_c} \left( \frac{\hbar^2}{\mu} \langle \phi_\alpha^e | \frac{\partial \phi_\beta^e}{\partial R} \rangle \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \langle \phi_\alpha^e | \frac{\partial^2 \phi_\beta^e}{\partial R^2} \rangle \right) \chi_\beta(R). \quad (1.33)$$

#### 1.2.2.1 Couplages cinétiques et fonctions d'onde électroniques adiabatiques

Pour les problèmes que nous aurons à traiter (cf. chapitre 4), les seuls couplages intervenant dans la zone asymptotique sont les couplages cinétiques d'ordre un (cf. section A.2.3.1) et d'ordre deux (cf. section A.2.3.2). Pour calculer ces couplages, il faut connaître les fonctions d'onde électroniques.

Ces fonctions d'onde électroniques sont obtenues après diagonalisation de  $\mathcal{M}_{asy}^e(R)$ . Cette matrice étant écrite dans la base des états (1.2), les états électroniques adiabatiques  $\phi_\beta^e(\{\vec{r}_i\}, R)$  issus de cette diagonalisation sont des combinaisons linéaires de ces états, les coefficients de ces combinaisons dépendant de la distance internucléaire  $R$  (cf. figure (1.2)) :

$$\phi_\beta^e(\{\vec{r}_i\}, R) = \sum_{\gamma=1}^{N_c} b_\gamma^\beta(R) \langle \{\vec{r}_i\} | \gamma F_t m_{F_t} \rangle_\epsilon^{mol}, \quad (1.34)$$

où  $N_c$  est le nombre de voies couplées considérées. Une fois connus les états électroniques,

<sup>8</sup>Dans la suite, nous ne nous intéresserons qu'aux potentiels hyperfins corrélés à la limite de dissociation ( $ns + ns$ ).

nous obtenons la valeur de ces couplages en calculant le produit scalaire (cf. figure 1.3) :

$$\langle \phi_\alpha^e | \frac{\partial^n \phi_\beta^e}{\partial R^n} \rangle = \sum_{\gamma=1}^{N_c} a_\gamma^\alpha(R) \left( \frac{\partial^n b_\gamma^\beta(R)}{\partial R^n} \right), \quad (1.35)$$

où  $n$  prend la valeur un ou deux.

### 1.2.2.2 Détermination des fonctions d'onde vibrationnelles asymptotiques

Plutôt que de considérer le cas général de  $N_c$  voies couplées, nous limitons notre présentation à un cas particulier : celui de trois voies couplées fermées, dont une voie est corrélée au potentiel singulet à courte distance internucléaire et dont les deux autres voies sont corrélées au potentiel triplet à courte distance internucléaire.

De même que dans le cas précédent, dans notre « méthode asymptotique multivoie », nous n'utilisons pas la partie interne des différents potentiels couplés. Nous remplaçons donc cette information manquante pour le calcul des composantes radiales de la fonction d'onde couplée par des conditions appliquées aux composantes singulet et triplet à une distance internucléaire donnée. Pour ce faire, nous considérons trois lignes de nœuds (une singulet et deux<sup>9</sup> triplet), qui peuvent être approximées par des droites dans la région en énergie proche du seuil (cf. figure (1.4)) :

$$R_T(|\Omega|) = R_T^0(|\Omega|) + p_T(|\Omega|) \times E \quad |\Omega| = 0, 1, \quad (1.36)$$

$$R_S = R_S^0 + p_S \times E. \quad (1.37)$$

Les paramètres  $R_T^0(|\Omega|)$ ,  $p_T(|\Omega|)$ ,  $R_S^0$  et  $p_S$  dépendent de la valeur de  $\ell$  considérée. Ils sont déterminés par ajustement (procédure de moindres carrés) sur des données expérimentales (cf. chapitre 4).

Une fois ces paramètres fixés ou déterminés, nous pouvons calculer les composantes radiales  $\chi_1(R)$ ,  $\chi_2(R)$ , et  $\chi_3(R)$  de la fonction d'onde couplée. Pour résoudre le système de trois équations différentielles à trois inconnues (cf. équation (1.33)), nous procédons en plusieurs étapes : en utilisant successivement les conditions aux limites suivantes (pour des énergies inférieures à  $-2 \times \Delta_{shf}$ , ce qui, par rapport à notre référence en énergie, correspond à trois voies fermées) :

---

<sup>9</sup>En effet, d'après les résultats de la section 1.1.3, les interactions spin-spin et spin-orbite du second ordre scindent le potentiel triplet en deux composantes : la composante triplet  $|\Omega| = 0$  et la composante triplet  $|\Omega| = 1$ . Par conséquent, nous définissons une ligne de nœuds pour le potentiel triplet  $|\Omega| = 0$  et une autre pour le potentiel triplet  $|\Omega| = 1$ .

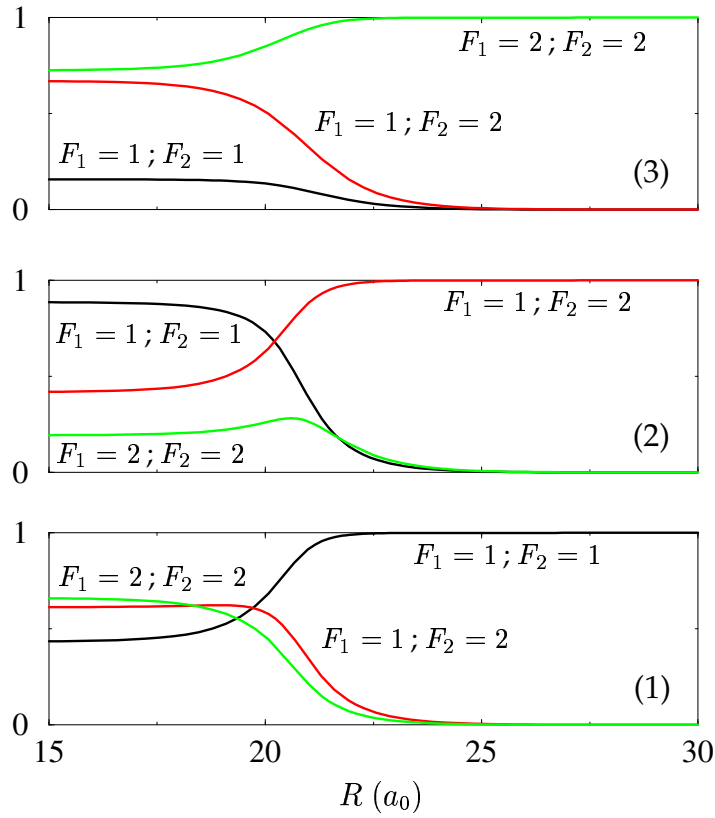


FIG. 1.2 – Variations des composantes  $b_\gamma^\beta(R)$  en fonction de la distance internucléaire pour un système faisant intervenir les trois potentiels couplés  $2_s$  de  $\text{Na}_2$ .

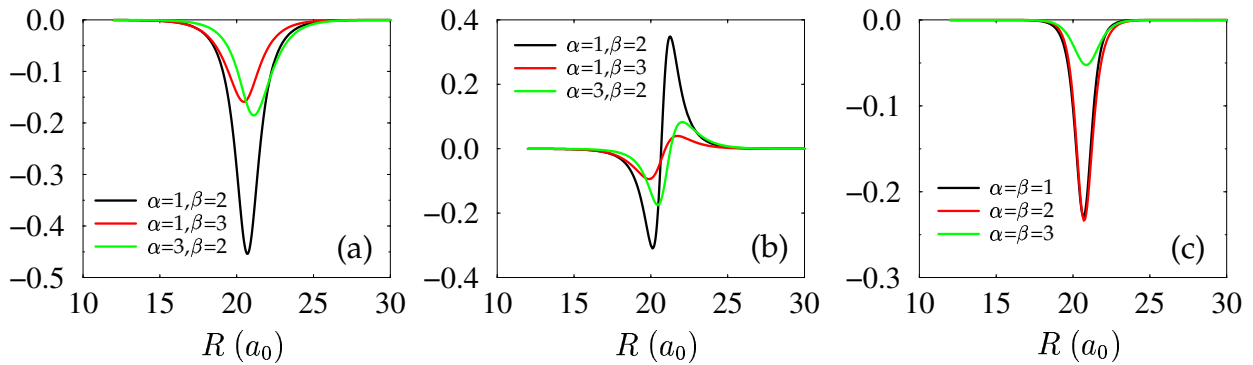


FIG. 1.3 – Exemples de couplages cinétiques dans le cas des trois voies couplées  $2_s$  de  $\text{Na}_2$ . Ces couplages sont très localisés.

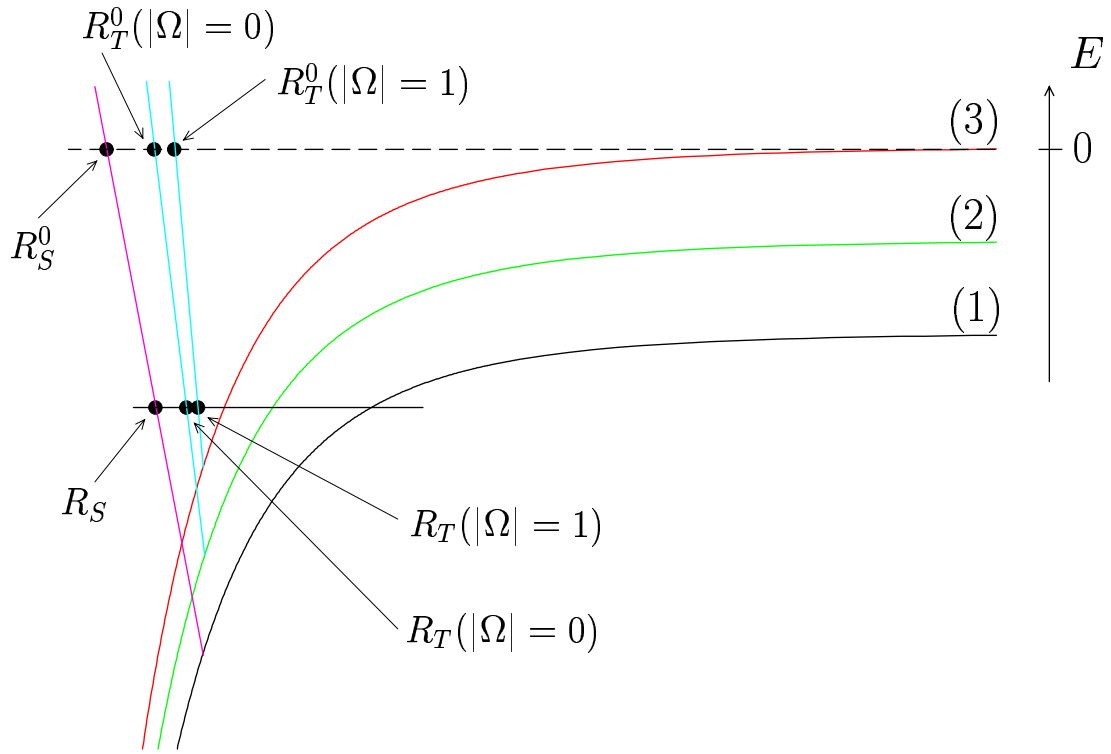


FIG. 1.4 – Système de trois voies couplées. La voie (1) est corrélée au potentiel singulet à courte distance internucléaire alors que les voies (2) et (3) sont corrélées aux potentiels triplet  $|\Omega| = 0$  et  $|\Omega| = 1$  à courte distance internucléaire. Nous associons donc une ligne de nœud singulet à la voie (1) et deux lignes de nœud triplet aux voies (2) et (3). Par ailleurs, la référence en énergie est prise au seuil le plus élevé de sorte que les niveaux liés du système couplé correspondent à des énergies inférieures à  $-2 \times \Delta_{shf}$ , où  $\Delta_{shf}$  est l'écart entre chaque voie à grande distance internucléaire due à la structure hyperfine.

|             |                                                                                                                      |                                                                                                                            |                                                                                                                              |        |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Solutions → | I                                                                                                                    | II                                                                                                                         | III                                                                                                                          |        |
| Voies       |                                                                                                                      |                                                                                                                            |                                                                                                                              |        |
| ↓           |                                                                                                                      |                                                                                                                            |                                                                                                                              |        |
| (1)         | $\begin{cases} \chi_1^I(R_\infty) = 0 \\ \left. \frac{d\chi_1^I(R)}{dR} \right _{R=R_\infty} = \epsilon \end{cases}$ | $\begin{cases} \chi_1^{II}(R_\infty) = 0 \\ \left. \frac{d\chi_1^{II}(R)}{dR} \right _{R=R_\infty} = 0 \end{cases}$        | $\begin{cases} \chi_1^{III}(R_\infty) = 0 \\ \left. \frac{d\chi_1^{III}(R)}{dR} \right _{R=R_\infty} = 0 \end{cases}$        | (1.38) |
| (2)         | $\begin{cases} \chi_2^I(R_\infty) = 0 \\ \left. \frac{d\chi_2^I(R)}{dR} \right _{R=R_\infty} = 0 \end{cases}$        | $\begin{cases} \chi_2^{II}(R_\infty) = 0 \\ \left. \frac{d\chi_2^{II}(R)}{dR} \right _{R=R_\infty} = \epsilon \end{cases}$ | $\begin{cases} \chi_2^{III}(R_\infty) = 0 \\ \left. \frac{d\chi_2^{III}(R)}{dR} \right _{R=R_\infty} = 0 \end{cases}$        |        |
| (3)         | $\begin{cases} \chi_3^I(R_\infty) = 0 \\ \left. \frac{d\chi_3^I(R)}{dR} \right _{R=R_\infty} = 0 \end{cases}$        | $\begin{cases} \chi_3^{II}(R_\infty) = 0 \\ \left. \frac{d\chi_3^{II}(R)}{dR} \right _{R=R_\infty} = 0 \end{cases}$        | $\begin{cases} \chi_3^{III}(R_\infty) = 0 \\ \left. \frac{d\chi_3^{III}(R)}{dR} \right _{R=R_\infty} = \epsilon \end{cases}$ |        |

nous obtenons trois solutions {I, II, III} linéairement indépendantes, chaque solution ayant trois composantes {(1), (2), (3)}, une sur chaque voie. Un exemple de solutions est représenté sur la figure (1.5), dans le cas du césium.

À partir de ces trois solutions linéairement indépendantes, nous cherchons à obtenir les composantes radiales  $\chi_\alpha(R) = a\chi_\alpha^I(R) + b\chi_\alpha^{II}(R) + c\chi_\alpha^{III}(R)$  ( $\alpha = 1, 2, 3$ ) de la fonction d'onde couplée telles que la composante singulet (voie (1)) ait un nœud à la distance  $R_S$  et les composantes triplet (voies (2) et (3)) aient un nœud à la distance  $R_T(|\Omega|)$  :

$$\begin{pmatrix} \chi_1(R_S) \\ \chi_2(R_T(0)) \\ \chi_3(R_T(1)) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} \chi_1^I(R_S) & \chi_1^{II}(R_S) & \chi_1^{III}(R_S) \\ \chi_2^I(R_T(0)) & \chi_2^{II}(R_T(0)) & \chi_2^{III}(R_T(0)) \\ \chi_3^I(R_T(1)) & \chi_3^{II}(R_T(1)) & \chi_3^{III}(R_T(1)) \end{pmatrix}}_{\text{Mat}(E)} \times \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}. \quad (1.39)$$

La résolution de ce système homogène d'équations linéaires nous permet, si possible<sup>10</sup>, de déterminer les valeurs des coefficients  $a$ ,  $b$  et  $c$  et donc de connaître les composantes radiales recherchées (cf. figure (1.5)).

Jusqu'ici, nous n'avons pas discuté de la façon dont intervient l'énergie  $E$ . Nous avons supposé que les paramètres des lignes de nœud étaient connus (soit déterminés, soit fixés) et que pour obtenir les fonctions  $\chi_1(R)$ ,  $\chi_2(R)$ , et  $\chi_3(R)$ , nous avons choisi une valeur de l'énergie. En réalité, le système homogène (1.39) n'admet de solutions différentes de la solution triviale  $a = b = c = 0$  que si  $\text{Det}(\text{Mat}(E)) = 0$ , ce qui signifie que l'énergie  $E$  choisie correspond à celle d'un état propre du système étudié. En effet, nous avons supposé que la composante

<sup>10</sup>S'agissant d'un système homogène, celui-ci n'a de solutions autres que la solution triviale  $a = b = c = 0$  que si  $\text{Det}(\text{Mat}(E)) = 0$ . Dans ce cas,  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont définis à une constante près.



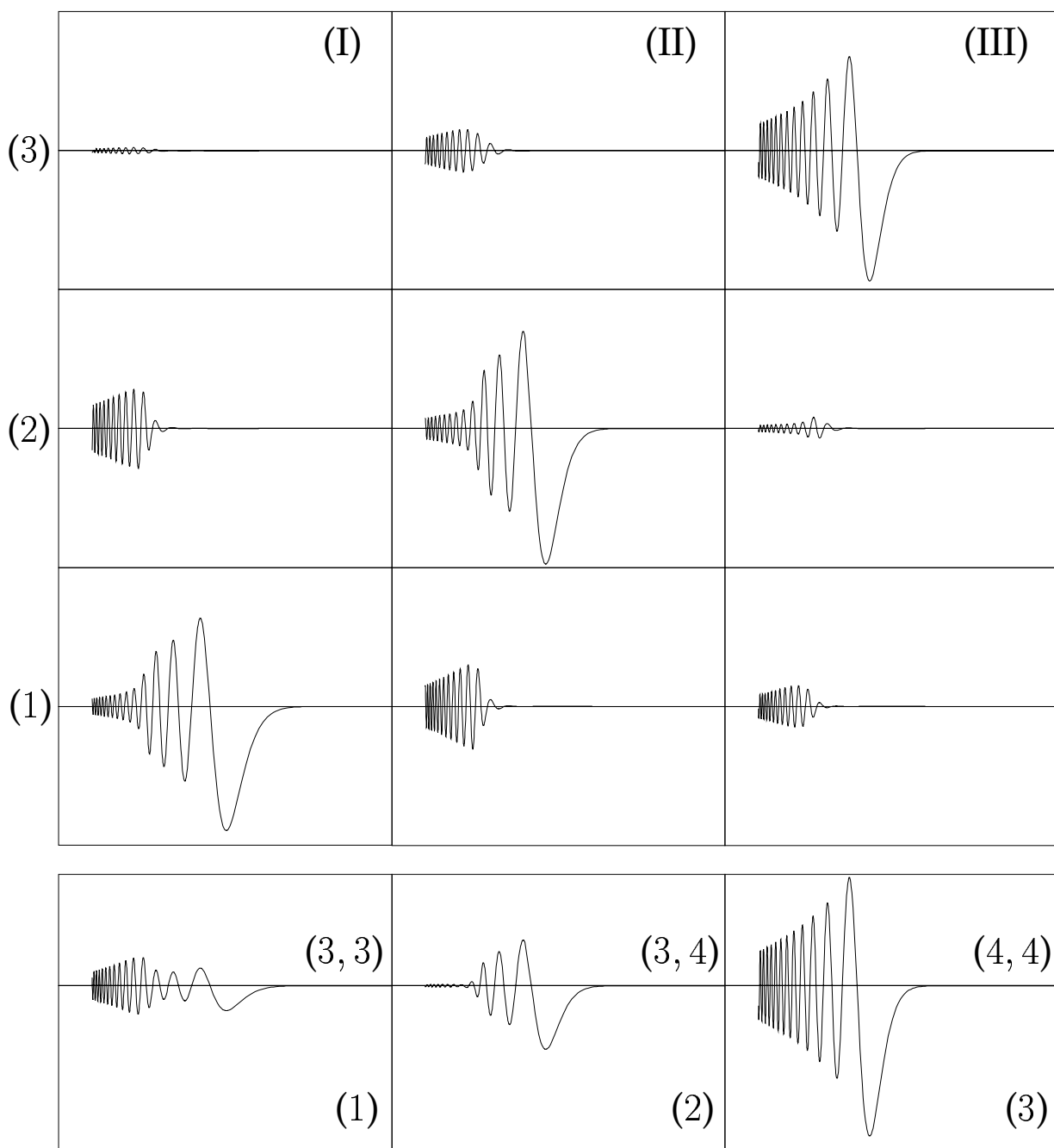


FIG. 1.5 – Exemple de composantes radiales  $\chi_\alpha^\sigma(R)$  ( $\alpha = 1, 2, 3$  et  $\sigma = I, II, III$ ) correspondant à un système couplé de trois voies du césium, obtenues en appliquant les conditions aux limites (1.38). Sur le graphe du bas sont représentées les « véritables » composantes radiales  $\chi_\alpha(R)$  ( $\alpha = 1, 2, 3$ ), obtenues en résolvant le système (1.39). Sont également indiqués sur ce graphe les nombres quantiques  $(F_1, F_2)$  caractérisant la voie  $\alpha$ . La distance internucléaire  $R$  varie de 15 à 60  $a_0$ .

singulet avait un nœud à la distance  $R_S$  ( $\chi_1(R_S) = 0$ ) et que les composantes triplet avaient un nœud à la distance  $R_T(|\Omega|)$  ( $\chi_2(R_T(0)) = \chi_3(R_T(1)) = 0$ ). Or, ceci n'est vrai que si l'énergie considérée correspond à l'énergie d'un état lié.

À l'inverse, nous pouvons considérer le problème sous un autre angle : la détermination des énergies des états liés. Pour ce faire, nous procédons comme précédemment, le point de départ étant l'obtention de la matrice  $\mathcal{Mat}(E)$ . Rappelons que cette matrice dépend de l'énergie par l'intermédiaire des lignes de nœud  $R_S$  et  $R_T(|\Omega|)$  (cf. équations (1.36) et (1.37)) et de l'équation de Schrödinger (1.33). Pour déterminer les états liés, nous calculons le déterminant de cette matrice en fonction de  $E$ . Lorsque ce dernier vaut zéro, l'énergie associée est donc l'énergie d'un état lié (cf. figure (1.6)). Rappelons néanmoins que les valeurs (discrètes) de l'énergie ainsi obtenues dépendent des paramètres de la méthode, les principaux étant  $\{C_6, \mathcal{D}^{echg}\}$  pour la définition des potentiels et  $\{R_T^0(|\Omega|), p_T(|\Omega|)\}$  et  $\{R_S^0, p_S\}$  pour la définition des lignes de nœuds. On aboutit ainsi à des fonctions  $E_n(C_6, \mathcal{D}^{echg}, R_T^0(|\Omega|), p_T(|\Omega|), R_S^0, p_S)$  qui, par ajustement sur des données expérimentales (procédure de moindres carrés), permettent d'obtenir les valeurs « physiques » de ces paramètres (cf. chapitre 4).

### 1.2.2.3 Résonances

Pour un système couplé, les résonances correspondent aux niveaux quasi-liés dont les énergies sont situées au dessus du seuil de dissociation le plus bas, ce qui signifie qu'au moins une voie de collision est ouverte. Par ailleurs, d'après les résultats de la section B.3, le traitement des résonances est facilité par l'utilisation d'énergies complexes  $\hat{E} = E_R - i\hbar\Gamma/2$  (cf. équation B.45).

Afin de ne pas alourdir la présentation du traitement des résonances, nous reprenons le même système couplé que celui utilisé à la section précédente : il s'agit de trois voies couplées. La fonction d'onde radiale est maintenant complexe ; ses composantes  $\hat{\chi}_\alpha(R) = (\chi_{\Re})_\alpha(R) + i(\chi_{\Im})_\alpha(R)$  ont pour expression :

$$\begin{aligned} \hat{\chi}_\alpha(R) &= \hat{a}\hat{\chi}_\alpha^I + \hat{b}\hat{\chi}_\alpha^{II} + \hat{c}\hat{\chi}_\alpha^{III} \quad \alpha = 1, 2, 3, \\ &= a_{\Re}(\chi_{\Re})_\alpha^I(R) - a_{\Im}(\chi_{\Im})_\alpha^I(R) + i\left(a_{\Re}(\chi_{\Im})_\alpha^I(R) + a_{\Im}(\chi_{\Re})_\alpha^I(R)\right) \\ &+ b_{\Re}(\chi_{\Re})_\alpha^{II}(R) - b_{\Im}(\chi_{\Im})_\alpha^{II}(R) + i\left(b_{\Re}(\chi_{\Im})_\alpha^{II}(R) + b_{\Im}(\chi_{\Re})_\alpha^{II}(R)\right) \\ &+ c_{\Re}(\chi_{\Re})_\alpha^{III}(R) - c_{\Im}(\chi_{\Im})_\alpha^{III}(R) + i\left(c_{\Re}(\chi_{\Im})_\alpha^{III}(R) + c_{\Im}(\chi_{\Re})_\alpha^{III}(R)\right). \end{aligned} \quad (1.40)$$

$$(1.41)$$

Elles sont obtenues après intégration d'un système couplé de six ( $2 \times N_c$ ) équations différentielles ( $\alpha = 1, 2, 3$ ) :

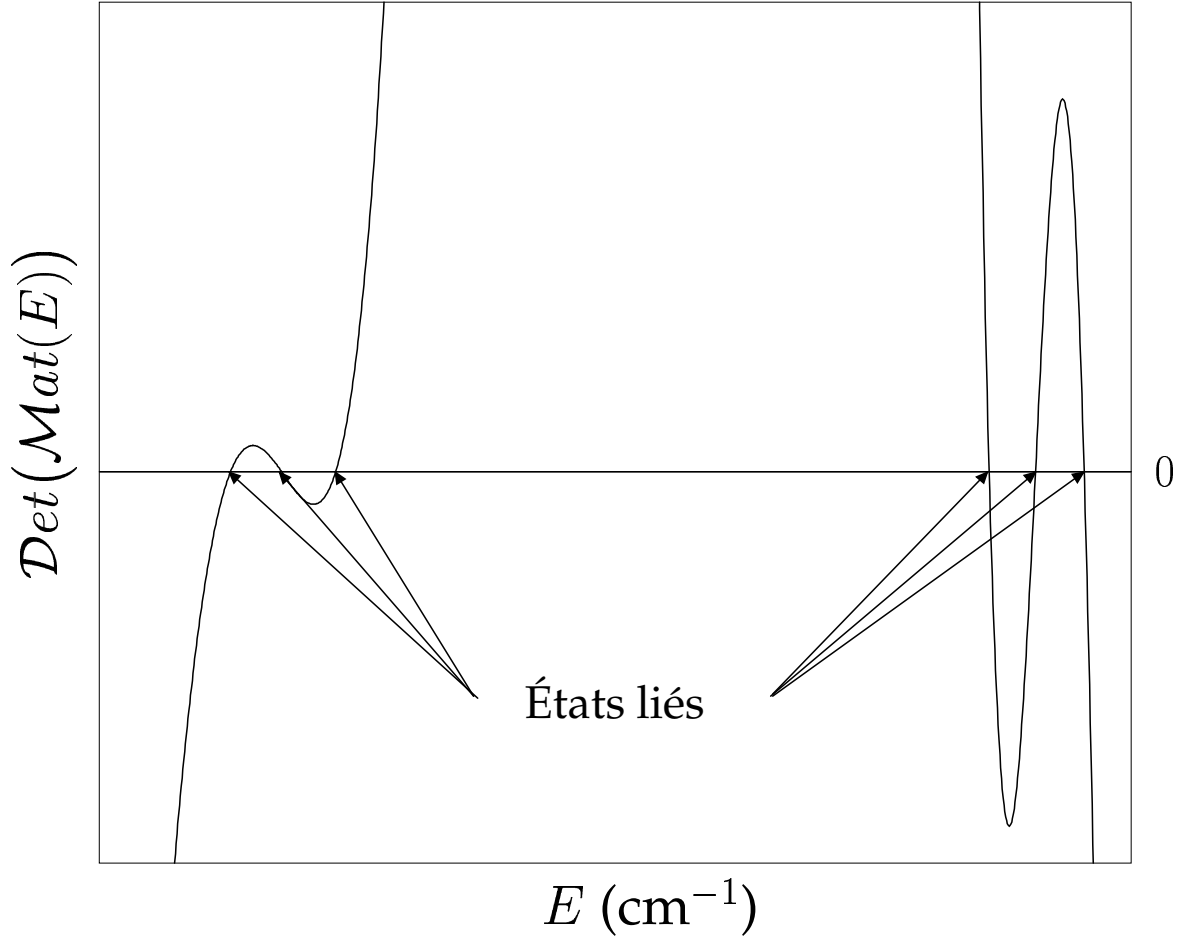


FIG. 1.6 – Variation de  $\text{Det}(\mathcal{Mat}(E))$  en fonction de l'énergie, pour des valeurs de  $E < -2 \times \Delta_{shf}$ . Lorsque ce déterminant vaut zéro, l'énergie associée correspond à l'énergie d'un état lié du système couplé.

$$\left\{ \begin{array}{l} \left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu R^2} + U_\alpha(R) - E_R \right) (\chi_{\Re e})_\alpha(R) - \frac{\hbar\Gamma}{2} (\chi_{\Im m})_\alpha(R) \\ \quad = \sum_{\beta=1}^3 \left( \frac{\hbar^2}{\mu} \langle \phi_\alpha^e | \frac{\partial \phi_\beta^e}{\partial R} \rangle \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \langle \phi_\alpha^e | \frac{\partial^2 \phi_\beta^e}{\partial R^2} \rangle \right) (\chi_{\Re e})_\beta(R) \\ \left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu R^2} + U_\alpha(R) - E_R \right) (\chi_{\Im m})_\alpha(R) + \frac{\hbar\Gamma}{2} (\chi_{\Re e})_\alpha(R) \\ \quad = \sum_{\beta=1}^3 \left( \frac{\hbar^2}{\mu} \langle \phi_\alpha^e | \frac{\partial \phi_\beta^e}{\partial R} \rangle \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \langle \phi_\alpha^e | \frac{\partial^2 \phi_\beta^e}{\partial R^2} \rangle \right) (\chi_{\Im m})_\beta(R) \end{array} \right. , \quad (1.42)$$

avec les conditions aux limites suivantes (en supposant qu'une seule voie est ouverte (la voie 1)) :

Solutions  $\rightarrow$  I

Voies

 $\downarrow$ 

$$\begin{aligned}
 (1) \quad & \left\{ \begin{aligned} (\chi_{\Re})_1^I(R_\infty) &= \frac{1}{\sqrt{kR_\infty}} \mathcal{J}_{\ell+1/2}(kR_\infty) \\ \left. \frac{d(\chi_{\Re})_1^I(R)}{dR} \right|_{R=R_\infty} &= \left. \frac{d\left(\frac{1}{\sqrt{kR}} \mathcal{J}_{\ell+1/2}(kR)\right)}{dR} \right|_{R=R_\infty} \\ (\chi_{\Im})_1^I(R_\infty) &= \frac{1}{\sqrt{kR_\infty}} \mathcal{Y}_{\ell+1/2}(kR_\infty) \\ \left. \frac{d(\chi_{\Im})_1^I(R)}{dR} \right|_{R=R_\infty} &= \left. \frac{d\left(\frac{1}{\sqrt{kR}} \mathcal{Y}_{\ell+1/2}(kR)\right)}{dR} \right|_{R=R_\infty} \end{aligned} \right. \\
 (2) \quad & \left\{ \begin{aligned} (\chi_{\Re})_2^I(R_\infty) &= 0 \\ \left. \frac{d(\chi_{\Re})_2^I(R)}{dR} \right|_{R=R_\infty} &= 0 \\ (\chi_{\Im})_2^I(R_\infty) &= 0 \\ \left. \frac{d(\chi_{\Im})_2^I(R)}{dR} \right|_{R=R_\infty} &= 0 \end{aligned} \right. , \\
 (3) \quad & \left\{ \begin{aligned} (\chi_{\Re})_3^I(R_\infty) &= 0 \\ \left. \frac{d(\chi_{\Re})_3^I(R)}{dR} \right|_{R=R_\infty} &= 0 \\ (\chi_{\Im})_3^I(R_\infty) &= 0 \\ \left. \frac{d(\chi_{\Im})_3^I(R)}{dR} \right|_{R=R_\infty} &= 0 \end{aligned} \right.
 \end{aligned} \tag{1.43}$$

pour la première solution (I). Les fonctions  $\mathcal{J}_{\ell+1/2}(kR)$  et  $\mathcal{Y}_{\ell+1/2}(kR)$  sont les fonctions de Bessel sphériques [3], solutions de l'équation de Schrödinger radiale (B.11) pour une particule libre ( $V(r) = 0$ ).

Les deux autres solutions (II,III) utilisent les conditions aux limites suivantes :

|     |             |                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|-----|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|     | Solutions → | II                                                                                                                                                                                                                                                                                | III                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|     | Voies       |                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|     | ↓           |                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| (1) | {           | $\begin{cases} (\chi_{\Re})_1^{\text{II}}(R_\infty) = 0 \\ \left. \frac{d(\chi_{\Re})_1^{\text{II}}(R)}{dR} \right _{R=R_\infty} = 0 \\ (\chi_{\Im})_1^{\text{II}}(R_\infty) = 0 \\ \left. \frac{d(\chi_{\Im})_1^{\text{II}}(R)}{dR} \right _{R=R_\infty} = 0 \end{cases}$        | $\begin{cases} (\chi_{\Re})_1^{\text{III}}(R_\infty) = 0 \\ \left. \frac{d(\chi_{\Re})_1^{\text{III}}(R)}{dR} \right _{R=R_\infty} = 0 \\ (\chi_{\Im})_1^{\text{III}}(R_\infty) = 0 \\ \left. \frac{d(\chi_{\Im})_1^{\text{III}}(R)}{dR} \right _{R=R_\infty} = 0 \end{cases}$        |
| (2) | {           | $\begin{cases} (\chi_{\Re})_2^{\text{II}}(R_\infty) = 0 \\ \left. \frac{d(\chi_{\Re})_2^{\text{II}}(R)}{dR} \right _{R=R_\infty} = \epsilon \\ (\chi_{\Im})_2^{\text{II}}(R_\infty) = 0 \\ \left. \frac{d(\chi_{\Im})_2^{\text{II}}(R)}{dR} \right _{R=R_\infty} = 0 \end{cases}$ | $\begin{cases} (\chi_{\Re})_2^{\text{III}}(R_\infty) = 0 \\ \left. \frac{d(\chi_{\Re})_2^{\text{III}}(R)}{dR} \right _{R=R_\infty} = 0 \\ (\chi_{\Im})_2^{\text{III}}(R_\infty) = 0 \\ \left. \frac{d(\chi_{\Im})_2^{\text{III}}(R)}{dR} \right _{R=R_\infty} = 0 \end{cases}$        |
| (3) | {           | $\begin{cases} (\chi_{\Re})_3^{\text{II}}(R_\infty) = 0 \\ \left. \frac{d(\chi_{\Re})_3^{\text{II}}(R)}{dR} \right _{R=R_\infty} = 0 \\ (\chi_{\Im})_3^{\text{II}}(R_\infty) = 0 \\ \left. \frac{d(\chi_{\Im})_3^{\text{II}}(R)}{dR} \right _{R=R_\infty} = 0 \end{cases}$        | $\begin{cases} (\chi_{\Re})_3^{\text{III}}(R_\infty) = 0 \\ \left. \frac{d(\chi_{\Re})_3^{\text{III}}(R)}{dR} \right _{R=R_\infty} = \epsilon \\ (\chi_{\Im})_3^{\text{III}}(R_\infty) = 0 \\ \left. \frac{d(\chi_{\Im})_3^{\text{III}}(R)}{dR} \right _{R=R_\infty} = 0 \end{cases}$ |

(1.44)

L'équation (1.39) devient alors :

$$\begin{pmatrix} (\chi_{\Re})_1(R_S) \\ (\chi_{\Im})_1(R_S) \\ (\chi_{\Re})_2(R_T(0)) \\ (\chi_{\Im})_2(R_T(0)) \\ (\chi_{\Re})_3(R_T(1)) \\ (\chi_{\Im})_3(R_T(1)) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \mathcal{Mat}(\hat{E}) \times \begin{pmatrix} a_{\Re} \\ a_{\Im} \\ b_{\Re} \\ b_{\Im} \\ c_{\Re} \\ c_{\Im} \end{pmatrix}, \quad (1.45)$$

où  $\mathcal{Mat}(\hat{E})$  est une matrice  $6 \times 6$  qui a pour expression :

$$\begin{pmatrix} (\chi_{\Re})_1^I(R_S) & -(\chi_{\Im})_1^I(R_S) & (\chi_{\Re})_1^{II}(R_S) & \dots & \dots & \dots \\ (\chi_{\Im})_1^I(R_S) & (\chi_{\Re})_1^I(R_S) & (\chi_{\Im})_1^{II}(R_S) & \dots & \dots & \dots \\ (\chi_{\Re})_2^I(R_T(0)) & -(\chi_{\Im})_2^I(R_T(0)) & (\chi_{\Re})_2^{II}(R_T(0)) & \dots & \dots & \dots \\ (\chi_{\Im})_2^I(R_T(0)) & (\chi_{\Re})_2^I(R_T(0)) & (\chi_{\Im})_2^{II}(R_T(0)) & \dots & \dots & \dots \\ (\chi_{\Re})_3^I(R_T(1)) & -(\chi_{\Im})_3^I(R_T(1)) & (\chi_{\Re})_3^{II}(R_T(1)) & \dots & \dots & \dots \\ (\chi_{\Im})_3^I(R_T(1)) & (\chi_{\Re})_3^I(R_T(1)) & (\chi_{\Im})_3^{II}(R_T(1)) & \dots & \dots & \dots \\ \dots & -(\chi_{\Im})_1^{II}(R_S) & (\chi_{\Re})_1^{III}(R_S) & -(\chi_{\Im})_1^{III}(R_S) & \dots & \dots \\ \dots & (\chi_{\Re})_1^{II}(R_S) & (\chi_{\Im})_1^{III}(R_S) & (\chi_{\Re})_1^{III}(R_S) & \dots & \dots \\ \dots & -(\chi_{\Im})_2^{II}(R_T(0)) & (\chi_{\Re})_2^{III}(R_T(0)) & -(\chi_{\Im})_2^{III}(R_T(0)) & \dots & \dots \\ \dots & (\chi_{\Re})_2^{II}(R_T(0)) & (\chi_{\Im})_2^{III}(R_T(0)) & (\chi_{\Re})_2^{III}(R_T(0)) & \dots & \dots \\ \dots & -(\chi_{\Im})_3^{II}(R_T(1)) & (\chi_{\Re})_3^{III}(R_T(1)) & -(\chi_{\Im})_3^{III}(R_T(1)) & \dots & \dots \\ \dots & (\chi_{\Re})_3^{II}(R_T(1)) & (\chi_{\Im})_3^{III}(R_T(1)) & (\chi_{\Re})_3^{III}(R_T(1)) & \dots & \dots \end{pmatrix}. \quad (1.46)$$

Afin de déterminer les positions des résonances, nous commençons par supposer que  $\Gamma = 0$ , de sorte que  $\hat{E} = E_R$ . Puis nous calculons le déterminant de la matrice  $\mathcal{Mat}(E_R)$  en fonction du paramètre  $E_R$ . Bien entendu, de même qu'à la section précédente, les paramètres définissant les lignes de nœuds singulet et triplet ont préalablement été fixés. Le calcul peut être mené pour différentes valeurs de  $\Gamma$ . Pour chacune de ces valeurs,  $\mathcal{Det}(\mathcal{Mat}(E_R))$  atteint un minimum. Pour des résonances étroites, la position de ce minimum varie peu avec  $\Gamma$  ; seule la valeur de  $\mathcal{Det}(\mathcal{Mat}(E_R))$  à l'énergie du minimum est modifiée. Lorsque la valeur de  $\Gamma$  choisie correspond à la véritable largeur de la résonance, la valeur du minimum de  $\mathcal{Det}(\mathcal{Mat}(E_R))$  vaut zéro (cf. figure 1.7). La position du minimum de  $\mathcal{Det}(\mathcal{Mat}(E_R))$  pour  $\Gamma = 0$  fournit donc une bonne approximation de la position de la résonance.

De même qu'à la section précédente concernant l'étude des états liés du système couplé, le calcul présenté ici peut aboutir à deux résultats : premièrement, après avoir fixé les paramètres des lignes de nœuds, nous obtenons les positions des résonances en recherchant les minima de  $\mathcal{Det}(\mathcal{Mat}(E_R))$ . Deuxièmement, en faisant varier les paramètres des lignes de nœuds, il est possible de déterminer les positions des résonances en fonction de ces paramètres. On aboutit alors à des fonctions  $(E_R)_n(C_6, \mathcal{D}^{echg}, R_T^0(|\Omega|), p_T(|\Omega|), R_S^0, p_S)$  qui, par ajustement sur des données expérimentales, permettent d'obtenir les paramètres « physiques » du problème (cf. chapitre 4).

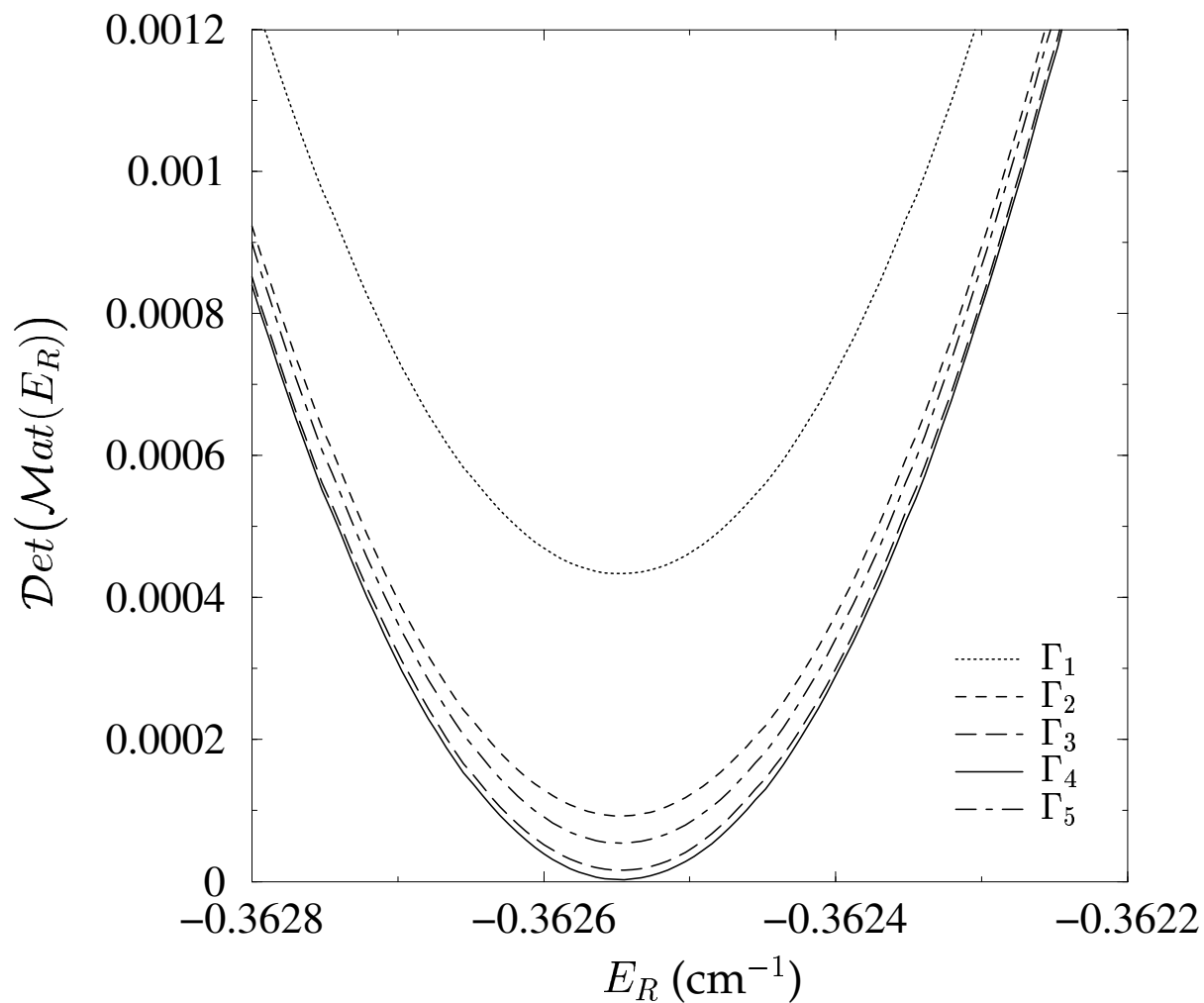


FIG. 1.7 – Variation de  $\text{Det}(\text{Mat}(E_R))$  autour de la position d'une résonance pour différentes valeurs de  $\Gamma$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\Gamma_1 = 0$ ,  $\Gamma_2 = 0,0001$ ,  $\Gamma_3 = 0,00015$ ,  $\Gamma_4 = 0,0002$  et  $\Gamma_5 = 0,00025$ . La véritable largeur de la résonance est obtenue pour une valeur de  $\Gamma$  pour laquelle le minimum du déterminant vaut zéro.

## 1.3 Autres méthodes théoriques pour l'étude des collisions froides

### 1.3.1 Méthode de la phase accumulée

L'équipe du professeur VERHAAR de l'université d'Eindhoven utilise une méthode similaire à la nôtre. De même que pour les méthodes asymptotiques, seuls les potentiels dans la zone asymptotique sont utilisés. La différence vient du choix de la condition aux limites à la distance  $R_0$  séparant la zone interne de la zone asymptotique : il s'agit en effet d'une phase accumulée qui résume l'histoire de la collision pour  $R < R_0$  [138, 101, 102, 52, 139]. La valeur  $R_0$  est choisie de manière à ce que deux conditions soient remplies : tout d'abord, pour  $R < R_0$ , le mouvement de l'atome est adiabatique et  $S_t$  est un bon nombre quantique. Les états de spin singulet et triplet sont suffisamment séparés pour que l'on puisse négliger les couplages dus à la somme des interactions hyperfines atomiques. Deuxièmement, pour  $R > R_0$ , les potentiels peuvent être décrits de façon précise par leurs formes asymptotiques (cf. équation (1.28)).

Le concept de phase accumulée est issu des idées développées dans l'approximation JWKB et plus précisément de la valeur de la phase locale à la distance  $R_0$  d'une fonction d'onde radiale oscillant rapidement. Leurs valeurs  $\phi_S(E, \ell)$  et  $\phi_T(E, \ell)$  à la distance  $R_0$  pour les fonctions d'onde singulet et triplet sont reliées à l'expression JWKB :

$$\psi_{S/T}(R_0) = \mathcal{A} \frac{\sin \left( \int^{R_0} \mathcal{K}(R) dR \right)}{\sqrt{\mathcal{K}(R_0)}} \equiv \mathcal{A} \frac{\sin \left( \phi_{S/T}(E, \ell) \right)}{\sqrt{\mathcal{K}(R_0)}}, \quad (1.47)$$

et sa dérivée par rapport à  $R$ . Dans cette expression,  $\mathcal{K}(R)$  est le vecteur d'onde local :

$$\mathcal{K}^2(R) = \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( E - V_{S/T}(R) - \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \right). \quad (1.48)$$

Différentiant l'équation (1.47), on trouve que la phase  $\phi_{S/T}(E, \ell)$  est reliée à la dérivée logarithmique locale par :

$$\mathcal{K} \cot \phi_{S/T} = \frac{\psi'_{S/T}}{\psi_{S/T}} + \frac{\mathcal{K}'}{2\mathcal{K}}. \quad (1.49)$$

La validité de l'approximation JWKB n'est en réalité pas nécessaire puisque la condition aux limites aurait pu être formulée à partir de la dérivée logarithmique de la fonction d'onde radiale.

Se limitant aux faibles valeurs de  $E$  et  $\ell$  intervenant dans les collisions ultra froides, ainsi qu'aux niveaux faiblement liés proches du seuil de dissociation, les phases peuvent être déve-



loppées au premier ordre en  $E$  et  $\ell(\ell + 1)$  :

$$\phi_{S/T}(E, \ell) = \phi_{S/T}(0, 0) + \frac{\partial \phi_{S/T}}{\partial E} E + \frac{\partial \phi_{S/T}}{\partial(\ell(\ell + 1))} \ell(\ell + 1) . \quad (1.50)$$

Les termes d'ordre zéro  $\phi_{S/T}(0, 0)$  sont directement reliés aux nombres quantiques  $v_{DS}$  et  $v_{DT}$ , qui sont les nombres quantiques vibrationnels (fractionnaires) au seuil. Ils sont ajustés sur des données expérimentales. La dérivée en énergie correspond au temps de séjour classique  $\tau = 2\hbar \partial \phi_{S/T} / \partial E$  des atomes dans la zone  $R < R_0$ . La dérivée par rapport à  $\ell(\ell + 1)$  est reliée au mouvement angulaire orbital du système de deux atomes en rotation. Les valeurs des termes du premier ordre sont généralement déterminées à partir des meilleurs potentiels *ab initio*.

### 1.3.2 Théorie du défaut quantique

À l'origine, la théorie du défaut quantique (TDQ) a été développée dans le but d'obtenir une description des niveaux d'énergie d'un potentiel coulombien perturbé à courte distance. Cette théorie est basée sur l'idée physique suivante : le décalage en énergie des niveaux liés du potentiel perturbé par rapport au potentiel de Coulomb peut être décrit par un seul paramètre qui varie peu en fonction de l'énergie des niveaux. Cette théorie a néanmoins été généralisée à beaucoup d'autres types de potentiels [108, 74].

Notre propos n'étant pas de faire une présentation exhaustive de la TDQ, nous nous limitons pour l'instant au cas d'un électron dans un potentiel coulombien modifié. Pour une présentation plus complète de la TDQ, on pourra consulter les références [49, 121, 12]. Commençons donc par considérer un électron de moment angulaire orbital  $l$  soumis à un potentiel coulombien :

$$V_0(R) = \mathcal{I} - \frac{Ze^2}{R} + \frac{l(l + 1)\hbar^2}{2\mu R^2} . \quad (1.51)$$

Les niveaux d'énergie d'un tel potentiel s'écrivent :

$$E_n^0 = \mathcal{I} - \frac{\mathcal{R}}{n^2} , \quad n = l + 1, l + 2, \dots , \quad (1.52)$$

où  $\mathcal{R}$  est la constante de Rydberg et  $\mathcal{I}$  l'énergie du seuil de dissociation. Si le potentiel  $V(R)$  diffère du potentiel coulombien (1.51) uniquement à courte distance :

$$V(R) = V_0(R) + \tilde{V}(R) , \quad \lim_{R \rightarrow \infty} R^2 \tilde{V}(R) = 0 , \quad (1.53)$$

alors les états liés de ce potentiel peuvent être écrits sous la forme (1.52), à condition de remplacer le nombre quantique  $n$  par le nombre quantique effectif  $n^* = n - \mu_n$  :

$$E_n = \mathcal{I} - \frac{\mathcal{R}}{(n^*)^2} = \mathcal{I} - \frac{\mathcal{R}}{(n - \mu_n)^2} , \quad (1.54)$$

Les corrections  $\mu_n$  sont appelées défauts quantiques et les énergies (1.54) forment une série de Rydberg.

L'utilité de la formule de Rydberg (1.54) vient du fait que les défauts quantiques  $\mu_n$  dépendent faiblement de  $n$  et que, lorsque  $n \rightarrow \infty$ , ils convergent vers une valeur. Il est intéressant d'élargir la définition des défauts quantiques  $\mu_n = \mu(E_n)$  définis pour des énergies discrètes  $E_n$  à une fonction<sup>11</sup> défaut quantique  $\mu(E)$  décrivant l'influence du potentiel à courte portée  $\tilde{V}(R)$  [121].

Dans la région des états liés  $E < \mathcal{I}$ , nous pouvons introduire la variable  $\nu$  définie par :

$$\nu(E) = \sqrt{\frac{\mathcal{R}}{\mathcal{I} - E}}, \quad E = \mathcal{I} - \frac{\mathcal{R}}{\nu^2}. \quad (1.55)$$

Cette variable  $\nu$  est appelée nombre quantique effectif continu. Pour un potentiel de Coulomb, la condition pour qu'une valeur de  $\nu$  corresponde à une valeur propre (1.52) de l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\nu(E) = n = l + 1, l + 2, \dots \quad (1.56)$$

Pour un potentiel coulombien modifié de la forme (1.53), la condition pour avoir un niveau lié, d'après (1.54), est  $\nu(E) + \mu_n = n$  ou, en l'exprimant à l'aide de la fonction défaut quantique,  $\nu(E) + \mu(E) = n$ .

Comme nous venons de le voir, sous le seuil de dissociation, la perturbation à courte portée du potentiel de Coulomb est décrite par les défauts quantiques ou la fonction défaut quantique. Au-dessus du seuil, cette perturbation se manifeste dans le déphasage de la fonction d'onde radiale asymptotique. Au seuil, les défauts quantiques sont reliés à ce déphasage puisque les solutions normées de l'équation de Schrödinger radiale dans la limite  $n \rightarrow \infty$  (c'est-à-dire  $E \rightarrow \mathcal{I}$  par dessous) et dans la limite  $E \rightarrow \mathcal{I}$  (par dessus) convergent vers la même solution correspondant à  $E = \mathcal{I}$ . Ce lien entre les défauts quantiques et les déphasages est donnée par le théorème de Seaton :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \mu_n = \mu(E = \mathcal{I}) = \frac{1}{\pi} \lim_{E \rightarrow \mathcal{I}} \delta(E). \quad (1.57)$$

Ces deux situations qui sont mathématiquement similaires mais physiquement différentes peuvent être résumées en une seule équation de la théorie du défaut quantique à une voie :

$$\tan(\pi(\nu + \mu)) = 0. \quad (1.58)$$

Ici,  $\mu(E)$  est une fonction qui décrit les effets du potentiel additionnel à courte distance  $\tilde{V}(R)$  : sous le seuil,  $\mu(E)$  est la fonction défaut quantique et, au-dessus du seuil,  $\mu(E)$  correspond au déphasage asymptotique  $\delta(E)$  divisé par  $\pi$ . Sous le seuil,  $\nu(E)$  correspond au nombre quan-

<sup>11</sup>En pratique, il est coutumier d'approximer la fonction  $\mu(E)$  par un développement polynomial en  $E - \mathcal{I}$  s'appuyant sur les valeurs discrètes données par les défauts quantiques  $\mu_n = \mu(E_n)$ .

tique effectif continu. Au-dessus du seuil,  $\nu$  est défini par le déphasage asymptotique divisé par  $-\pi$  :

$$\nu(E) = \sqrt{\frac{\mathcal{R}}{\mathcal{I} - E}} \quad \text{pour } E < \mathcal{I}, \quad \nu(E) = -\frac{1}{\pi}\delta(E) \quad \text{pour } E \geq \mathcal{I}. \quad (1.59)$$

Avec la définition (1.59), l'équation (1.58) de la TDQ à une voie correspond à l'identité triviale  $\delta(E) = \delta(E)$  pour une énergie au-dessus du seuil. Sous le seuil, l'équation (1.58) signifie simplement que  $\nu(E) + \mu(E)$  doit être un entier, ce qui correspond à la condition d'existence d'un état lié.

Le fait que les déphasages  $\delta(E)$  soient définis à  $\pi$  près implique que les défauts quantiques et la fonction défaut quantique sont définis modulo 1.

Les résultats précédents peuvent être généralisés aux cas d'autres potentiels longue portée. En effet, soient  $V_0(R)$  et  $V(R)$  deux potentiels ayant le même comportement à grande distance mais des comportements différents à courte distance. Le potentiel  $V(R)$  est considéré comme un potentiel  $V_0(R)$  perturbé. Soient maintenant  $E^0(n)$  les énergies des états liés de  $V_0(R)$  et  $\nu^0(E)$  le nombre quantique effectif associé à ces niveaux. Quant au potentiel  $V(R)$ , il définit une autre progression  $E(n)$  ou  $\nu(E)$ . Nous pouvons alors définir les défauts quantiques  $\mu_n$  résumant la différence de comportement à courte distance entre  $V(R)$  et  $V_0(R)$ . En considérant la variation de  $E^0(n^*)$  en fonction de la variable continue  $n^*$ , les niveaux d'énergie  $E(n)$  de  $V(R)$  peuvent être exprimés en fonction du nombre quantique effectif  $n^*$  :

$$E(n) = E^0(n^*). \quad (1.60)$$

En définissant le défaut quantique par  $\mu_n = n - n^*$ , les énergies des états liés du potentiel  $V(R)$  s'écrivent :

$$E(n) = E^0(n - \mu_n), \quad (1.61)$$

où :

$$\mu_n = n - n^* = n - \nu^0(E(n)). \quad (1.62)$$

Ces deux dernières équations sont générales. Cependant, elles ne sont utiles que si les défauts quantiques  $\mu_n$  changent peu en fonction de l'énergie.

Terminons cette section en indiquant que la TDQ a par la suite été généralisée aux systèmes couplés : on parle alors de théorie du défaut quantique multivoie (TDQM). Afin d'illustrer quelques résultats de la TDQM, considérons le cas de deux potentiels couplés dont le comportement asymptotique n'est pas nécessairement coulombien<sup>12</sup> [73, 72]. Si le couplage entre les voies est nul, les séries de Rydberg de chacune des voies sont données par la formule de

<sup>12</sup>La théorie du défaut quantique multivoie pour deux potentiels ayant un comportement coulombien à grande distance peut être trouvée dans la référence [49].

Rydberg :

$$E(n_i) = \mathcal{I}_i - \frac{\mathcal{R}}{(n_i^*)^2} = \mathcal{I}_i - \frac{\mathcal{R}}{(n_i - \mu_i(n_i))^2}, \quad i = 1, 2. \quad (1.63)$$

Du fait du couplage, les séries de Rydberg sont maintenant données par la relation :

$$\tilde{E}(n_i) = \mathcal{I}_i - \frac{\mathcal{R}}{(\tilde{n}_i^*)^2} = \mathcal{I}_i - \frac{\mathcal{R}}{(n_i - \tilde{\mu}_i(n_i))^2}, \quad (1.64)$$

où  $\tilde{n}_i^*$  est le nombre quantique effectif de la voie  $i$ . Quant aux défauts quantiques  $\tilde{\mu}_i(n_i)$ , ils s'expriment en fonction des nombres quantiques effectifs  $\nu_i$  des voies non couplées :

$$\tilde{\mu}_i(n_i) = n_i - \tilde{n}_i^* = n_i - \nu_i(\tilde{E}(n_i)). \quad (1.65)$$

En général, du fait du couplage, les défauts quantiques  $\tilde{\mu}_i(n_i)$  varient fortement avec  $n_i$ . Enfin, dans le cas de séries couplées, la TDQM donne le lien entre les nombres quantiques effectifs  $\nu_1$  et  $\nu_2$  :

$$\tan(\pi(\nu_1 + \mu_1)) = \frac{R_{12}^2}{\tan(\pi(\nu_2 + \mu_2))} \quad (1.66)$$

où les paramètres  $R_{12}$ ,  $\mu_1$  et  $\mu_2$  varient lentement avec l'énergie [49, 54], à l'image du paramètre  $\mu_n$  de la TDQ à une voie.

## 1.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes étapes des méthodes asymptotiques. Plus particulièrement, notre choix de ne pas utiliser la partie interne des potentiels et donc de nous limiter aux interactions dans la zone asymptotique nous a amené à définir la notion importante de lignes de nœuds. Ainsi, la connaissance des potentiels adiabatiques asymptotiques incluant la structure hyperfine et l'utilisation des lignes de nœuds permettent de calculer les fonctions d'onde radiales « physiques » du problème à traiter. Les méthodes asymptotiques développées ici nous permettent d'analyser diverses expériences plus ou moins complexes, nécessitant l'utilisation ou non du formalisme des équations couplées.

Dans les chapitres qui suivent, nous allons mettre en œuvre ces méthodes asymptotiques afin d'étudier les propriétés collisionnelles de deux atomes alcalins pour lesquels nous avons des données expérimentales : le sodium et le césium. Au chapitre 2, dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, nous allons utiliser la « méthode asymptotique à une voie » afin de déterminer des longueurs de diffusion soit à partir des niveaux liés proches du seuil de dissociation du potentiel dans le cas du sodium, soit à partir des modulations d'intensité d'un spectre de photoassociation réalisé avec des atomes polarisés de césium. Puis, au chapitre 3, ce sera pour nous l'occasion de montrer la précision que les méthodes asymptotiques

permettent d'atteindre dans la description des processus ayant lieu dans la zone asymptotique au travers de l'étude des structures complexes des niveaux vibrationnels du puits externe de l'état  $1_u P_{3/2}$  du césium. Enfin, nous terminerons au chapitre 4 par l'étude de systèmes couplés nécessitant l'utilisation de la « méthode asymptotique multivoie ». L'utilisation de données spectroscopiques concernant les niveaux d'énergies proches des seuils de dissociation hyperfins des potentiels du fondamental nous permettront de déterminer les paramètres définissant les lignes de nœuds. À l'aide de ces paramètres, nous pourrons alors déterminer les propriétés collisionnelles du sodium et du césium.



## Chapitre 2

# Méthodes asymptotiques de détermination de longueurs de diffusion dans le cas d'une seule voie

Dans tout ce chapitre, nous supposons que l'approximation de Born-Oppenheimer est valable et que, par conséquent, les interactions entre les deux atomes alcalins peuvent être résumées par un unique potentiel électronique  $U(R)$ . Dans ce cas, le calcul de la fonction d'onde radiale du fondamental utilise la « méthode asymptotique à une voie » exposée au chapitre 1. Il s'agit dans ce chapitre de présenter des applications de cette méthode, dont la principale est la détermination de longueurs de diffusion.

La connaissance des longueurs de diffusion est déterminante pour la modélisation des condensats d'atomes alcalins. Par exemple, la stabilité d'un condensat est contrôlé par le signe de ce paramètre collisionnel [32]. Par ailleurs, ces longueurs de diffusions ne peuvent être calculées *a priori*, puisqu'elles dépendent fortement des potentiels d'interaction, qui eux ne peuvent généralement pas être obtenus avec une précision suffisante à courte distance internucléaire. Par conséquent, l'utilisation de résultats expérimentaux est presque toujours nécessaire.

Nous utilisons deux approches pour déterminer des longueurs de diffusion à partir de données expérimentales. L'une d'elles utilise les données spectroscopiques concernant les niveaux vibrationnels du potentiel du fondamental (singulet ou triplet) de la molécule diatomique. Ces données permettent d'obtenir des potentiels asymptotiques aussi précis que possible, de calculer les positions des nœuds des fonctions d'onde radiales associées aux derniers niveaux et de les extrapoler vers la limite de dissociation. Pour être précise, cette extrapolation requiert que la différence d'énergie entre le dernier niveau mesuré et la limite de dissociation soit la plus faible possible. Nous utiliserons à la section 2.2 les mesures des énergies des derniers états liés de potentiel  $X^1\Sigma_g^+$  de  $\text{Na}_2$  pour mettre en œuvre cette seconde méthode.

L'autre méthode consiste à utiliser les minima d'intensité des raies de photoassociation. Ces minima d'intensité peuvent être reliés aux nœuds de la fonction d'onde décrivant la col-

lision de deux atomes ultrafroids. Les données sont extrapolées d'une énergie de collision faible à une énergie de collision nulle. Afin de déterminer la longueur de diffusion triplet du césium, nous appliquerons cette méthode au cas d'atomes froids polarisés dans l'état Zeeman  $f = 4$ ,  $M_f = 4$  à la section 2.3. Notre étude nous permettra également de trouver une valeur du coefficient  $C_6$  décrivant l'interaction de Van der Waals du fondamental. Le désaccord que nous observons entre nos résultats et ceux du NIST qui sont basés sur l'analyse de résonances de Feshbach, nous conduira, pour tenter de l'expliquer, à explorer de nombreuses voies de réflexion.

Dans tous les cas, l'idée principale utilisée pour déterminer les longueurs de diffusion est la relation biunivoque existant entre les nœuds de l'onde  $s$  à énergie nulle et la longueur de diffusion associée au potentiel caractérisant les interactions entre les deux atomes alcalins.

## 2.1 Lien entre la longueur de diffusion et les positions des derniers nœuds de l'onde $s$ à énergie nulle

L'équation de Schrödinger radiale (1.27) décrivant le mouvement relatif radial de deux atomes peut être intégrée soit vers l'extérieur ( $R$  croissant), soit vers l'intérieur ( $R$  décroissant) : seules les conditions aux limites diffèrent. En démarrant l'intégration de l'intérieur, la même condition aux limites s'applique aux états liés et aux états du continuum : la fonction d'onde s'annule exponentiellement lorsque la distance internucléaire devient plus petite que la position du mur répulsif à l'énergie considérée. Cependant, lorsque l'intégration démarre de la région externe, la condition aux limites exponentielle n'est valable que pour les états liés. Pour les états du continuum, correspondant à un mouvement relatif avec une énergie  $E \geq 0$  et un moment angulaire  $\ell$ , le comportement asymptotique de la fonction d'onde radiale dans la région externe est contrôlé par le déphasage  $\delta_\ell(E)$  (cf. section B.1.2). Pour les fonctions d'onde proches du seuil, associées à des énergies positives faibles et un moment angulaire nul ( $\ell = 0$ , onde  $s$ ), et dans le cas d'un unique potentiel  $U(R)$ <sup>1</sup>, le déphasage est simplement relié à la longueur de diffusion  $\mathcal{L}$  (cf. section B.1.4), définie par :

$$\mathcal{L} = - \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\tan(\delta_0(k))}{k}, \quad (2.1)$$

où  $k$  est relié à l'énergie  $E$  de la collision par la relation :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}, \quad (2.2)$$

---

<sup>1</sup>en supposant que ce potentiel décroît asymptotiquement plus rapidement que  $R^{-3}$  [107].



et où  $\mu$  est la masse réduite des deux noyaux. Pour  $\ell = 0$ , le comportement à grande distance internucléaire est donc complètement déterminé par la longueur de diffusion  $\mathcal{L}$ . Démarrant l'intégration à grande distance internucléaire ( $R = R_\infty = \infty$ ), il faut résoudre l'équation :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + U(R) - E \right) \chi_0(R) = 0, \quad (2.3)$$

où  $\chi_0(R)$  est proportionnel à  $\sin(k(R - \mathcal{L}))$  pour  $R \rightarrow \infty$  et  $k \rightarrow 0$  (cf. équation (B.26)). Utilisant cette condition aux limites, l'onde  $s$  est obtenue pour toutes distances internucléaires par intégration vers l'intérieur de l'équation (2.3). Par ailleurs, nous limitons cette intégration à la zone asymptotique puisque ni la partie interne de la fonction d'onde radiale, ni sa normalisation ne nous intéressent. Nous obtenons ainsi les positions des derniers nœuds de  $\chi_0(R)$  pour  $\delta_0$  ou  $\mathcal{L}$  donné.

Pour des raisons de simplicité, nous commençons par limiter le potentiel à son terme dominant à grande distance internucléaire :  $-C_6/R^6$ . L'équation (2.3) prend alors la forme générale :

$$\left( \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho^6} + \kappa^2 \right) \mathcal{X}_0(\rho) = 0, \quad (2.4)$$

où les longueurs ont été divisées par le facteur d'échelle :

$$\alpha_{scf} = \left( \frac{2\mu C_6}{\hbar^2} \right)^{1/4}, \quad (2.5)$$

qui dépend de la masse réduite  $\mu$  et du coefficient asymptotique  $C_6$ . Quant aux vecteurs d'onde, ils sont multipliés par le même facteur :  $\kappa = k \times \alpha_{scf}$ . Pour le calcul de la fonction d'onde au seuil ( $\kappa = 0$ ), les conditions aux limites sont (cf. équation (1.31)) :

$$(\rho_\infty = \infty) : \quad \begin{cases} \mathcal{X}_0(\rho_\infty) = (\rho_\infty - \lambda) \\ \left. \frac{d\mathcal{X}_0(\rho)}{d\rho} \right|_{\rho=\rho_\infty} = 1 \end{cases}, \quad (2.6)$$

où nous avons introduit une longueur de diffusion réduite  $\lambda = \mathcal{L}/\alpha_{scf}$ . L'équation (2.4) est alors résolue numériquement, ce qui nous permet par la suite d'avoir accès aux positions  $\rho_n$  des derniers nœuds de  $\mathcal{X}_0(\rho)$ . Pour terminer, faisons remarquer que la longueur de diffusion joue, de par son implication dans les conditions aux limites (2.6), le rôle d'un paramètre ajustable. Par conséquent, les positions  $\rho_n$  dépendent de trois paramètres :  $\mu$ ,  $C_6$  et  $\mathcal{L}$ .

Par ailleurs, il est également possible, pour  $\kappa = 0$ , de résoudre analytiquement l'équation (2.4) [107, 55], et d'obtenir une relation analytique entre la position  $\rho_n$  du  $n$ -ième nœud de  $\mathcal{X}_0(\rho)$  (pour toutes les valeurs de  $n$ ) et la longueur de diffusion réduite  $\lambda$ . Cela est en réalité possible pour n'importe quel potentiel de la forme  $\rho^{-p}$ , avec  $p > 3$ . La solution est :

$$\lambda = \frac{\Gamma\left(\frac{p-3}{p-2}\right) J_{-\frac{1}{p-2}}\left(\frac{2}{(p-2)\rho_n^{(p-2)/2}}\right)}{(p-2)^{2/(p-2)} \Gamma\left(\frac{p-1}{p-2}\right) J_{\frac{1}{p-2}}\left(\frac{2}{(p-2)\rho_n^{(p-2)/2}}\right)}, \quad (2.7)$$

où  $J_m$  est la fonction de Bessel sphérique d'ordre fractionnaire  $m$  [3].

Quelle que soit la méthode d'intégration (numérique ou analytique), il apparaît donc qu'il existe une relation biunivoque simple entre la longueur de diffusion et n'importe quelle position de nœud de l'onde  $s$  au seuil. En particulier, n'importe quelle valeur de  $\rho_n$  est associée à une seule valeur de  $\lambda$ . C'est ce que montre clairement la figure 2.1, où sont représentées les positions des six derniers nœuds (en comptant à partir de  $\rho_\infty = \infty$  (ou de  $R_\infty = \infty$ )), de l'onde  $s$  au seuil (obtenue par intégration numérique de l'infini vers l'intérieur) en fonction de  $\lambda$ . Nous avons également représenté sur cette figure deux lignes verticales afin d'illustrer nos propos par deux exemples, le premier correspondant à une longueur de diffusion négative (ronds noirs) et le second à une longueur de diffusion positive (ronds blancs). Il apparaît clairement sur cette figure que la position du nœud le plus externe ( $n = 1$ ), est la plus sensible à la valeur de la longueur de diffusion, notamment dans la région où  $\lambda > 0$ . On remarque également que la limite pour les positions des nœuds correspondant à une valeur de  $\lambda$  infinie et positive et une valeur de  $\lambda$  infinie et négative est la même. Cette propriété devient encore plus évidente si l'on regarde la figure 2.2, où est représentée sur un graphe polaire la position des nœuds en fonction de l'angle  $\theta$  défini par  $\lambda = \tan(\theta)$ . L'angle  $\theta$  a été choisi afin d'assurer la continuité du graphe : les quadrants I et III (respectivement II et IV) correspondent à des valeurs positives (respectivement négatives) de  $\lambda$ . Les deux exemples de la figure 2.1 ont été reportés pour comparaison.

Ces résultats peuvent être utilisés pour déterminer une longueur de diffusion à partir de la position d'un nœud de l'onde  $s$  à énergie nulle. Ce nœud peut être déduit de l'analyse des intensités des progressions vibrationnelles d'un spectre de photoassociation. On peut également utiliser les positions (en énergie) des derniers niveaux liés du fondamental (soit  $X^1\Sigma_g^+$ , soit  $a^3\Sigma_u^+$ ).

Les résultats présentés sur les figures 2.1 et 2.2, qui correspondent à un potentiel en  $R^{-6}$ , peuvent être étendus à un potentiel ayant un comportement asymptotique « quelconque » (en s'assurant néanmoins que ce potentiel décroît plus rapidement que  $R^{-3}$ ) : la procédure numérique fournit des graphes similaires (la solution analytique n'est valable que pour des potentiels uniquement en  $R^{-p}$ ).

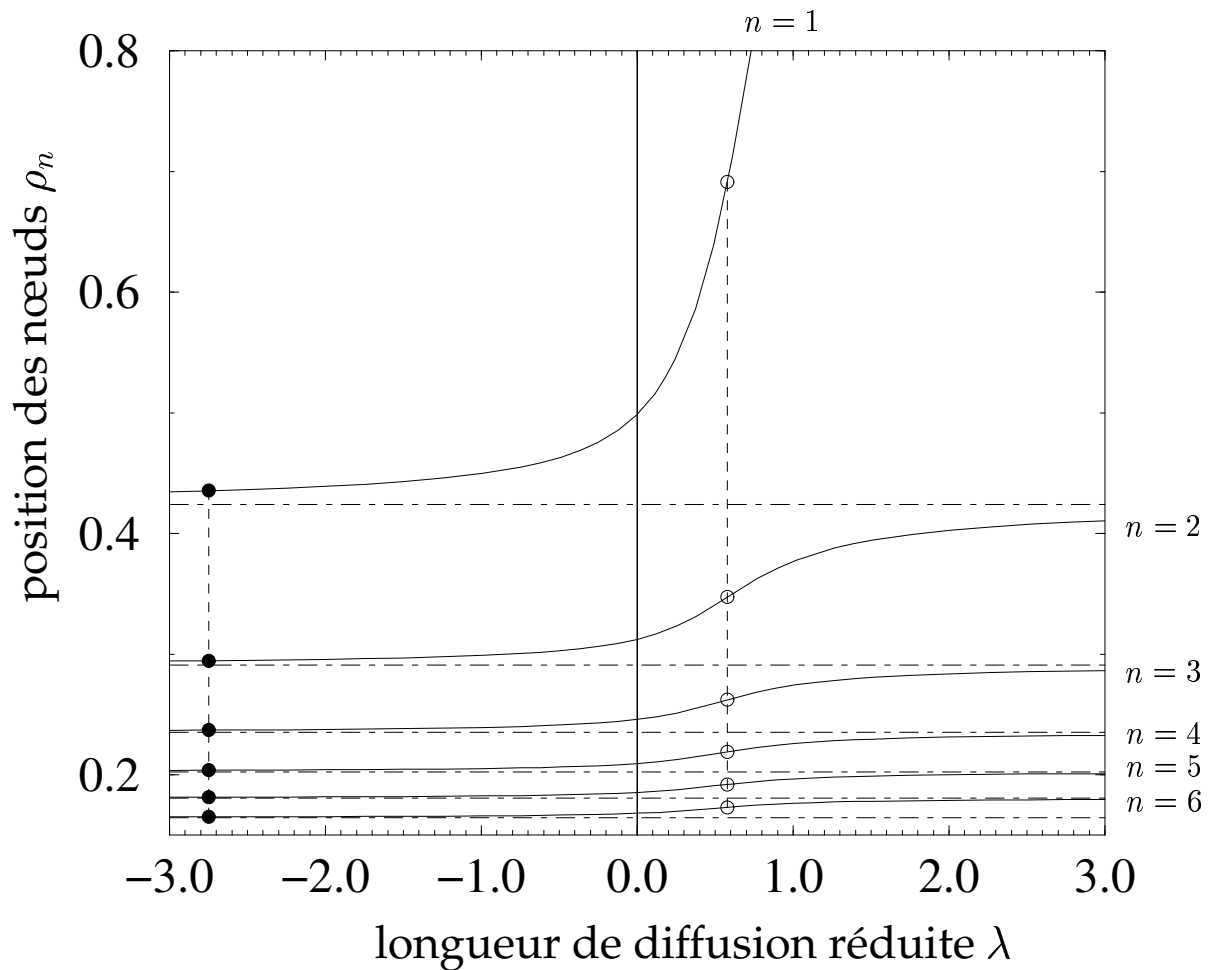


FIG. 2.1 – Position (en unités réduites) des nœuds les plus externes de l'onde  $s$  au seuil ( $E = 0$ ,  $\ell = 0$ ) en fonction de la longueur de diffusion réduite  $\lambda$ . Les asymptotes horizontales (lignes pointillées) correspondent aux positions de nœuds associées à une longueur de diffusion (positive ou négative) infinie. Les deux lignes pointillées verticales correspondent à deux exemples de positions de nœuds de l'onde  $s$  à énergie nulle, le premier correspondant au cas particulier  $\lambda = -2,75$  (ronds noirs) et le second à  $\lambda = 0,58$  (ronds blancs).

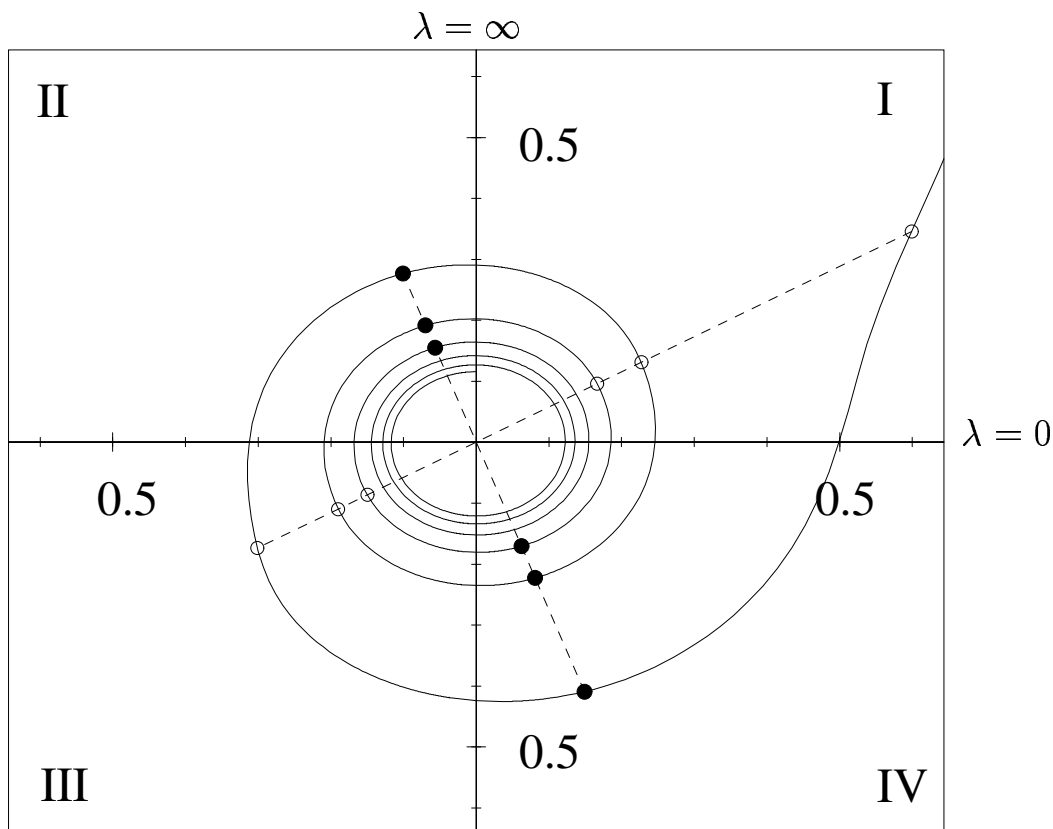


FIG. 2.2 – Équivalent de la figure 2.1, mais en coordonnées polaires  $(r, \theta)$ . Le rayon  $r$  correspond à la position des nœuds, en unités réduites, et l'angle  $\theta$  est relié à la longueur de diffusion réduite par la relation  $\lambda = \tan(\theta)$ . Les deux lignes en pointillés représentent les mêmes exemples que ceux de la figure précédente, à savoir  $\lambda = -2,75$  ( $\theta = -70^\circ$ , ronds noirs) et  $\lambda = 0,58$  ( $\theta = 30^\circ$ , ronds blancs).

## 2.2 Détermination de longueurs de diffusion de Na<sub>2</sub> à partir des derniers niveaux liés du potentiel $X^1\Sigma_g^+$

### 2.2.1 Spectroscopie des derniers niveaux liés de l'état $X^1\Sigma_g^+$ de Na<sub>2</sub>

Les expériences décrites ci-après ont été réalisées par l'équipe du professeur TIEMANN de l'université d'Hanovre, en Allemagne. Il s'agissait dans ces expériences de spectroscopie d'obtenir les énergies des derniers niveaux liés de l'état  $^1\Sigma_g^+$  du fondamental de Na<sub>2</sub>. Pour ce faire, le schéma suivant a été appliqué [30, 42] : le point de départ est un faisceau de molécules dont seuls les niveaux vibrationnels les plus bas en énergie de  $X^1\Sigma_g^+$  sont peuplés ( $v_X = 0, 1, 2$ ). Ces niveaux ne peuvent pas être « connectés » aux derniers niveaux liés ( $v_X > 60$ ) par une simple transition laser, même si l'on utilise comme étape intermédiaire les niveaux de  $A^1\Sigma_u^+$  ou de  $B^1\Pi_u$ , à cause d'un recouvrement Franck-Condon faible. Par conséquent, le schéma suivant, en deux étapes, a été utilisé (cf. figure 2.3) : tout d'abord, des niveaux intermédiaires (par exemple  $v_X = 29$ ) du potentiel  $X^1\Sigma_g^+$  sont peuplés par un pompage Franck-Condon réalisé par le laser L1. À partir de ces niveaux, il existe un recouvrement Franck-Condon raisonnable pour la transition  $(v_X = 29) - (v'_A = 100-140) - (v''_X = 61-65)$ . Pour la détection, la fluorescence est collectée lorsque la fréquence du laser L3 est balayée alors que le laser L2 est maintenu en résonance avec la transition  $(v_X - v'_A)$ . La fluorescence décroît lorsque le laser L3 arrive en résonance avec la transition  $(v'_A - v''_X)$ , complétant ainsi le cycle. Un enregistrement est présenté figure 2.4, où nous pouvons voir les résonances  $(v'_A = 120, J' = 1) - (v''_X = 64, J'' = 0, 2)$ , alors que le laser L2 est en résonance avec la transition  $(v_X = 29, J = 0) - (v'_A = 120, J' = 1)$ .

Cette expérience a permis d'obtenir les énergies des derniers niveaux liés du potentiel  $X^1\Sigma_g^+$  de Na<sub>2</sub>. La largeur des raies de fluorescence pour  $J'' = 0$  est de l'ordre de 20 MHz, ce qui permet d'obtenir une précision expérimentale excellente. Par ailleurs, afin d'obtenir les énergies des niveaux par rapport à la limite de dissociation, la mesure de la différence d'énergie entre  $((3s)^2S_{1/2}(F_1 = 1) + (3s)^2S_{1/2}(F_2 = 1))$  et  $(A^1\Sigma_u^+, v' = 165, J' = 1)$  a été utilisée. Cette différence vaut  $16954,8828(10) \text{ cm}^{-1}$  [61]. Les résultats et leurs incertitudes expérimentales sont regroupés dans la table 2.1.

Comme les niveaux considérés sont faiblement liés, la fonction d'onde est principalement localisée dans la région asymptotique où le moment angulaire  $\vec{\ell}$  associé au mouvement des noyaux peut être considéré comme découplé du moment angulaire total  $\vec{F}_t = \vec{F}_1 + \vec{F}_2$  des deux atomes. Dans ce qui suit, nous utiliserons donc le symbole<sup>2</sup>  $\ell$  plutôt que la convention spectroscopique  $J''$ .

<sup>2</sup>Mentionnons par ailleurs que  $\vec{J}'' = \vec{\ell}$  dans le cas particulier du potentiel  $X^1\Sigma_g^+$ .

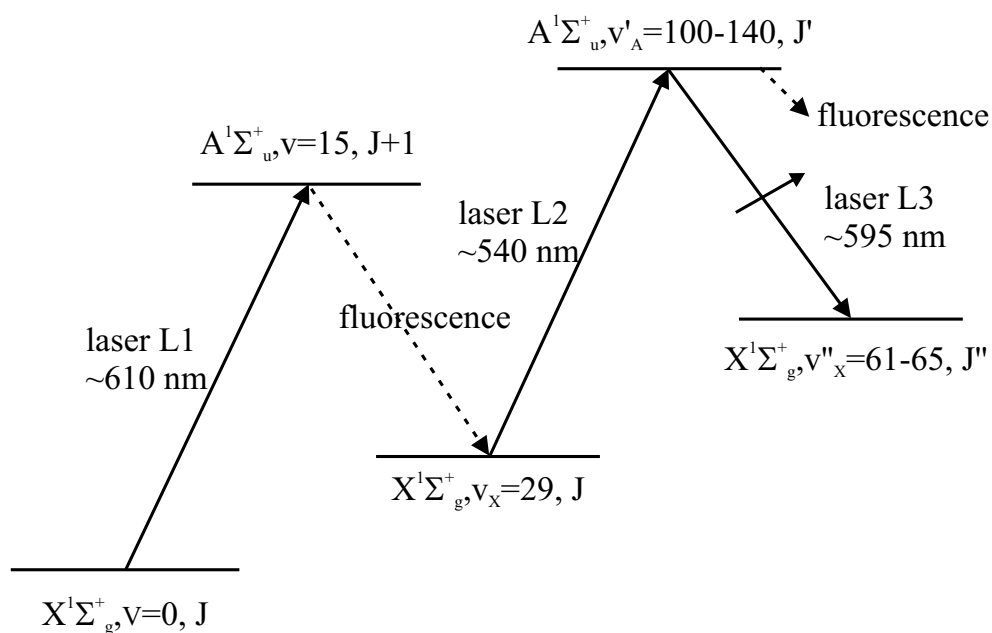


FIG. 2.3 – Schéma expérimental simplifié utilisé pour mesurer les énergies des derniers niveaux liés du potentiel  $X^1\Sigma_g^+$  de  $\text{Na}_2$ .

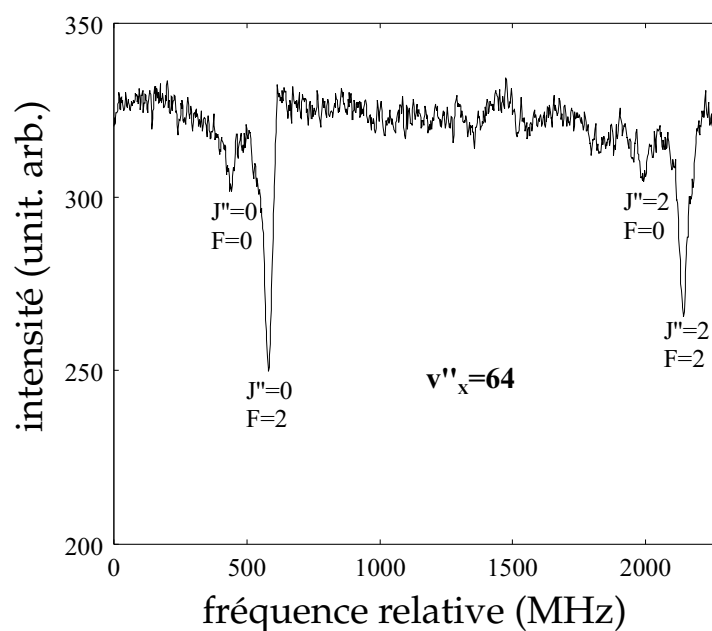


FIG. 2.4 – Exemple de spectre.  $\vec{F} = \vec{F}_1 + \vec{F}_2 + \vec{\ell}$  est le moment angulaire total des deux atomes. Le zéro de l'échelle des fréquences est arbitraire.

| $v_X''$          | Énergie $E_v$ (cm <sup>-1</sup> ) |
|------------------|-----------------------------------|
| 61               | -8,9710(25)                       |
| 62               | -4,2932(25)                       |
| 63               | -1,6238(25)                       |
| 64 ( $F_t = 0$ ) | -0,3744(9)                        |
| 64 ( $F_t = 2$ ) | -0,3696(9)                        |
| 65 ( $F_t = 0$ ) | -0,0131(7)                        |
| 65 ( $F_t = 2$ ) | -0,0106(7)                        |

TAB. 2.1 – Énergies des derniers niveaux liés du potentiel  $^1\Sigma_g^+$  du fondamental de Na<sub>2</sub>, avec  $J'' = \ell = 0$ . Le zéro d'énergie correspond à la limite de dissociation  $((3s)^2S_{1/2}, F_1 = 1 + (3s)^2S_{1/2}, F_2 = 1)$ .

## 2.2.2 Obtention de longueurs de diffusion de Na<sub>2</sub> : détermination de la position des derniers nœuds de l'onde $s$ à énergie nulle

### 2.2.2.1 Positions des derniers nœuds des fonctions d'onde radiales associées aux derniers niveaux liés

Considérons les derniers nœuds de quelques états faiblement liés d'un puits de potentiel profond. Pour n'importe quel état, la phase accumulée du nœud le plus interne jusqu'au  $i$ -ème nœud vaut  $(i - 1)\pi$ . Maintenant, si l'on considère nos états faiblement liés, pour lesquels la différence d'énergie d'un état à l'autre est petite en comparaison de la profondeur du puits, la phase accumulée sera pratiquement identique. La position des  $i$ -ème nœuds sera donc quasiment la même pour les niveaux que nous considérons ici. Plus précisément, la ligne joignant ces positions de nœud en fonction de l'énergie des niveaux (que nous appellerons dans la suite « la ligne de nœud  $i$  ») décroît lentement lorsque l'énergie augmente. Le même argument peut être employé pour les états du continuum correspondant à des énergies de collision faibles. Finalement, si nous considérons des niveaux associés à des énergies de liaison petites en comparaison de la profondeur du puits de potentiel, les positions des  $i$ -ème nœuds peuvent être extrapolées jusqu'au seuil  $E = 0$ , et même légèrement au-dessus.

La partie asymptotique des fonctions d'onde radiale peut être calculée en utilisant la « méthode asymptotique à une voie » (cf. section 1.2.1.1). La figure 2.5 montre le résultat de tels calculs pour les niveaux vibrationnels  $v = 61$  à  $v = 65$ . Ces calculs utilisent les courbes de potentiels adiabatiques  $F_1 = F_2 = 1$ ,  $F_t = 0$  et  $F_t = 2$  (et non un potentiel uniquement en  $R^{-6}$ ). Les valeurs utilisées pour les énergies de ces états liés sont celles de la table 2.1 (nous avons choisi  $F_t = 2$  pour les deux derniers états). La dénomination de ces états à l'aide du nombre quantique vibrationnel  $v$  permet d'identifier facilement le numéro des nœuds : utilisant la convention usuelle selon laquelle les nœuds sont numérotés suivant les valeurs croissantes de

$R$  (ce qui correspond aux valeurs de  $i$  et non aux valeurs de  $n$ , qui correspondent à une numérotation des nœuds suivant les valeurs décroissantes de  $R$ ), le dernier nœud d'une fonction d'onde vibrationnelle correspond à  $i = v$  (alors qu'il correspond à  $n = 1$ ), l'avant dernier à  $i = v - 1$  ( $n = 2$ ), etc. Nous avons tracé sur la figure 2.5 les lignes joignant les positions des nœuds ayant la même valeur de  $i$  (ligne de nœud  $i$ ), pour  $i$  variant de 61 à 65. Il apparaît clairement, comme attendu, que ces lignes sont des droites. L'échelle d'énergie (environ  $9 \text{ cm}^{-1}$  pour  $v = 61$  à  $v = 65$ ) est en effet très faible en comparaison de la profondeur du puits de potentiel (environ  $6022 \text{ cm}^{-1}$ ). Comme nous l'avons déjà remarqué, les nœuds des fonctions d'onde vibrationnelles peuvent être numérotés (à l'aide du nombre  $n$ ) à partir des grande distance internucléaire vers des distances internucléaires plus petites. La relation entre les deux nombres servant à numérotter les nœuds ( $i$  et  $n$ ) est simple :

$$i + n = v + 1 \quad (2.8)$$

Les lignes continues de la figure 2.6 correspondent à la numérotation des nœuds par le nombre  $n$ . Nous les appellerons les lignes de nœuds  $n$  afin de les distinguer des lignes de nœuds  $i$ . Aussi, les lignes de nœuds  $i$  peuvent être obtenues à partir des intersections des lignes de nœuds  $n$  avec les traits horizontaux tracés aux valeurs des énergies expérimentales : la figure 2.6 montre des exemples de lignes de nœuds  $i$  avec  $i = 63, 64, 65$ . On peut voir également sur cette figure que ces lignes varient lentement en fonction de l'énergie de sorte qu'elles peuvent être extrapolées jusqu'au seuil  $E = 0$ , fournissant ainsi les positions des nœuds de la fonction d'onde au seuil. Les résultats de la section 2.1 permettent alors de déterminer, à partir de chaque ligne de nœuds  $i$ , une valeur de la longueur de diffusion. Néanmoins, l'ensemble des lignes de nœuds  $i$  sera utilisé afin de vérifier la fiabilité des résultats obtenus.

#### 2.2.2.2 Derniers nœuds des fonctions d'onde radiales d'états virtuels

Dans la région du continuum, les états ayant un déphasage  $\delta_\ell$  égal à  $\pi/2$ , parfois appelés états virtuels, forment une continuation naturelle des séries d'états liés. Les positions des nœuds de ces fonctions d'onde pour une énergie quelconque (positive) peuvent également être obtenues en utilisant la « méthode asymptotique à une voie » avec les conditions aux limites (1.30), correspondant aux états du continuum. La figure 2.6 montre les positions de quelques nœuds de tels états du continuum en fonction de l'énergie (lignes continues de la région  $E > 0$ ).

À cause de leur comportement oscillant, les états du continuum ont un nombre infini de nœuds, qui peuvent être numérotés de l'intérieur vers l'extérieur mais pas inversement. Néanmoins, comme le montre la figure 2.6, n'importe quelle ligne de nœuds  $n$  correspondant à des états liés peut être continuée par une ligne de nœuds d'états virtuels, que nous appellerons des « ligne de nœud  $n^*$  ». Aussi, les états virtuels forment des lignes de nœuds supplémentaires,



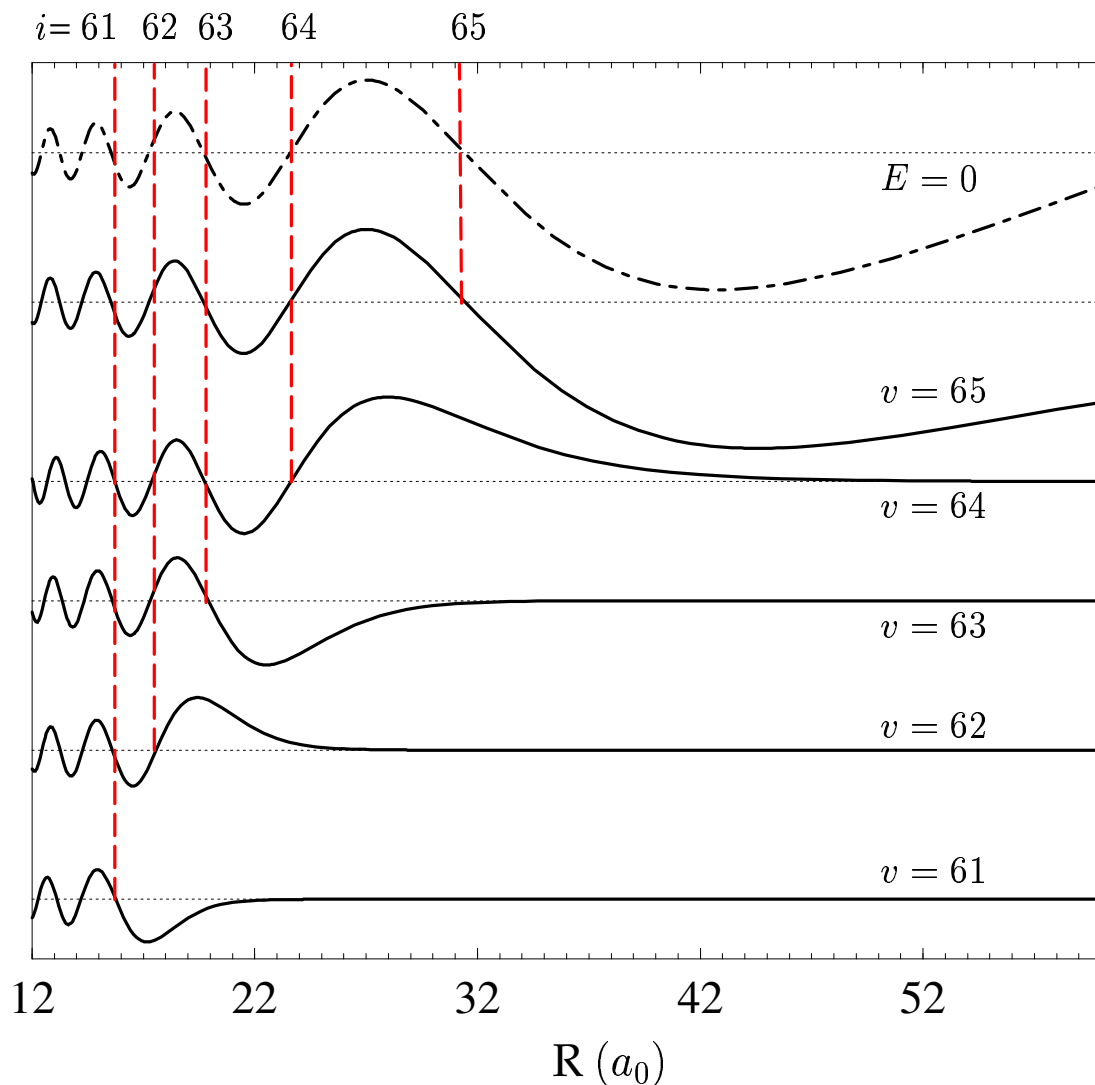


FIG. 2.5 – Partie asymptotique des fonctions d'onde radiales correspondant aux cinq derniers niveaux liés du potentiel du fondamental de  $\text{Na}_2$  (avec  $F_1 = F_2 = 1$ ,  $F_t = 2$ ). Ces fonctions d'onde ne sont pas normalisées ; elles sont ajustées de sorte que la partie interne soit environ la même pour toutes les fonctions d'onde. Les lignes en pointillés joignent les nœuds successifs ayant la même valeur de  $i$ , pour  $i = 61$  à  $65$ . La fonction d'onde en pointillés correspond à l'onde  $s$  à énergie nulle obtenue en utilisant la valeur de la longueur de diffusion déterminée au paragraphe 2.2.2.4.

qui peuvent être numérotées  $n^* = 0, n^* = -1$ , etc. Par ailleurs, les états virtuels eux-mêmes peuvent être étiquetés comme  $v^* = 66, 67$ , etc. et l'équation (2.8) peut finalement être généralisée au cas des états virtuels par  $v^* = n^* + i$ . Les nœuds des états virtuels pour une valeur de  $i$  donnée forment une extension naturelle des lignes de nœuds  $i$  des états liés. Nous verrons dans la suite que cette extension est très utile.

### 2.2.2.3 Procédure d'extrapolation : obtention des derniers nœuds de l'onde $s$ à énergie nulle

Maintenant, la procédure d'extrapolation est évidente : nous choisissons une série d'énergies expérimentales  $E_v$  (dans notre cas,  $v \in \{61, \dots, 65\}$ ) avec  $\ell = 0$ , associée à une limite de dissociation, c'est-à-dire ayant un jeu de nombres quantiques fixé (dans notre cas,  $F_t = 0$  ou  $F_t = 2$  pour  $(3s)^2S_{1/2}, F_1 = 1$  et  $(3s)^2S_{1/2}, F_2 = 1$ ). Ensuite nous calculons les premières lignes de nœuds  $n$  pour les états liés et leurs analogues pour les états virtuels : cinq lignes pour les états liés ( $n = 1$  à  $5$ ) et six pour les états virtuels ( $n^* = 1$  à  $5$  et  $n^* = 0$ ) sont représentées sur la figure 2.6. Puis nous traçons les lignes horizontales correspondant aux énergies  $E_v$  (pour  $v \in \{61, \dots, 65\}$  dans notre cas) : leurs intersections avec les lignes de nœuds  $n$  donnent les positions des derniers nœuds des fonctions d'onde radiales vibrationnelles correspondantes.

En utilisant l'équation (2.8), nous obtenons les valeurs de  $i$ . Puis nous utilisons une interpolation polynomiale afin de relier les nœuds ayant la même valeur de  $i$  (lignes en pointillés de la figure 2.6). La ligne de nœuds  $i$  ayant la valeur de  $i$  la plus petite (61 dans notre cas) est la ligne de nœuds  $i$  définie par le plus grand nombre de points. Elle peut donc être extrapolée au delà du seuil afin de déterminer la position  $E_c^1$  du premier état virtuel. En traçant la droite horizontale à la valeur  $E_c^1$ , nous obtenons les positions des nœuds de l'état virtuel correspondant. Ces positions permettent d'améliorer la procédure d'interpolation des lignes de nœuds  $i$  définies par un nombre réduit de points. Un cas particulier concerne la dernière ligne de nœuds  $i$  ( $i = 65$  dans notre cas), qui sans les positions des nœuds des états virtuels n'existerait pas.

L'intersection des lignes de nœuds  $i$  ainsi obtenues avec la droite horizontale  $E = 0$  définissant le seuil fournit des positions de nœuds de l'onde  $s$  à énergie nulle. De ces positions de nœuds, en utilisant les résultats de la figure 2.1 ou de la figure 2.2, nous obtenons les valeurs des longueurs de diffusions.

### 2.2.2.4 Résultats

En utilisant cette procédure avec les données de la table 2.1 concernant les niveaux d'énergies des potentiels adiabatiques  $F_1 = F_2 = 1, F_t = 0$  et  $F_t = 2$ , nous avons déterminé les longueurs de diffusion correspondantes, que nous notons respectivement  $\mathcal{L}_S^0$  et  $\mathcal{L}_S^2$ . Les cinq lignes de nœuds  $i$  fournissent la même valeur (avec une différence relative de l'ordre de 0,01 %), ce qui montre la consistance interne de la procédure d'extrapolation.

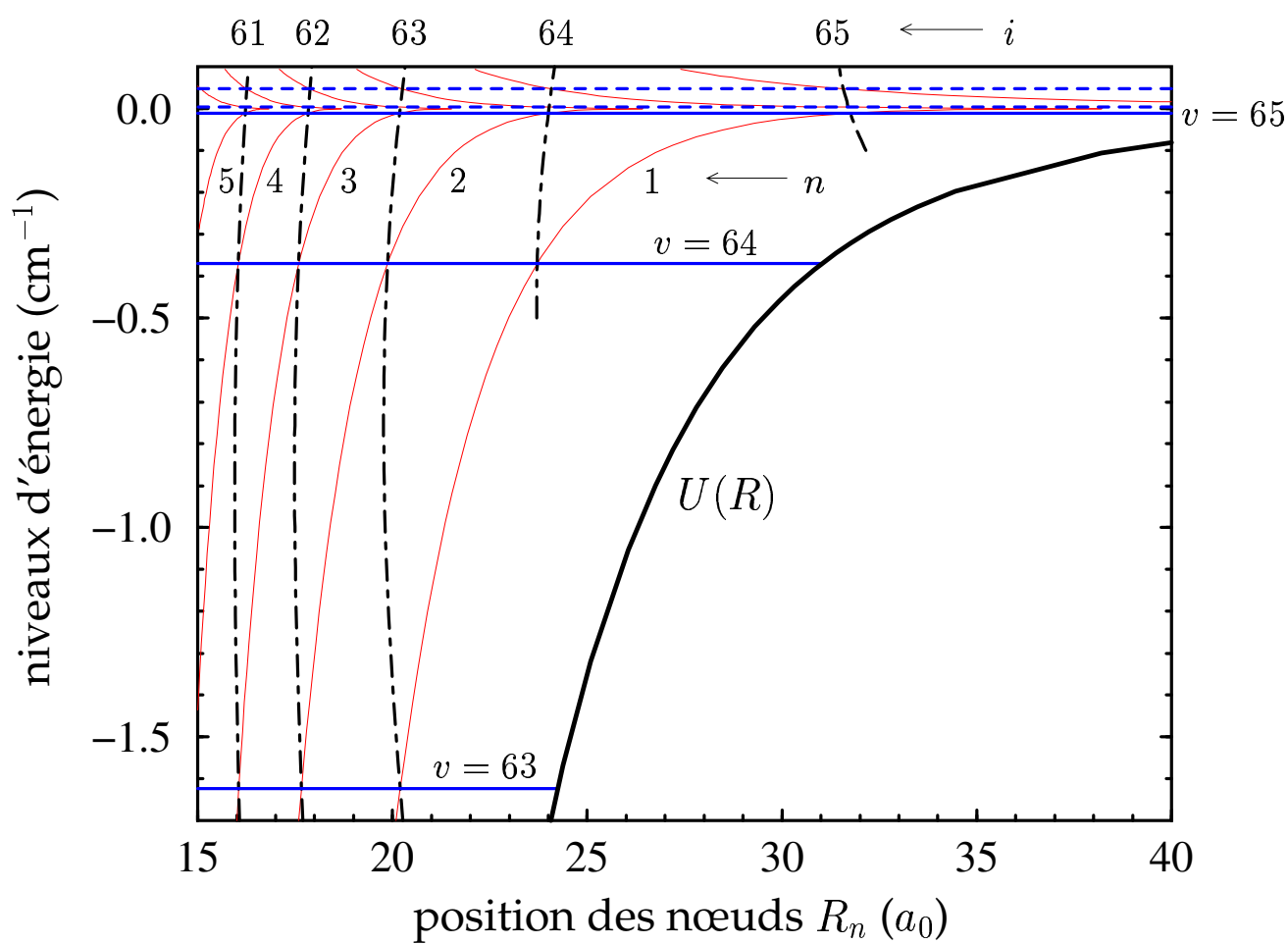


FIG. 2.6 – Illustration de la procédure d'extrapolation. .

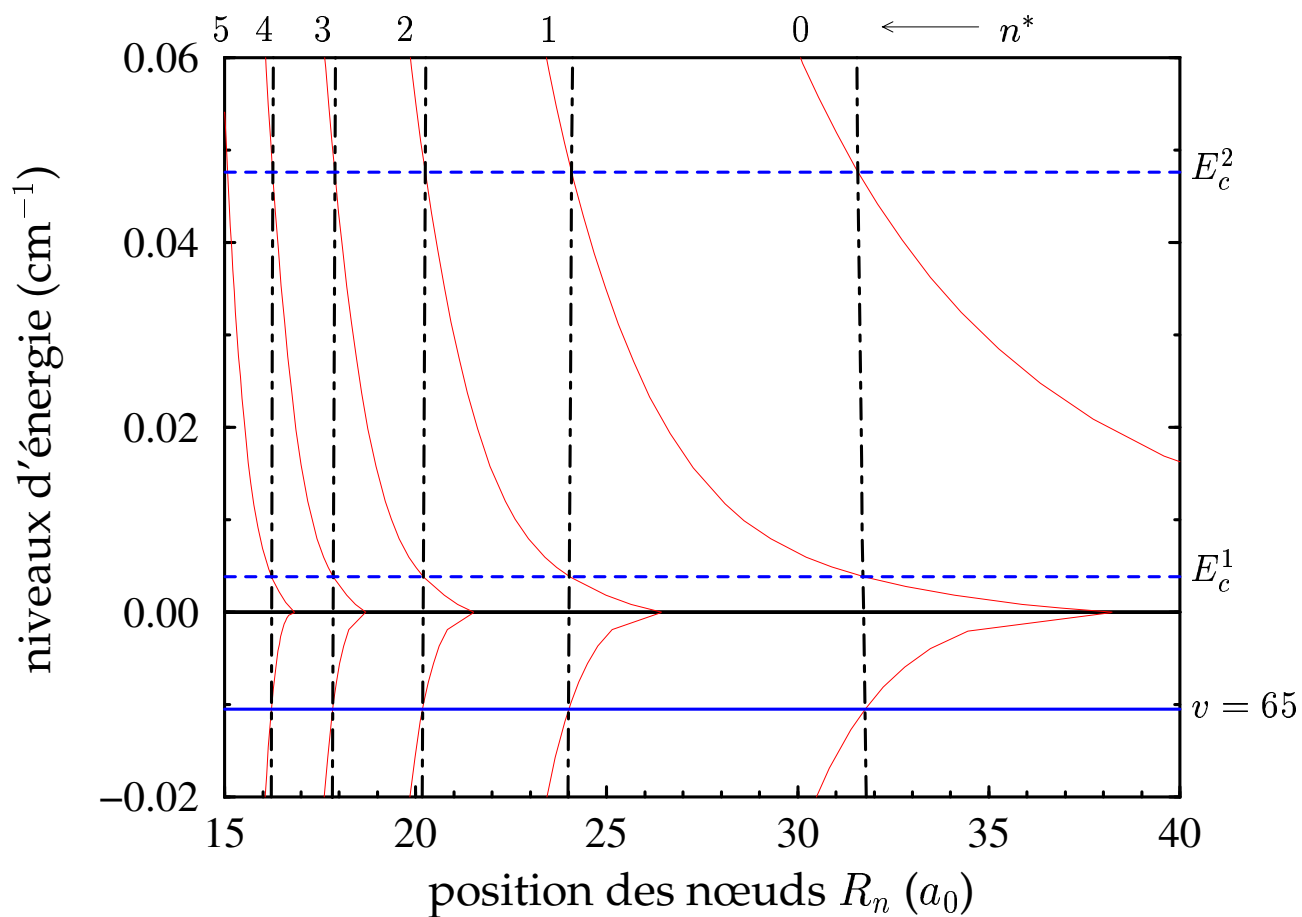


FIG. 2.7 – Zoom de la région  $E = 0$  (seuil) du précédent graphe.

| Réf.  | $C_6$ (u.a.) |
|-------|--------------|
| [87]  | 1540         |
| [123] | 1527         |
| [91]  | 1472         |
| [109] | 1500         |
| [69]  | 1539         |
| [69]  | 1561         |

TAB. 2.2 – Différentes déterminations du coefficient  $C_6$  pour l'interaction Na-Na, avec la référence donnée dans la première colonne. L'avant dernière valeur utilise une valeur de la polarisabilité de l'atome de sodium récemment mesurée [41].

| Réf. | $C_6$ (u.a.) | $F_1 = F_2 = 1, F_t = 0$ | $F_1 = F_2 = 1, F_t = 2$ |
|------|--------------|--------------------------|--------------------------|
| [91] | 1472         | 49,95 (49,58)            | 54,99 (54,68)            |
| [69] | 1539         | 49,98 (49,64)            | 55,10 (54,80)            |

TAB. 2.3 – Valeurs calculées des longueurs de diffusion (en rayon de Bohr  $a_0$ ) avec  $F_t = 0$  et  $F_t = 2$ , en utilisant deux valeurs du coefficient  $C_6$ , dont la référence est mentionnée dans la première colonne. Les valeurs indiquées entre parenthèses correspondent à un potentiel en  $R^{-6}$ . L'incertitude estimée est de  $1,6 a_0$ .

Les résultats finals dépendent de la valeur du facteur d'échelle  $\alpha_{scf}$ , c'est-à-dire de  $\mu$  et de  $C_6$ . Plusieurs valeurs récentes du coefficient  $C_6$  existent dans la littérature (cf. table 2.2). Parmi toutes ces valeurs, nous avons choisi la valeur 1539 u.a. [69], qui reste cohérente avec les valeurs de  $C_8$  et  $C_{10}$  [91] que nous avons utilisées dans la « méthode asymptotique à une voie », afin d'obtenir les courbes de potentiels adiabatiques  $F_1 = F_2 = 1, F_t = 0$  et  $F_t = 2$  (cf. section 1.1.1). Mentionnons également que le spin nucléaire du sodium vaut  $I = 3/2$  et que l'écart hyperfin  $(3s)^2S_{1/2}, F = 1 - (3s)^2S_{1/2}, F = 2$  vaut 1771,6 Mhz [14]. Les valeurs des longueurs de diffusion que nous avons obtenues pour deux valeurs de  $C_6$  sont indiquées dans la table 2.3. L'incertitude issue de la mesure de l'énergie des niveaux vibrationnels est estimée à  $1,6 a_0$ . Cette incertitude est essentiellement liée à l'erreur sur la valeur de l'énergie du dernier état lié ( $v = 65$ ). En effet, la différence d'énergie entre les niveaux  $v = 64$  et  $v = 65$  est connue avec une meilleure précision ( $0,0005 \text{ cm}^{-1}$ ) que l'énergie des deux niveaux pris séparément.

Les valeurs de  $\mathcal{L}_S^0$  et  $\mathcal{L}_S^2$  correspondant aux deux voies de dissociation  $F_1 = F_2 = 1, F_t = 0$  et  $F_t = 2$ , diffèrent de  $5 a_0$  (environ 10 %), ce qui est supérieur à l'incertitude de détermination. De plus, la précision de la différence entre  $\mathcal{L}_S^0$  et  $\mathcal{L}_S^2$  est certainement meilleure que celle de chacune des deux valeurs, puisque les différences d'énergie entre les paires de niveaux

$F_1 = F_2 = 1$ ,  $F_t = 0$  et  $F_t = 2$  pour  $v = 64$  et  $v = 65$  ont été directement mesurées avec une précision de l'ordre de  $0,0003 \text{ cm}^{-1}$ .

L'influence du  $C_6$  dans cette détermination est en réalité assez faible. Une variation de la valeur de  $C_6$  de l'ordre de 4 % résulte en une variation de la valeur de la longueur de diffusion de l'ordre de 0,1 %

### 2.2.3 Conclusion

Dans cette section, nous avons montré comment, à partir de mesures spectroscopiques précises des niveaux vibrationnels associés à l'asymptote  $F_1 = F_2 = 1$  du fondamental de  $\text{Na}_2$ , il était possible de déterminer les valeurs de deux longueurs de diffusion. En effet, la haute résolution de l'expérience (de l'ordre de 20 MHz) a permis pour les valeurs de  $v$  les plus élevées ( $v = 64$  et  $v = 65$ ) de résoudre la structure hyperfine et de mesurer la différence d'énergie entre des niveaux ayant des valeurs du moment angulaire total  $F_t$  différentes (et qui correspondent à deux voies de dissociation différentes). Nous avons également montré que de telles mesures spectroscopiques fournissent une détermination très précise des deux longueurs de diffusion correspondantes.

Cette détermination a été réalisée ici d'une façon simple et générale. Nous n'utilisons que la partie asymptotique des courbes de potentiel et nous effectuons des intégrations numériques simples en comparaison des autres méthodes qui utilisent des potentiels complets et résolvent des équations couplées. Notre méthode s'applique aux états du fondamental ( $X^1\Sigma_g^+$  ou  $a^3\Sigma_u^+$ ) de n'importe quel dimère d'alcalins. Le point clé de la méthode est la caractérisation de la phase d'une fonction d'onde (d'un état lié comme d'un état du continuum) par les positions de ses nœuds, qui sont faciles à calculer et qui permettent des représentations graphiques simples. Dans le cas que nous avons considéré ici (les états de  $X^1\Sigma_g^+$  de  $\text{Na}_2$ ), les résultats dépendent peu des potentiels asymptotiques choisis et la précision peut être directement reliée à la précision des mesures des énergies des états liés.

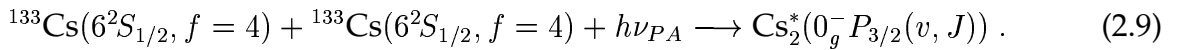
La valeur  $\mathcal{L}_S^2 = 55,1 \pm 1,6 a_0$  trouvée pour la voie de dissociation  $F_1 = F_2 = 1$ ,  $F_t = 2$ , qui est habituellement nommée  $a_{1,-1}$  lorsqu'elle est obtenue à partir de données collisionnelles, est en bon accord avec les calculs élaborés d'ajustement d'un spectre de photoassociation [133]. Pour l'autre voie de dissociation pour laquelle il y a des données expérimentales,  $F_1 = F_2 = 1$ ,  $F_t = 0$ , nous avons trouvé  $\mathcal{L}_S^0 = 50,0 \pm 1,6 a_0$ .

## 2.3 Détermination de la longueur de diffusion de l'état triplet du fondamental de Cs<sub>2</sub> à partir des minima d'intensité d'un spectre de photoassociation

### 2.3.1 Obtention de nœuds de l'onde $s$ à partir de la modulation d'intensité d'un spectre de photoassociation : principe de la méthode

De même que précédemment, l'idée principale pour déterminer la longueur de diffusion d'une voie de collision est d'obtenir un ou plusieurs nœuds de l'onde  $s$  à énergie nulle de ce potentiel diffuseur. Dans cette section, nous allons montrer comment nous pouvons obtenir cette information à partir de la modulation des intensités apparaissant sur les spectres de photoassociation de l'état  $0_g^- P_{3/2}$  du césium (cf. figure 2.10). Par ailleurs, afin d'obtenir la longueur de diffusion de l'état triplet du fondamental de Cs<sub>2</sub>, il a fallu réaliser la photoassociation d'atomes froids polarisés dans le sous niveau Zeeman  $f = 4$ ,  $M_f = 4$ . Avant de détailler ces différents points, exposons tout d'abord les idées qui vont nous permettre d'accéder aux données que nous recherchons, à savoir, des nœuds de l'onde  $s$  à énergie nulle.

La photoassociation (PA) consiste à créer avec un laser de photoassociation une molécule excitée à partir d'une paire d'atomes en collision. Dans les expériences qui vont nous intéresser ci-après, la réaction de photoassociation s'écrit :



À l'aide d'un raisonnement qualitatif, nous allons voir comment nous pouvons obtenir les nœuds de l'onde  $s$ . Pour cela, nous nous servons de la théorie de la photoassociation [37, 39, 76] : en champ fiable, le taux de photoassociation  $\Gamma_{PA}$  est proportionnel au facteur Franck-Condon de la transition « état libre-état lié » induite par le laser de photoassociation :

$$\Gamma_{PA} \propto \left| \int_0^{+\infty} \psi_i^{coll}(R) \phi_f^{mol}(R) dR \right|^2 . \quad (2.10)$$

Ensuite, nous poursuivons notre raisonnement qualitatif en exploitant l'idée suivante [130, 31, 64, 114] (cf. figure 2.8) : en raison des fréquences d'oscillation différentes entre la fonction d'onde du fondamental  $\psi_i^{coll}(R)$  décrivant deux atomes en collision (oscillation lente) et la fonction d'onde de l'état lié  $\phi_f^{mol}(R)$  décrivant la molécule excitée (oscillation rapide), le facteur Franck-Condon de la transition est proportionnel au carré du module de la fonction d'onde du fondamental évaluée au point de Condon externe du potentiel excité  $R_v^{ext}$ , qui est le point tournant classique (approximation delta) :

$$\Gamma_{PA} \propto \left| \psi_i^{coll}(R_v^{ext}) \right|^2 ; \quad \phi_f^{mol}(R) = \delta(R - R_v^{ext}) . \quad (2.11)$$

Cela permet d'expliquer les modulations d'intensité que nous observons sur les spectres de photoassociation de la figure 2.10, ces modulations traduisant la structure nodale de la fonction d'onde des deux atomes en collision.

L'approximation delta est d'autant meilleure que le niveau vibrationnel peuplé du puits externe de l'état  $0_g^- P_{3/2}$  est élevé. Par ailleurs, la différence de fréquence d'oscillation entre les fonctions d'onde initiale et finale est d'autant plus grande dans notre cas que l'état final a un comportement asymptotique en  $C_3/R^3$  alors que l'état initial a un comportement asymptotique en  $C_6/R^6$ .

D'après ce que nous venons de dire, nous voyons donc que si la fonction d'onde du fondamental  $\psi_i^{coll}(R)$  possède un nœud au point  $R_v^{ext}$ , le facteur Franck-Condon de la transition est nul et celle-ci n'a pas lieu. Par conséquent, en étudiant les minima du spectre de photoassociation, il est possible de déterminer des positions de nœuds de cette fonction d'onde et donc d'obtenir la valeur de la longueur de diffusion (cf. section 2.1). Par ailleurs, les positions des nœuds de l'onde  $s$  à énergie nulle dépendent de la longueur de diffusion, mais aussi des coefficients ( $C_6$ ,  $C_8$ ,  $C_{10}$ , échange asymptotique) définissant le potentiel du fondamental.

Comme nous venons de l'expliquer, les modulations en intensité d'un spectre de photoassociation donnent des renseignements sur le recouvrement entre la fonction d'onde des deux atomes en collision et de la fonction d'onde de la molécule excitée. De manière à en tirer des informations sur la fonction d'onde des atomes en collision elle-même, il est nécessaire de connaître les fonctions d'onde décrivant les différents états vibrationnels de la molécule excitée. La spectroscopie de photoassociation de l'état  $0_g^- P_{3/2}$  permet de reconstruire le puits de potentiel externe de cet état, et donc d'en déduire les fonctions d'onde des niveaux rovibrationnels de ce puits. C'est ce que nous verrons dans la section suivante.

D'autre part, le spectre de photoassociation présenté sur la figure 2.10 (a) a été réalisé avec des atomes non polarisés. Il faut par conséquent intervenir plusieurs voies de collision. Afin de déterminer la longueur de diffusion de l'état triplet du fondamental de  $\text{Cs}_2$ , notée  $a_T$ , une expérience de photoassociation analogue à la précédente a été réalisée avec cette fois-ci des atomes froids polarisés dans l'état hyperfin  $f = 4$ ,  $M_f = 4$ . La projection du moment angulaire total est alors maximale ( $M_{F_t} = 8$ ). De ce fait, la projection du spin électronique total doit aussi être maximale, ce qui implique que l'état moléculaire est purement triplet. Il s'agit donc d'un problème à une voie non couplée. Dans la section 2.3.3, nous décrivons brièvement l'expérience de photoassociation réalisée avec des atomes froids polarisés.

### 2.3.2 Détermination expérimentale du puits externe de l'état $0_g^- P_{3/2}$ : analyse des progressions rovibrationnelles

Dans cette section, nous allons voir que la spectroscopie de photoassociation de l'état  $0_g^- P_{3/2}$  permet de déterminer, à l'aide de méthodes d'analyse s'appuyant sur l'approxima-



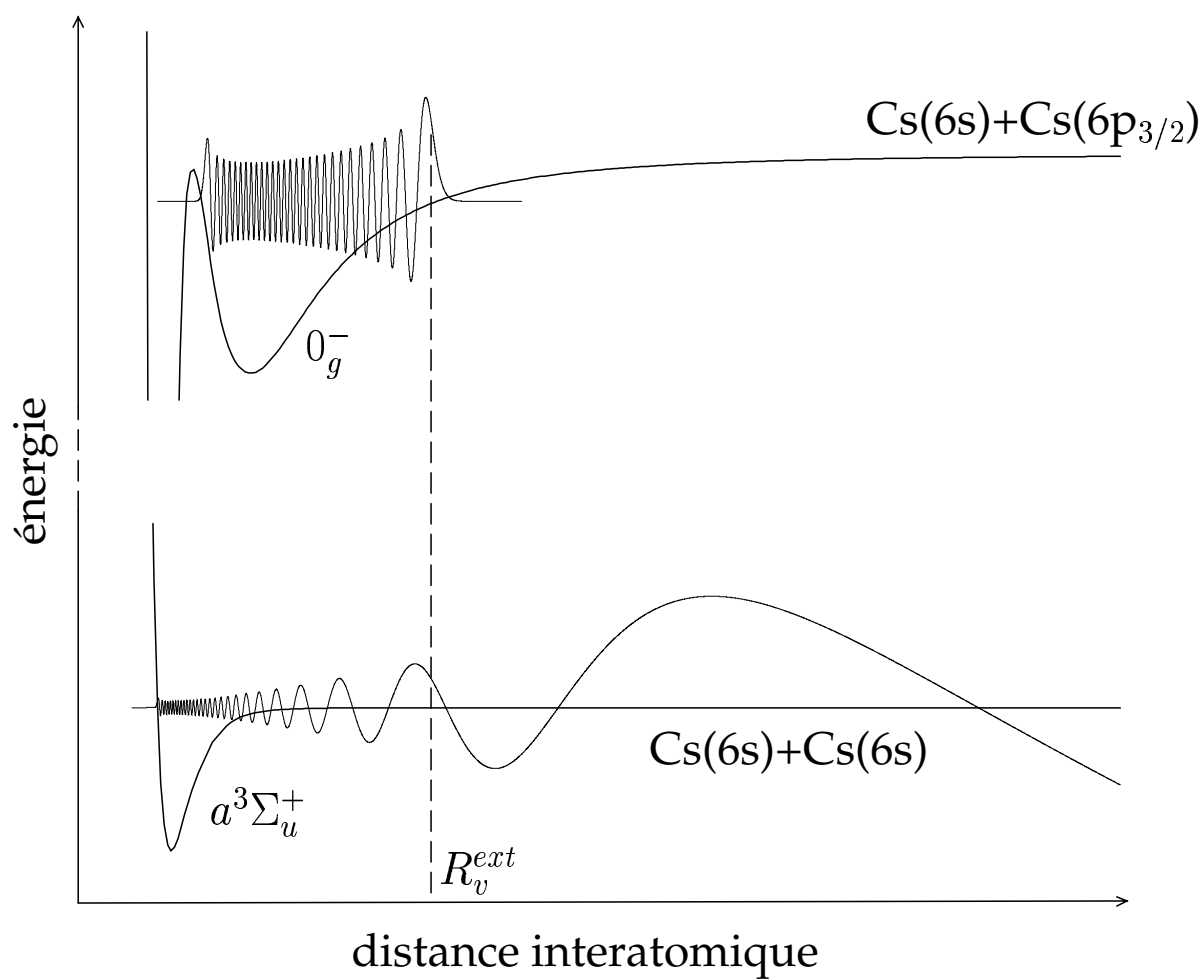
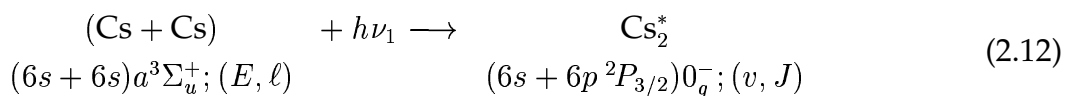


FIG. 2.8 – Courbes de potentiel et fonctions d'onde.

tion JWKB, les points tournants classiques interne et externe du puits externe de cet état, et donc de reconstruire ce puits. Notre propos n'est pas ici de décrire précisément les méthodes de spectroscopie utilisées (traitements RKR (Rydberg-Klein-Rees) et NDE (Near Dissociation Expansion)). Pour une étude détaillée, le lecteur pourra consulter les références [46, 28, 39, 76]. Nous nous contentons ici de donner les principaux résultats de ces études.

Sur le spectre de la figure 2.10 (a), les niveaux vibrationnels allant de  $v = 0$  à  $v = 132$  du puits externe du potentiel longue-portée de la molécule  $\text{Cs}_2$  ont pu être identifiés et leur structure rotationnelle est bien résolue jusqu'à  $J = 8$  pour les niveaux inférieurs à  $v = 74$  [46]. Ce spectre a été obtenu à partir de la réaction de photoassociation suivante :



Deux atomes de césium dans leur état fondamental ( $6s\ ^2S_{1/2}$ ) entrent en collision en présence d'un laser de photoassociation de fréquence  $\nu_1$  différente de celle du laser de refroidissement ou de piégeage d'une part, et décalée vers le rouge par rapport à la limite de dissociation  $6s\ ^2S_{1/2} + 6p\ ^2P_{3/2}$  d'autre part (cf. figure 2.9). Ces atomes peuvent alors absorber un photon  $\nu_1$  et peupler un niveau rovibrationnel ( $v, J$ ) du puits externe de l'état  $0_g^- P_{3/2}$  de la molécule excitée  $\text{Cs}_2^*$ . Une fraction significative de ces molécules retombe par émission spontanée sur des niveaux liés du potentiel  $a^3\Sigma_u^+$  du fondamental, du fait de la présence d'une fenêtre Franck-Condon favorable à courte distance internucléaire. Ces molécules forment ainsi des molécules translationnellement froides de longue durée de vie. Leur détection s'effectue en dénombrant les ions moléculaires  $\text{Cs}_2^+$  obtenus par ionisation à deux photons  $\nu_2$ . Le spectre de photoassociation représente le nombre d'ions moléculaires  $\text{Cs}_2^+$  détectés en fonction de la fréquence  $\nu_1$ . Les raies correspondent à des transitions résonnantes avec les niveaux liés du puits externe de l'état  $0_g^- P_{3/2}$ .

Une fois en possession des valeurs des énergies rovibrationnelles  $E_{v,J}$  fournies par le spectre de photoassociation, il est possible de déterminer les constantes rotationnelles  $B(v)$  et les énergies sans rotation  $G(v)$  associés à ces niveaux à l'aide des procédures suivantes : développement de Dunham et procédure NDE (Near Dissociation Expansion) pour les niveaux proches du seuil de dissociation (le développement de Dunham cesse d'être valable pour ces énergies). Ensuite, à l'aide de ces données, il est possible de déterminer les points tournants classiques internes et externes du puits externe de l'état  $0_g^- P_{3/2}$ , ainsi que les valeurs des énergies des états liés de ce puits. Ces informations sont obtenues à l'aide d'un traitement RKR (Rydberg, Klein et Rees), basé sur les formules suivantes :

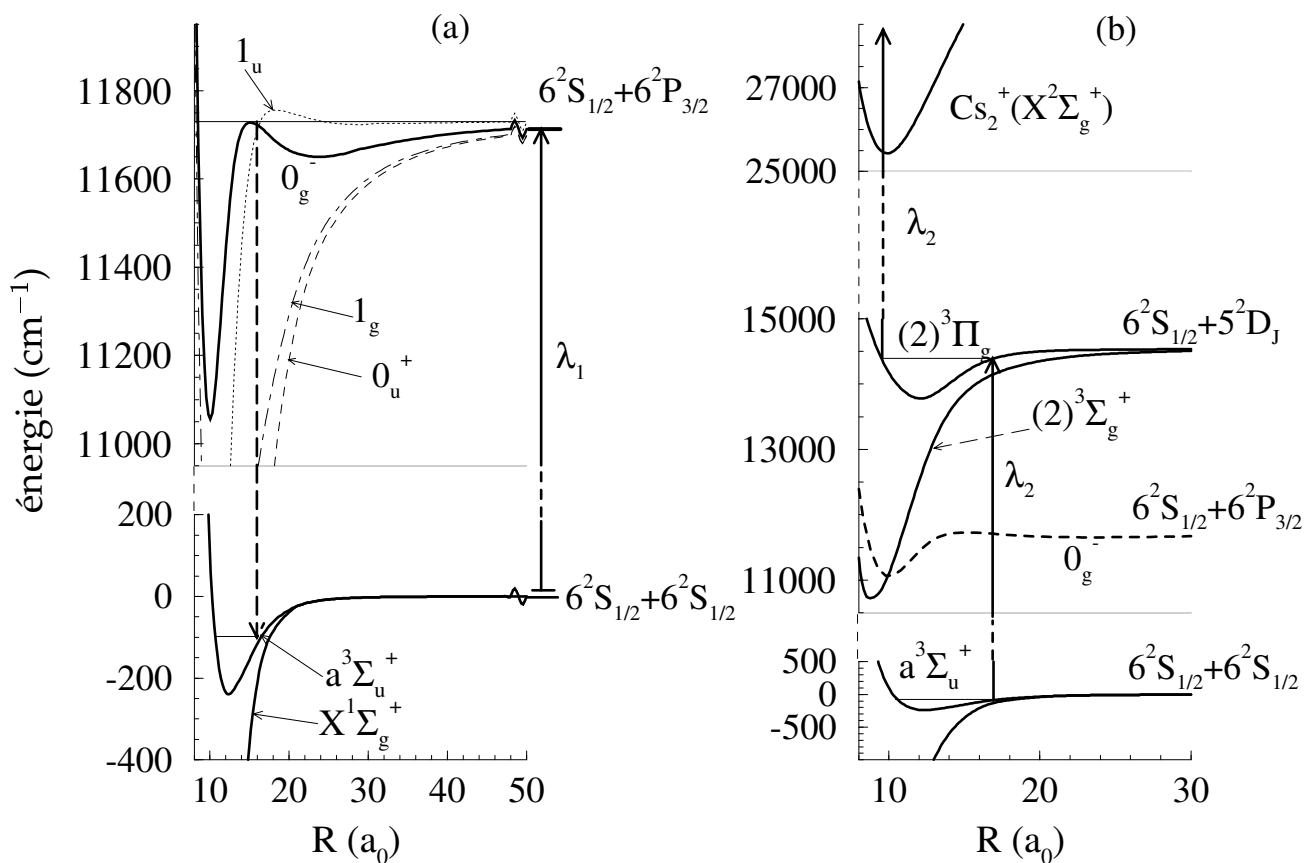


FIG. 2.9 – Transitions optiques mises en jeu dans la réaction de photoassociation avec des atomes froids de césium. (a) Photoassociation et désexcitation spontanée correspondant à la transition  $0_g^- \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ . (b) Ionisation à deux photons résonants des niveaux du potentiel  $a^3\Sigma_u^+$ .

$$R_v^{ext} - R_v^{int} = \frac{2\hbar}{\sqrt{2\mu}} \int_{v_{min}}^v \frac{du}{\sqrt{G(v) - G(u)}} \quad (2.13)$$

$$\frac{1}{R_v^{ext}} - \frac{1}{R_v^{int}} = \frac{2\sqrt{2\mu}}{\hbar} \int_{v_{min}}^v \frac{B(u)du}{\sqrt{G(v) - G(u)}} \quad (2.14)$$

où  $v_{min}$  correspond à la valeur extrapolée du nombre quantique de vibration (non entier) au minimum du potentiel. Cette analyse n'est valable que pour les niveaux tels que  $v < 74$  puisqu'au-delà, nous n'avons pas accès aux constantes rotationnelles. Par conséquent, le point tournant classique interne a été extrapolé à partir des valeurs obtenues à l'aide des niveaux rovibrationnels inférieurs, en supposant sa variation douce et régulière. De cette manière, les points tournants classiques externes ont pu être obtenus. Pour de plus amples détails, on pourra consulter la référence [46].

Une fois le potentiel construit, les énergies propres de vibration et de rotation sont calculées et comparées aux données expérimentales : la différence entre les niveaux expérimentaux et les niveaux calculés (par la méthode de Numérov [16]) est inférieure à  $0,01 \text{ cm}^{-1}$ , et les constantes de rotation sont calculées avec une précision meilleure que  $0,1 \%$ . Indiquons par ailleurs que cette étude a permis de déterminer la valeur de la position du minimum de ce puits ( $23,36 \pm 0,09 a_0$ ) ainsi que sa profondeur ( $77,94 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$ ).

### 2.3.3 Photoassociation d'atomes froids polarisés

Comme nous l'avons déjà fait remarquer à plusieurs reprises, le spectre de la figure 2.10 (a) présente une modulation de l'intensité des raies de photoassociation. Cependant, il est difficile d'analyser les données fournies par ce spectre car elles correspondent à une limite de dissociation dégénérée et donc à plusieurs, *a priori* distinctes, longueurs de diffusion. C'est pourquoi, afin de déterminer la longueur de diffusion triplet du césium, une autre expérience de photoassociation a été réalisée au laboratoire Aimé Cotton, utilisant cette fois-ci des atomes de césium polarisés dans le sous niveau Zeeman  $f = 4$ ,  $M_f = 4$ .

Le principe de l'expérience de photoassociation avec des atomes froids de césium ainsi que le détail concernant l'expérience elle-même peuvent être trouvés dans les références [46, 45, 26]. Brièvement, l'expérience consiste tout d'abord à charger un piège magnéto-optique (PMO) d'une vapeur composée d'atomes de césium. Les atomes froids ainsi obtenus sont ensuite polarisés en suivant la séquence temporelle suivante [38] : au temps  $t = 0$ , les lasers de refroidissement du PMO et le gradient de champ magnétique sont éteints durant 8 ms et 4 ms respectivement, et un champ magnétique de 6 G, orienté selon la direction du laser de photoassociation, est appliqué simultanément. Au temps  $t = 1 \text{ ms}$ , qui correspond environ au temps de montée du champ magnétique, un laser fonctionnant en mode pulsé est appliqué

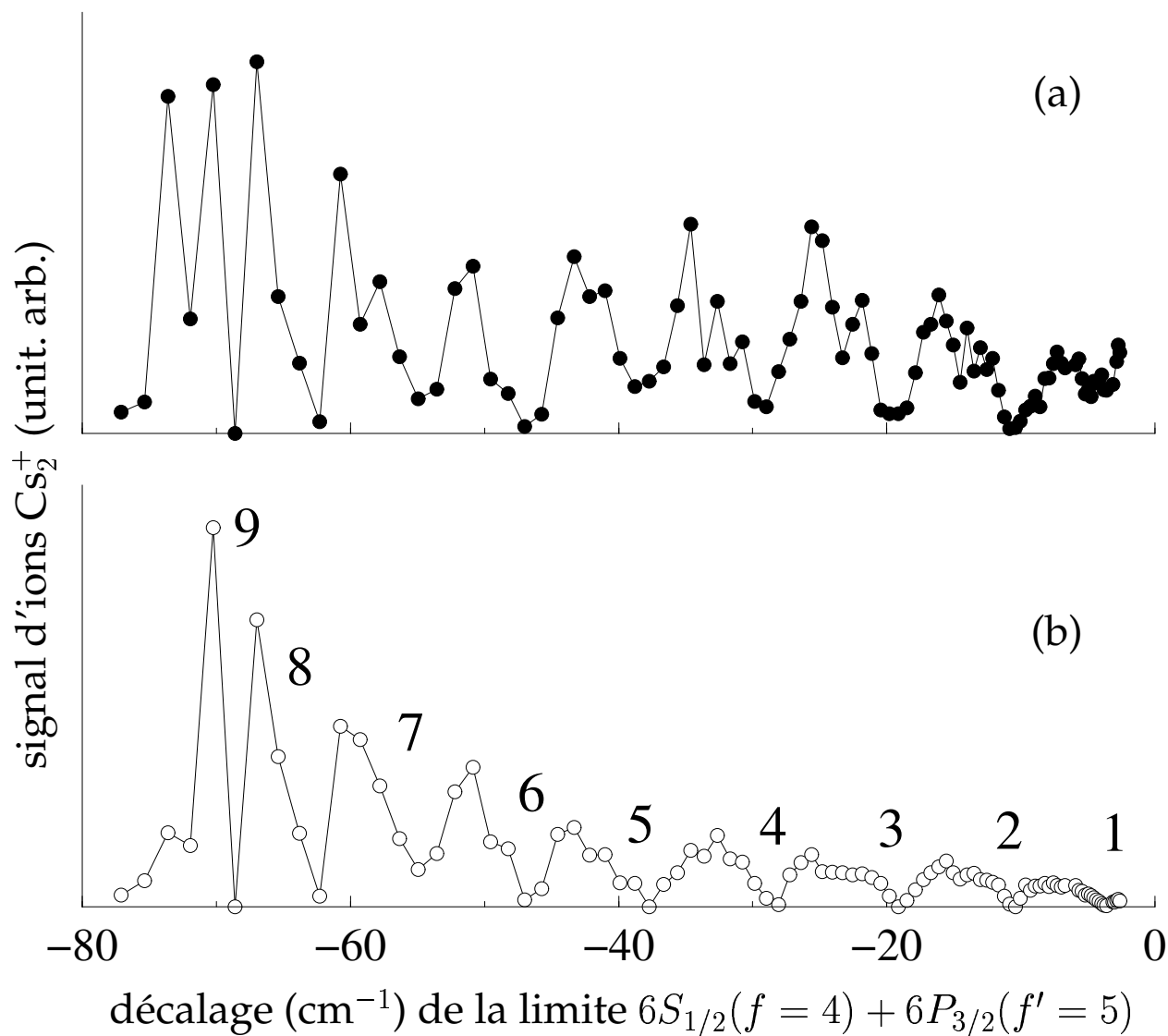


FIG. 2.10 – Intensité du signal de photoassociation relatif aux raies  $J = 2$  des états vibrationnels du puits externe du potentiel  $0_g^- P_{3/2}$  en fonction du décalage en fréquence du laser de photoassociation. La courbe (a) (ronds noirs) a été obtenue avec des atomes froids non polarisés dans l'état  $f = 4$  alors que la courbe (b) (ronds blancs) a été obtenue avec des atomes froids polarisés dans le sous niveau Zeeman  $f = 4$ ,  $M_f = 4$ . Sur cette seconde courbe apparaissent neuf minima d'intensité.

(le « pulse » dure 3 ms et son intensité est d'environ  $20 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ), se propageant le long du même axe que celui du laser de photoassociation avec une polarisation  $\sigma^+$  et accordé sur la transition atomique  $6s_{1/2}, f = 4 \rightarrow 6p_{3/2}, f' = 4$ . Après  $500 \mu\text{s}$  et durant 2,5 ms, le laser de photoassociation est appliqué (il s'agit d'un laser saphir-titane pompé par un laser à argon). À cet instant, le taux de polarisation est de l'ordre de 90 %. Les molécules ainsi formées, après s'être désexcitées vers le fondamental, sont ionisées par un laser à colorant fonctionnant en mode pulsé (la longueur d'onde est  $\lambda_I \sim 716 \text{ nm}$ , la durée du « pulse » vaut 7 ns et l'énergie du « pulse » est d'environ 1 mJ), pompée par un laser Nd-YAG ayant un taux de répétition de 10 Hz. Les ions sont extraits de la région d'interaction vers une zone sans champ, réalisant ainsi un spectromètre de masse à temps de vol qui sépare les ions  $\text{Cs}^+$  des ions  $\text{Cs}_2^+$ . Les ions sont enfin détectés sur une paire de galettes de microcanaux.

L'utilisation d'atomes froids polarisés est intéressante pour plusieurs raisons : tout d'abord, le potentiel d'interaction de ces atomes est « indépendant » du champ magnétique, alors que celui-ci est indispensable dans l'expérience pour les polariser. Un faible champ magnétique translate simplement le potentiel triplet  $F_t = 8$ ,  $M_{F_t} = 8$  et la paire d'atomes polarisés en collision subit la même correction à l'énergie. La situation est différente pour les autres potentiels. En effet, du fait des interactions hyperfines, ils sont des mélanges « singulet-triplet ». La présence d'un champ magnétique modifie différemment les états singulet et triplet par effet Zeeman. Ainsi, les potentiels d'interaction entre les deux atomes peuvent être changés par un champ magnétique. Dans certains cas, cette modification des potentiels peut conduire à une résonance de Feshbach (cf. section B.3). Par ailleurs, du fait de la symétrie de la fonction d'onde associée à cet état polarisé, seules les ondes partielles paires participent au processus de photoassociation [43]. Par conséquent, les raies vibrationnelles de l'état  $0_g^- P_{3/2}$  présentent une structure rotationnelle simplifiée, comme le montre la figure 2.11. De plus, les règles de sélection dipolaire électrique pour la réaction de photoassociation vers l'état  $0_g^- P_{3/2}$  sont  $J = \ell$ ,  $\ell \pm 2$  [39, 76]. La figure 2.11 prouve donc, du fait de l'absence de signal pour  $J = 4$ , que seule l'onde  $s$  participe au processus de photoassociation.

### 2.3.4 Analyse des minima d'intensité : détermination de la longueur de diffusion triplet du césium et du coefficient de Van der Waals du fondamental

#### 2.3.4.1 Détermination des zéros d'intensité

Le spectre de photoassociation obtenu avec des atomes froids polarisés (cf. figure 2.10 (b)) présente neuf minima d'intensité. Afin de pouvoir mettre en œuvre les idées développées au paragraphe 2.3.1, il nous faut déterminer les positions des zéros d'intensité. Sur les figures 2.10 (b) et 2.12, nous voyons que quatre zéros correspondent à des valeurs entières du nombre quantique de vibration :  $v = 67$  (minimum 2),  $v = 50$  (minimum 3),  $v = 28$  (minimum 5) et

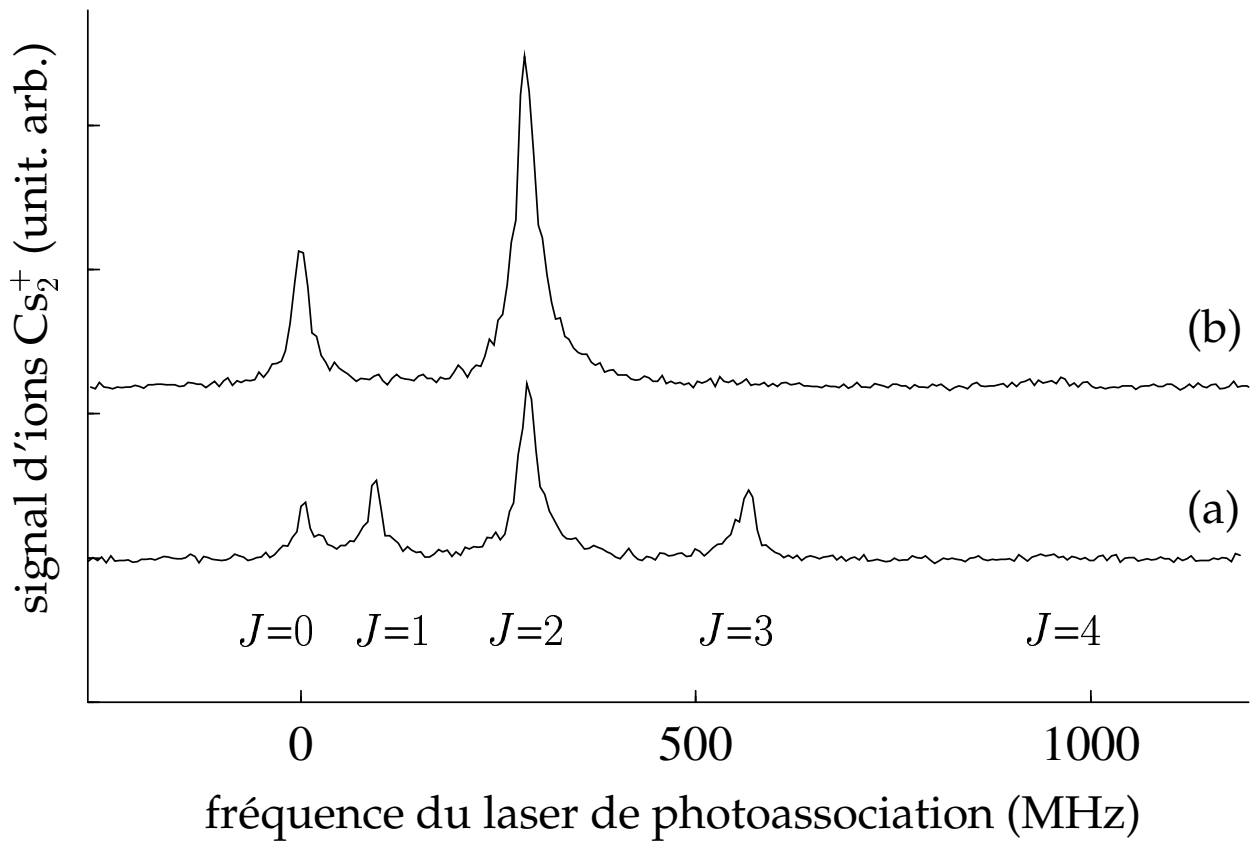


FIG. 2.11 – Structure rotationnelle du niveau  $v = 6$  de l'état  $0_g^- P_{3/2}$  pour des atomes non polarisés (a) et pour des atomes polarisés dans l'état  $f = 4, M_f = 4$  (b). On remarque dans le second cas la disparition des raies rotationnelles de valeurs  $J$  impaires. Par ailleurs, aucun signal n'est observé pour  $J = 4$ , si bien que l'on peut considérer que la seule onde partielle impliquée dans la réaction de photoassociation avec des atomes froids polarisés est l'onde  $s$  ( $\ell = 0$ ).

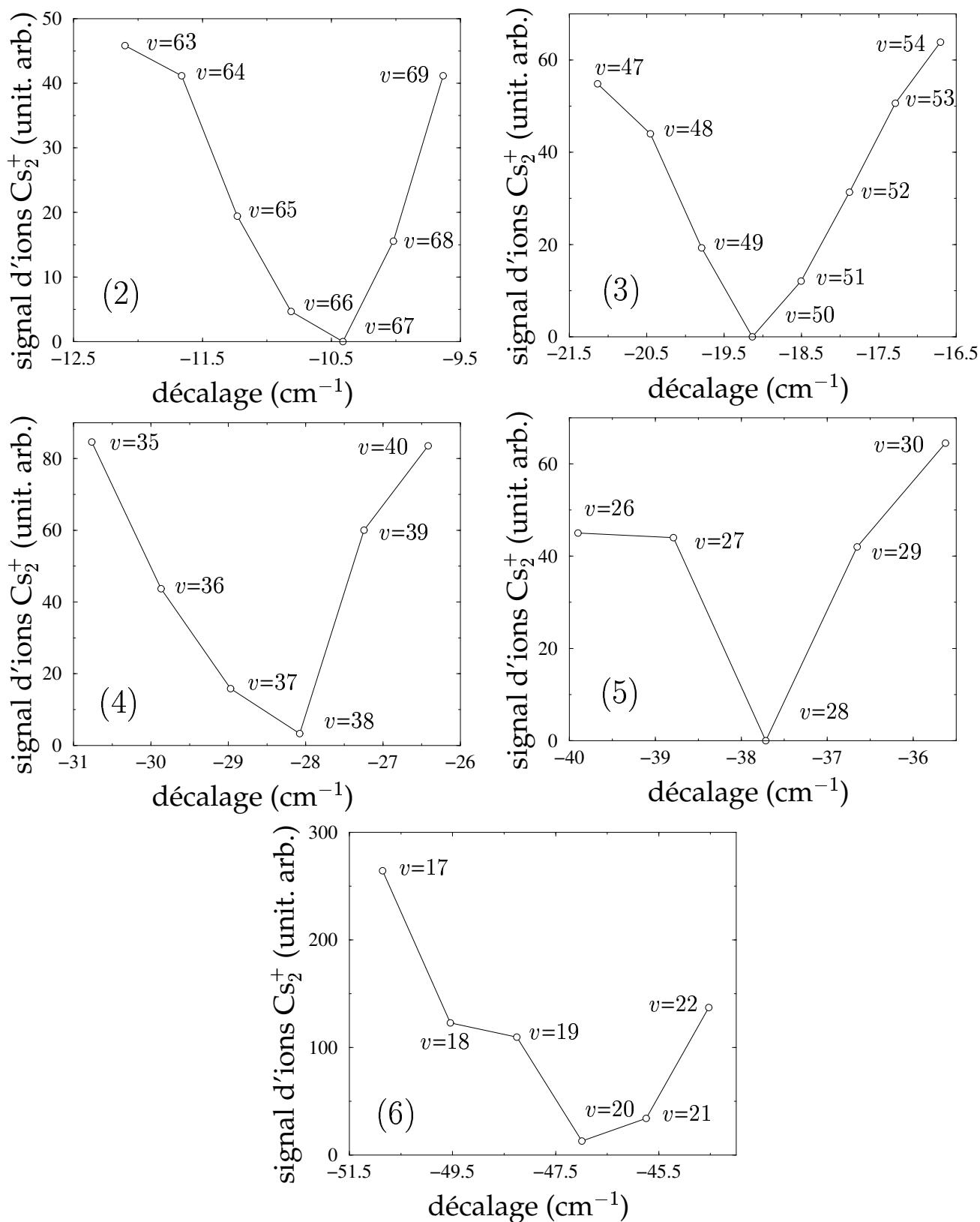


FIG. 2.12 – Détails des minima 2 à 6.



| $n$ | Position            | $\Delta_n^{exp} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ | $\sigma_n \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ | $R_v^{ext} \text{ (a}_0\text{)}$ |
|-----|---------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| 2   | $v = 67$            | -10, 415                                  | 0, 07                               | 59,2                             |
| 3   | $v = 50$            | -19, 142                                  | 0, 05                               | 47,6                             |
| 4   | $37 \leq v \leq 38$ | -28, 358                                  | 0, 1                                | 40,8 - 41,3                      |
| 5   | $v = 28$            | -37, 723                                  | 0, 05                               | 36,8                             |
| 6   | $20 \leq v \leq 21$ | -46, 554                                  | 0, 1                                | 33,5 - 33,9                      |
| 7   | $14 \leq v \leq 15$ | -54, 331                                  | 0, 1                                | 31,2 - 31,6                      |
| 8   | $v = 10$            | -62, 724                                  | 0, 1                                | 29,6                             |
| 9   | $v = 5$             | -68, 604                                  | 0, 05                               | 27,4                             |

TAB. 2.4 – Position en énergie  $\Delta_n^{exp} \pm \sigma_n$  des zéros d'intensité du spectre de photoassociation de l'état  $0_g^- P_{3/2}$  (cf. figures 2.10 (b) et 2.12). À titre indicatif, la position du point tournant classique externe  $R_v^{ext}$  correspondant aux niveaux vibrationnels associés aux minima est donnée.

$v = 5$  (minimum 9). Pour déterminer les autres zéros d'intensité, nous procédons comme suit : nous commençons par choisir plusieurs valeurs de  $v$  autour du minimum  $n$ . À l'aide de ces points, nous effectuons une interpolation quadratique du minimum d'intensité (cf. figure 2.13 (a)). Puis nous traçons la racine carrée du signal de photoassociation en affectant d'un signe plus les points situés à droite du minimum défini par l'interpolation quadratique, et d'un signe moins les points situés à gauche de ce minimum (cf. figure 2.13 (b)). Après quoi, nous interpolons la courbe obtenue et nous déterminons la valeur  $\Delta_n^{exp}$  du zéro d'intensité (cf. table 2.4). L'incertitude  $\sigma_n$  sur cette valeur est essentiellement due à l'incertitude sur les intensités mesurées, qui est de l'ordre de 10 %.

La procédure présentée ci-dessus est redondante. En fait, nous avons choisi la racine carrée du signal de photoassociation pour la raison suivante : comme nous le verrons dans la suite, la procédure que nous avons utilisé lors des calculs théoriques utilise la même méthodologie.

Enfin, mentionnons que, du fait de l'utilisation d'atomes froids polarisés, il est difficile d'obtenir la position  $\Delta_1^{exp}$  du premier nœud. En effet, le processus de photoassociation s'effectue pour cette expérience sans les lasers pièges. À faible désaccord, le laser de photoassociation perturbe fortement les atomes en raison de la pression de radiation. C'est pourquoi il n'a pas été possible d'obtenir l'intensité des raies autour de cette position, trop proche de la limite de dissociation.

#### 2.3.4.2 Procédure d'analyse des minima d'intensité

L'analyse des données est basée sur le principe exposé à la section 2.3.1 (approximation delta). Cependant, l'approche théorique décrite ci-dessous correspond au calcul exact de l'intégrale de recouvrement où, contrairement à l'équation (2.10), la variation en fonction de  $R$  du

| Réf.  | $C_6$ (u.a.) | $10^{-5} \times C_8$ (u.a.) | $10^{-8} \times C_{10}$ (u.a.) |
|-------|--------------|-----------------------------|--------------------------------|
| [87]  | 6855         | 9,025                       | 1,301                          |
| [91]  | 6331         | 9,630                       | 1,520                          |
| [109] | 6652         | 9,546                       | 1,358                          |
| [110] | 6408         | 9,091                       | 1,303                          |
| [34]  | 6851         |                             |                                |

TAB. 2.5 – Différentes déterminations des coefficients  $C_6$ ,  $C_8$  et  $C_{10}$  pour l'interaction Cs-Cs, avec la référence donnée dans la première colonne.

moment dipolaire de transition  $\mu(R)$  a été prise en compte :

$$\Gamma_{PA} \propto \left| \int_0^{+\infty} \psi_i^{coll}(R) \mu(R) \phi_f^{mol}(R) dR \right|^2. \quad (2.15)$$

Comme dans la référence [27], cette variation est obtenue à partir du calcul de l'intensité totale, c'est-à-dire de la somme des carrés des transitions de l'état hyperfin initial vers les vingt composantes hyperfines du potentiel  $0_g^- P_{3/2}$ . Pour le calcul de la fonction d'onde initiale (que nous approximons à l'onde  $s$  à énergie nulle), nous utilisons la « méthode asymptotique à une voie » avec les conditions aux limites (1.31). À l'exception du coefficient  $C_6$  (que nous allons déterminer), les coefficients  $C_8$  et  $C_{10}$  du développement multipolaire sont issus de la littérature (cf. table 2.5). Une valeur centrale pour ces coefficients (celle de la référence [109]) a été utilisée, car, comme nous le verrons plus loin, l'influence de ces coefficients est moindre comparée à celle du coefficient  $C_6$ . La contribution de l'échange asymptotique a aussi été incluse d'après les références [57] et [90]. Pour ce qui est de l'état final, nous calculons la fonction d'onde vibrationnelle par la méthode de Numérov [16] en utilisant la courbe de potentiel de l'état  $0_g^- P_{3/2}$ , obtenue à partir de l'analyse RKR (cf. section 2.3.2).

Après avoir fixé les valeurs des paramètres de la méthode asymptotique ( $a_T$ ,  $C_6$ ), nous obtenons la fonction d'onde initiale (onde  $s$  à énergie nulle). Puis, pour chaque minimum, nous calculons l'intégrale de recouvrement (2.15) pour plusieurs fonctions d'onde vibrationnelles de part et d'autre du minimum. En interpolant la courbe du recouvrement calculé en fonction du décalage, nous obtenons la valeur du décalage  $\Delta_n^{theor}(a_T, C_6)$  correspondant à un recouvrement nul (cf. figure 2.14 (a)). Ensuite, en répétant cette opération pour différentes valeurs de la longueur de diffusion  $a_T$  (ou de  $\theta_T$ , défini par  $\lambda_T = a_T/\alpha_{scf} = \tan(\theta_T)$  - cf. paragraphe 2.1), nous obtenons la courbe «  $\Delta_n^{theor}(a_T, C_6)$  vs  $\theta_T$  ». De cette courbe, nous pouvons déduire la valeur  $\theta_{T,n}^*(C_6)$  correspondant au décalage expérimental  $\Delta_n^{exp}$  (cf. figure 2.14 (b)). Enfin, en faisant varier le coefficient  $C_6$ , nous aboutissons à la figure 2.15 sur laquelle est représentée la variation de  $\theta_{T,n}^*(C_6)$  en fonction de  $C_6$  pour les minima 2 à 6. Ce choix sera justifié ci-après.

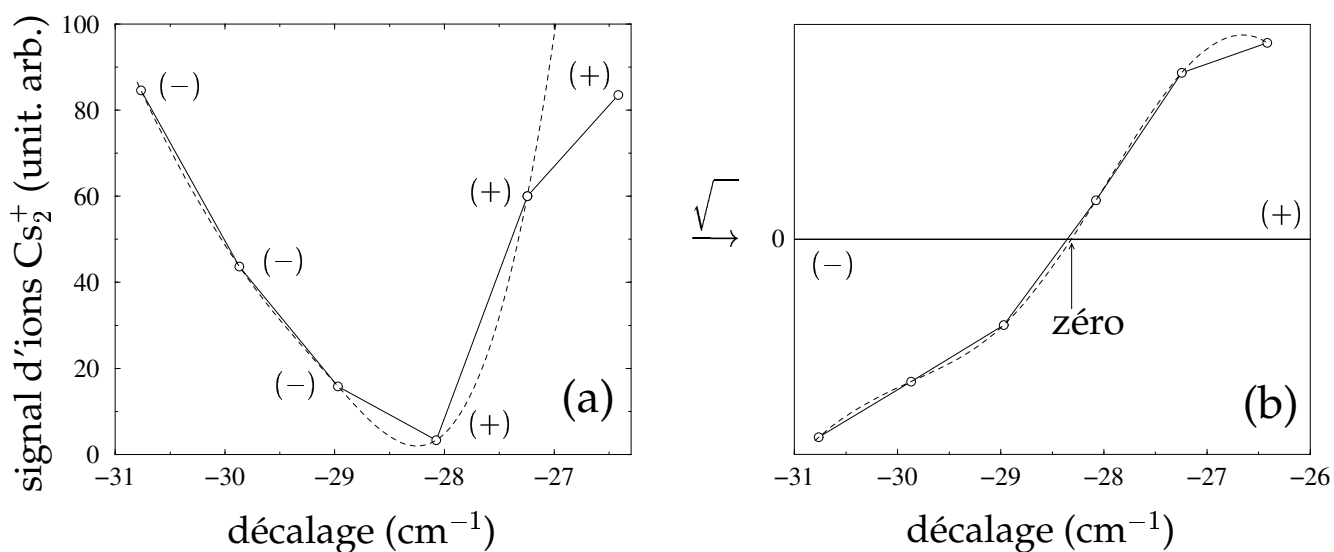


FIG. 2.13 – Principe de la détermination des zéros d'intensité lorsque ceux-ci ne correspondent pas à des valeurs entières du nombre quantique de vibration  $v$ .

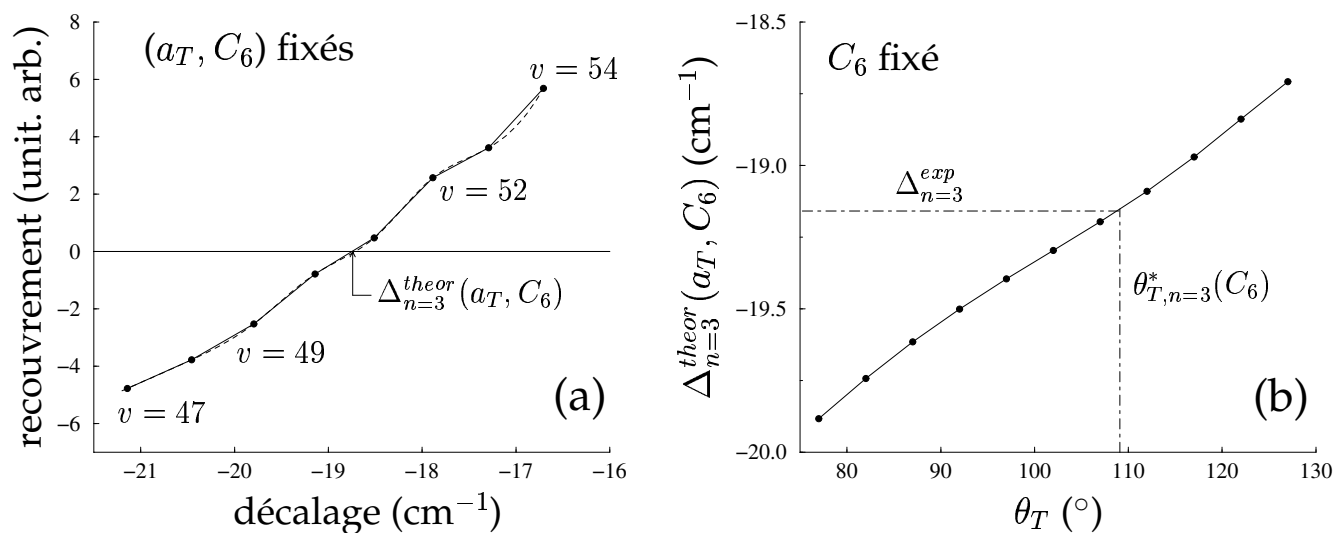


FIG. 2.14 – Procédure d'analyse des minima d'intensité. (a) Calculs de l'intégrale de recouvrement (2.15) pour une fonction d'onde initiale asymptotique obtenue après avoir fixé les paramètres  $a_T$  et  $C_6$  et plusieurs fonctions d'onde vibrationnelles « entourant » le minimum. (b) Détermination de la valeur de  $\theta_T$  correspondant à la position expérimentale du minimum, à  $C_6$  fixé.

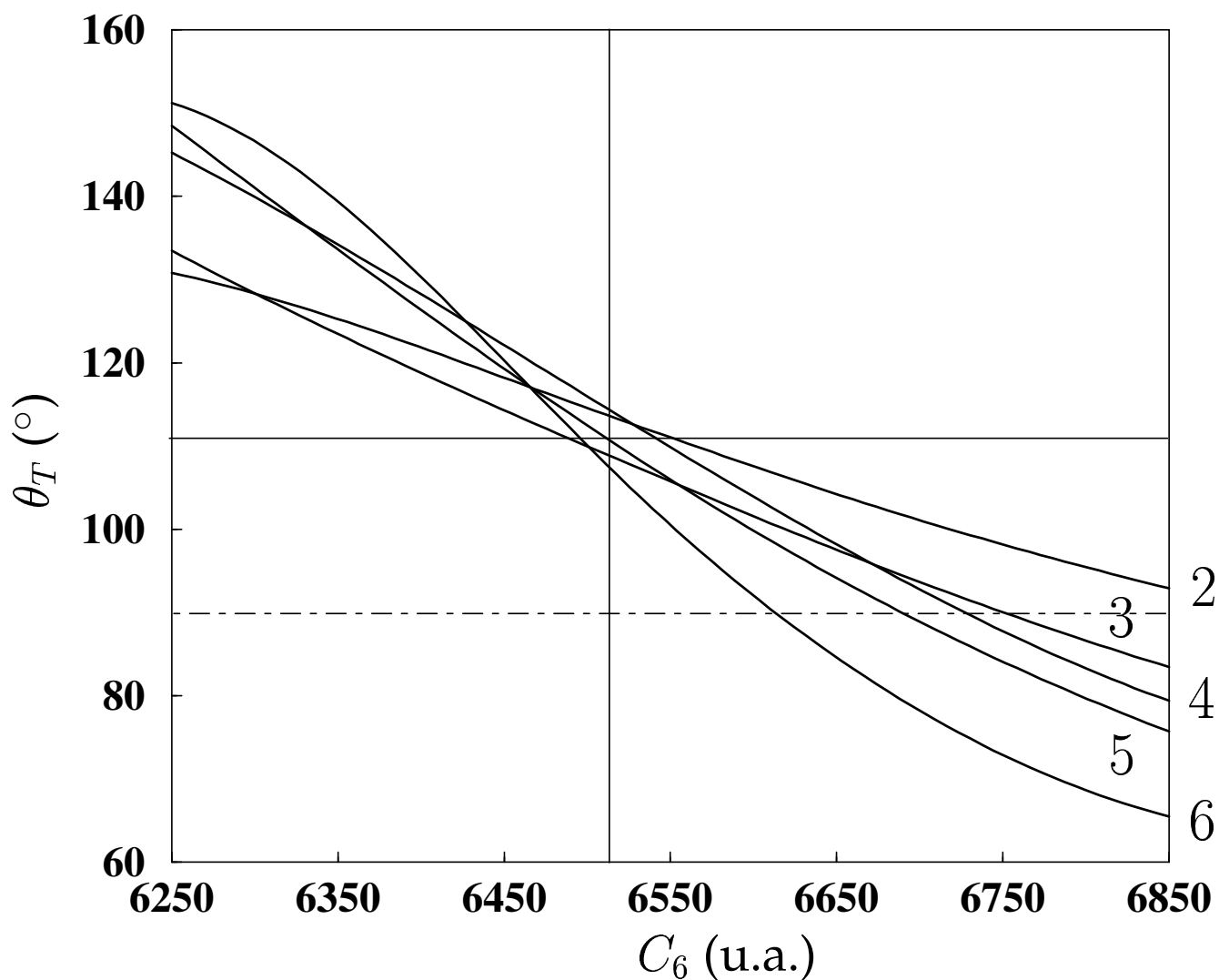


FIG. 2.15 – Angle caractéristique de la longueur de diffusion,  $\theta_T = \tan^{-1}(a_T/\alpha_{scf})$  (cf. équation (2.5)) en fonction du paramètre  $C_6$ . Les différentes courbes correspondent aux valeurs de  $\theta_{T,n}^*(C_6)$  obtenues pour les minima 2 à 6. Pour une valeur de  $\theta_T$  supérieure à  $90^\circ$  (ligne pointillée), la longueur de diffusion  $a_T$  est négative. Les résultats de notre analyse sont représentés en traits pleins.

Pour déterminer la valeur du couple  $\{\hat{C}_6, \hat{\theta}_T\}$  compatible avec l'ensemble des minima, nous utilisons une procédure de moindres carrés. Dans un premier temps, à valeur de  $C_6$  fixée, nous calculons :

$$\chi^2(C_6, \theta_T) = \sum_{n=2}^6 \left( \frac{\Delta_n^{exp} - \Delta_n^{theor}(a_T, C_6)}{\sigma_n} \right)^2 \quad (2.16)$$

puis nous déterminons la valeur  $\tilde{\theta}_T(C_6)$  qui minimise  $\chi^2(C_6, \theta_T)$ . Ensuite, en effectuant les calculs pour différentes valeurs de  $C_6$ , nous pouvons tracer deux courbes : la première courbe, «  $\chi^2(C_6, \tilde{\theta}_T(C_6))$  vs  $C_6$  », nous permet d'obtenir la valeur  $\hat{C}_6$  du minimum (cf. figure 2.16 (a)). La deuxième courbe est la courbe «  $\tilde{\theta}_T(C_6)$  vs  $C_6$  », qui nous permet, à partir de la valeur  $\hat{C}_6$  de déterminer de  $\hat{\theta}_T$  (cf. figure 2.16 (b)).

### 2.3.4.3 Résultats et discussion

L'utilisation de la procédure décrite ci-dessus avec les données de la table 2.4, nous a permis de déterminer la longueur de diffusion triplet  $a_T$  du césium ainsi que le coefficient de Van der Waals  $C_6$  (cf. figure 2.17) :

|                                                                                                                                                                                      |        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| $\begin{aligned} C_6 = \hat{C}_6 &= 6510 \pm 70 \text{ u.a.} \\ \theta_T = \hat{\theta}_T &= 110,7^\circ \pm 7,5^\circ \longrightarrow a_T = -530 \pm_{295}^{160} a_0 \end{aligned}$ | (2.15) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|

Ces résultats nécessitent plusieurs remarques :

- la fonction d'onde initiale a été calculée à énergie nulle alors que l'échantillon d'atomes froids polarisés est à environ 130  $\mu$ K. Cependant, si l'on tient compte de la température, on montre que la variation de la position du premier nœud, qui est théoriquement la plus sensible, n'est que de 1 %. En ce qui concerne les autres nœuds, la variation est infime. Par ailleurs, comme nous l'avons déjà fait remarqué (cf. paragraphe 2.3.4.1), le premier nœud étant mal déterminé expérimentalement, il a été exclu de l'analyse ;
- les trois derniers minima (7,8 et 9), qui correspondent à des niveaux vibrationnels  $v < 20$  ont aussi été exclus de l'analyse. En effet, pour ces minima, le nombre de point expérimentaux est réduit du fait de l'espacement grandissant entre les niveaux vibrationnels. Par conséquent, la détermination des zéros d'intensité est incertaine. De plus, pour  $v \leq 20$ , des phénomènes de saturation dynamique sont attendus aux énergies laser utilisées. Par exemple, pour  $v = 17$  (le point tournant externe  $R_{17}^{ext}$  se situe à 34,2  $a_0$ ), le taux de photoassociation par atome est de l'ordre de 0,1 s<sup>-1</sup> [39]. Pour un atome donné, le taux de passage d'un autre atome à la distance  $R_{17}^{ext}$  à laquelle la réaction de photoassociation se produit est de l'ordre de 0,03 s<sup>-1</sup> si l'on considère une densité de l'ordre de 10<sup>10</sup> cm<sup>-3</sup> et une vitesse relative moyenne de 0,1 m/s. Le taux de remplissage du volume

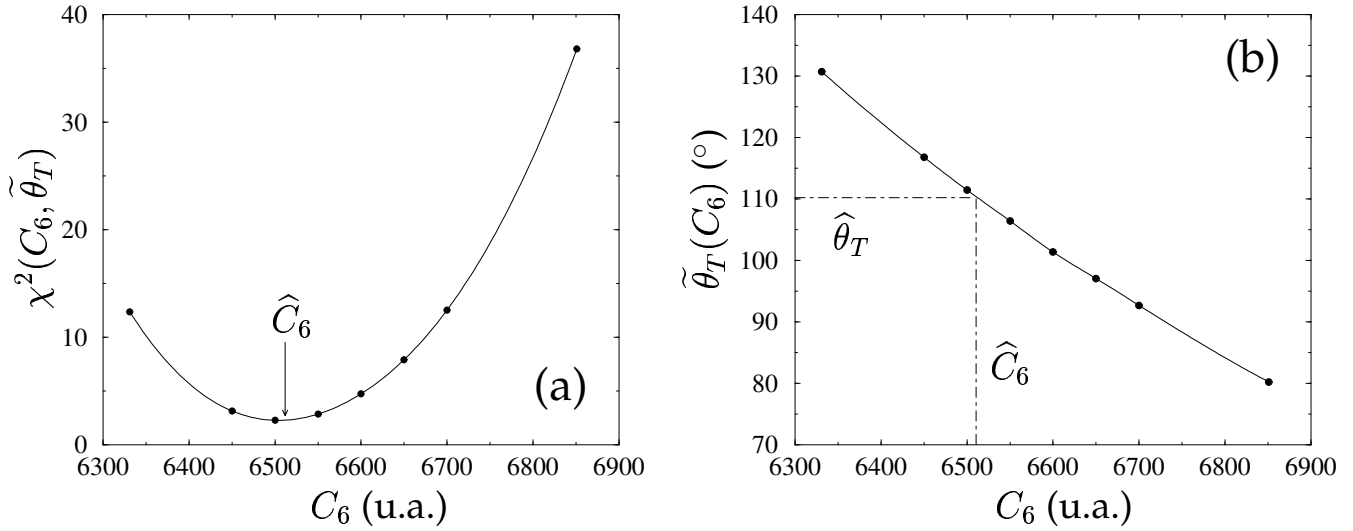


FIG. 2.16 – Détermination du couple  $\{\hat{C}_6, \hat{\theta}_T\}$  compatible avec l'ensemble des minima. (a) Détermination de  $\hat{C}_6$ . (b) Détermination de  $\hat{\theta}_T$ .

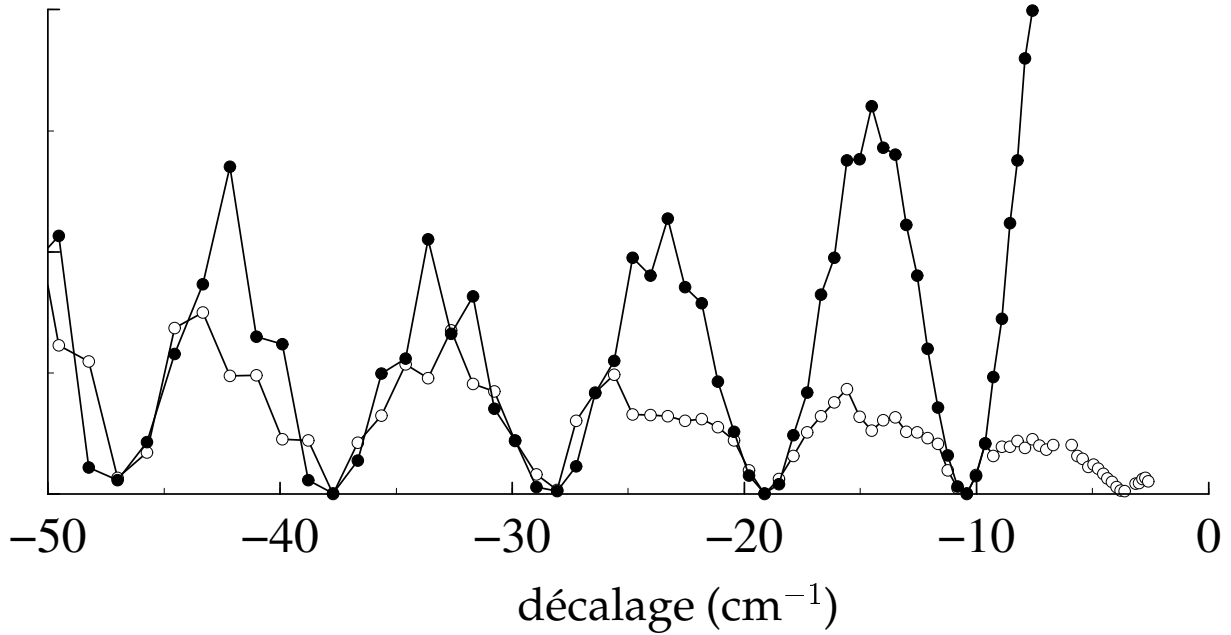


FIG. 2.17 – Superposition du spectre expérimental de la figure 2.10 (b) (ronds blancs) et du spectre théorique (ronds noirs) obtenu en multipliant les carrés des recouvrements (2.15) par les rapports de branchement avec les états liés du potentiel triplet du fondamental. Ce calcul utilise le potentiel RKR  $0_g^- P_{3/2}$  de la référence [46]. Quant au calcul de la fonction d'onde radiale du fondamental, il utilise les paramètres suivants :  $C_6 = 6510$  u.a.,  $C_8 = 954600$  u.a.,  $C_{10} = 135800000$  u.a.,  $\mathcal{D}^{echg} = 0,00007$  et  $a_T = -530 a_0$ .

| Réf.     | $a_T$ ( $a_0$ )      | Méthode                                    |
|----------|----------------------|--------------------------------------------|
| [138]    | $-1100 < a_T < -200$ | Déplacement collisionnel dans les horloges |
| [9]      | $ a_T  > 260$        | Relaxation d'un piège anisotrope           |
| [71]     | $-380 < a_T < -315$  | Synthèse de résultats expérimentaux        |
| [80]     | $ a_T  > 600$        | Traitement théorique de [9] et [120]       |
| [79]     | $a_T \simeq 400$     | Collision de deux « balles » d'atomes      |
| [38]     | $-370 < a_T < -875$  | Photoassociation d'atomes froids polarisés |
| [82, 20] | $2300 < a_T < 2500$  | Résonances de Feshbach                     |

TAB. 2.6 – Différentes déterminations de la longueur de diffusion triplet du césium.

dans lequel la photoassociation a lieu est donc inférieur au taux de photoassociation, de sorte que le modèle perturbatif de la photoassociation sur lequel s'appuie notre analyse pourrait ne plus être totalement valable ;

- nous avons choisi, pour les coefficients  $C_8$  et  $C_{10}$ , les valeurs de la référence [109], si bien que ces coefficients (tout comme ceux de l'interaction d'échange asymptotique), ne jouent pas le rôle de paramètre dans la procédure que nous avons utilisée. Néanmoins, nous avons vérifié, en utilisant les différentes valeurs de la table 2.5 qu'un changement de la valeur de ces coefficients n'affectait pas de façon sensible les résultats. Une modification de l'ordre de 10 % de la valeur de  $C_8$  change la valeur de  $\hat{C}_6$  d'environ 0,3 %. En effet, aux distances où se produit la réaction de photoassociation, l'interaction en  $C_6/R^6$  est dominante, même s'il est à noter que plus le numéro du minimum est élevé, plus l'influence du  $C_8$  augmente ;
- concernant l'énergie d'échange asymptotique, les valeurs de la référence [57] ont été préférées à celles de la référence [90], car elles permettent d'obtenir une valeur de  $\chi^2(C_6, \theta_T)$  deux fois plus faible. Par ailleurs, notre étude du chapitre 4 a montré que la meilleure valeur pour l'échange asymptotique correspond à 1,25 fois la valeur donnée dans la référence [57] ;
- nous avons également vérifié que les effets de retard pour les deux asymptotes  $6s + 6s$  et  $6s + 6p_{3/2}$  sont négligeables ;
- enfin, l'effet de l'intensité du laser de photoassociation lui-même sur la détermination des minima de photoassociation a été testé. C'est ainsi qu'il a été vérifié que le rapport de l'intensité des raies de photoassociation au voisinage d'un minimum de photoassociation ( $v = 17, 18, 20$ ) variait peu en fonction de l'intensité du laser [39, 76].

Par ailleurs, dans la table 2.6, nous avons regroupé les différentes déterminations de la longueur de diffusion triplet du césium existant dans la littérature. Nos résultats sont compatibles avec l'ensemble des déterminations obtenues antérieurement à la nôtre. Cependant, nous voyons également que nous sommes en désaccord avec la détermination la plus récente,

obtenue au NIST en analysant des expériences de résonances de Feshbach au sein d'un piège dipolaire de césium réalisées par l'équipe expérimentale de Steven Chu à Stanford [20]. L'analyse du NIST a également fourni une valeur du coefficient  $C_6$  :  $C_6 = 6890 \pm 35$  u.a. [82]. Nos résultats et ceux du NIST, bien qu'en désaccord sur les valeurs obtenues, sont en accord sur le fait que le césium est au voisinage d'une résonance de diffusion pour l'état triplet, comme ont pu l'observer les auteurs de la référence [9]. La détermination de la valeur et du signe de la longueur de diffusion triplet est donc extrêmement délicate. D'autre part, si l'on utilise les valeurs du NIST dans notre modèle, l'accord n'est pas satisfaisant ; en particulier, nous aboutissons à un taux de photoassociation nul pour la raie vibrationnelle  $v = 38$  alors qu'un signal faible mais non nul est détecté.

Les expériences de S. Chu et l'analyse du NIST semblent très solides. Le seul effet systématique qui semble pouvoir fausser leur détermination est l'effet du laser Nd :YAG utilisé pour piéger les atomes de césium. Les auteurs ont cependant modifié son intensité d'un facteur deux sans que cela n'aboutisse à une modification majeure de la longueur de diffusion. Dans l'expérience de photoassociation que nous avons analysée, nous nous sommes basés sur une théorie perturbative de la photoassociation et sur la détermination du puits externe de l'état  $0_g^- P_{3/2}$  par des analyses de type RKR et NDE. En ce qui concerne la théorie de la photoassociation utilisée, celle-ci reproduit bien les données expérimentales [37, 39, 76]. Pour ce qui est des analyses RKR et NDE, il s'agit de méthodes qui ont montré leur grande efficacité pour la détermination précise de courbes de potentiel à partir de données de spectroscopie moléculaire. C'est pourquoi, dans un premier temps, ces méthodes ont été utilisées pour ajuster le potentiel à double puits de l'état électronique excité  $0_g^- P_{3/2}$ . Néanmoins, le problème est qu'il s'agit d'une molécule à longue portée, où l'interaction est dominée par le terme dipôle-dipôle en  $R^{-3}$ . La branche répulsive du puits externe n'a donc pas le comportement exponentiel rapidement décroissant des courbes moléculaires habituelles, où l'interaction d'échange est dominante.

Une nouvelle méthode a donc par la suite été développée au laboratoire Aimé Cotton : les courbes de potentiel  $0_g^- P_{1/2}$  et  $0_g^- P_{3/2}$  sont calculées comme un mélange de deux courbes asymptotiques couplées par une interaction de structure fine dépendant de la distance internucléaire. Les coefficients du développement multipolaire, comme la dépendance de l'interaction de structure fine en fonction de la distance internucléaire, sont alors ajustés sur les résultats expérimentaux par une méthode de minimisation appelée « stimulated annealing » [56, 7]. La méthode donne pour la première fois une très bonne précision ( $10^{-3}$ ) sur la durée de vie atomique, reproduisant en particulier la différence entre les niveaux  $P_{1/2}$  et  $P_{3/2}$ . L'analyse par la méthode décrite au paragraphe 2.3.4.2 du spectre de photoassociation de la figure 2.10 (b) a donc été refaite en utilisant le nouveau potentiel<sup>3</sup>  $0_g^- P_{3/2}$  déterminé par cette méthode (cf. figure 2.18). Les résultats obtenus sont :  $C_6 = 6730 \pm 70$  et  $\theta_T = 89,3^\circ \pm 7,5^\circ$ . Dans cette

<sup>3</sup>Pour ce potentiel, le minimum du puits externe se situe à  $23,81 a_0$  et sa profondeur est de  $78,026 \text{ cm}^{-1}$ .



nouvelle analyse, le signe de  $a_T$  n'a pu être déterminé. Ces nouveaux résultats sont certes plus proches de ceux du NIST mais ne sont toujours pas compatibles.

Depuis la publication des articles [38] et [82], plusieurs travaux concernant la détermination du coefficient  $C_6$  du césium ont été publiés :  $C_6 = 6860 \pm 60$  u.a. [75],  $C_6 = 6828 \pm 19$  u.a. [35],  $C_6 = 6859 \pm 25$  u.a. [81] et  $C_6 = 6836 \pm 100$  u.a. [6]. De plus, les analyses des données issues des expériences de photoassociation à deux couleurs réalisées au laboratoire Aimé Cotton (cf. section 4.2) nous ont permis d'aboutir à la valeur préliminaire  $C_6 = 6830$  a.u. Il apparaît donc que ce coefficient a une valeur supérieure à 6800 u.a. Regardons à présent ce que cela implique pour l'analyse du spectre de photoassociation de la figure 2.10 (b). Nous avons vu précédemment qu'un élément important intervenant dans notre analyse est le potentiel  $0_g^- P_{3/2}$ . En utilisant les paramètres que nous avons déterminé à la section 4.2.2.3, nous pouvons calculer les recouvrements (2.15). Les carrés de ces recouvrements multipliés par les rapports de branchement avec les états liés du potentiel triplet du fondamental permettent d'obtenir un spectre théorique. La figure 2.20 présente la superposition du spectre expérimental de la figure 2.10 (b) et des spectres théoriques obtenus en utilisant les deux potentiels  $0_g^- P_{3/2}$  disponibles dans la littérature : le potentiel RKR [46] et le potentiel obtenu par la procédure dite de « stimulated annealing » [7]. Qu'observe-t-on ? Pour les décalages les plus grands ( $v < 10$ ), le spectre théorique de la figure 2.20 (a) et le spectre expérimental sont décalés de deux niveaux vibrationnels. Par contre, les deux spectres de la figure 2.20 (b) ne sont décalés l'un par rapport à l'autre que d'un seul niveau vibrationnel. Cela tient aux différences entre les deux potentiels  $0_g^- P_{3/2}$ , notamment autour de la position d'équilibre (cf. figure 2.19). Maintenant, si l'on ajoute un, puis deux niveaux vibrationnels supplémentaires au potentiel RKR, nous voyons que la différence aux grands décalages entre le spectre expérimental et le spectre théorique disparaît dans le dernier cas (cf. figure 2.21). Cela tend à prouver qu'il manquerait deux niveaux au puits externe de l'état  $0_g^- P_{3/2}$ . Cette hypothèse reste à être validée expérimentalement même si la détermination expérimentale des positions des premiers niveaux du puits externe du potentiel  $0_g^- P_{3/2}$  est difficile. En effet, le recouvrement des fonctions d'onde est faible, de sorte que l'extraction d'un signal de photoassociation en dehors du bruit est rendue difficile. Cependant, afin de modifier ces recouvrements, d'autres perspectives expérimentales s'offrent à nous : la première serait d'utiliser des atomes froids de césium dans l'état  $f = 3$ . Une autre possibilité consisterait à utiliser des atomes polarisés dans le sous niveau Zeeman  $f = 3$ ,  $M_f = 3$  et à se servir des résonances de Feshbach induites par un champ magnétique [76]. Par ailleurs, la possibilité de modification du taux de photoassociation par des effets perturbatifs d'ordre supérieur est en cours d'étude. Aux intensités lumineuses utilisées dans l'expérience, ces effets semblent très faibles.

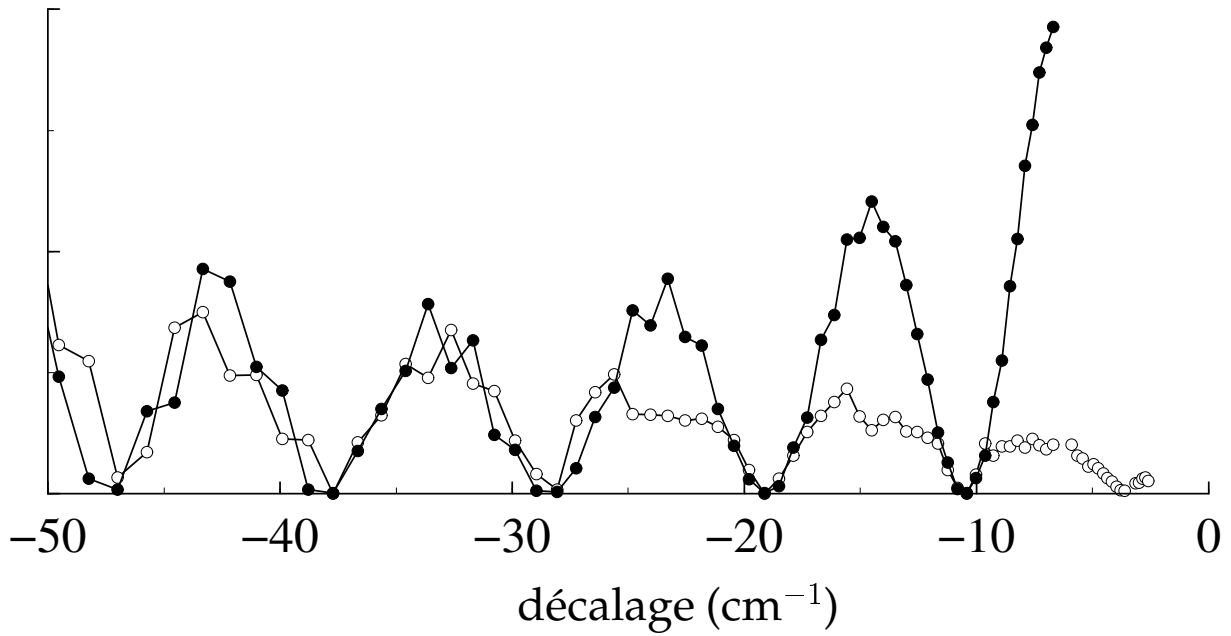


FIG. 2.18 – Superposition du spectre expérimental de la figure 2.10 (b) (ronds blancs) et du spectre théorique (ronds noirs) obtenu en multipliant les carrés des recouvrements (2.15) par les rapports de branchement avec les états liés du potentiel triplet du fondamental. Ce calcul utilise le potentiel  $0_g^- P_{3/2}$  de la référence [7]. Quant au calcul de la fonction d'onde radiale du fondamental, il utilise les paramètres suivants :  $C_6 = 6730$  u.a.,  $C_8 = 954600$  u.a.,  $C_{10} = 135800000$  u.a.,  $\mathcal{D}^{chg} = 0,00007$  et  $a_T = \infty$ .

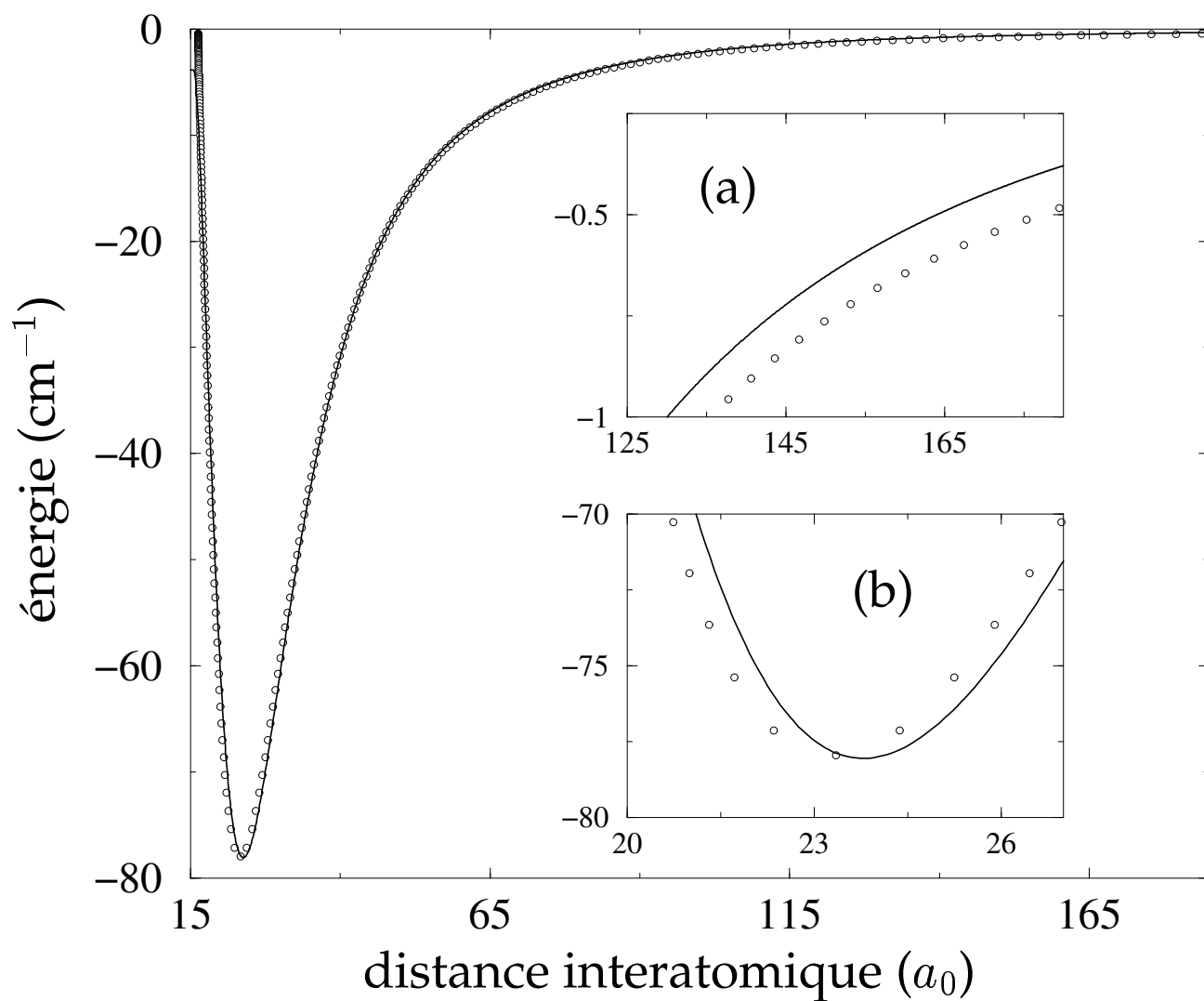


FIG. 2.19 – Puits externe du potentiel  $0_g^- P_{3/2}$  des référence [46] (ronds blancs) et [7] (trait continu). Les différences entre ces deux potentiels à grande distance (a) et autour de la distance d'équilibre (b) sont également représentées.

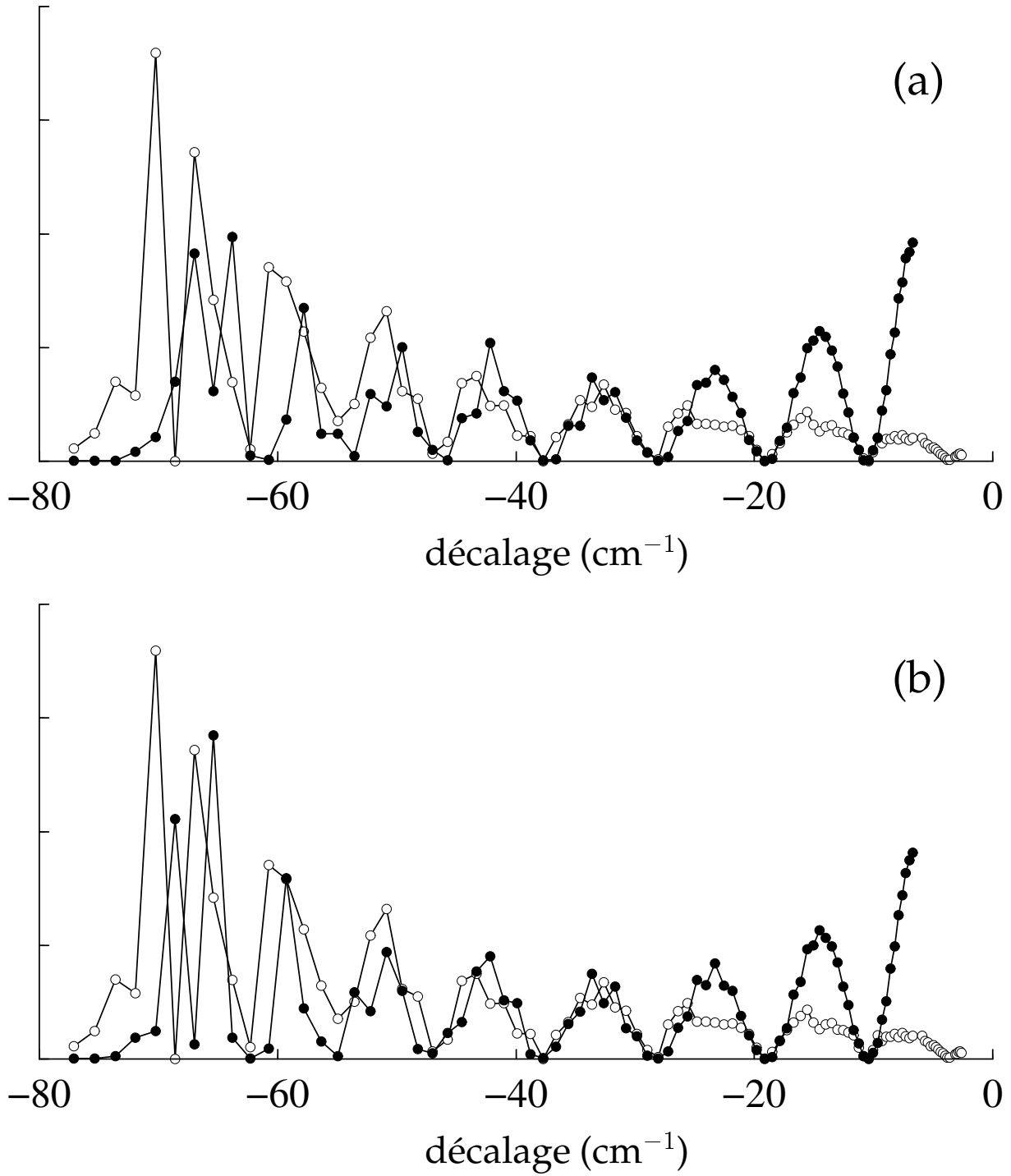


FIG. 2.20 – Superposition du spectre expérimental de la figure 2.10 (b) (ronds blancs) et des spectres théoriques (ronds noirs) obtenus en utilisant (a) le potentiel  $\text{RKR } 0_g^- P_{3/2}$  de la référence [46] et (b) le potentiel  $0_g^- P_{3/2}$  de la référence [7]. Le calcul de la fonction d'onde radiale du fondamental utilise les paramètres suivants :  $C_6 = 6830 \text{ u.a.}$ ,  $C_8 = 954600 \text{ u.a.}$ ,  $C_{10} = 135800000 \text{ u.a.}$ ,  $\mathcal{D}^{echg} = 0,0000875 \text{ u.a.}$  et  $a_T = 2476 a_0$ .

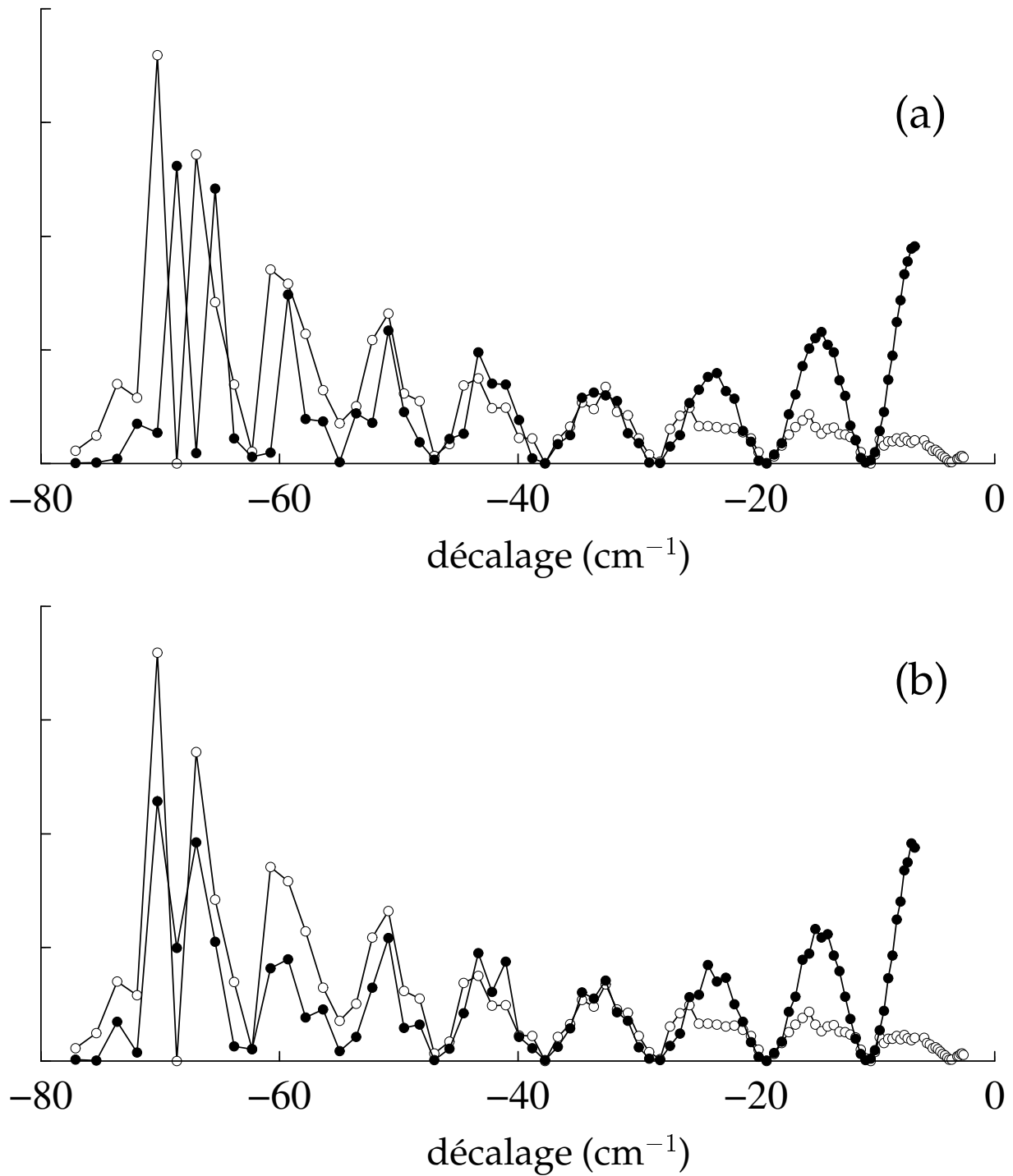


FIG. 2.21 – Superposition du spectre expérimental de la figure 2.10 (b) (ronds blancs) et des spectres théoriques (ronds noirs) obtenus en utilisant le potentiel RKR de la référence [46] avec un niveau vibrationnel supplémentaire (a) et ce même potentiel auquel deux niveaux vibrationnels ont été ajoutés (b). Le calcul de la fonction d'onde radiale du fondamental utilise les paramètres suivants :  $C_6 = 6830$  u.a.,  $C_8 = 954600$  u.a.,  $C_{10} = 135800000$  u.a.,  $\mathcal{D}^{echg} = 0,0000875$  u.a. et  $a_T = 2476$   $a_0$ .

### 2.3.5 Conclusion

Dans cette section, nous avons montré comment, à partir de la modulation des intensités d'un spectre de photoassociation réalisé avec des atomes froids polarisés de césium, il était possible de déterminer la longueur de diffusion triplet  $a_T$  du césium. Nous avons également montré comment la compatibilité des résultats obtenus pour les différents minima nous a permis de déterminer le coefficient asymptotique de l'interaction de Van der Waals du fondamental ( $C_6$ ).

Les résultats obtenus s'appuient quasiment entièrement sur l'expérience. En effet, nous avons exploité une propriété fondamentale de la théorie de la photoassociation : l'efficacité du processus est proportionnelle au carré du module du recouvrement entre la fonction d'onde radiale des deux atomes en collision et celle du niveau rovibrationnel excité atteint par le laser de photoassociation. Cela nous a permis de comprendre pourquoi les modulations en intensité du signal de photoassociation donne accès à la *structure nodale* de la fonction d'onde radiale initiale des deux atomes en collision : les minima de cette modulation correspondent aux nœuds de cette fonction d'onde. Nous avons donc focalisé notre attention sur ceux-ci, d'autant plus qu'ils sont peu sensibles aux conditions expérimentales (température, intensité des lasers, longueur d'onde du laser d'ionisation,...). Pour effectuer les calculs de recouvrement, nous avons utilisé le puits externe du potentiel  $0_g^- P_{3/2}$  obtenu par une analyse RKR d'un spectre de photoassociation. Quant à l'état fondamental, il est traité de manière asymptotique. Le paramètre prédominant de la méthode asymptotique est déterminé par une condition de compatibilité entre des divers résultats.

Par ailleurs, la détermination de la longueur de diffusion triplet a nécessité d'utiliser des atomes froids de césium polarisés dans le sous niveau Zeeman  $f = 4$ ,  $M_f = 4$ , de sorte que les deux atomes en collision sont corrélés adiabatiquement à l'état triplet. De plus, nous avons vu que l'utilisation d'atomes polarisés assure que seule l'onde  $s$  participe à la collision.

Enfin, notons que la détermination de la longueur de diffusion triplet du césium est un problème rendu difficile du fait de la proximité d'une résonance de diffusion. Ainsi, une très faible incertitude sur le paramètre  $C_6$  se traduit par une grande incertitude sur la longueur de diffusion. Le désaccord que nous observons avec les valeurs obtenues au NIST ne remet pas en cause la méthode que nous avons décrite ici. Celle-ci est en effet générale et s'applique à n'importe quel alcalin, dès lors que la photoassociation a pu être réalisée. Cependant, nous avons également vu que notre analyse, dans le cas particulier du césium, dépend de manière cruciale de l'analyse RKR du potentiel  $0_g^- P_{3/2}$ .

## Chapitre 3

# Spectroscopie de l'état moléculaire purement longue distance $1_u P_{3/2}$ du césium

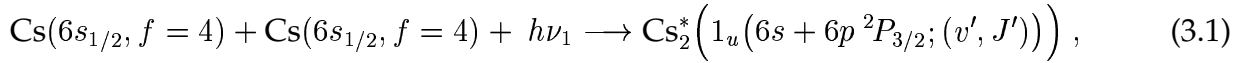
Lorsqu'on considère les niveaux vibrationnels élevés d'un puits de potentiel, c'est-à-dire ceux dont l'énergie est proche de la limite asymptotique, on remarque que le mouvement (semi- classique) de vibration de ces molécules a lieu entre un point tournant classique interne situé à quelques rayons de Bohr (typiquement  $2 - 5 a_0$ ) et un point tournant classique externe compris entre 20 et 200  $a_0$ . On parle alors de molécules de grande élongation. Pour ces molécules, l'amplitude de la fonction d'onde radiale est la plus importante dans la partie longue distance, qui est bien décrite par sa forme asymptotique. Parmi ces molécules de grande élongation, il en existe d'un type particulier : celles dont les deux points tournants classiques sont situés dans la région asymptotique. Cela provient de l'existence d'un extremum local du potentiel à très grande distance, résultant du couplage (par interaction spin-orbite) de deux états moléculaires. Ces molécules sont appelées des molécules purement longue distance. Dans la section précédente (cf. paragraphe 2.3), nous avons déjà rencontré un état moléculaire de ce type : l'état  $0_g^- P_{3/2}$ . Dans cette section, nous allons analyser un autre état moléculaire purement longue distance du césium : l'état  $1_u P_{3/2}$ .

Plus précisément, nous allons analyser les spectres de photoassociation obtenus en photoassociant vers le puits externe de l'état  $1_u P_{3/2}$ . Dans un premier temps, nous décrirons les expériences réalisées au laboratoire Aimé Cotton. Puis nous verrons comment les méthodes asymptotiques utilisées pour décrire à la fois l'état initial (deux atomes de césium en collision) et l'état final (une molécule purement longue distance) permettent d'interpréter avec un excellent accord les spectres obtenus.

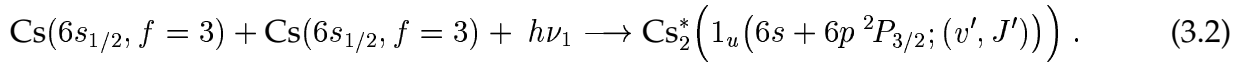
Par ailleurs, à l'occasion des expériences de photoassociation à deux couleurs exposées au chapitre 4, les calculs présentés ici ont été repris afin de prédire, à partir de la décomposition du niveau relais, les nombres quantiques des niveaux du fondamental observés.

### 3.1 Description des expériences de photoassociation : PMO et Dark SPOT

Comme nous l'avons déjà mentionné au paragraphe 2.3.3, le principe des expériences de photoassociation avec des atomes froids de césium réalisées au laboratoire Aimé Cotton peut être trouvé dans plusieurs références ([46, 45, 26]). En ce qui concerne la photoassociation vers l'état  $1_u P_{3/2}$ , la principale différence avec les précédentes expériences est la source d'atomes froids utilisée, qui est fournie par l'utilisation d'un piège magnéto-optique (PMO) [103] d'une part et par un « dark SPOT » (dark SPontaneous-force Optical Trap) [67] d'autre part. L'utilisation du montage configuré en dark SPOT permet d'obtenir des atomes froids de césium dans l'état hyperfin  $6s_{1/2}, f = 3$  plutôt que  $f = 4$ . Dans le PMO, la réaction de photoassociation est la suivante :



et dans le dark SPOT :



Le PMO est transformé en dark SPOT en modifiant la séquence de repompage (le laser repompeur effectue la transition  $6s_{1/2}, f = 3 \rightarrow 6p_{3/2}, f' = 4$ ) afin de transférer la plupart des atomes ( $> 90\%$ ) dans l'état  $f = 3$  au centre du piège. En effet, en l'absence du laser repompeur, les atomes dans l'état  $6s_{1/2}, f = 4$  peuvent atteindre l'état  $6s_{1/2}, f = 3$ . De plus, la zone sombre créée au centre du piège implique que l'état  $6s_{1/2}, f = 3$  est un état noir puisque les atomes piégés dans cette zone n'absorbent pas de lumière. Ce « point sombre » (dark spot) d'un diamètre de 3 mm est imagé au centre du PMO par une lentille de focale  $f = 400$  mm. Par ailleurs, il a été montré que le dark SPOT est plus difficile à mettre en œuvre pour le césium que pour les autres atomes alcalins, du fait du plus grand écart hyperfin pour cet atome [134]. Le temps de dépompage vers l'état  $6s_{1/2}, f = 3$  est donc grand et l'ajout d'un laser dépompeur (qui effectue la transition  $6s_{1/2}, f = 4 \rightarrow 6p_{3/2}, f' = 3$ ) est nécessaire pour obtenir un fonctionnement efficace. Ainsi, plus de 90 % des atomes au centre de la zone de piégeage sont dans l'état noir  $6s_{1/2}, f = 3$ . Enfin, les atomes du PMO ou du dark SPOT peuvent être refroidis en dessous de la limite Doppler ( $T \leq 30 \mu\text{K}$ ) en décalant les lasers piège de neuf largeurs naturelles durant 7 ms et en réduisant simultanément l'intensité des faisceaux par un facteur deux grâce à une cellule de Pockels.

En ce qui concerne la photoassociation, celle-ci est réalisée en illuminant de façon continue les atomes froids de césium avec le faisceau d'une diode laser (de puissance 100 mW et de longueur d'onde  $\lambda_1 \sim 852$  nm) ou d'un laser saphir-titane pompé par un laser à argon. La puissance maximale disponible dans la zone de réaction est de 600 mW focalisée sur un



point d'un diamètre environ égal à  $200\ \mu\text{m}$ , aboutissant à une intensité maximale disponible de  $1\ \text{kW}/\text{cm}^2$ . Cependant, l'intensité du laser de photoassociation est graduellement réduite pour des décalages proches de la fréquence  $\nu_{4\rightarrow 5}$  afin d'éviter des perturbations avec les opérations du PMO. L'échelle des fréquences est calibrée à l'aide d'un interféromètre Fabry-Perot et des raies d'absorption de l'iode. L'incertitude absolue maximale est estimée à  $\pm 150\ \text{MHz}$ , essentiellement due aux incertitudes concernant la position des raies de l'iode. L'utilisation d'un interféromètre de Fabry-Perot (qui un intervalle spectral libre de  $750\ \text{MHz}$ ) permet de réduire l'incertitude locale à environ  $\pm 10\ \text{MHz}$ .

En général, deux types de détection peuvent être utilisés pour observer le processus de photoassociation. On peut collecter la fluorescence provenant du piège à l'aide d'une photodiode, ce qui permet d'analyser les pertes du piège et d'obtenir des progressions vibrationnelles. Cependant, seules les progressions vibrationnelles des états  $1_g$ ,  $0_u^+$  et  $0_g^-$  sont clairement identifiées sur le spectre de fluorescence de la référence [26]. Pour les progressions vibrationnelles de l'état  $1_u$  (comme pour celles de l'état  $0_g^-$ , cf. paragraphe 2.3.3), leur détection s'effectue en dénombrant le nombre d'ions  $\text{Cs}_2^+$  obtenus en photoionisant les molécules translationnellement froides issues de la désexcitation vers le fondamental des molécules excitées produites par photoassociation. L'ionisation est réalisée par un laser à colorant fonctionnant en mode pulsé (la longueur d'onde est  $\lambda_I \sim 716\ \text{nm}$ , la durée du « pulse » vaut  $7\ \text{ns}$  et l'énergie du « pulse » est d'environ  $1\ \text{mJ}$ ), pompée par un laser Nd-YAG ayant un taux de répétition de  $10\ \text{Hz}$ . La séquence temporelle de détection est alors la suivante : à la position du piège, un champ électrique est appliqué ( $1,7\ \text{kV}$ ) grâce à une paire de grilles espacées de  $15,6\ \text{mm}$  de part et d'autre. Les ions  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Cs}_2^+$  sont extraits de la zone d'interaction vers une zone sans champ de  $6\ \text{cm}$  qui constitue un spectromètre de masse à temps de vol, ce qui permet de séparer en temps les ions  $\text{Cs}^+$  ( $1,3\ \mu\text{s}$ ) et  $\text{Cs}_2^+$  ( $1,9\ \mu\text{s}$ ). Les ions sont détectés sur une paire de galettes de microcanaux. L'amplitude relative du signal  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Cs}_2^+$  dépend fortement de la longueur d'onde du laser pulsé et de son intensité. La procédure de détection peut donc être optimisée, que ce soit pour l'état  $0_g^-$  ou l'état  $1_u$ , en ajustant la longueur d'onde du laser pulsé utilisé pour ioniser.

## 3.2 Résultats expérimentaux : PMO et Dark SPOT

Le spectre d'ions  $\text{Cs}_2^+$  enregistré en fonction du décalage en fréquence du laser de photoassociation est présenté sur la figure 3.1. L'origine de l'échelle d'énergie est fixée sur la transition atomique  $6s_{1/2}, f = 4 \rightarrow 6p_{3/2}, f' = 5$ , ce qui correspond à une énergie de  $11732,183\ \text{cm}^{-1}$  [11] au dessus de l'asymptote  $6s_{1/2}, f = 4 + 6s_{1/2}, f = 4$ . Le spectre obtenu avec le PMO montre à la fois les progressions vibrationnelles des états  $0_g^-$  et  $1_u$  alors que les progressions du  $1_u$  dominant dans le spectre enregistré avec le dark SPOT. Les intensités correspondant aux mêmes niveaux vibrationnels sont différentes pour le PMO et le dark SPOT, ces dernières

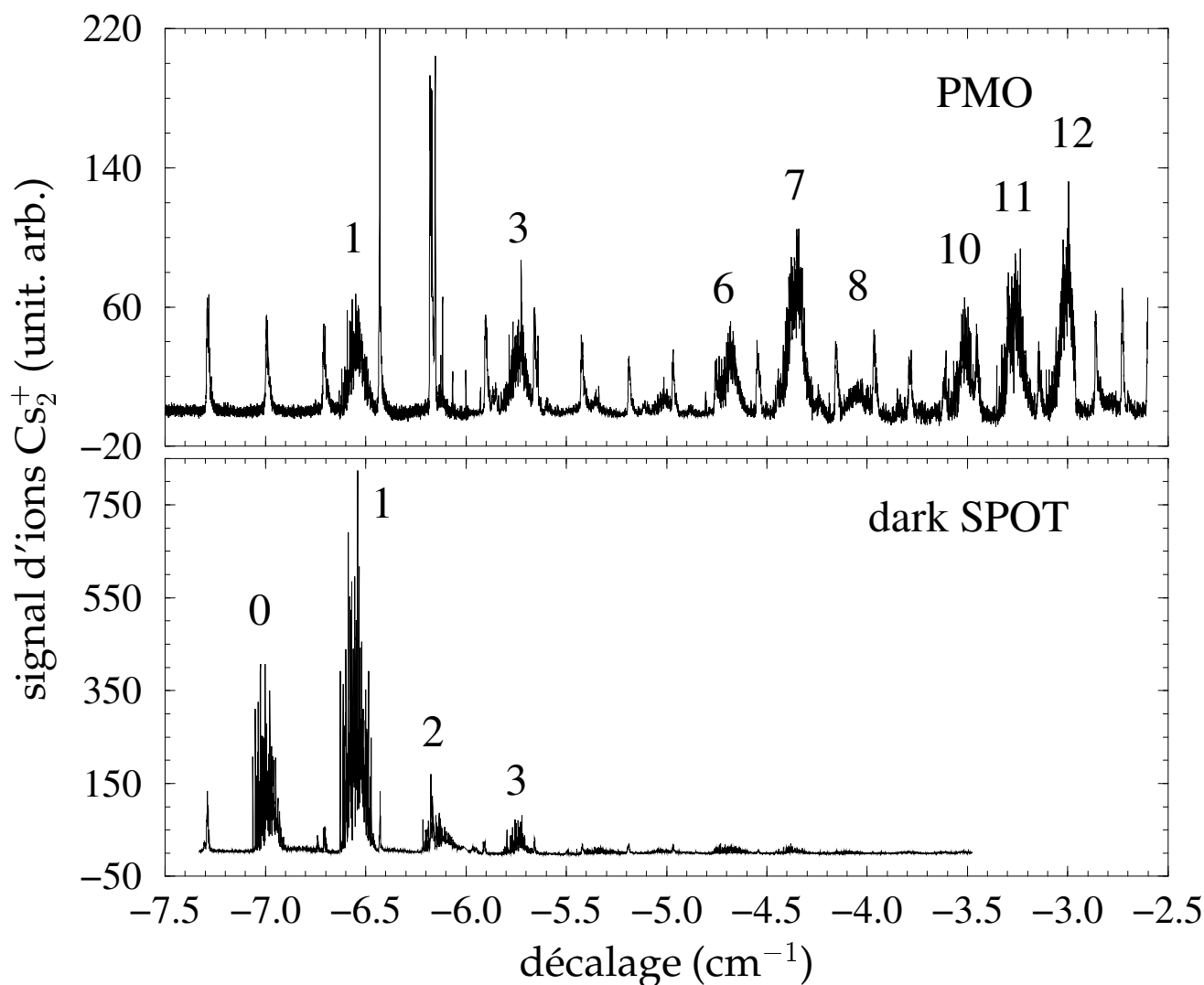


FIG. 3.1 – Signal d'ions  $\text{Cs}_2^+$  en fonction de la fréquence du laser de photoassociation, le piège étant configuré en PMO ou en dark SPOT. L'origine de l'échelle des fréquences est prise à la limite de dissociation  $6s_{1/2}f = 4 + 6p_{3/2}f' = 5$ . Par ailleurs, la calibration en fréquence du spectre en dark SPOT est décalée de deux fois la structure hyperfine afin de faire correspondre les raies vibrationnelles des deux spectres.

étant en moyenne dix fois supérieures. On remarque également sur la figure 3.1, que le niveau vibrationnel fondamental  $v' = 0$  n'apparaît que sur le spectre obtenu avec le dark SPOT et pas sur celui du PMO. Par ailleurs, les niveaux vibrationnels les plus élevés (jusqu'à  $v' = 12$ ) ne sont observés que dans le spectre du PMO. Rappelons que ces deux spectres sont obtenus à partir d'atomes qui sont dans des états initiaux différents (cf. équations (3.1) et (3.2)), où les deux atomes en collision sont dans l'état  $f = 3$  ou  $f = 4$ . Aussi, la modulation des raies d'intensité, qui est sensiblement différente dans les deux cas, est due aux variations des facteurs Franck-Condon entre l'état initial et les niveaux rovibrationnels finals de l'état  $1_u$ .

Les spectres de la figure 3.2 consistent en des zooms des niveaux vibrationnels  $v' = 0, 1$  et  $2$  obtenus en configuration dark SPOT. La structure complexe est résolue et ne fait pas apparaître de progressions simples, hyperfines ou rotationnelles.

### 3.3 Calculs asymptotiques : structure hyperfine et rotation

#### 3.3.1 Courbes de potentiel adiabatiques asymptotiques

Nous avons déjà donné les éléments permettant le calcul des courbes de potentiels adiabatiques asymptotiques corrélées aux limites de dissociation ( $6s + 6s$ ) et ( $6s + 6p$ ) (cf. section 1.1.1). Précisons simplement ici que les valeurs des coefficients du développement multipolaire sont issues de la référence [91] pour la limite ( $6s + 6s$ ) et de la référence [89] pour la limite ( $6s + 6p$ ). L'énergie d'échange asymptotique pour l'asymptote ( $6s + 6s$ ) utilise les valeurs de la référence [57]. En ce qui concerne l'asymptote ( $6s + 6p$ ), l'énergie d'échange asymptotique n'a pas été incluse dans les calculs puisqu'elle-ci demeure faible à la position du mur du puits externe  $1_u P_{3/2}$  (environ  $25 a_0$ ). Par ailleurs, pour l'asymptote ( $6s + 6p$ ), la valeur du coefficient  $C_3$  utilisée n'est pas celle indiquée dans la référence [89] ( $C_3 = 10,47$  u.a.) mais une valeur issue de mesures plus récentes ( $C_3 = 10,035$  u.a.) [140].

Pour les états du fondamental, la diagonalisation de la matrice (1.7) fournit l'ensemble des courbes de potentiel (cf. figure 3.3). Pour les états excités, les (71 distinctes<sup>1</sup>) courbes de potentiels  $1_u$  corrélées à l'asymptote  $6s + 6p_{3/2}$  sont présentées sur la figure 3.4.

Dans une large région autour du fond du puits, seules quinze courbes également espacées sont observées (cf. figure 3.4). Les moments nucléaires  $\vec{I}_A$  et  $\vec{I}_B$  des deux noyaux sont, dans cette région, presque complètement découplés des moments électroniques  $\vec{j}_1'$  et  $\vec{j}_2'$ . Ils sont par ailleurs couplés ensemble pour donner le moment angulaire  $\vec{I}_t = \vec{I}_A + \vec{I}_B$  dont la projection sur l'axe moléculaire vaut  $m_{I_t}'$ . Le terme principal de l'hamiltonien hyperfin est proportionnel à  $\vec{I}_t \cdot \vec{J}_t$ , où  $\vec{J}_t = \vec{j}_1' + \vec{j}_2'$  est le moment angulaire total des deux électrons. L'énergie est proportionnelle à  $-m_{I_t}' \Omega'$ , où  $\Omega'$  est la projection de  $\vec{J}_t$  sur l'axe moléculaire. Par conséquent, puisque  $I_t'$  peut prendre toutes les valeurs entre 0 et 7 et que  $\Omega' = \pm 1$  pour l'état  $1_u$ , on obtient bien

<sup>1</sup>En réalité, il y a 128 états différents, mais l'énergie est la même pour  $+m_{F_t}'$  et  $-m_{F_t}'$ .

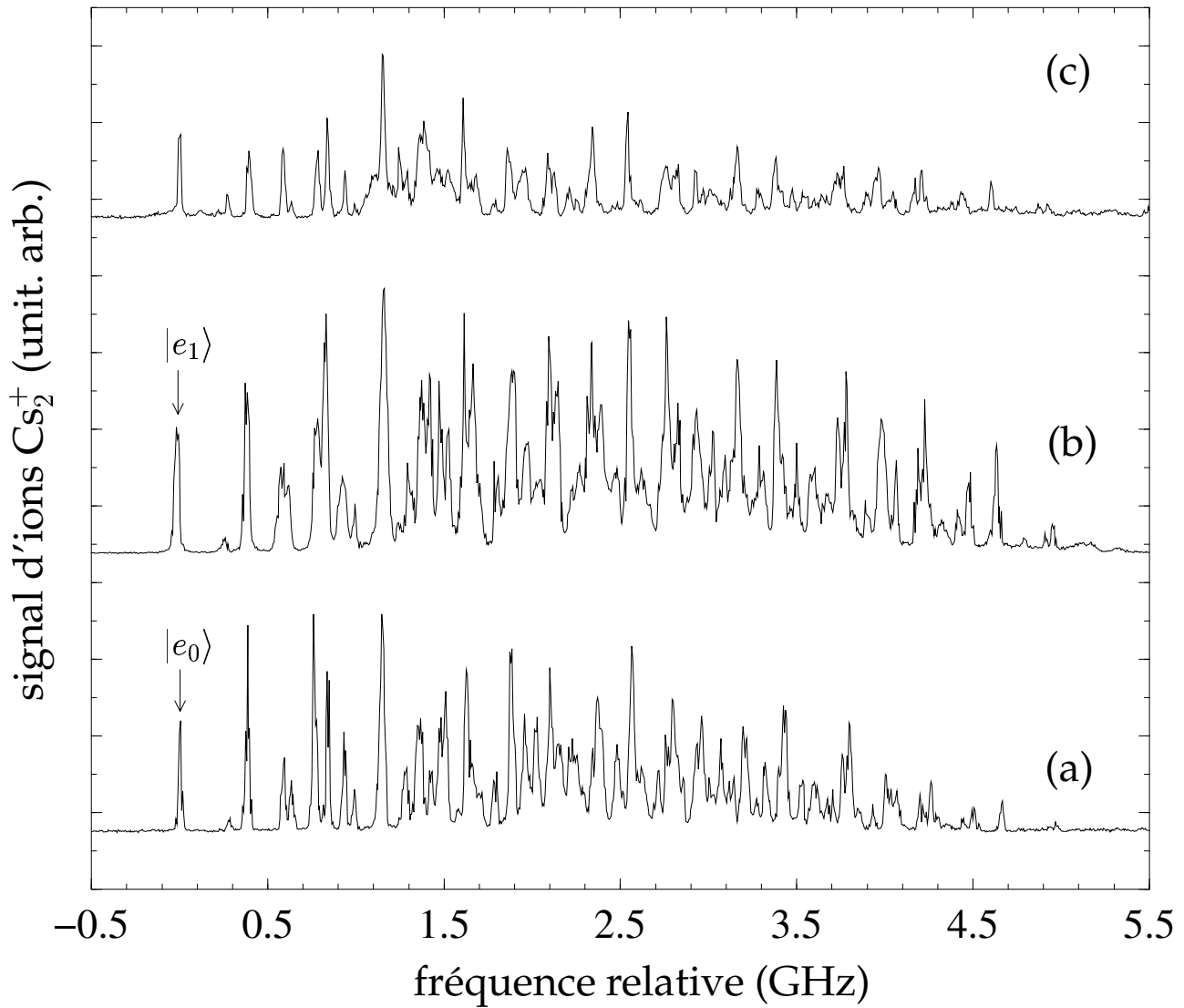


FIG. 3.2 – Zoom du signal d'ions  $\text{Cs}_2^+$  en fonction de la fréquence du laser de photoassociation, le piège étant configuré en dark SPOT. Le balayage lent du laser de photoassociation permet d'exhiber la structure des niveaux vibrationnels (a)  $v' = 0$ , (b)  $v' = 1$  et (c)  $v' = 2$  du potentiel  $1_u P_{3/2}$ .

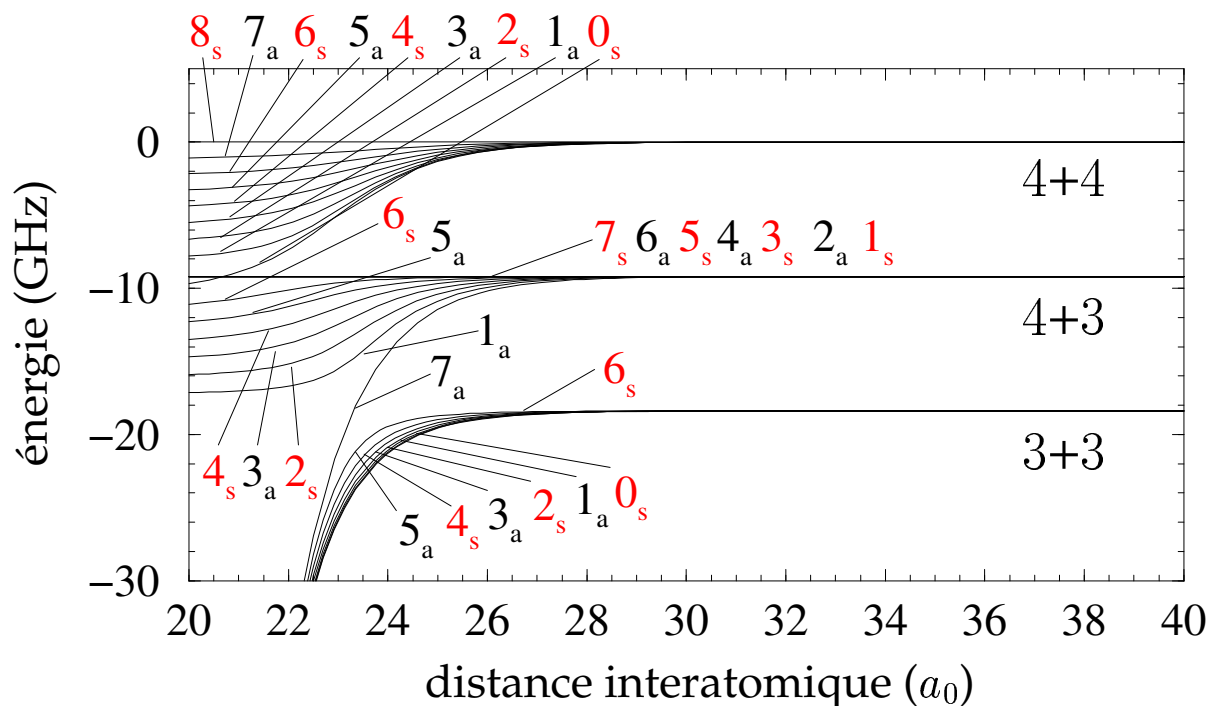


FIG. 3.3 – Courbes de potentiel pour tous les états  $6s_{1/2} + 6s_{1/2}$ . L'énergie de la plus haute courbe de potentiel ( $F_i = 8$ ) a été retranchée à l'ensemble des courbes. Enfin, les asymptotes sont dénommées par les moments angulaires  $F_1$  et  $F_2$  des deux atomes.

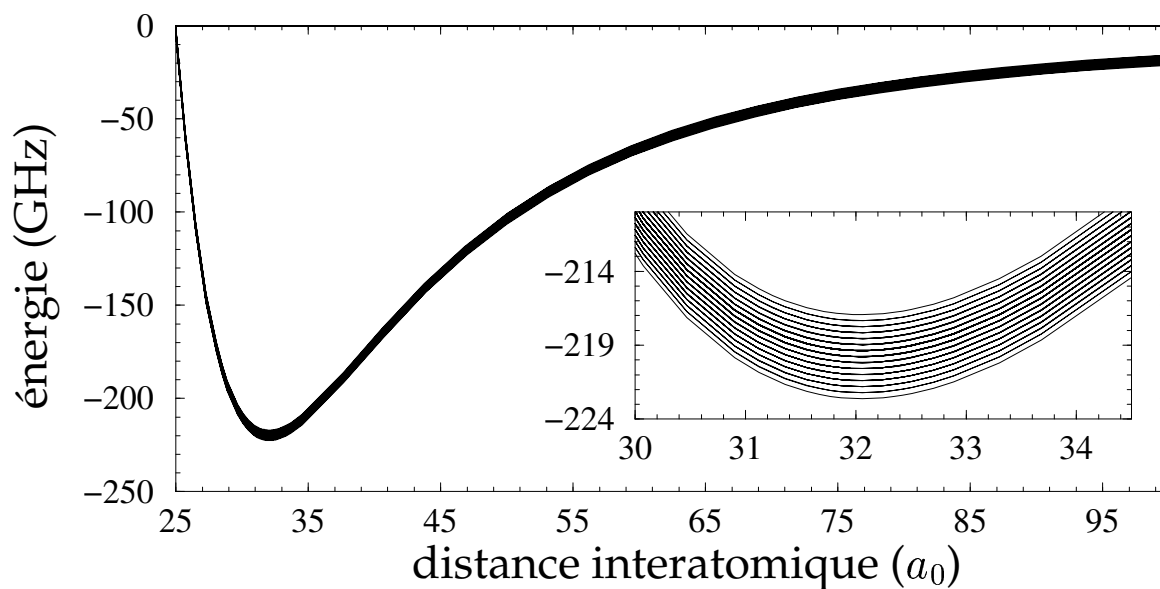


FIG. 3.4 – Ensemble des 71 courbes de potentiel adiabatiques de l'état  $1_u P_{3/2}$ , incluant la structure hyperfine. En encart, détail de la structure hyperfine au fond du puits de potentiel.

les quinze courbes équidistantes. De plus, la dégérescence s'évalue facilement puisque, pour chaque valeur de  $I'_t$ , il existe  $(2I'_t + 1)$  états possibles et que  $\Omega' = \pm 1$  de sorte que nous aboutissons à 128 états. Enfin, mentionnons que l'écart entre deux niveaux hyperfins successifs correspondant à une même valeur du nombre quantique vibrationnel  $v'$  est d'environ 0,41 GHz, tandis que l'écart total est de l'ordre de 5,69 GHz, ce qui est du même ordre de grandeur que la largeur des structures observées.

### 3.3.2 Traitement de la rotation

D'après les spectres complexes que l'on observe (cf. figure 3.2), il semble que l'énergie de rotation soit du même ordre de grandeur que les interactions hyperfines. Une situation analogue a été rencontrée par l'équipe de STWALLEY pour un autre atome alcalin, le potassium, dans l'état  $1_u P_{3/2}$  [142], le changement d'interaction dominante se faisant dans un même niveau vibrationnel. Ainsi, vers le rouge de la raie vibrationnelle, les interactions hyperfines sont prépondérantes alors que vers le bleu, l'énergie se rapproche de  $B'_v J'(J' + 1)$ , où  $B'_v = \langle \hbar^2 / 2\mu R^2 \rangle$ . Dans le cas présent, il n'est pas possible de traiter une de ces deux interactions de manière perturbative. Dans ce qui suit, nous allons focaliser notre analyse sur les spectres des niveaux vibrationnels  $v' = 0$  et  $v' = 1$ . À titre indicatif, mentionnons que  $B'_0 = 0,02622$  GHz et  $B'_1 = 0,02522$  GHz.

Pour prendre en compte la rotation dans nos calculs, il faut évaluer l'opérateur  $B'_v \vec{\ell}'^2$ . Or, jusqu'ici, nous avons utilisé les vecteurs de base (1.2) afin de calculer les éléments de matrice de l'opérateur  $H_{asy}^e$  (cf. équation (1.1)). Afin d'inclure la rotation des noyaux, on construit une nouvelle base à partir de la précédente en considérant le moment angulaire total  $\vec{F}' = \vec{F}'_t + \vec{\ell}'$ , qui est un bon nombre quantique (cf. équation (1.10)). Cependant, dans cette base, l'action de  $\vec{\ell}'^2$  est difficile à évaluer. Comme intermédiaire de calcul, on utilise donc une base où  $\vec{\ell}'$  est un bon nombre quantique, c'est-à-dire une base « collisionnelle » (également appelée base « atomique »). En développant sur la base des ondes partielles, on aboutit à l'équation (1.11). Après symétrisation des fonctions d'onde dans les bases « atomique » et « moléculaire » (cf. équations (1.13) et (1.14)), l'hamiltonien électronique asymptotique  $H_{asy}^e$  est évalué dans la base « moléculaire »  $|\gamma' F'_t m'_{F_t} \varepsilon' ; F' M'_F \rangle_{sym}^{mol}$  et la rotation dans la base « atomique »  $|\gamma' F'_t \ell' ; F' M'_F \rangle_{sym}^{at}$ . Mentionnons par ailleurs que les relations qui relient ces deux bases sont données par les équations (1.16) et (1.17). Finalement, la diagonalisation de la matrice  $\mathcal{M} = H_{asy}^e(R = 32 a_0) + B'_v \vec{\ell}'^2$  à la valeur  $R = 32 a_0$ , correspondant à la position du minimum du puits externe de l'état  $1_u P_{3/2}$ , fournit les niveaux d'énergie.

Le résultat du calcul numérique, pour le niveau vibrationnel  $v' = 0$ , se trouve sur la figure 3.5. Les positions des niveaux théoriques sont indiquées en dessous du spectre expérimental. Pour ce calcul, nous avons supposé que tous les atomes étaient initialement dans le niveau hyperfin  $F_1 = F_2 = 3$ . Nous avons également supposé que dans l'état initial, seules les ondes partielles  $\ell = 0, 1, 2, 3$  et 4 étaient peuplées. On remarque un excellent accord entre la théorie

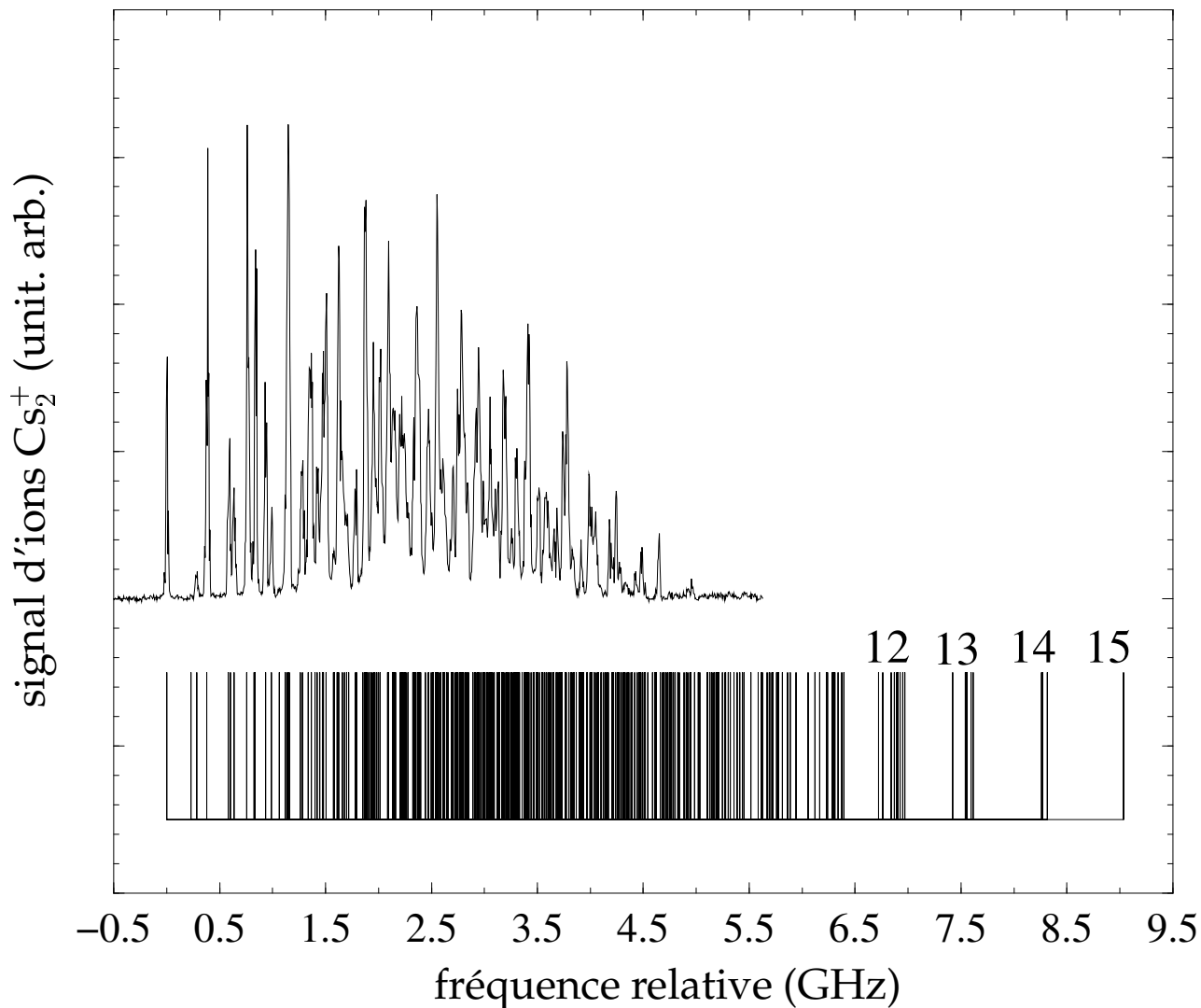


FIG. 3.5 – Détail de la structure du niveau vibrationnel  $v' = 0$  de l'état  $1_u P_{3/2}$ . La position des raies calculées en suivant la méthode exposée dans le texte est représentée en dessous. La valeur de  $J'$  est noté sur les raies bleues du spectre, dans la situation où ce nombre quantique est approximativement bon. La fréquence de la première raie est prise arbitrairement comme zéro.

et l'expérience dans la partie rouge de la structure. Par contre, dans la partie bleue, les raies calculées n'apparaissent pas sur le spectre expérimental. Comme dans la référence [142], la structure hyperfine commence par dominer puis vers la fin de la structure, la rotation devient plus importante et fait apparaître une progression rotationnelle de la forme  $B'_v J'(J' + 1)$ . Or, seules quelques valeurs de  $J'$  ( $\vec{J}' = \vec{J}'_t + \vec{\ell}'$ ) peuvent être peuplées à partir des états initiaux formés des premières ondes partielles, de sorte que toute la fin de la structure n'est pas observée. En effet, si l'on considère les règles de sélection dipolaire électrique<sup>2</sup> vers l'état  $1_u P_{3/2}$ , on remarque que pour obtenir des transitions vers des états correspondant à des valeurs de  $J'$  égales à 12, 13, 14 et 15, il faudrait avoir dans l'état initial des valeurs de  $\ell$  égales au minimum à 10, 11, 12 et 13, ce qui n'est pas compatible avec les conditions expérimentales [47].

Le désaccord qui subsiste entre la théorie et les spectres obtenus va être levé par le calcul complet de l'intensité des raies.

### 3.3.3 Calculs de l'intensité des raies

Afin de calculer de manière systématique les intensités des raies de photoassociation de l'état  $1_u P_{3/2}$  :

$$\mathcal{I}_{PA}(1_u P_{3/2}) = \sum_{\eta_g \bar{\eta}_g \eta_e \bar{\eta}_e} a(\eta_e) a(\bar{\eta}_e) \langle \eta_e | \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{\mu} | \eta_g \rangle \langle \eta_g | \rho(0) | \bar{\eta}_g \rangle \langle \bar{\eta}_g | \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{\mu} | \bar{\eta}_e \rangle, \quad (3.3)$$

nous définissons la matrice  $\mathcal{M}^{excit}$  par :

$$\langle \eta_e | \mathcal{M}^{excit} | \bar{\eta}_e \rangle = \sum_{\eta_g \bar{\eta}_g} \langle \eta_e | \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{\mu} | \eta_g \rangle \langle \eta_g | \rho(0) | \bar{\eta}_g \rangle \langle \bar{\eta}_g | \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{\mu} | \bar{\eta}_e \rangle, \quad (3.4)$$

où  $\vec{\mathcal{E}}$  est la polarisation du laser de photoassociation, supposée linéaire, et  $\vec{\mu}$  est le moment dipolaire de la molécule.  $|\eta_g\rangle = |(6s_{1/2})F_1(6s_{1/2})F_2F_t m_{F_t}\rangle_\varepsilon$  et  $|\eta_e\rangle = |(6s_{1/2})F'_1(6p_{3/2})F'_2F'_t m'_{F_t}\rangle_{\varepsilon'}$  représente respectivement l'état initial et l'état final et  $\rho(0)$  est la matrice densité initiale des deux atomes. La matrice  $\mathcal{M}^{excit}$  n'est pas diagonale en  $F'$ . Cependant, seuls les éléments diagonaux sont utiles puisque nous ne nous intéressons qu'aux états propres de  $H_{asy}^e + B'_v \vec{\ell}'^2$ , qui commute avec  $\vec{F}'^2$ .

Dans le cas d'atomes non polarisés, les atomes sont supposés être dans un état ( $s + s$ ) avec une valeur de  $F_1$  et  $F_2$  donnée mais avec toutes les valeurs possibles de  $F_t$  et  $m_{F_t}$ . En ce qui concerne la rotation des noyaux, seules les premières ondes partielles sont supposées peuplées, soit  $\ell = 0, 1, 2, 3$  et 4. La matrice de l'état initial,  $\rho(0)$ , est supposé être diagonale dans la base « atomique » découplée avec un poids égal pour les différentes valeurs de  $F_t$  et  $m_{F_t}$  mais un poids inconnu  $f(\ell)$  pour les différentes ondes partielles. Néanmoins, la trace de

<sup>2</sup> $\ell = \ell'$  ; on a par ailleurs  $J'(1_u P_{3/2}) = \ell' \pm 1, \ell' \pm 2$  puisque  $\vec{J}' = \vec{L}' + \vec{S}' + \vec{\ell}'$  et l'état  $1_u P_{3/2}$  se décompose sur les états  $^1\Pi_u, ^3\Pi_u$  et  $^3\Sigma_u^+$  [39].



la matrice densité doit être égale à un, ce qui se traduit par la relation :

$$\sum_{F_t, \ell} (2F_t + 1)(2\ell + 1)f(\ell) = 1. \quad (3.5)$$

Pour une polarisation linéaire de la lumière, l'équation (3.4) devient (en excluant l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles ainsi que celle des orbitales électroniques) :

$$\begin{aligned} & \langle (6s)j'_1 I' F'_1 ; (6p)j'_2 I' F'_2 ; F'_t m'_{F_t} \varepsilon' ; F' M'_F | \mathcal{M}^{excit} | (6s)j'_1 I' \bar{F}'_1 ; (6p)\bar{j}'_2 I' \bar{F}'_2 ; \bar{F}'_t \bar{m}'_{F_t} \varepsilon' ; F' M'_F \rangle \\ &= \delta_{F'_t, \bar{F}'_t} \sum_{\substack{F_t, \ell \\ (\varepsilon' = (-1)^\ell)}} \frac{8}{3} \left( 1 + \varepsilon' (-1)^{F_t} \right) f(\ell) \begin{pmatrix} F'_t & \ell & F' \\ m'_{F_t} & 0 & -m'_{F_t} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{F}'_t & \ell & F' \\ \bar{m}'_{F_t} & 0 & -\bar{m}'_{F_t} \end{pmatrix} \\ & \times \mathcal{A}(j'_2, F'_1, F'_2, F'_t, m'_{F_t}, F_1, F_2, F_t) \mathcal{A}(\bar{j}'_2, \bar{F}'_1, \bar{F}'_2, \bar{F}'_t, \bar{m}'_{F_t}, F_1, F_2, F_t), \end{aligned} \quad (3.6)$$

où :

$$\begin{aligned} \mathcal{A}(j'_2, F'_1, F'_2, F'_t, m'_{F_t}, F_1, F_2, F_t) &= \delta_{F'_1, F_1} \mathcal{S}(F'_t, m'_{F_t}, \varepsilon', F') (-1)^{3j'_2 + 1/2 + m'_{F_t}} \\ & \times \hat{j}'_2 \hat{F}'_1 \hat{F}'_2 \hat{F}'_t / \sqrt{3} \begin{pmatrix} F'_t & \ell & F' \\ m'_{F_t} & 0 & -m'_{F_t} \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} F'_t & 1 & F_t \\ F_2 & F_1 & F'_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} F'_2 & 1 & F_2 \\ 1/2 & I' & j'_2 \end{Bmatrix}, \end{aligned} \quad (3.7)$$

et où :

$$\begin{aligned} \mathcal{S}(F'_t, m'_{F_t}, \varepsilon', F') &= 1/\sqrt{2} \text{ si } m'_{F_t} > 0 \\ &= 1/2 \text{ si } (m'_{F_t} = 0 \text{ et } \varepsilon' = (-1)^{F'_t + F'}) \\ &= 0 \text{ si } m'_{F_t} < 0 \text{ ou } (m'_{F_t} = 0 \text{ et } \varepsilon' \neq (-1)^{F'_t + F'}). \end{aligned} \quad (3.8)$$

La figure 3.6 montre le résultat du calcul où le poids des différentes ondes partielles,  $f(\ell)$ , a été choisi afin de représenter au mieux le spectre expérimental. L'intensité des raies, provenant du calcul, est schématisé par la hauteur des différents traits. Cette fois-ci, on constate le remarquable accord entre théorie et expérience, ce qui confirme notre hypothèse de départ, à savoir que seules quelques ondes partielles sont peuplées.

### 3.3.4 Identification des différentes raies des structures et nombres quantiques

La diagonalisation de la matrice  $\mathcal{M}$  présentée à la section 3.3.2 permet de connaître les valeurs de  $F'$  et de  $\varepsilon'$  des composantes de chaque structure, du moins dans la partie rouge de la structure où ces composantes sont suffisamment espacées les unes des autres (cf. figure 3.7). Plus précisément, cette diagonalisation fournit, en même temps que la position de chacune des raies (valeurs propres), la décomposition complète des états  $|(i)v'; F'\varepsilon'\rangle$  de chaque raie sur la

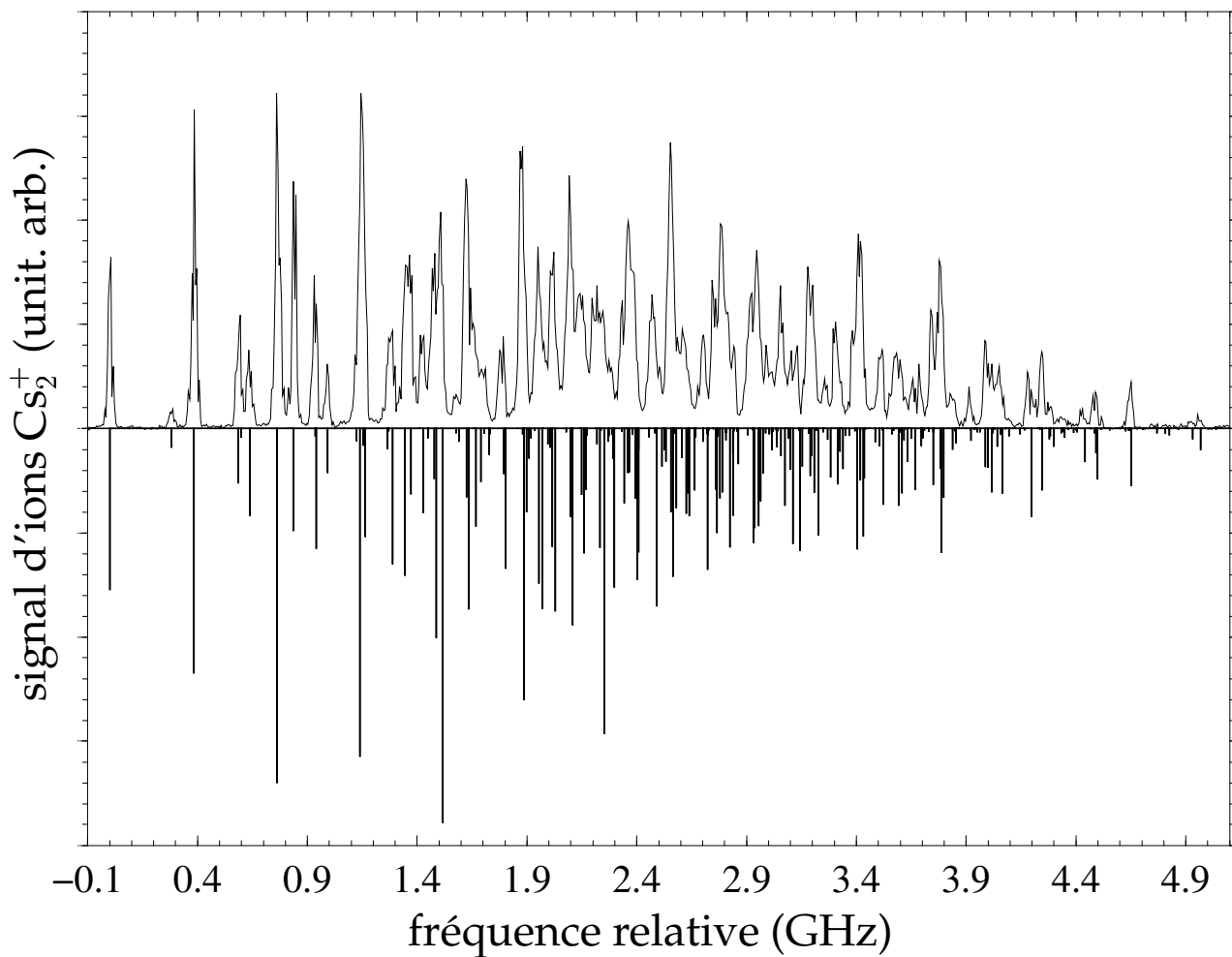


FIG. 3.6 – Détail de la structure  $v' = 0$  de l'état  $1_u P_{3/2}$ . Les résultats du calcul donnant la position et l'intensité des raies sont représentés en miroir. Les valeurs de  $f(\ell)$  sont respectivement  $f(0) = 1$ ,  $f(1) = 1, 3$ ,  $f(2) = 0, 3$ ,  $f(3) = 0, 1$  et  $f(4) = 0, 05$ .

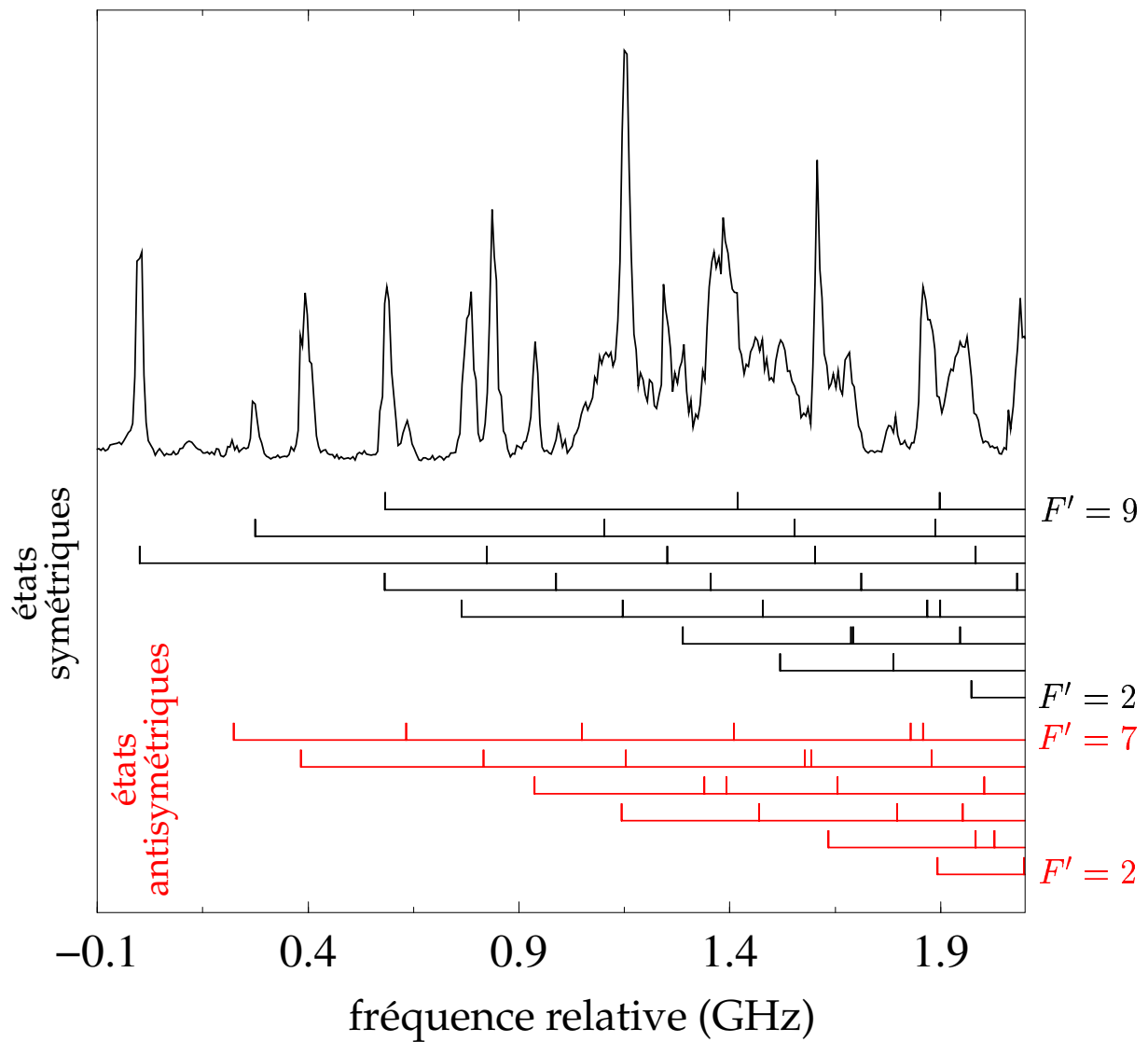


FIG. 3.7 – Détail de la partie rouge de la structure du niveau  $v' = 1$ . Les valeurs de  $F'$  de chacune des raies sont indiquées en dessous du spectre. Pour les états symétriques ( $\epsilon' = 1$ ), les valeurs de  $F'$  varient de 9 à 2. Quant aux états antisymétriques ( $\epsilon' = -1$ ), les valeurs de  $F'$  vont de 7 à 2.

| $ C_{j'_2 F'_1 F'_2 F'_t m'_{F_t}; 7s}^{\{(1)0\}} ^2$ | $j'_2$ | $F'_1$ | $F'_2$ | $F'_t$ | $m'_{F_t}$ |
|-------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|------------|
| 0.013492                                              | 3/2    | 4      | 3      | 7      | 7          |
| 0.014923                                              | 1/2    | 4      | 4      | 7      | 7          |
| 0.017735                                              | 3/2    | 4      | 4      | 8      | 7          |
| 0.019268                                              | 3/2    | 4      | 5      | 8      | 6          |
| 0.029175                                              | 3/2    | 4      | 5      | 7      | 7          |
| 0.044954                                              | 3/2    | 3      | 5      | 7      | 6          |
| 0.067189                                              | 3/2    | 4      | 4      | 7      | 7          |
| 0.067415                                              | 3/2    | 3      | 4      | 7      | 7          |
| 0.093179                                              | 3/2    | 4      | 5      | 8      | 7          |
| 0.559384                                              | 3/2    | 3      | 5      | 7      | 7          |

TAB. 3.1 – Décomposition du premier état  $|(1)0; 7s\rangle$  du niveau  $v' = 0$  sur la base  $|j'_2 F'_1 F'_2 F'_t m'_{F_t} \varepsilon'; F' M'_F\rangle_{sym}^{mol}$ . Seuls les carrés des dix premières composantes sont donnés.

base des états utilisés (vecteurs propres) :

$$|(i)v'; F' \varepsilon'\rangle = \sum C_{j'_2 F'_1 F'_2 F'_t m'_{F_t} \varepsilon'; F' M'_F}^{\{(i)v'\}} |j'_2 F'_1 F'_2 F'_t m'_{F_t} \varepsilon'; F' M'_F\rangle_{sym}^{mol}. \quad (3.9)$$

Nous avons fait ce calcul pour la première raie du niveau  $v' = 0$  ( $F' = 7, \varepsilon' = 1$ ) et pour les quatre premières raies les plus intenses du niveau  $v' = 1$  ( $F' = 7, \varepsilon' = 1$ ;  $F' = 6, \varepsilon' = -1$  (2 raies) et  $F' = 5, \varepsilon' = 1$ ) (cf. tables 3.1 et 3.2). Ce calcul offre donc une connaissance précise des différents nombres quantiques associés à chacune des raies. Cette connaissance est très utile lorsque, par exemple, on souhaite effectuer de la spectroscopie en utilisant comme relais les raies de l'état  $1_u P_{3/2}$ , comme c'est le cas dans l'expérience de photoassociation à deux couleurs discutée au chapitre 4. Par ailleurs, on peut voir dans les tables 3.1 et 3.2 qu'à chaque niveau relais utilisé correspond rigoureusement une seule valeur de  $F'$  et de  $\varepsilon'$  et pratiquement une seule valeur de  $F'_t$  et  $m'_{F_t}$ . L'examen des règles de sélection permet donc de prédire les nombres quantiques des niveaux du fondamental observés.

## 3.4 Photoassociation avec des atomes froids polarisés

### 3.4.1 Description de l'expérience de photoassociation

Afin d'obtenir un échantillon d'atomes froids polarisés dans le sous niveau Zeeman  $f = 3, M_f = 3$ , la séquence temporelle suivante a été appliquée [27] : tout d'abord, au temps  $t = 0$ , les lasers du PMO et le gradient de champ magnétique sont éteints durant 8 ms et 4 ms respectivement. Simultanément, un champ magnétique de 4 G est appliqué dans la direction de

| $ \mathcal{C}_{j'_2 F'_1 F'_2 F'_t m'_{F_t}}^{\{(1)1\}} ^2$ | $j'_2$ | $F'_1$ | $F'_2$ | $F'_t$ | $m'_{F_t}$ | $ \mathcal{C}_{j'_2 F'_1 F'_2 F'_t m'_{F_t}}^{\{(1)1\}} ^2$ | $j'_2$ | $F'_1$ | $F'_2$ | $F'_t$ | $m'_{F_t}$ |
|-------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|------------|-------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|------------|
| 0.013464                                                    | 3/2    | 3      | 5      | 5      | 4          | 0.014287                                                    | 3/2    | 4      | 5      | 7      | 5          |
| 0.019935                                                    | 3/2    | 3      | 3      | 5      | 5          | 0.014958                                                    | 3/2    | 3      | 5      | 7      | 6          |
| 0.023096                                                    | 3/2    | 3      | 5      | 6      | 5          | 0.027251                                                    | 3/2    | 3      | 5      | 6      | 5          |
| 0.043852                                                    | 3/2    | 4      | 3      | 5      | 5          | 0.028527                                                    | 3/2    | 4      | 3      | 6      | 6          |
| 0.047478                                                    | 3/2    | 4      | 4      | 6      | 5          | 0.033415                                                    | 3/2    | 4      | 4      | 7      | 6          |
| 0.050979                                                    | 3/2    | 4      | 5      | 5      | 5          | 0.040532                                                    | 3/2    | 4      | 5      | 6      | 6          |
| 0.076688                                                    | 3/2    | 4      | 5      | 6      | 5          | 0.077682                                                    | 3/2    | 4      | 4      | 6      | 6          |
| 0.086257                                                    | 3/2    | 4      | 4      | 5      | 5          | 0.084231                                                    | 3/2    | 4      | 5      | 7      | 6          |
| 0.144729                                                    | 3/2    | 3      | 4      | 5      | 5          | 0.115154                                                    | 3/2    | 3      | 4      | 6      | 6          |
| 0.378612                                                    | 3/2    | 3      | 5      | 5      | 5          | 0.464289                                                    | 3/2    | 3      | 5      | 6      | 6          |

| $ \mathcal{C}_{j'_2 F'_1 F'_2 F'_t m'_{F_t}}^{\{(2)1\}} ^2$ | $j'_2$ | $F'_1$ | $F'_2$ | $F'_t$ | $m'_{F_t}$ | $ \mathcal{C}_{j'_2 F'_1 F'_2 F'_t m'_{F_t}}^{\{(1)1\}} ^2$ | $j'_2$ | $F'_1$ | $F'_2$ | $F'_t$ | $m'_{F_t}$ |
|-------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|------------|-------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|------------|
| 0.017903                                                    | 3/2    | 3      | 3      | 6      | 5          | 0.013566                                                    | 3/2    | 4      | 3      | 7      | 7          |
| 0.018817                                                    | 3/2    | 3      | 3      | 6      | 6          | 0.015004                                                    | 1/2    | 4      | 4      | 7      | 7          |
| 0.023116                                                    | 3/2    | 4      | 5      | 8      | 6          | 0.017832                                                    | 3/2    | 4      | 4      | 8      | 7          |
| 0.026339                                                    | 3/2    | 3      | 5      | 7      | 6          | 0.018647                                                    | 3/2    | 4      | 5      | 8      | 6          |
| 0.057626                                                    | 3/2    | 3      | 5      | 8      | 5          | 0.029334                                                    | 3/2    | 4      | 5      | 7      | 7          |
| 0.066678                                                    | 3/2    | 4      | 5      | 9      | 5          | 0.043505                                                    | 3/2    | 3      | 5      | 7      | 6          |
| 0.069201                                                    | 3/2    | 3      | 4      | 7      | 5          | 0.067556                                                    | 3/2    | 4      | 4      | 7      | 7          |
| 0.161538                                                    | 3/2    | 4      | 5      | 9      | 6          | 0.067783                                                    | 3/2    | 3      | 4      | 7      | 7          |
| 0.164044                                                    | 3/2    | 3      | 4      | 7      | 6          | 0.093687                                                    | 3/2    | 4      | 5      | 8      | 7          |
| 0.236915                                                    | 3/2    | 3      | 5      | 8      | 6          | 0.562437                                                    | 3/2    | 3      | 5      | 7      | 7          |

TAB. 3.2 – Décomposition des état  $|(1)1; 7s\rangle$ ,  $|(1)1; 6a\rangle$ ,  $|(2)1; 6a\rangle$  et  $|(1)1; 5s\rangle$  du niveau  $v' = 1$  sur la base  $|j'_2 F'_1 F'_2 F'_t m'_{F_t} \epsilon'; F' M'_{F'}\rangle_{sym}^{mol}$ . Pour chacun de ces états, seuls les carrés des dix premières composantes sont donnés.

propagation du laser de photoassociation. Au temps  $t = 1$ , correspondant au temps de montée du champ magnétique, un laser polarisé fonctionnant en mode pulsé (durée du « pulse » de 3 ms, intensité du « pulse » d'environ  $20 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) est appliqué suivant le même axe que le laser de photoassociation avec une polarisation  $\sigma^+$ . Ce laser est accordé sur la transition atomique  $6s_{1/2}, f = 4 \rightarrow 6p_{3/2}, f' = 4$ . À ce moment, les atomes froids sont dans le sous niveau Zeeman  $f = 4, M_f = 4$ . Après un délai supplémentaire de  $500 \mu\text{s}$  ( $t = 1,5 \text{ ms}$ ), le laser repompeur du PMO est éteint. Comme la direction de propagation du laser polarisé fait un angle faible (environ  $3^\circ$ ) avec le champ magnétique, ce dernier possède une faible polarisation  $\pi$  qui permet le pompage optique du sous niveau Zeeman  $f = 4, M_f = 4$  vers le sous niveau Zeeman  $f = 3, M_f = 3$ . Simultanément ( $t = 1,5 \text{ ms}$ ), le laser de photoassociation est appliqué durant  $2,5 \text{ ms}$ . La détection des molécules froides se fait alors à la fin du pulse de photoassociation. La polarisation atomique ainsi obtenue est supérieure à 85 %. Dans cette expérience, la température est suffisamment faible pour n'avoir à considérer que les ondes partielles  $s$  et  $p$ . De plus, s'agissant d'atomes polarisés de césium, la symétrie de la fonction d'onde impose que les seules valeurs possibles de  $\ell$  sont les valeurs paires. Par conséquent, l'onde  $s$  fournit la principale contribution à l'intensité des raies.

### 3.4.2 Analyse de l'expérience de photoassociation

Les figures 3.8 et 3.9 montrent les structures du niveau vibrationnel  $v = 1$  de l'état  $1_u P_{3/2}$  obtenues avec une source d'atomes froids polarisés dans le sous niveau Zeeman  $f = 3, M_f = 3$ . Le spectre (a) de la figure 3.8 a été réalisé avec des photons du laser de photoassociation polarisés  $\sigma^+$  et le spectre (b) avec des photons polarisés  $\sigma^{\text{lin}}$  où  $\sigma^{\text{lin}}$  désigne une polarisation linéaire mais perpendiculaire au champ magnétique, l'état de polarisation pouvant s'écrire dans ce cas  $\sigma^{\text{lin}} = (\sigma^+ + \sigma^-)/2$ . Quant au spectre de la figure 3.9, il a été obtenu avec des photons polarisés  $\sigma^-$ .

En ce qui concerne le calcul de la position et de l'intensité des raies, nous avons utilisé les mêmes méthodes que celles développées à la section 3.3. Cependant, dans le cas d'atomes polarisés, la matrice densité initiale est restreinte à un seul état Zeeman  $f, M_f$ , de sorte que l'on a  $F_1 = F_2 = f, F_t = 2f$  et la projection de  $F_t$  sur l'axe de quantification est  $\tilde{M}_{F_t} = 2f$ . On a également  $\varepsilon = 1$ . De plus, puisque l'onde  $s$  fournit la principale contribution à l'intensité des raies, nous avons supposé que  $\ell' = 0$ . Nous aboutissons alors à :

$$\begin{aligned} & \langle (6s)j'_1 I' F'_1 ; (6p)j'_2 I' F'_2 ; F'_t m'_{F_t} \varepsilon' ; F' M'_F | \mathcal{M}^{\text{excit}} | (6s)j'_1 I' \bar{F}'_1 ; (6p)\bar{j}'_2 I' \bar{F}'_2 ; \bar{F}'_t \bar{m}'_{F_t} \varepsilon' ; \bar{F}' M'_F \rangle \\ &= 8\delta_{F', F'_t} \delta_{\bar{F}', \bar{F}'_t} \sum_{p=0, \pm 1} \mathcal{B}(j'_2, F'_1, F'_2, F'_t, m'_{F_t}, F', F_1, F_2, F_t, p) \mathcal{B}(\bar{j}'_2, \bar{F}'_1, \bar{F}'_2, \bar{F}'_t, \bar{m}'_{F_t}, \bar{F}', F_1, F_2, F_t, p), \end{aligned} \quad (3.10)$$

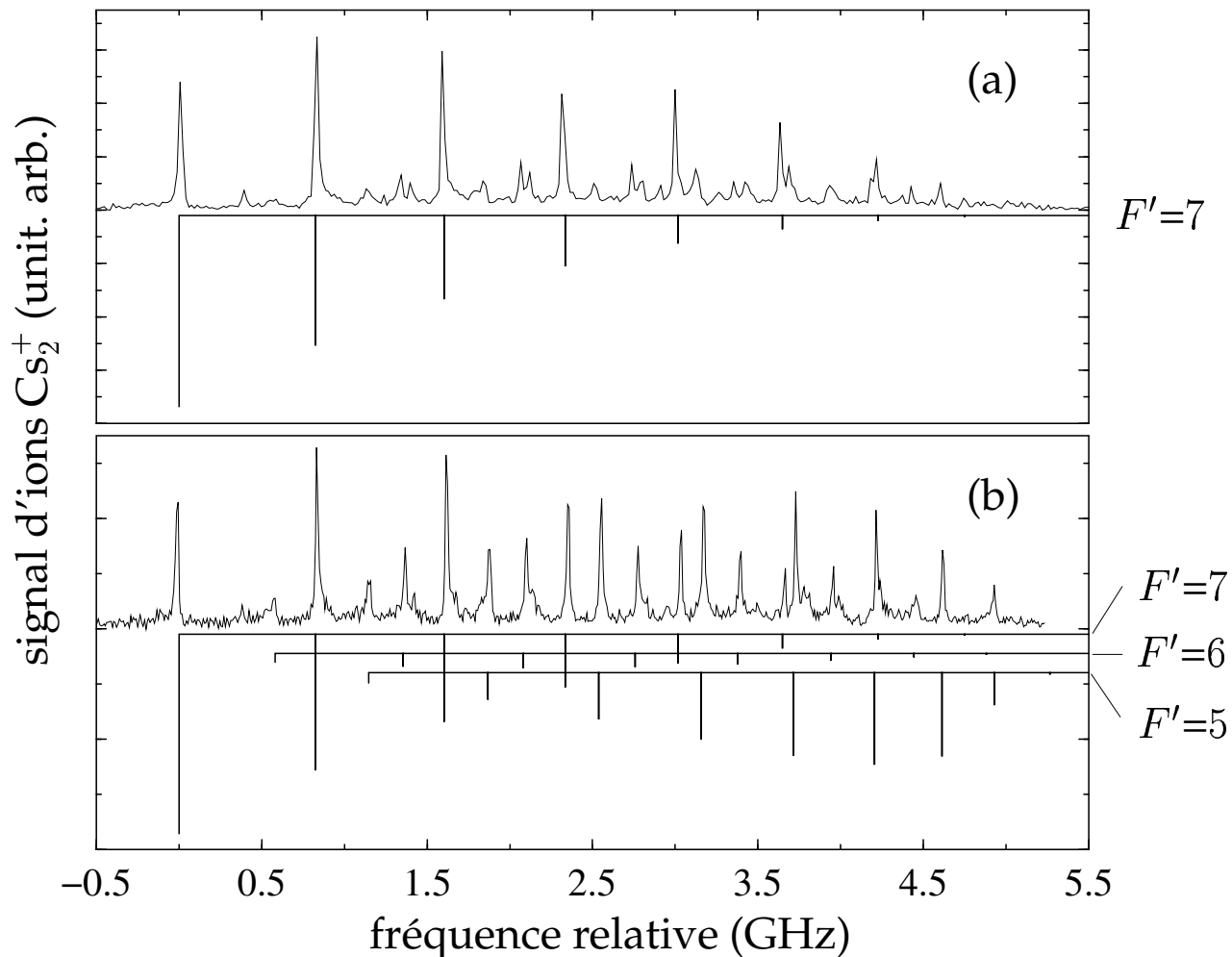


FIG. 3.8 – Détail de la structure du niveau vibrationnel  $v' = 1$  de l'état  $1_u P_{3/2}$ . La position des raies calculées en suivant la méthode exposée dans le texte est représentée en dessous. Les contributions des différentes valeurs de  $F'$  sont indiquées séparément. Le spectre (a) a été réalisé avec le laser de photoassociation polarisé  $\sigma^+$  et le spectre (b) avec une polarisation  $\sigma^{\text{lin}}$  (linéaire et orthogonale au champ magnétique servant à polariser les atomes froids). La fréquence de la première raie est prise arbitrairement comme zéro.

où :

$$\begin{aligned} \mathcal{B}(j'_2, F'_1, F'_2, F'_t, m'_{F'_t}, F', F_1, F_2, F_t, p) = & (-1)^p \mathcal{E}_{-p} \begin{pmatrix} F' & 1 & F_t \\ -(\tilde{M}_{F_t} + p) & p & \tilde{M}_{F_t} \end{pmatrix} \\ & \times \delta_{F'_1, F_1} \mathcal{S}(F'_t, m'_{F'_t}, \varepsilon', F') (-1)^{3j'_2 + 5/2 + F_1 + F' + F'_t + m'_{F'_t}} \hat{j}_2 \hat{F}_1 \hat{F}'_2 (\hat{F}_t)^2 \hat{F}'_t \hat{F}'_t / \sqrt{3} \quad (3.11) \\ & \times \begin{pmatrix} F'_t & 0 & F' \\ m'_{F'_t} & 0 & -m'_{F'_t} \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} F'_t & 0 & F' \\ F_t & 1 & F_t \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} F'_t & 1 & F_t \\ F_2 & F_1 & F'_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} F'_2 & 1 & F_2 \\ 1/2 & I' & j'_2 \end{Bmatrix}. \end{aligned}$$

Revenons sur la position des raies et plus précisément sur les valeurs possibles de  $F'$ . Puisque seule l'onde  $s$  participe à la collision, nous avons  $F' = F'_t$ ,  $M'_F = M'_{F_t}$  et  $m'_F = m'_{F_t}$ . De plus, les atomes sont polarisés dans l'état  $f = 3$ ,  $M_f = 3$ . En considérant que l'excitation optique ne se fait que sur un seul des deux atomes, on montre que la probabilité de transition est proportionnelle au carré de l'élément de matrice  $\langle 6s_{1/2}, f M_f | e\vec{r} | 6s_{1/2}, \tilde{f} \tilde{M}_f \rangle$  qui, d'après le théorème de Wigner-Eckart, devient :

$$\langle 6s_{1/2}, f M_f | e\vec{r} | 6s_{1/2}, \tilde{f} \tilde{M}_f \rangle \propto \begin{pmatrix} f & 1 & \tilde{f} \\ -M_f & p & \tilde{M}_f \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

où  $p$  est la polarisation des photons. Ainsi, lorsque la polarisation du photon est  $\sigma^+$  ( $p = +1$ ), le coefficient  $3j$  impose que  $\tilde{M}_f = 4$ , soit  $\tilde{f} = 4$ . Il résulte que l'interaction entre les deux atomes, l'un dans l'états  $s$  et l'autre dans l'état  $p$ , avec  $f = 3$ ,  $M_f = 3$  et  $\tilde{f} = 4$ ,  $\tilde{M}_f = 4$ , conduit à des états moléculaires avec  $M'_F = 7$ , c'est-à-dire  $F' = 7$ . C'est ce que nous observons sur le spectre de la figure 3.8 (a). En ce qui concerne les polarisations  $\sigma^-$  et  $\sigma^{lin}$ , des états atomiques tels que  $M_f = 2$  et 4 sont excités. Les valeurs de  $M'_F$  pourront donc être égales à 5 et 7, de sorte que  $F'$  pourra prendre les valeurs 5, 6 et 7. Ceci est également confirmé par les spectres des figures 3.8 (b) et 3.9.

Concernant l'accord théorie-expérience, nous voyons que celui-ci est bon si l'on considère les polarisations  $\sigma^+$  et  $\sigma^{lin}$  (cf. figure 3.8), à l'exception de quelques différences probablement explicables par des défauts de polarisation. Cependant, on s'aperçoit que l'intensité des raies est mal reproduite en ce qui concerne le spectre de la figure 3.9 obtenu avec une polarisation  $\sigma^-$ . En effet, la hauteur des barres, symbolisant l'intensité des raies, ne correspond pas aux amplitudes expérimentales. L'intensité des raies semble par ailleurs identique à celle obtenue avec une polarisation  $\sigma^{lin}$ . Ce désaccord est probablement dû à une polarisation  $\sigma^-$  imparfaite. En effet, le rapport<sup>3</sup> entre les carrés du premier coefficient  $3j$  de l'équation (3.11) (qui intervient dans le calcul des intensités) est de 91, de sorte qu'une faible polarisation  $\sigma^+$  suffit à changer l'allure des spectres. Une erreur d'un degré sur l'orientation de la lame  $\lambda/4$  est suffisante pour expliquer les résultats obtenus.

---

<sup>3</sup>  $\left( \begin{pmatrix} F' & 1 & F_t \\ -(\tilde{M}_{F_t} + p) & p & \tilde{M}_{F_t} \end{pmatrix} \right)^2 = \left( \begin{pmatrix} 7 & 1 & 6 \\ -7 & 1 & 6 \end{pmatrix} \right)^2 = \frac{1}{15}$  et  $\left( \begin{pmatrix} F & 1 & F'_t \\ -(\tilde{M}_{F_t} + p) & p & \tilde{M}_{F_t} \end{pmatrix} \right)^2 = \left( \begin{pmatrix} 7 & 1 & 6 \\ -5 & -1 & 6 \end{pmatrix} \right)^2 = \frac{1}{1365}$ .



### 3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de la spectroscopie photoassociative du puits externe de l'état  $1_u \ ^2P_{3/2}$ . Deux sources d'atomes froids de césium différentes ont été utilisées pour réaliser ces spectres de photoassociation : un piège magnéto-optique où les atomes sont dans l'état  $f = 4$  et un montage dark SPOT où les atomes sont dans l'autre état hyperfin, à savoir  $f = 3$ . La photoassociation a également été réalisée avec des atomes froids de césium polarisés dans le sous niveau Zeeman  $f = 3$ ,  $M_f = 3$ .

Le progressions vibrationnelles du puits externe de l'état  $1_u \ ^2P_{3/2}$  montrent des structures complexes, ne présentant pas de progressions rotationnelles simples. Ces structures complexes sont en réalité dues au couplage entre la structure hyperfine et la rotation. Pour analyser ces structures complexes, nous avons mis en œuvre les méthodes asymptotiques du chapitre 1, aussi bien pour les potentiels du fondamental corrélés à la limite asymptotique ( $6s + 6s$ ) que pour le puits externe de l'état  $1_u \ ^2P_{3/2}$  corrélé à la limite de dissociation ( $6s + 6p_{3/2}$ ). Dans une première approche, nous avons traité la rotation en définissant une nouvelle base, la base « atomique ». La diagonalisation de la matrice  $\mathcal{M} = H_{asy}^e(R = 32 a_0) + B_v \vec{\ell}^2$  nous a permis d'obtenir les niveaux d'énergie. Cependant, il est apparu lors de cette analyse que les raies calculées de la partie bleue de la structure du niveau vibrationnel  $v' = 0$  n'apparaissaient pas sur le spectre. Ce désaccord entre théorie et expérience a pu être levé par le calcul de l'intensité des raies, la seule hypothèse que nous ayons faite est que seules quelques ondes partielles sont initialement peuplées. L'excellent accord auquel nous avons abouti (cf. figure 3.6) nous a permis de valider notre hypothèse.

Cet accord théorie-expérience prouve que les molécules  $1_u \ P_{3/2}$  sont des molécules purement longue distance. Aux distances internucléaires du puits externe de l'état  $1_u \ P_{3/2}$ , l'interaction d'échange asymptotique est complètement négligeable. La cohésion de l'édifice moléculaire est assurée par les forces électrostatiques entre les deux atomes. Ce système apparaît donc comme une paire d'atomes échangeant leur excitation par interaction multipolaire.

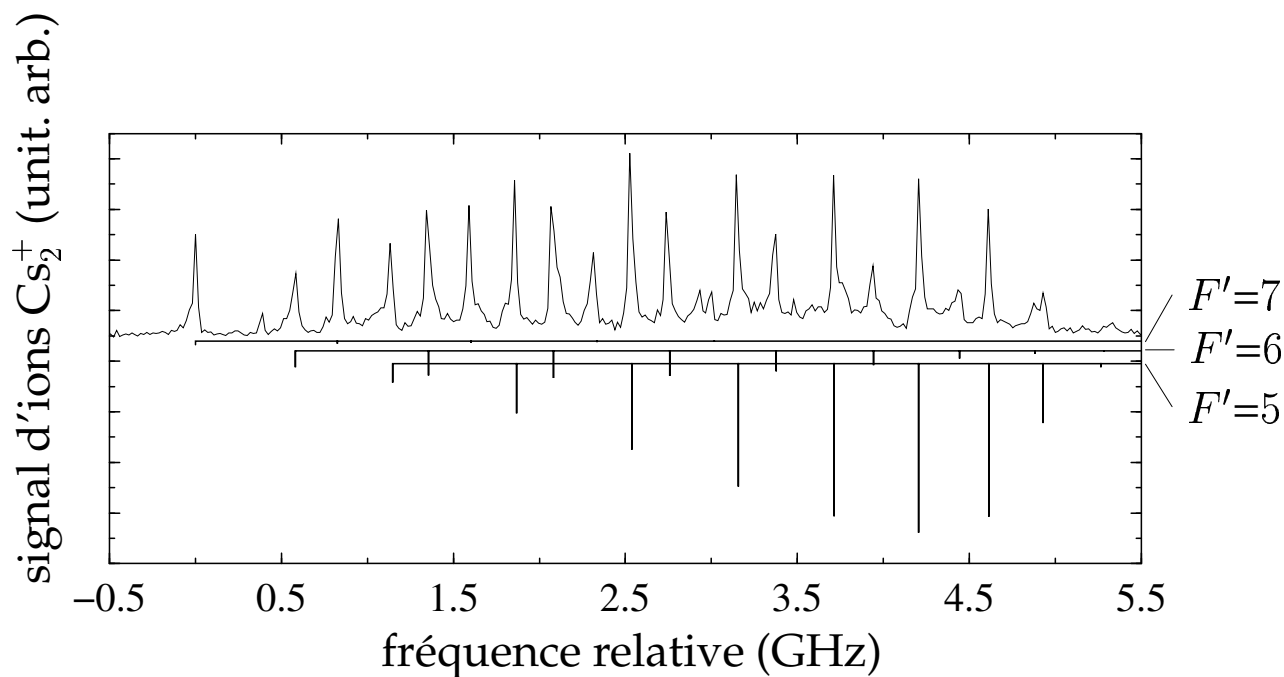


FIG. 3.9 – Détail de la structure du niveau vibrationnel  $v' = 1$  de l'état  $1_u P_{3/2}$ . La position des raies calculées en suivant la méthode exposée dans le texte est représentée en dessous. Les contributions des différentes valeurs de  $F'$  sont indiquées séparément. Ce spectre a été réalisé avec le laser de photoassociation polarisé  $\sigma^-$ . La fréquence de la première raie est prise arbitrairement comme zéro.

## Chapitre 4

# Méthodes asymptotiques de détermination des propriétés collisionnelles dans le cas de plusieurs voies couplées

Au chapitre 2, nous avons montré comment, à l'aide de données expérimentales concernant le sodium et le césium, nous avons pu déterminer des longueurs de diffusion pour ces atomes alcalins. Pour ce faire, nous avons utilisé la « méthode asymptotique à une voie » qui est basée sur l'approximation de Born-Oppenheimer. Il arrive des situations où cette approximation n'est plus valable. C'est le cas lorsque les courbes de potentiels adiabatiques sont proches les unes des autres, puisque les couplages non-adiabatiques ne peuvent alors plus être négligés. Dans ce chapitre, nous allons mettre en œuvre la « méthode asymptotique multivoie » discutée à la section 1.2.2 afin de déterminer les propriétés collisionnelles du césium et du sodium.

De même que précédemment, dans le cas d'une seule voie, l'utilisation de données expérimentales est ici incontournable. Concernant le sodium, nous utiliserons les données spectroscopiques obtenues par l'équipe du professeur TIEMANN de l'université d'Hanovre. Pour ce qui est du césium, nous utiliserons les données obtenues par photoassociation à deux couleurs à Orsay au laboratoire Aimé Cotton. Ces données vont nous permettre de déterminer les principaux paramètres de la « méthode asymptotique multivoie ». Une fois ces paramètres connus, nous pourrons obtenir les propriétés collisionnelles de ces alcalins.

## 4.1 Spectroscopie moléculaire et détermination des propriétés collisionnelles du sodium

### 4.1.1 Spectroscopie Raman de $\text{Na}_2$

Les détails concernant le dispositif expérimental peuvent être trouvés dans la référence [42]. Par ailleurs, le principe de l'expérience a déjà été décrit au paragraphe 2.2.1. Pour une illustration schématique du mode opératoire de l'expérience, on pourra se reporter à la figure 2.3.

Dans une première zone d'interaction, une diode laser L1 (de longueur d'onde  $\lambda_1 = 610 \text{ nm}$ ) croise perpendiculairement un faisceau bien collimaté de molécules de sodium. Dans cette zone d'interaction, certaines molécules subissent un pompage Franck-Condon : ces molécules, qui sont initialement dans le niveau vibrationnel le plus bas de l'état  $X^1\Sigma_g^+$ , absorbent un photon L1 et sont transférées vers un niveau vibrationnel de l'état moléculaire excité  $A^1\Sigma_u^+$ . Après émission spontanée, ces molécules peuplent les niveaux vibrationnels  $v_X \approx 30$  de  $X^1\Sigma_g^+$ .

Dans une seconde zone d'interaction, séparée de 35 cm de la première, les niveaux proches des seuils de dissociation hyperfins des potentiels du fondamental (appelés niveaux « asymptotiques ») sont atteints par un processus de type STIRAP (STImulated Raman scattering involving Adiabatic Passage) [53], en partant d'un niveau rovibrationnel  $v_X \approx 30, J_X$ . La séquence STIRAP est réalisée par deux lasers continus, L2 et L3 (de longueur d'onde respective  $\lambda_2 = 530 \text{ nm}$  et  $\lambda_3 = 590 \text{ nm}$ ), ayant un recouvrement spatial partiel et perpendiculaires au faisceau moléculaire. La polarisation des deux lasers est linéaire et parallèle au faisceau de molécules.

La fluorescence émise à partir du niveau intermédiaire ( $A, v'_A, J'_A$ ) peuplé par le laser L2 (maintenu à une fréquence fixe), est collectée par un photomultiplicateur. Cette fluorescence décroît lorsque le laser de fréquence accordable L3 est à résonance avec le niveau intermédiaire et un niveau « asymptotique » du fondamental. Cette décroissance peut atteindre jusqu'à 70 %. Les largeurs de raies inférieures à 20 MHz ne sont pas déterminées par la durée de vie de l'état intermédiaire, mais par un élargissement Doppler résiduel dû au non alignement des lasers L2 et L3, un élargissement par saturation ainsi qu'un élargissement Zemann dû aux champs magnétiques résiduels. Les fréquences des niveaux « asymptotiques » du fondamental sont calibrées à l'aide d'une cavité stabilisée en température oscillant à 150 MHz. Cela permet de déterminer les différences de fréquence par rapport aux raies « singulets » bien calibrées de la référence [42] avec une incertitude inférieure à 10 MHz.

Par ailleurs, l'onde partielle  $\ell$  pour deux atomes  $^2S_{1/2}$  en interaction est un bon nombre quantique. En conséquence, les valeurs de  $\ell$  des niveaux « asymptotiques » du fondamental pouvant être atteints par émission stimulée à partir du niveau intermédiaire  $J'_A$  sont limitées. Par exemple, pour un niveau intermédiaire tel que  $J'_A = 1$ , seuls les niveaux tels que  $\ell = 0$  ou

2 peuvent être observés.

Au voisinage des asymptotes du fondamental, les potentiels  $X^1\Sigma_g^+$  et  $a^3\Sigma_u^+$  sont fortement mélangés par l'interaction hyperfine. En l'absence de ce mélange, seuls les niveaux du potentiel  $X^1\Sigma_g^+$  pourraient être atteints lors de cette expérience puisque les règles de sélection dipolaire électrique imposent des transitions  $u \rightarrow g$ . Au voisinage des limites de dissociation, les niveaux du potentiel  $a^3\Sigma_u^+$  deviennent accessibles grâce au mélange hyperfin avec les niveaux du potentiel  $X^1\Sigma_g^+$ .

La quasi-totalité des raies et des résonances (avec  $\ell \leq 5$ ) dans une région en énergie allant de 0,36 cm<sup>-1</sup> sous la limite de dissociation  $F_1 = 1, F_2 = 1$  jusqu'à la limite de dissociation  $F_1 = 2, F_2 = 2$  ont été mesurées. Les raies ayant un fort caractère singulet sont celles déjà obtenues dans la référence [42]. Les faibles résonances ayant un fort caractère triplet ne sont observables qu'en choisissant soigneusement le niveau vibrationnel intermédiaire afin d'assurer un recouvrement Franck-Condon maximal. Pour les niveaux vibrationnels  $v_a'' = 14$  et 15 de l'état  $a^3\Sigma_u^+$ , les niveaux vibrationnels  $v_A' = 120$  et 140 de l'état  $A$  ont été respectivement utilisés. Afin d'augmenter le rapport signal/bruit, plusieurs enregistrements sont moyennés. De plus, l'intensité du laser L3 est portée jusqu'à 100 W/cm<sup>2</sup>. L'incertitude liée à la détermination des fréquences des raies faibles, due à l'élargissement par puissance des fortes raies singulets utilisées comme référence, est inférieure à 5 MHz.

Un exemple de spectre montrant des niveaux faiblement liés des potentiels  $X^1\Sigma_g^+$  et  $a^3\Sigma_u^+$  est présenté sur la figure 4.1. Cette figure montre un spectre Raman obtenu en faisant varier la fréquence du laser L3. L'état initial est le niveau rovibrationnel  $v_X = 29, J_X = 4$  de  $X^1\Sigma_g^+$  et l'état intermédiaire correspond au niveau  $v_A' = 120, J_A' = 3$  de l'état  $A$ . Les niveaux faiblement liés du fondamental correspondent à une diminution dans le signal de fluorescence. Deux pics sont également visibles sur ce spectre mais ils sont dus à des excitations accidentelles des raies  $A - X$  par le laser accordable L3. Si l'on choisit un autre niveau intermédiaire  $v_A'$ , ces pics de fluorescence disparaissent mais d'autres pics apparaissent à d'autres fréquences. De cette façon, des recouvrements non désirables entre ces pics et des creux de fluorescence peuvent être évités.

Les règles de sélection dipolaire assurent que seules les raies  $\ell = 2$  et  $\ell = 4$  peuvent être observées sur la figure 4.1. Les doublets correspondent à des structures hyperfines des niveaux rovibrationnels  $v_X'' = 64, \ell = 2, 4$  de  $X^1\Sigma_g^+$ . Ces deux composantes peuvent être caractérisées par le bon nombre quantique  $F_t$  ( $\vec{F}_t = \vec{F}_1 + \vec{F}_2$ ). Les creux marqués par des flèches correspondent à des niveaux ayant principalement un caractère triplet. L'attribution des niveaux faiblement liés de l'état  $X^1\Sigma_g^+$  est issu de la référence [42].

La figure 4.2 montre un exemple de spectre STIRAP couvrant les trois limites de dissociation hyperfines  $\text{Na}(F_1) + \text{Na}(F_2)$ , toutes trois représentées par des lignes pointillées. L'état initial est le niveau rovibrationnel  $v_X = 29, J_X = 3$  et l'état intermédiaire utilisé est  $v_A' = 140, J_A' = 2$ . La raie en dessous de la première limite de dissociation ( $F_1 = 1 + F_2 = 1$ ) est

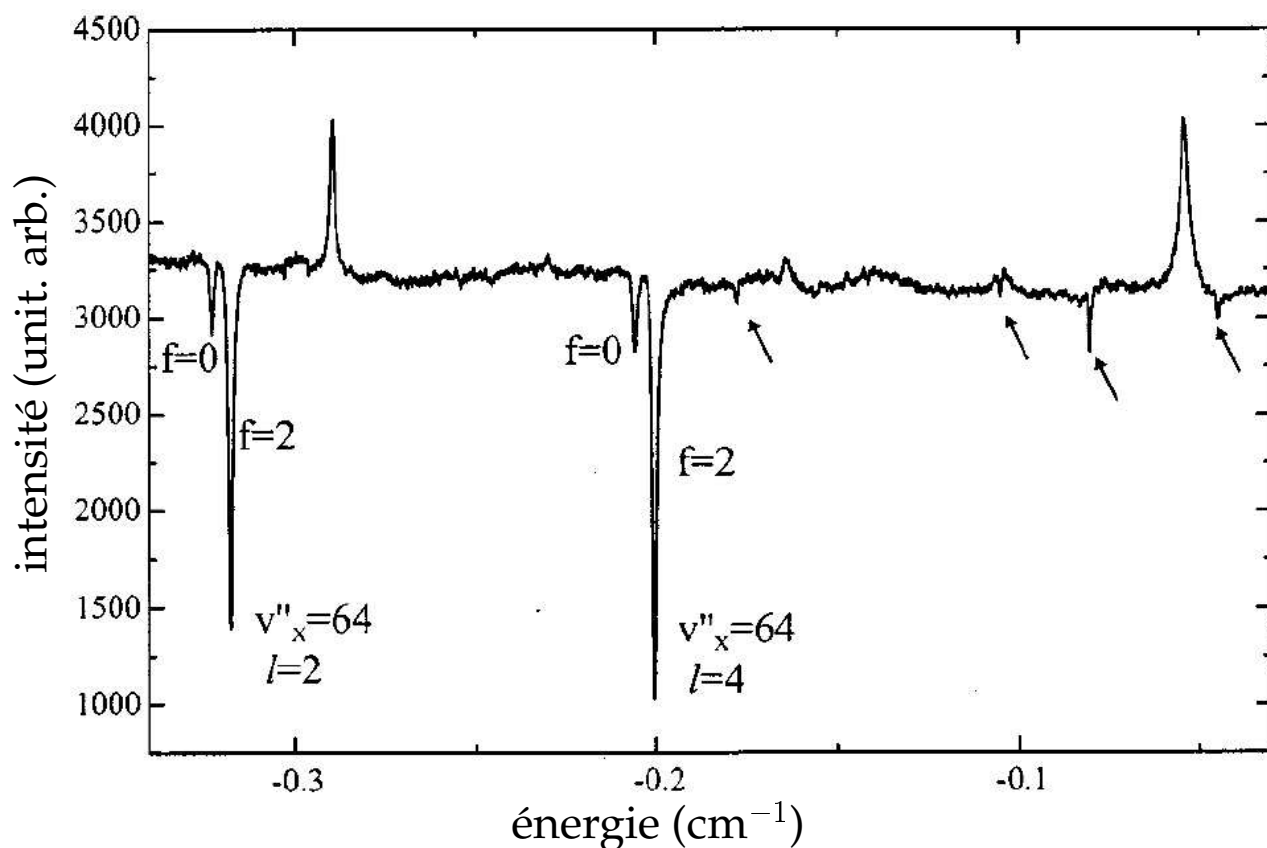


FIG. 4.1 – Spectre obtenu en utilisant le niveau rovibrationnel  $v'_A = 120, J'_A = 3$  de l'état  $A$  comme niveau intermédiaire. Les règles de sélection assurent que seules les niveaux liés avec une valeur de  $\ell$  paire sont observables. Les niveaux hyperfins  $v''_X = 64 X^1\Sigma_g^+$  sont étiquetés par  $\ell, F_t$  et les quatre raies  $a^3\Sigma_u^+$  sont indiquées par des flèches. Le zéro d'énergie correspond à la limite de dissociation  $\text{Na}(F_1 = 1) + \text{Na}(F_2 = 1)$ .

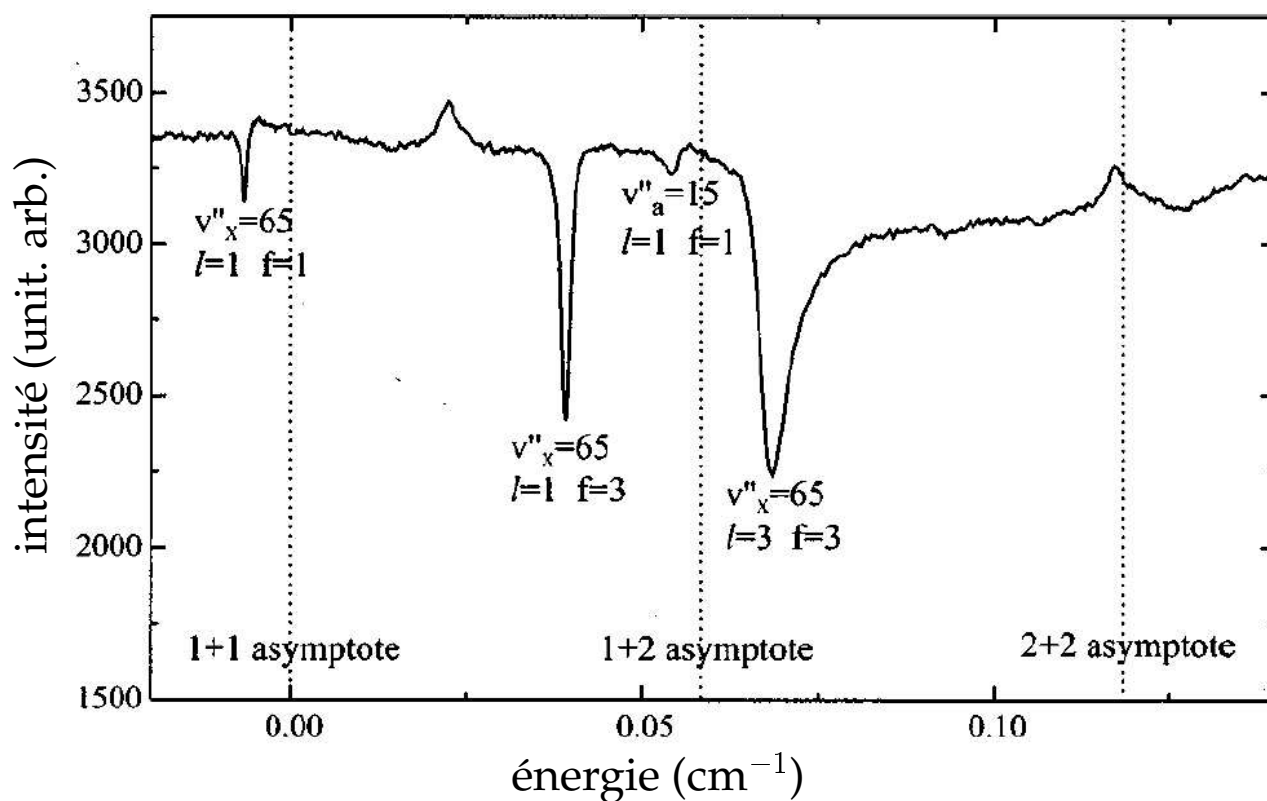


FIG. 4.2 – Spectre obtenu en utilisant le niveau rovibrationnel  $v'_A = 140$ ,  $J'_A = 2$  de l'état A comme niveau intermédiaire. Les lignes en pointillés indiquent les trois limites de dissociation hyperfines  $F_1 + F_2$ .

un vrai niveau lié. Les autres raies, à l'exception des deux pics, sont des résonances. Enfin, rappelons que la désignation des niveaux à l'aide du nombre quantique vibrationnel  $v''_X$  est seulement approximative. En réalité, le mélange avec l'état  $a^3\Sigma_u^+$  est si fort qu'une analyse se limitant à l'état  $X^1\Sigma_g^+$  est insuffisante.

La liste des positions expérimentales des raies avec leurs incertitudes [118] est indiquée dans les tables 4.1 et 4.2.

## 4.1.2 Analyse des niveaux proches des seuils de dissociation du fondamental de $\text{Na}_2$

### 4.1.2.1 Étude des niveaux non couplés et estimation des valeurs des paramètres définissant les lignes de nœuds singlet et triplet

Si on se reporte à la figure 1.1, en se rappelant que  $\varepsilon = (-1)^\ell$  (avec la convention  $\varepsilon = +1 \rightarrow s$  et  $\varepsilon = -1 \rightarrow a$ ), on s'aperçoit que l'on peut ranger la liste des niveaux précédemment cités en trois catégories en fonction de  $(F_t)_\varepsilon$  : les niveaux non couplés, les niveaux faisant intervenir deux potentiels couplés et les niveaux faisant intervenir trois potentiels couplés. La première catégorie correspond aux niveaux  $4_s$ ,  $3_s$  et  $1_s$  (les niveaux  $2_a$  font partis de cette catégorie mais il n'y en a pas dans la liste de la table 4.2). La seconde catégorie est composée des niveaux  $0_s$  et  $3_a$ . Enfin, dans la dernière catégorie, on trouve les niveaux  $2_s$  et  $1_a$ .

L'analyse des niveaux répertoriés dans les tables 4.1 et 4.2, nécessite donc d'utiliser la « méthode asymptotique à une voie » pour la première catégorie de niveaux et la « méthode asymptotique multivoie » pour les autres niveaux. Afin de mettre en œuvre ces méthodes, il faut commencer par obtenir les potentiels adiabatiques asymptotiques en diagonalisant la matrice  $\mathcal{M}_{asy}^e$  (cf. équation (1.7)) écrite dans la base asymptotique (1.2). Pour le sodium, les paramètres de l'interaction d'échange asymptotique sont issus de la référence [57] et les paramètres de l'interaction multipolaire de la référence [91]. Par ailleurs, parmi les valeurs du coefficient  $C_6$  de la table 2.2, nous avons choisi  $C_6 = 1539$  u.a. (la même valeur que pour l'étude menée à la section 2.2). La diagonalisation de la matrice  $\mathcal{M}_{asy}^e$  permet également d'obtenir les états électroniques adiabatiques (cf. équation (1.34)), nécessaires au calcul des couplages cinétiques (cf. équation (1.35)). Ces couplages sont localisés dans une zone comprise entre  $15 a_0$  et  $27 a_0$ .

Une fois les potentiels adiabatiques obtenus, nous commençons par l'étude des niveaux non couplés. Cette étude est importante puisqu'elle va nous permettre d'obtenir une première estimation des valeurs des paramètres  $\{R_T^0, p_T\}$  définissant la ligne de nœuds triplet<sup>1</sup> (cf. équation

<sup>1</sup>Les seules données que nous ayons concernant les niveaux non couplés sont associées aux potentiels non couplés  $4_s$ ,  $3_s$  et  $1_s$ . Or, tous ces potentiels sont corrélés au potentiel triplet à plus courte distance interatomique. Par ailleurs, pour cette étude, nous ne prenons pas en compte les effets de l'interaction spin-spin qui sont faibles (de l'ordre de  $0,0035 \text{ cm}^{-1}$  à  $15 a_0$  alors que la profondeur du puits singulet est supérieure à  $6000 \text{ cm}^{-1}$ ), l'interaction spin-orbite du second ordre étant, quant à elle, totalement négligeable. C'est la raison pour laquelle nous ne considérons qu'un seul potentiel triplet pour chaque valeur de  $(F_t)_\varepsilon$  (c'est-à-dire indépendant de la valeur de  $|\Omega|$ ) et donc qu'une seule ligne de nœuds triplet.



$$F_t = 0$$

| $\ell$ | $E_{\{F_t, \ell\}}^{exp} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ | $\sigma_{\{F_t, \ell\}}^{exp} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ |
|--------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 0      | -0,37358                                           | 0,0009                                                  |
| 0      | -0,18518                                           | 0,0013                                                  |
| 0      | -0,01228                                           | 0,0007                                                  |
| 2      | -0,32188                                           | 0,0009                                                  |
| 2      | -0,14148                                           | 0,0012                                                  |
| 4      | -0,20548                                           | 0,0012                                                  |
| 4      | -0,04438                                           | 0,0012                                                  |

$$F_t = 4$$

| $\ell$ | $E_{\{F_t, \ell\}}^{exp} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ | $\sigma_{\{F_t, \ell\}}^{exp} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ |
|--------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 0      | -3,02092                                           | 0,0005                                                  |
| 0      | -1,02641                                           | 0,0005                                                  |
| 0      | -0,12215                                           | 0,0005                                                  |
| 0      | 0,11150                                            | 0,0005                                                  |
| 2      | -0,95247                                           | 0,0005                                                  |
| 2      | -0,07800                                           | 0,0005                                                  |

$$F_t = 2$$

| $\ell$ | $E_{\{F_t, \ell\}}^{exp} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ | $\sigma_{\{F_t, \ell\}}^{exp} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ |
|--------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 0      | -4,29238                                           | 0,0025                                                  |
| 0      | -3,12343                                           | 0,0005                                                  |
| 0      | -1,62298                                           | 0,0025                                                  |
| 0      | -1,12881                                           | 0,0005                                                  |
| 0      | -0,36878                                           | 0,0009                                                  |
| 0      | -0,22163                                           | 0,0005                                                  |
| 0      | -0,14858                                           | 0,0012                                                  |
| 0      | -0,00978                                           | 0,0007                                                  |
| 0      | *0,04242                                           | 0,0009                                                  |
| 2      | -8,82778                                           | 0,0025                                                  |
| 2      | -4,18058                                           | 0,0025                                                  |
| 2      | -1,54078                                           | 0,0025                                                  |
| 2      | -1,05496                                           | 0,0005                                                  |
| 2      | -0,31688                                           | 0,0009                                                  |
| 2      | -0,17772                                           | 0,0005                                                  |
| 2      | -0,10478                                           | 0,0012                                                  |
| 2      | *0,00322                                           | 0,0009                                                  |
| 2      | *0,05922                                           | 0,0009                                                  |
| 4      | -0,19988                                           | 0,0012                                                  |
| 4      | -0,07998                                           | 0,0012                                                  |
| 4      | -0,00818                                           | 0,0012                                                  |

TAB. 4.1 – Énergies  $E_{\{F_t, \ell\}}^{exp} \pm \sigma_{\{F_t, \ell\}}^{exp}$  des niveaux de  $F_t$  pair par rapport à la limite de dissociation  $((3s)^2S_{1/2}, F_1 = 1 + (3s)^2S_{1/2}, F_2 = 1)$ . L'astérisque \* indique une résonance.

$$F_t = 1$$

| $\ell$ | $E_{\{F_t, \ell\}}^{exp} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ | $\sigma_{\{F_t, \ell\}}^{exp} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ |
|--------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 1      | -0,35458                                           | 0,0017                                                  |
| 1      | -0,19028                                           | 0,0017                                                  |
| 1      | -0,00568                                           | 0,0009                                                  |
| 3      | -1,46288                                           | 0,0025                                                  |
| 3      | -0,26988                                           | 0,0014                                                  |
| 3      | -0,11778                                           | 0,0014                                                  |
| 3      | -0,07748                                           | 0,0017                                                  |
| 5      | -1,22278                                           | 0,0025                                                  |
| 5      | -0,12448                                           | 0,0014                                                  |
| 5      | *0,00052                                           | 0,0016                                                  |
| 5      | *0,04002                                           | 0,0014                                                  |
| 0      | -1,08532                                           | 0,0005                                                  |
| 0      | -0,18125                                           | 0,0005                                                  |
| 2      | -1,01140                                           | 0,0005                                                  |
| 2      | -0,13728                                           | 0,0005                                                  |

$$F_t = 3$$

| $\ell$ | $E_{\{F_t, \ell\}}^{exp} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ | $\sigma_{\{F_t, \ell\}}^{exp} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ |
|--------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 1      | -0,34588                                           | 0,0017                                                  |
| 1      | -0,12148                                           | 0,0020                                                  |
| 1      | 0,03922                                            | 0,0009                                                  |
| 3      | -8,68538                                           | 0,0025                                                  |
| 3      | -4,06818                                           | 0,0025                                                  |
| 3      | -1,46018                                           | 0,0025                                                  |
| 3      | -0,25998                                           | 0,0014                                                  |
| 3      | -0,04928                                           | 0,0017                                                  |
| 3      | *0,06872                                           | 0,0011                                                  |
| 5      | -8,25598                                           | 0,0025                                                  |
| 5      | -3,73598                                           | 0,0025                                                  |
| 5      | -1,21978                                           | 0,0025                                                  |
| 5      | -0,11258                                           | 0,0014                                                  |
| 0      | 0,05231                                            | 0,0005                                                  |

TAB. 4.2 – Énergies  $E_{\{F_t, \ell\}}^{exp} \pm \sigma_{\{F_t, \ell\}}^{exp}$  des niveaux de  $F_t$  impair par rapport à la limite de dissociation ( $(3s)^2S_{1/2}, F_1 = 1 + (3s)^2S_{1/2}, F_2 = 1$ ). L'astérisque \* indique une résonance.

tion (1.36)). En effet, alors que les valeurs des paramètres nécessaires aux calculs des potentiels dans la zone asymptotique peuvent être trouvées dans la littérature, il n'existe pas de valeurs pour les paramètres définissant les lignes de nœuds. Il est donc important de trouver une estimation pour les valeurs de ces paramètres afin de limiter leurs plages de variation lors de l'étude des niveaux couplés par la « méthode asymptotique multivoie » et donc le temps de calcul. Cette étude des niveaux non couplés utilise la même méthodologie que celle développée à la section 2.2.2.1 puisque les valeurs des énergies des niveaux sont connues. Il s'agit en effet d'intégrer depuis l'infini jusqu'à une distance  $R_0 = 13 a_0$  l'équation de Schrödinger radiale dans le potentiel adiabatique à l'énergie du niveau non couplé (cf. section 1.2.1.1). Cette étude des niveaux non couplés fournit plusieurs valeurs possibles pour la ligne de nœuds triplet, à l'image de ce qui est représenté sur la figure 2.5. Néanmoins, nous choisissons une ligne de nœuds situé à la limite interne de la zone asymptotique telle que les couplages cinétiques intervenant dans les équations couplées soient situés dans cette zone asymptotique. En analysant les niveaux liés  $\ell = 0$  (7 niveaux) et  $\ell = 2$  (4 niveaux) des potentiels non couplés  $4_s$ ,  $3_s$  et  $1_s$ , nous aboutissons à  $\{R_T^0(\ell = 0) = 13,8114 a_0, p_T(\ell = 0) = -0,040 a_0/\text{cm}^{-1}\}$  et  $\{R_T^0(\ell = 2) = 13,8218 a_0, p_T(\ell = 2) = -0,040 a_0/\text{cm}^{-1}\}$ .

Il nous reste maintenant à obtenir une estimation pour les valeurs des paramètres définissant la ligne de nœuds singulet (cf. équation (1.37)) :  $R_S^0$  et  $p_S$ . Pour cela, il est nécessaire de faire une analyse préliminaire des niveaux couplés liés. Notre étude va se focaliser sur les niveaux liés  $\ell = 0$  des trois potentiels couplés  $2_s$ . Nous commençons par fixer les valeurs de tous les paramètres à l'exception de  $R_S$ , que nous allons faire varier de  $13,5 a_0$  à  $14,2 a_0$  (nous supposons pour cette préanalyse que  $R_S$  ne dépend pas de  $E$ ). Puis nous suivons la procédure explicitée à la section 1.2.2.2 : le paramètre variable principal est ici l'énergie. Pour chaque valeur<sup>2</sup> de  $E$  ( $< -2 \times \Delta_{shf}$ ) et pour une valeur de  $R_S$  fixée, nous calculons la matrice  $\text{Mat}(E)$  (cf. équation (1.39)). Puis, nous faisons varier la valeur de l'énergie ; chaque fois que le déterminant de la matrice  $\text{Mat}(E)$  s'annule, l'énergie correspondante est l'énergie d'un état lié. Nous obtenons de cette façon les niveaux liés du système de trois voies couplées. Enfin, nous réitérons ces calculs afin de couvrir toute la plage de variation du paramètre  $R_S$ . La figure 4.3 montre le résultats de tels calculs : on observe ainsi la variation des niveaux d'énergie en fonction de  $R_S$ . Les lignes horizontales en pointillés correspondent aux positions des niveaux d'énergie expérimentaux. Leurs intersections avec les niveaux calculés s'alignent selon une droite, dont l'abscisse à l'origine et la pente valent respectivement  $R_S^0 = 13,96 a_0$  et  $p_S = -0,02 a_0/\text{cm}^{-1}$ .

<sup>2</sup>Dans la « méthode asymptotique multivoie », le zéro d'énergie pour les potentiels du fondamental a été choisie à la limite de dissociation la plus élevée. Dans le cas du sodium que nous traitons ici, il s'agit de l'asymptote  $F_1 = 2 + F_2 = 2$ . Or, les niveaux des tables 4.1 et 4.2 sont donnés par rapport à la limite de dissociation la plus basse, à savoir  $F_1 = 1 + F_2 = 1$ . Il faut donc décaler ces niveaux en leur ajoutant la valeur  $-2 \times \Delta_{shf} = -0,118188 \text{ cm}^{-1}$  afin qu'ils soient référencés par rapport à la limite de dissociation  $F_1 = 2 + F_2 = 2$ .

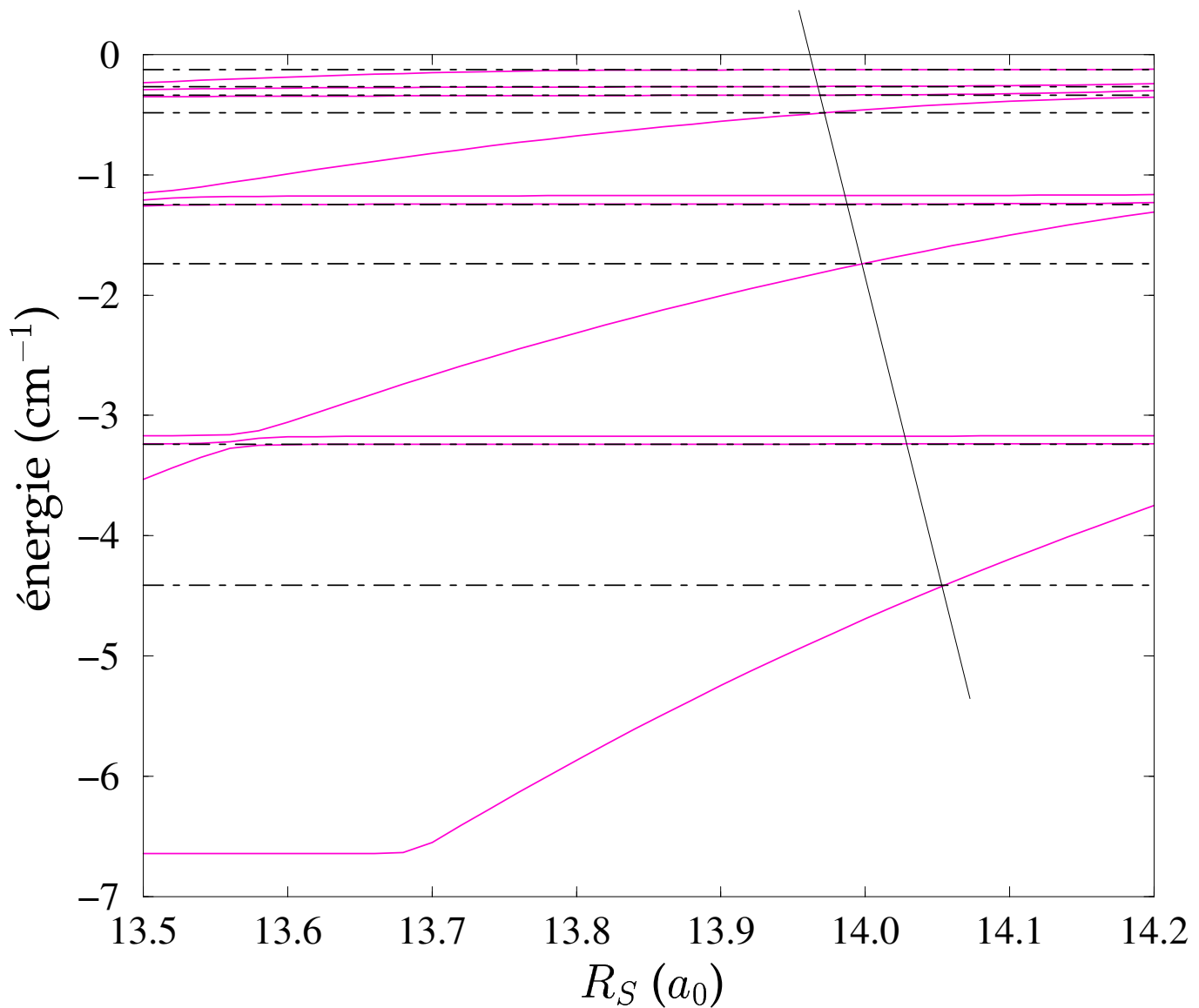


FIG. 4.3 – Évolution des niveaux d'énergie liés  $\ell = 0$  des trois voies couplées  $2_s$  en fonction de  $R_S$ . Pour ce calcul utilisant les équations couplées, les valeurs  $C_6 = 1539$  a.u.,  $R_T = 13,8114 a_0$  et  $p_T = -0,040 a_0/\text{cm}^{-1}$  ont été utilisées. Les traits en pointillés indiquent les positions des niveaux d'énergie expérimentaux, repérés par rapport à la limite de dissociation  $\text{Na}(F_1 = 2) + \text{Na}(F_2 = 2)$ . Leurs intersections avec les niveaux calculés s'alignent selon une droite, dont l'abscisse à l'origine et la pente valent respectivement  $R_S^0 = 13,96 a_0$  et  $p_S = -0,02 a_0/\text{cm}^{-1}$ .

## 4.1.2.2 Étude des niveaux liés couplés

Nous avons maintenant tous les éléments pour parfaire l'analyse des niveaux liés couplés. Nous focalisons tout d'abord notre étude sur les niveaux  $F_t = 2, \ell = 0$ . C'est le cas que nous avons déjà partiellement étudié précédemment pour déterminer une première estimation des valeurs des paramètres  $R_S^0$  et  $p_S$ . Rappelons qu'il s'agit d'un système de trois voies couplées, une voie par limite de dissociation  $(F_1, F_2) = (1, 1), (1, 2), (2, 2)$ . Rappelons également que la voie la plus basse en énergie ( $F_1 = 1, F_2 = 1, F_t = 2$ ) est corrélée au potentiel singulet à plus courte distance internucléaire alors que les des autres voies sont corrélées au potentiel triplet à plus courte distance internucléaire (cf. figures 1.1 et 1.4). L'analyse des autres niveaux couplés utilisera les mêmes concepts, avec deux ou trois voies couplées selon le cas.

Ayant obtenu les potentiels adiabatiques  $2_s$  ainsi que les couplages cinétiques en suivant la démarche décrite à la section précédente, les niveaux liés sont calculés comme suit : nous définissons les lignes de nœud singulet (cf. équation (1.37)) et triplet (cf. équation (1.36)). D'après l'étude précédente, nous faisons varier les paramètres caractérisant ces lignes de nœuds sur les plages suivantes :  $R_T^0(a_0) \in \{13, 79; 13, 83\}$ ,  $p_T(a_0/\text{cm}^{-1}) \in \{-0, 05; -0, 03\}$ ,  $R_S^0(a_0) \in \{13, 5; 14, 2\}$  et  $p_S(a_0/\text{cm}^{-1}) \in \{-0, 03; -0, 01\}$ . Puis, pour chaque valeur de  $E$  ( $< -2 \times \Delta_{shf}$ ), nous obtenons une valeur pour  $R_S$  et  $R_T$ . Nous calculons alors le déterminant de  $\mathcal{Mat}(E)$  (cf. équation (1.39)) en fonction de  $E$ . Chaque fois que celui-ci s'annule, la valeur de  $E$  correspondante est la valeur d'un niveau lié. Le calcul est réitéré afin de couvrir toute la plage de variation des paramètres  $R_T^0, p_T, R_S^0$  et  $p_S$ . Nous aboutissons finalement à des fonctions dépendant de ces paramètres :  $(E_{\{2_s, \ell=0\}})_n(R_T^0, p_T, R_S^0, p_S)$ ,  $n \in \{1, 8\}$  puisque la liste  $\{F_t = 2, \ell = 0\}$  contient 8 niveaux liés. Ces fonctions sont connues sur une grille de points reflétant les variations des paramètres  $R_T^0, p_T, R_S^0$  et  $p_S$ .

Ces calculs sont adaptés aux différentes catégories de niveaux couplés, le résultat de ces calculs étant toujours les fonctions  $(E_{\{F_t, \ell\}})_n(R_T^0, p_T, R_S^0, p_S)$ . Par ailleurs, pour les niveaux non couplés, nous obtenons des fonctions  $(E_{\{F_t, \ell\}})_n(R_T^0, p_T)$ .

À ce stade de l'analyse, nous pouvons déterminer les jeux de paramètres qui reproduisent le mieux les groupes de données expérimentales définis par  $\{F_t, \ell\}$  à l'aide d'une procédure de moindres carrés :

$$\chi^2(\ell, R_T^0, p_T, R_S^0, p_S) = \sum_n \left( \frac{(E_{\{F_t, \ell\}}^{\text{exp}})_n - (E_{\{F_t, \ell\}})_n(R_T^0, p_T, R_S^0, p_S)}{(\sigma_{\{F_t, \ell\}}^{\text{exp}})_n} \right)^2. \quad (4.1)$$

La minimisation de  $\chi^2$  permet d'obtenir les paramètres recherchés. Cette minimisation (ainsi que tous les calculs présentés ici) est réalisée par le logiciel *Mathematica*. Enfin, indiquons que cette procédure doit être menée indépendamment pour chaque groupe de niveaux liés couplés définis par  $\{F_t, \ell\}$  ayant un nombre  $n$  de niveaux suffisant.

### 4.1.3 Résultats

Il est possible dans la procédure de moindres carrés d'utiliser tous les niveaux liés. Pour cela, nous pouvons réécrire la relation définissant les lignes de nœuds afin de tenir compte de la variation en  $\ell$  :

$$R_{S/T} = \underbrace{\tilde{R}_{S/T}^0 + \beta_{S/T} \times \ell(\ell + 1)}_{R_{S/T}^0} + p_{S/T} \times E. \quad (4.2)$$

De plus, nous supposons que la valeur de  $\tilde{R}_T^0$  est différente pour chaque valeur de  $\{(F_1, F_2); F_t\}$ ; nous la notons  $\tilde{R}_T^0 \equiv \tilde{R}_T^0((F_1, F_2); (F_t)_\varepsilon)$ . Cette hypothèse est justifiée par l'effet de la structure hyperfine vers  $13,8 a_0$  qui décale les potentiels hyperfins les uns par rapport aux autres (cf. figure 1.1). Néanmoins, comme les potentiels internes  $3_s$  et  $1_s$  associés à la limite de dissociation ( $F_1 = 1, F_2 = 2$ ) correspondent à une simple translation de  $-\Delta_{shf} = -0,059094 \text{ cm}^{-1}$  du potentiel  $4_s$  (cf. figure 1.1), nous écrivons  $\tilde{R}_T^0((1, 2); 3_s) = \tilde{R}_T^0((2, 2); 4_s) + p_T \times (-\Delta_{shf})$  et  $\tilde{R}_T^0((1, 2); 1_s) = \tilde{R}_T^0((2, 2); 4_s) + p_T \times (-\Delta_{shf})$ , de sorte que les seuls paramètres à déterminer pour ces deux potentiels sont  $\tilde{R}_T^0((2, 2); 4_s)$  et  $p_T$ . Nous aboutissons donc à douze paramètres ( $N_{param} = 12$ ) à déterminer :  $\varpi \equiv \tilde{R}_T^0((2, 2); 4_s), \tilde{R}_T^0((2, 2); 3_a), \tilde{R}_T^0((2, 2); 2_s), \tilde{R}_T^0((2, 2); 1_a), \tilde{R}_T^0((2, 2); 0_s), \tilde{R}_T^0((1, 2); 1_a), \tilde{R}_T^0((1, 2); 2_s), \tilde{R}_S^0, \beta_T, \beta_S, p_T, p_S$ . Finalement, en considérant les  $N_{niv} = 54$  niveaux liés<sup>3</sup> des tables 4.1 et 4.2, la minimisation de :

$$\chi^2(\varpi) = \sum_{n=1}^{54} \left( \frac{(E_{\{F_t, \ell\}}^{exp})_n - (E_{\{F_t, \ell\}}(\varpi))_n}{(\sigma_{\{F_t, \ell\}}^{exp})_n} \right)^2, \quad (4.3)$$

fournit les valeurs suivantes :

1.  $\tilde{R}_T^0((2, 2); 4_s) = 13,81046 \pm 0,00028 a_0$  ;
2.  $\tilde{R}_T^0((2, 2); 3_a) = 13,80866 \pm 0,00152 a_0$  ;
3.  $\tilde{R}_T^0((2, 2); 2_s) = 13,81019 \pm 0,00152 a_0$  ;
4.  $\tilde{R}_T^0((2, 2); 1_a) = 13,80703 \pm 0,00181 a_0$  ;
5.  $\tilde{R}_T^0((2, 2); 0_s) = 13,80854 \pm 0,00172 a_0$  ;
6.  $\tilde{R}_T^0((1, 2); 1_a) = 13,80704 \pm 0,00164 a_0$  ;
7.  $\tilde{R}_T^0((1, 2); 2_s) = 13,80637 \pm 0,00028 a_0$  ;
8.  $\tilde{R}_S^0 = 13,95898 \pm 0,00017 a_0$  ;
9.  $\beta_T = 0,001880 \pm 0,000089 a_0$  ;
10.  $\beta_S = 0,0012613 \pm 0,0000059 a_0$  ;
11.  $p_T = -0,040568 \pm 0,000087 a_0/\text{cm}^{-1}$  ;
12.  $p_S = -0,021786 \pm 0,000038 a_0/\text{cm}^{-1}$ .

En notant  $\hat{\varpi}$  ce jeu de paramètres, nous obtenons  $\sigma(\hat{\varpi}) = \sqrt{\chi^2(\hat{\varpi})/(N_{niv} - N_{param})} = 0,388$  où  $\chi^2(\hat{\varpi}) = 6,324$  correspond à la valeur du minimum.

La différence entre les  $\tilde{R}_T^0$  correspondant aux différentes voies hyperfines du fondamental peut être interprétée simplement en supposant que la structure hyperfine moléculaire se réduit à la structure hyperfine atomique (cf. figure 4.4). Ce résultat peut se comprendre si l'on

<sup>3</sup>Nous avons omis les trois niveaux situés vers  $-8 \text{ cm}^{-1}$  puisqu'à ces énergies, les lignes de nœuds ne peuvent plus être décrites par une simple relation linéaire en  $E$ . Par ailleurs, ces trois niveaux sont beaucoup plus bas que les autres niveaux.

| $F_t$ | $\ell$ | $E_{\{F_t, \ell\}}^{exp} (\text{cm}^{-1})$ | $\sigma_{\{F_t, \ell\}}^{exp} (\text{cm}^{-1})$ | $\hat{E}_R (\text{cm}^{-1})$ | $\hat{\Gamma} (\text{cm}^{-1})$ |
|-------|--------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| 1     | 5      | 0,00052                                    | 0,0016                                          | 0,00096                      | $10^{-7}$                       |
| 1     | 5      | 0,04002                                    | 0,0014                                          | 0,04006                      | 0,00114                         |
| 2     | 0      | 0,04242                                    | 0,0009                                          | 0,04288                      | 0,00463                         |
| 2     | 2      | 0,00322                                    | 0,0009                                          | 0,002862                     | 0,00151                         |
| 2     | 2      | 0,05922                                    | 0,0009                                          | 0,05957                      | 0,00198                         |
| 3     | 3      | 0,06872                                    | 0,0011                                          | 0,06813                      | 0,00324                         |

TAB. 4.3 – Positions  $\hat{E}_R$  et largeurs  $\hat{\Gamma}$  des résonances déterminées par le calcul.

considère la faible profondeur du puits triplet et le fait que le mur répulsif de ce potentiel se situe vers  $8 a_0$ .

Ces paramètres permettent de calculer directement les résonances. En effet, à l'aide de la procédure exposée à la section 1.2.2.3, nous pouvons déterminer les positions et les largeurs des résonances apparaissant dans les tables 4.1 et 4.2. Pour cela, nous faisons varier les valeurs de  $E_R$  et de  $\Gamma$  jusqu'à ce que  $\text{Det}(\text{Mat}(E_R))$  atteigne un minimum et que la valeur de ce minimum soit nulle. Nous aboutissons à un excellent accord entre les positions théoriques et les positions expérimentales des résonances (cf. table 4.3 et figure 4.5).

À partir de ces valeurs, nous pouvons également obtenir la longueur de diffusion de chaque voie<sup>4</sup>  $\{(F_1, F_2); (F_t)_s\}$ . Pour les voies non couplées, nous calculons l'onde  $s$  au seuil (cf. section 1.2.1.2) en faisant varier le paramètre longueur de diffusion  $\mathcal{L}$  intervenant dans la condition aux limites (1.31). Lorsque l'onde  $s$  au seuil a un nœud au point  $R_T = R_T^0 + p_T \times E^0_{\{(F_1, F_2); (F_t)_s\}}$  où  $E^0_{\{(F_1, F_2); (F_t)_s\}}$  est l'énergie du seuil de la voie non couplée  $\{(F_1, F_2); (F_t)_s\}$  par rapport au seuil  $\{(2, 2); 4_s\}$ , la valeur de  $\mathcal{L}$  correspondante est la longueur de diffusion de la voie non couplée. Pour les voies couplées, il faut considérer différentes conditions aux limites selon le nombre de voies ouvertes. Considérons pour cela le cas des trois voies couplées  $2_s$  :  $\{(1, 1); 2_s\}$  (voie (1)),  $\{(1, 2); 2_s\}$  (voie (2)) et  $\{(2, 2); 2_s\}$  (voie (3)). Pour le calcul de la longueur de diffusion associée au potentiel  $\{(1, 1); 2_s\}$ , nous commençons par fixer la valeur de l'énergie à la valeur du seuil de ce potentiel,  $E = -2 \times \Delta_{shf}$ . Il s'agit donc d'un système où la voie (1) est une voie ouverte et où les voies (2) et (3) sont des voies fermées. Il faut ensuite résoudre un système de trois équations différentielles à trois inconnues (cf. section 1.2.2.2). Pour cela, nous utilisons les conditions aux limites (1.38) mais en modifiant la condition de la voie (1) de la solution I :

$$\begin{cases} \chi_1^I(R_\infty) = (R_\infty - \mathcal{L}_2(1, 1)) \\ \left. \frac{d\chi_1^I(R)}{dR} \right|_{R=R_\infty} = 1 \end{cases}, \quad (4.4)$$

<sup>4</sup>La notion de longueur de diffusion étant liée au déphasage de l'onde  $s$  ( $\ell = 0$ ) au seuil, nous avons  $\varepsilon = (-1)^\ell = 1 \rightarrow s$ .

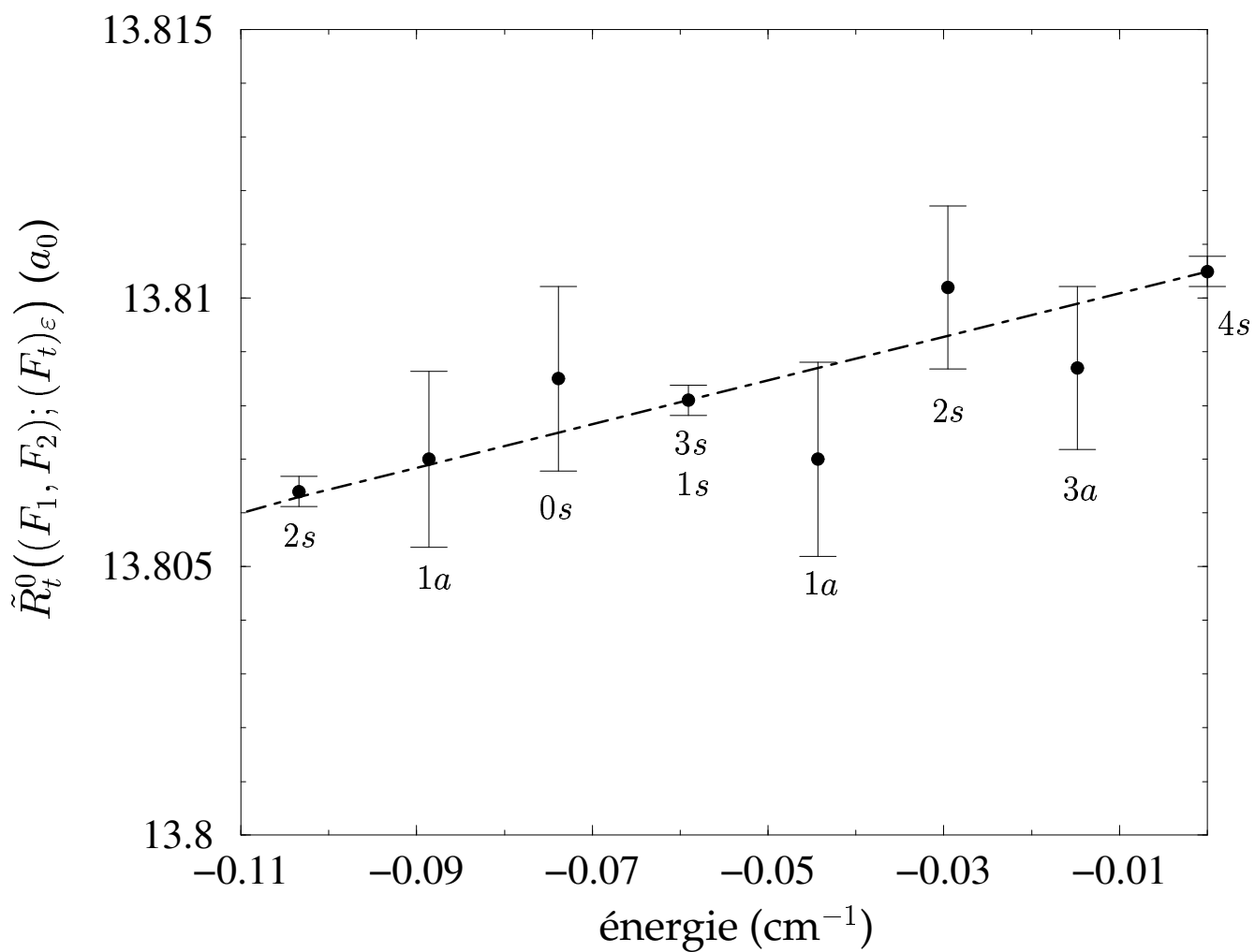


FIG. 4.4 – Positions  $\tilde{R}_t^0$  vs valeurs des potentiels triplet hyperfins à la distance  $R = 15 a_0$  (cf. figure 1.1). La pente de la droite en pointillés correspond à  $p_T = -0,04057 a_0/\text{cm}^{-1}$ .



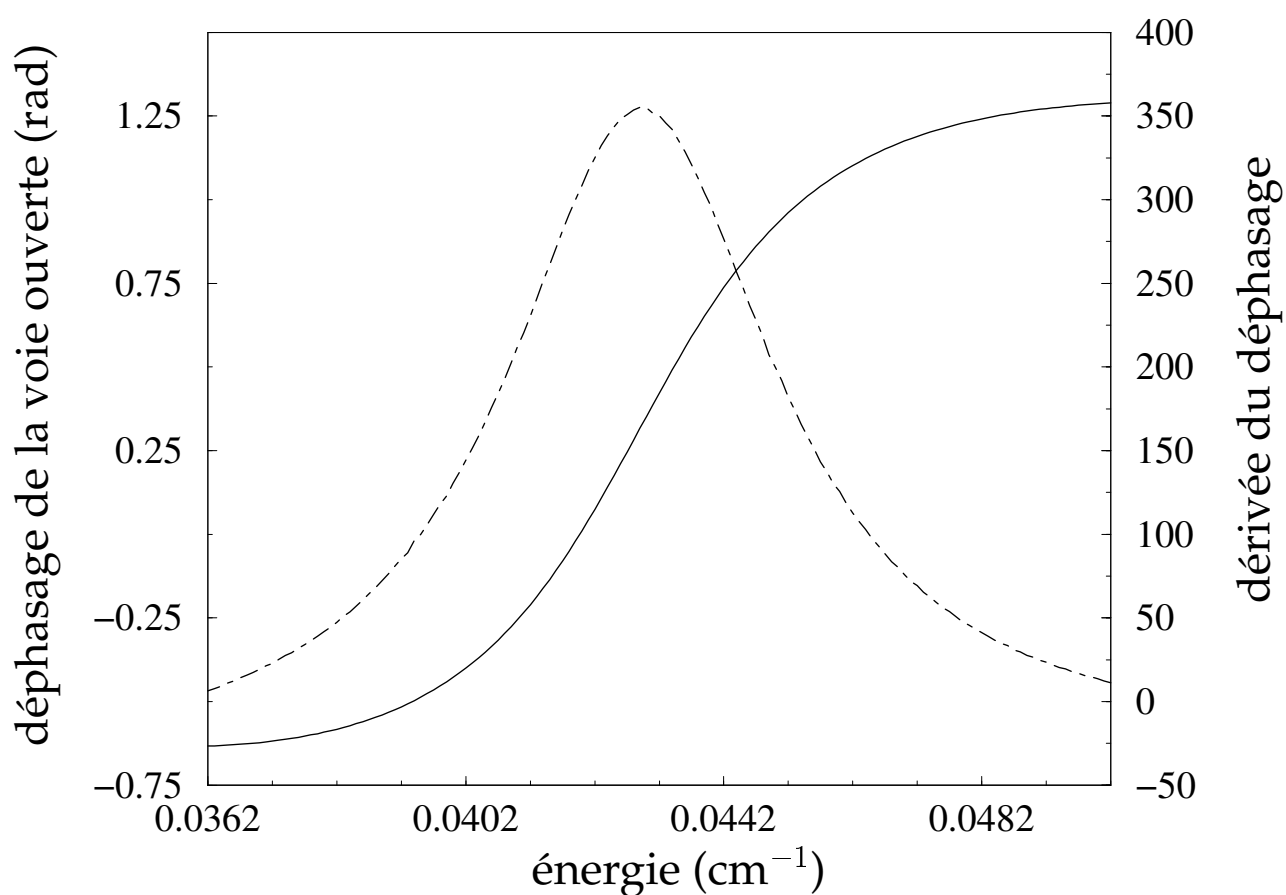


FIG. 4.5 – Variation du déphasage à grande distance de la solution de la voie ouverte en fonction de l'énergie, à la traversée de la résonance située à  $0,04288 \text{ cm}^{-1}$  (trait plein). La variation de la dérivée de ce déphasage par rapport à l'énergie est également représentée (trait pointillé).

qui est la condition aux limites pour une voie ouverte à l'énergie du seuil. Le paramètre  $\mathcal{L}_2(1, 1)$  est alors ajusté afin que la composante radiale  $\chi_1(R)$  ait un nœud en  $R = R_S \equiv \tilde{R}_S^0 + p_S \times (-2 \times \Delta_{shf})$ .

Passons maintenant au calcul de la longueur de diffusion de la voie (2) dont le seuil est situé à  $E = -\Delta_{shf}$ . Cette fois-ci, deux voies sont ouvertes (les voies (1) et (2)) et une voie est fermée (la voie (3)). L'espace des solutions physiques<sup>5</sup> est alors de dimension deux. Par rapport aux conditions (1.38), les modifications à apporter sont donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi_2^{\text{II}}(R_\infty) = (R_\infty - \mathcal{L}_2(1, 2)) \\ \left. \frac{d\chi_2^{\text{II}}(R)}{dR} \right|_{R=R_\infty} = 1 \end{array} \right. , \quad (4.5)$$

pour la voie (2) de la solution II et :

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi_1^{\text{I}}(R_\infty) = \frac{1}{\sqrt{k}} \sin(kR_\infty + \phi_1) \\ \left. \frac{d\chi_1^{\text{I}}(R)}{dR} \right|_{R=R_\infty} = \sqrt{k} \cos(kR_\infty + \phi_1) \end{array} \right. , \quad (4.6)$$

pour la voie (1) de la solution I. Afin d'obtenir la valeur de  $\mathcal{L}_2(1, 2)$ , il nous faut connaître la valeur de  $\phi_1$ . Pour cela, commençons par considérer les solutions physiques correspondant à une valeur de l'énergie légèrement inférieure à l'énergie du seuil  $-\Delta_{shf}$ . Seule la voie (1) correspond à un continuum dans ce cas. Maintenant, en faisant tendre l'énergie vers  $-\Delta_{shf}$ , la solution physique de la voie (2) tend, par continuité, vers une solution au seuil dont la longueur de diffusion est infinie (cf. figure 4.6). La solution physique de la voie (1) possède alors une certaine phase  $\phi_1$  que nous notons  $\tilde{\phi}_1$ . Pour obtenir la valeur de la longueur de diffusion de la voie (2), la solution qui nous intéresse est la solution physique orthogonale<sup>6</sup> à celle que nous venons d'obtenir par continuité en franchissement du seuil. Cette solution physique orthogonale a une phase  $\phi_1 = \tilde{\phi}_1 \pm \pi/2$ . Ainsi, nous commençons par fixer  $\mathcal{L}_2(1, 2) = \infty$  et nous faisons varier la valeur de  $\phi_1$ . La valeur de  $\tilde{\phi}_1$  recherchée est obtenue lorsque la condition  $\mathcal{D}et(\mathcal{M}at(-\Delta_{shf})) = 0$  est remplie. Ensuite, pour la détermination de la longueur de diffusion de la voie (2), nous choisissons pour la condition (4.6) la valeur  $\phi_1 = \tilde{\phi}_1 \pm \pi/2$ . Avec cette valeur de  $\phi_1$ , le paramètre  $\mathcal{L}_2(1, 2)$  est alors ajusté de sorte que la composante radiale  $\chi_2(R)$  ait un nœud en  $R = R_T((1, 2); 2_s) \equiv \tilde{R}_T^0((1, 2); 2_s) + p_T \times (-\Delta_{shf})$ .

Enfin, le calcul de la longueur de diffusion de la voie (3) utilise les conditions aux limites correspondant à trois voies ouvertes, ce qui signifie que l'espace des solutions physiques est maintenant de dimension trois. Par rapport aux conditions (1.38), les changements à effectuer

<sup>5</sup>Il ne faut pas confondre les solutions physiques avec les solutions  $\{\text{I, II, III}\}$  de la section 1.2.2. Une solution physique correspond à la donnée des composantes radiales physiques  $\chi_1(R)$ ,  $\chi_2(R)$  et  $\chi_3(R)$  qui sont telles que  $\mathcal{D}et(\mathcal{M}at(E)) = 0$  (cf. équation (1.39)).

<sup>6</sup>En effet, rappelons que l'espace des solutions physiques est de dimension deux.

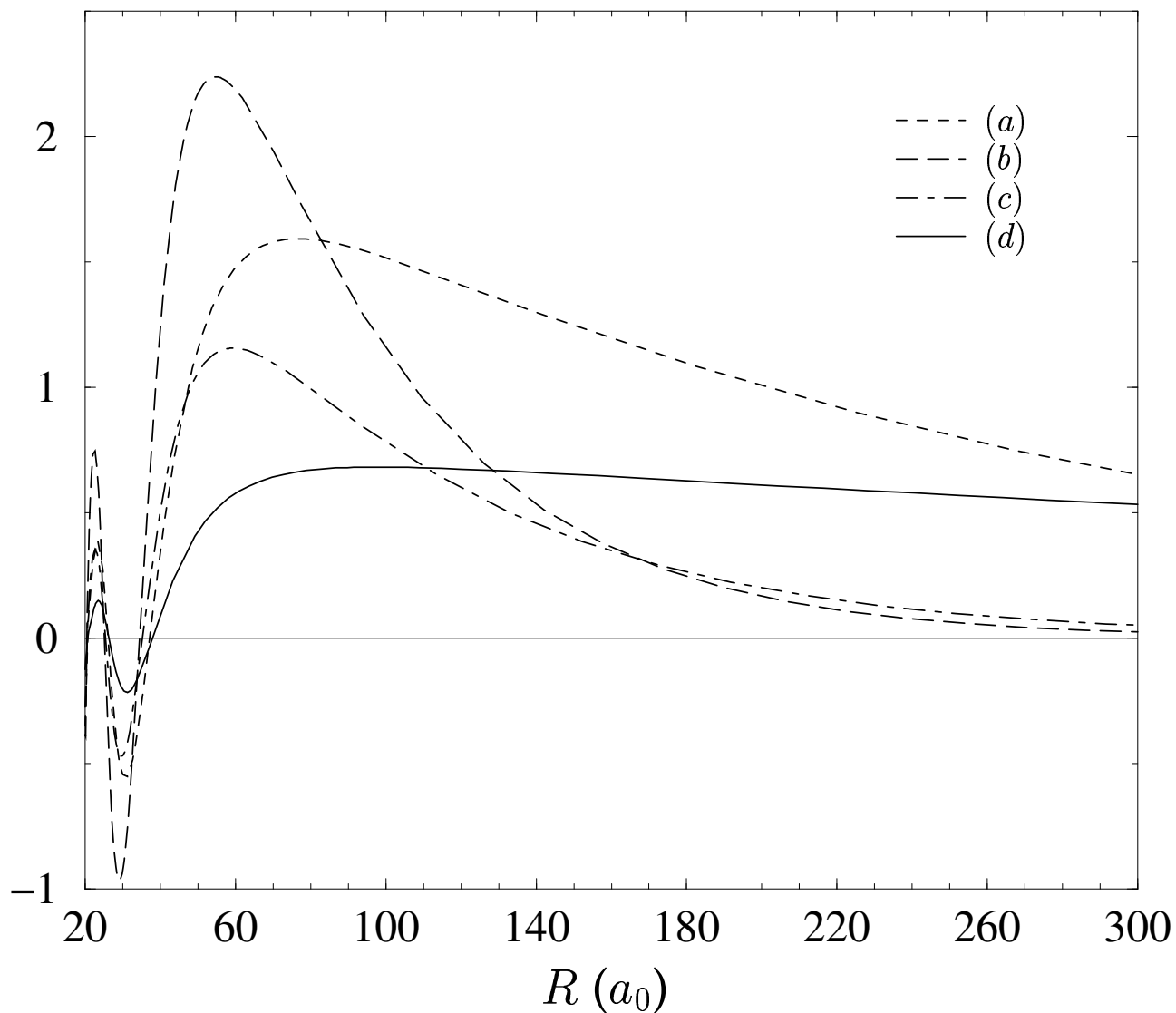


FIG. 4.6 – Exemples de solutions physiques de la voie (2) calculées dans le cas des trois voies couplées  $2_s$  pour différentes valeurs de l'énergie inférieures à l'énergie du seuil de cette voie,  $-\Delta_{shf}$  : (a)  $-0,002 \text{ cm}^{-1}$ , (b)  $-0,001 \text{ cm}^{-1}$ , (c)  $-0,0001 \text{ cm}^{-1}$  et (d)  $-0,00001 \text{ cm}^{-1}$ .

sont :

$$\begin{cases} \chi_3^{\text{III}}(R_\infty) = (R_\infty - \mathcal{L}_2(2, 2)) \\ \left. \frac{d\chi_2^{\text{II}}(R)}{dR} \right|_{R=R_\infty} = 1 \end{cases}, \quad (4.7)$$

pour la voie (3) de la solution III et :

$$\begin{cases} \chi_1^{\text{I}}(R_\infty) = \frac{1}{\sqrt{k}} \sin(kR_\infty + \phi_1) \\ \left. \frac{d\chi_1^{\text{I}}(R)}{dR} \right|_{R=R_\infty} = \sqrt{k} \cos(kR_\infty + \phi_1) \end{cases}, \quad (4.8)$$

$$\begin{cases} \chi_2^{\text{II}}(R_\infty) = \frac{1}{\sqrt{k}} \sin(kR_\infty + \phi_2) \\ \left. \frac{d\chi_2^{\text{II}}(R)}{dR} \right|_{R=R_\infty} = \sqrt{k} \cos(kR_\infty + \phi_2) \end{cases}, \quad (4.9)$$

pour la voie (1) de la solution I et pour la voie (2) de la solution II. Pour déterminer les valeurs de  $\phi_1$  et  $\phi_2$ , l'idée est la même que dans le cas précédent : nous recherchons trois solutions physiques orthogonales puisque l'espace des solutions physiques est de dimension trois. Pour ce faire, dans la condition (4.7), nous commençons par fixer  $\mathcal{L}_2(2, 2) = \infty$ . Puis, pour une valeur de  $\phi_1$  (notée  $\phi_1^i$ ), nous déterminons la valeur de  $\phi_2$  (notée  $\phi_2^i$ ) conduisant à  $\text{Det}(\text{Mat}(0)) = 0$ . Nous obtenons ainsi une première solution physique. La deuxième solution physique est obtenue de la même manière en choisissant une autre valeur de la phase  $\phi_1$  (notées  $\phi_1^j$ ). Pour cette solution, la phase  $\phi_2$  vaut  $\phi_2^j$ . La dernière solution physique est obtenue en choisissant deux valeurs quelconques (mais différentes des valeurs précédentes) des phases  $\phi_1$  et  $\phi_2$ . La valeur de  $\mathcal{L}_2(2, 2)$  est déterminée par la condition  $\text{Det}(\text{Mat}(0)) = 0$ . Les trois solutions physiques que nous obtenons ainsi ne sont en général pas orthogonales. Pour les rendre orthogonales, nous appliquons la procédure d'orthogonalisation de Gram-Schmidt [115]. Pour cela, nous utilisons le produit scalaire habituel des fonctions d'onde du continuum. Les phases  $\tilde{\phi}_1$  et  $\tilde{\phi}_2$  utilisées sont finalement les phases de celle des trois solutions physiques orthogonales entre elles qui ne correspond pas à  $\mathcal{L}_2(2, 2) = \infty$ . À l'aide des valeurs de ces phases, le paramètre  $\mathcal{L}_2(2, 2)$  est ajusté afin que la composante radiale  $\chi_3(R)$  ait un nœud en  $R_T = \tilde{R}_T^0((2, 2); 2_s)$  (puisque  $E = 0$ ).

En utilisant à chaque fois les conditions aux limites correspondant au nombre de voies ouvertes, nous obtenons finalement les résultats suivants :

- |                                        |                                        |
|----------------------------------------|----------------------------------------|
| 1. $\mathcal{L}_4(2, 2) = 64,50 a_0$ ; | 5. $\mathcal{L}_2(1, 2) = 41,00 a_0$ ; |
| 2. $\mathcal{L}_2(2, 2) = 46,03 a_0$ ; | 6. $\mathcal{L}_1(1, 2) = 64,51 a_0$ ; |
| 3. $\mathcal{L}_0(2, 2) = 34,98 a_0$ ; | 7. $\mathcal{L}_2(1, 1) = 54,78 a_0$ ; |
| 4. $\mathcal{L}_3(1, 2) = 64,51 a_0$ ; | 8. $\mathcal{L}_0(1, 1) = 49,28 a_0$ . |

Pour pouvoir comparer nos valeurs à celles de la référence [118] (qui sont données sous la

| Asymptote<br>$F_1, F_2$ $M_{F_1}$ $M_{F_2}$ |       |       | $\mathcal{L}(F_1, M_{F_1}, F_2, M_{F_2}) (a_0)$<br>(équation (4.10)) | $\mathcal{L}(F_1, M_{F_1}, F_2, M_{F_2}) (a_0)$<br>(référence [118]) |
|---------------------------------------------|-------|-------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 1,1                                         | 1(-1) | 1(-1) | 54,78                                                                | 52,98                                                                |
|                                             | 1(-1) | 0(0)  | 54,78                                                                | 52,98                                                                |
|                                             | 1(-1) | -1(1) | 51,12                                                                | 49,23                                                                |
|                                             | 0     | 0     | 52,94                                                                | 51,12                                                                |
| 2,2                                         | 2(-2) | 2(-2) | 64,50                                                                | 62,51                                                                |

TAB. 4.4 – Longueurs de diffusion associées aux potentiels hyperfins du fondamental de  $\text{Na}_2$ . La longueur de diffusion du potentiel triplet  $a_T$  correspond à la valeur  $F_1 = F_2 = M_{F_1} = M_{F_2} = 2$ .

forme  $\mathcal{L}(F_1, M_{F_1}, F_2, M_{F_2})$ , nous calculons :

$$\mathcal{L}(F_1, M_{F_1}, F_2, M_{F_2}) = \sum_{F_t} \left( \langle F_1 M_{F_1} F_2 M_{F_2} | F_1 F_2 F_t M_{F_t} \rangle \right)^2 \mathcal{L}_{(F_t)_s}(F_1, F_2), \quad (4.10)$$

ce qui conduit aux résultats de la table 4.4. Nos résultats sont en accord avec ceux des références [136] ( $a_T = 65,3 \pm 0,9 a_0$  et  $a_{1,-1} = \mathcal{L}(1, \pm 1, 1, \pm 1) = 55,4 \pm 1,2 a_0$ ) et [97] ( $a_T = 63,9 a_0$  et  $a_{1,-1} = 54,6 a_0$ ). Des différences apparaissent cependant entre les résultats précédents (ou les nôtres) et ceux de la référence [118]. Ces différences proviennent essentiellement de la précision moindre des données du potentiel triplet. De nouvelles mesures plus précises de certains niveaux du potentiel triplet ont permis aux auteurs de la référence [118] de lever leur désaccord [131]. Par ailleurs, les résultats que nous avons obtenus ici ( $\mathcal{L}_2(1, 1) = 54,78 a_0$  et  $\mathcal{L}_0(1, 1) = 49,28 a_0$ ) en utilisant le formalisme des équations couplées sont en excellent accord avec ceux que nous avons déterminés à la section 2.2.2.4 dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer ( $\mathcal{L}_S^2 = 55,1 \pm 1,6 a_0$  et  $\mathcal{L}_S^0 = 50,0 \pm 1,6 a_0$ ), bien que ces deux méthodes soient sensiblement différentes l'une de l'autre.

#### 4.1.4 Conclusion

Dans cette section, nous avons présenté une expérience de spectroscopie des derniers niveaux liés et des résonances des potentiels hyperfins du fondamental. Dans cette expérience à deux couleurs, une séquence STIRAP est utilisée pour transférer les molécules des niveaux vibrationnels profonds du puits  $X^1\Sigma_g^+$  vers les niveaux liés ou les continus proches des seuils de dissociation hyperfins du fondamental. La haute résolution de cette expérience a permis d'aboutir à des informations précises concernant les propriétés collisionnelles de deux atomes de sodium.

Pour cela, nous avons mis au point une nouvelle méthode d'analyse où seule la partie

asymptotique des potentiels hyperfins du fondamental est utilisée. L'information manquante qu'implique l'utilisation de potentiels incomplets est remplacée par des conditions aux limites appliquées aux fonctions d'onde radiales en bordure interne de la zone asymptotique : les lignes de nœuds. Les paramètres définissant ces lignes de nœuds sont alors déterminés par ajustement sur les données expérimentales issues de l'expérience de spectroscopie. La valeur de l'écart type  $\sigma(\hat{\omega}) = 0,388$  entre les prédictions théoriques et les cinquante quatre niveaux liés expérimentaux atteste de la fiabilité de la méthode. De plus, une fois ces paramètres déterminés, nous pouvons obtenir la longueur de diffusion de chaque voie de collision.

## 4.2 Photoassociation à deux couleurs et propriétés collisionnelles du césium

### 4.2.1 Spectroscopie de frustration de photoassociation par effet Autler-Townes

#### 4.2.1.1 Principe de l'expérience

L'expérience décrite ci-après exploite le déplacement des niveaux moléculaires dû à l'effet Autler-Townes [10, 25]. La figure 4.7 schématise le principe de cette expérience : un premier laser de fréquence fixe, noté  $L_1$ , est à résonance avec un niveau moléculaire excité, noté  $|e\rangle$ . Ce laser réalise la photoassociation. Un second laser, noté  $L_2$ , est balayé en longueur d'onde. Ce laser a deux effets. Le premier est d'induire une réaction de photoassociation, ce qui a pour conséquence d'augmenter le nombre de molécules froides détectées. Le second effet est maximal chaque fois que la fréquence du laser  $L_2$  coïncide avec la différence d'énergie entre le niveau  $|e\rangle$  et un niveau lié d'un potentiel du fondamental. Du fait du couplage entre ces deux niveaux, un déplacement lumineux du niveau photoassocié  $|e\rangle$  s'opère, de sorte que le taux de photoassociation dû au laser  $L_1$  diminue et par la même le nombre de molécules produites. On réalise ainsi une spectroscopie des états liés des potentiels du fondamental, que nous appelons « spectroscopie de frustration de photoassociation par effet Autler-Townes ». Ce type de spectroscopie a déjà été utilisé pour déterminer les paramètres collisionnels du lithium [2] et du rubidium [135]. Par ailleurs, nous verrons par la suite qu'un choix judicieux du niveau  $|e\rangle$  pour l'expérience permet de faire la spectroscopie des derniers niveaux liés des potentiels du fondamental. Cette spectroscopie est très importante car elle permet de déterminer les longueurs de diffusion de ces potentiels. En effet, nous avons déjà vu au paragraphe 2.2 que la position du dernier niveau lié influe de manière cruciale sur la valeur de la longueur de diffusion.

Revenons maintenant de façon plus précise sur le niveau relais  $|e\rangle$  : il s'agit d'un niveau lié du puits externe de l'état moléculaire  $1_u P_{3/2}$  du césium. Au chapitre 3, nous avons présenté

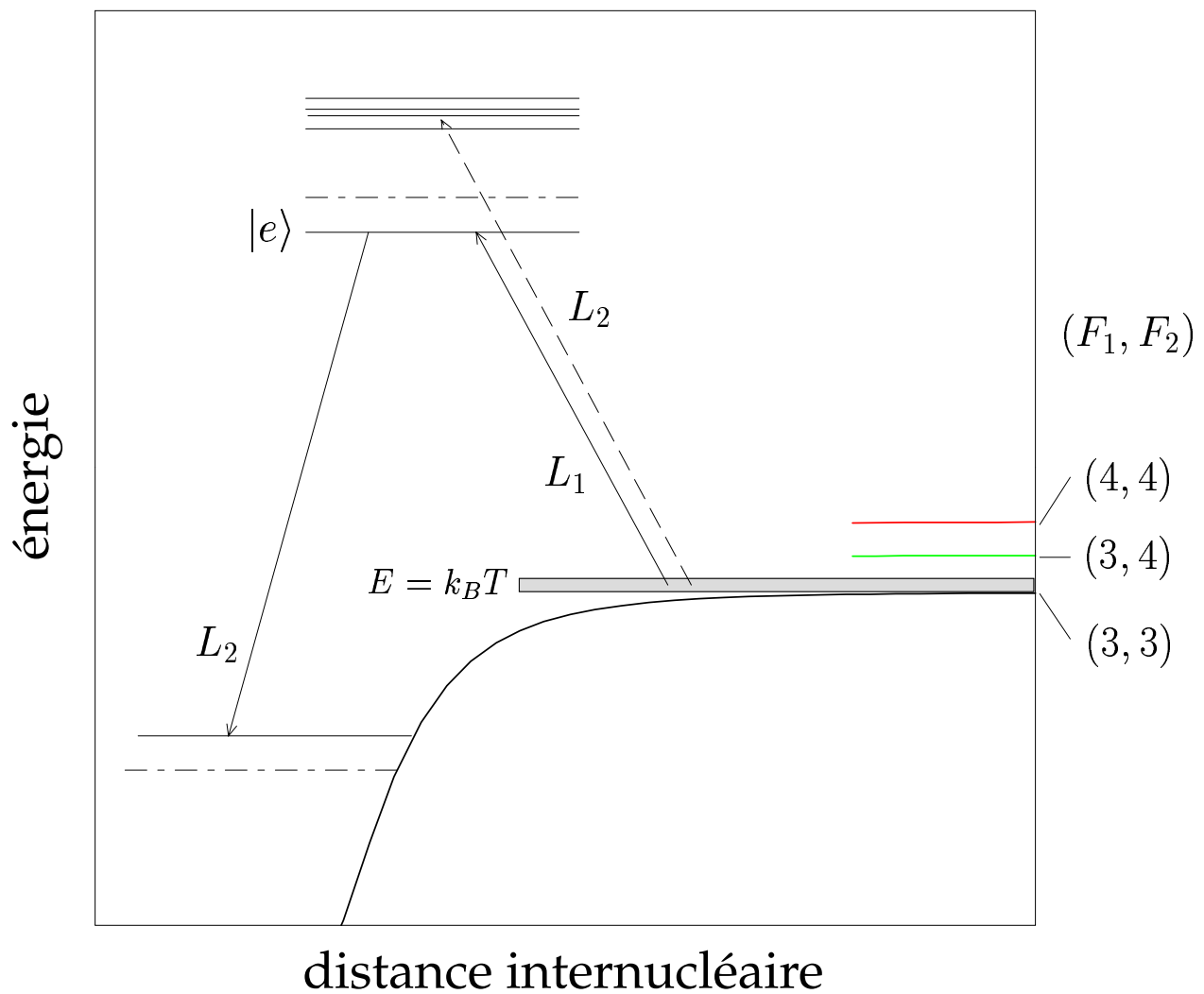


FIG. 4.7 – Principe de l'expérience de photoassociation à deux couleurs : un premier laser  $L_1$  de fréquence fixe réalise la photoassociation vers le niveau excité  $|e\rangle$ . Un second laser  $L_2$  de fréquence accordable est ensuite appliqué. À cause du déplacement lumineux engendré par  $L_2$ , l'efficacité de la photoassociation diminue lorsque la fréquence de ce laser est à résonance entre le niveau excité  $|e\rangle$  et un niveau lié du fondamental.

une étude détaillée des différentes structures complexes des niveaux vibrationnels, dues au mélange des interactions hyperfine et rotationnelle. Cette étude va nous permettre ici de caractériser entièrement le niveau relais  $|e\rangle$  : ce niveau correspond à la première raie (c'est-à-dire la raie la plus « rouge ») de la structure du niveau vibrationnel  $v = 0$  (noté  $|e_0\rangle$ ) ou  $v = 1$  (noté  $|e_1\rangle$ ) (cf. figure 3.2). Ces raies ont été choisies car elles sont bien isolées. Ainsi, dans les expériences de photoassociation à deux photons présentées ici, le premier laser est fixé à résonance avec le niveau  $|e_i\rangle$  ( $i = 0$  ou  $1$ ). Le second laser est balayé afin de sonder les niveaux rovibrationnels des potentiels du fondamental, tels que les moments dipolaires de transition avec le niveau  $|e_i\rangle$  soient non négligeables.

Les niveaux  $|e_0\rangle \equiv |(1)0; 7s\rangle$  et  $|e_1\rangle \equiv |(1)1; 7s\rangle$  ont chacun un moment angulaire total  $F' = 7$  et correspondent à des états symétriques ( $\varepsilon' = (-1)^{\ell'} = 1$ ) (cf. section 3.3.4). De plus, ces niveaux sont essentiellement composés d'états de  $F'_t = 7$  (cf. table 3.1 et 3.2). Une transition à un photon depuis ces états permet donc d'atteindre des états tels que  $F_t = 6, 7$  ou  $8$  et de  $\ell$  pairs, asymptotiquement corrélés à  $(F_1, F_2) = (3, 3), (3, 4)$  et  $(4, 4)$ . Cependant, les niveaux symétriques  $F_t = 7, 8$  sont de symétrie ungerade, la même que celle des états  $|e_i\rangle$ . En conséquence, seules les niveaux symétriques  $F_t = 6$  peuvent être observés. Par ailleurs, puisque la distance interatomique moyenne pour le niveau  $v' = 1$  est de l'ordre de  $30 a_0$ , ces niveaux sont des niveaux de grande élongation. À ces distances, le moment de rotation des noyaux est découplé du moment angulaire interne  $F_t$ ;  $\ell$  est alors un bon nombre quantique. Un niveau du potentiel du fondamental sera donc caractérisé par son moment angulaire ( $\{(F_1, F_2); F_t\}$ ) et par une structure rotationnelle  $\langle \hbar^2/2\mu R^2 \rangle \ell(\ell + 1)$ . Par ailleurs, puisque dans l'état initial les valeurs de  $\ell$  varient de 0 à 4 (par valeurs paires) (cf. section 3.3.3), les valeurs de  $\ell$  dans l'état final (après deux transitions dipolaires électriques) peuvent varier de 0 à 6 (par valeurs paires).

#### 4.2.1.2 Mise en œuvre expérimentale

Les expériences de spectroscopie par effet Autler-Townes ont été réalisées au laboratoire Aimé Cotton [86]. Le dispositif expérimental est basé sur un piège magnéto-optique (PMO) chargé par une vapeur de césium [46, 45, 26]. Les atomes froids du PMO sont tout d'abord préparé dans l'état  $f = 3$  en suivant la procédure décrite au paragraphe 3.1. Le laser de photoassociation ( $L_1$ ) est ensuite appliqué (il s'agit d'un laser saphir-titane pompé par un laser à argon). Ce laser est à résonance avec le niveau  $|e\rangle$  de l'état  $1_u P_{3/2}$ ; sa puissance est d'environ  $500 \text{ W/cm}^2$ . Les molécules qui se dés excitent dans le fondamental après photoassociation sont ionisées afin d'être détectées. L'ionisation à deux photons est réalisée par un laser pulsé (la longueur d'onde est  $\lambda_I \sim 716 \text{ nm}$ , la durée du pulse vaut  $7 \text{ ns}$  et l'énergie du pulse est d'environ  $1 \text{ mJ}$ ), pompé par un laser Nd-YAG ayant un taux de répétition de  $10 \text{ Hz}$ . Les ions ainsi obtenus sont extraits de la zone d'interaction vers une zone sans champ et sont ensuite détectés par une paire de galettes de microcanaux. Le nombre d'ions moléculaires ainsi détectés est de



l'ordre de la centaine. Un second laser ( $L_2$ ) est ensuite appliqué. Il s'agit d'une diode laser dont la fréquence est balayée aux alentours de la fréquence de résonance ( $F_1 = 3, F_2 = 3$ )  $\rightarrow |e\rangle$ . L'intensité de ce laser est de  $30 \text{ W/cm}^2$ . Par rapport à l'expérience présentée à la section 3.1, la précision globale a été ici améliorée ; elle est maintenant de  $\pm 10 \text{ MHz}$ .

Le choix de l'un ou de l'autre niveau relais ( $|e_0\rangle$  ou  $|e_1\rangle$ ) se traduit par la présence d'un décalage  $\Delta\omega$  fixe entre les spectres obtenus avec le laser  $L_1$  en résonance avec le niveau  $|e_0\rangle$  et ceux obtenus en utilisant le niveau  $|e_1\rangle$ . On vérifie que la valeur de  $\hbar\Delta\omega$  correspond à la différence d'énergie entre ces deux niveaux. Or, les positions des signaux résonnants (qui correspondent à une diminution du nombre de molécules détectées) ne dépendent que de la différence de fréquence entre les lasers  $L_1$  et  $L_2$ . Ceci prouve donc que le signal de décroissance observé correspond bien à la résonance du laser  $L_2$  entre le niveau relais  $|e_i\rangle$  ( $i = 0$  ou  $1$ ) et certains niveaux du fondamental et non à la transition vers des états doublement excités.

#### 4.2.1.3 Résultats

Un exemple de spectre est présenté sur la figure 4.8. On observe deux phénomènes sur un fond constant lié à la photoassociation par le laser  $L_1$ . Premièrement, le signal moléculaire augmente lorsque le laser  $L_2$  est à résonance avec une raie de photoassociation. Il s'agit simplement de la réaction de photoassociation induite par le laser  $L_2$  ; ce signal ne nous intéresse pas. Deuxièmement, le signal décroît pour certaines valeurs de la fréquence du laser  $L_2$ . Il s'agit de la décroissance du signal de photoassociation dû à l'effet Autler-Townes.

Les spectres obtenus présentent un bruit de fond important. Celui-ci est dû à la photoassociation par le laser saphir-titane du niveau  $|e\rangle$  ainsi qu'aux fluctuations de fréquence de ce laser (la résonance de photoassociation est très étroite, de l'ordre de  $15 \text{ MHz}$ ). Plusieurs spectres ont donc été effectués pour les mêmes plages de fréquence afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats obtenus.

Les données extraites de ces spectres sont regroupées dans la table 4.5. Il s'agit des niveaux des trois voies couplées  $6_s$  (cf. figure 3.3). Les énergies sont données en  $\text{cm}^{-1}$  ; le zéro d'énergie est fixé à la limite de dissociation  $F_1 = 3 + F_2 = 3$ . L'incertitude expérimentale est de l'ordre de  $0,0004 \text{ cm}^{-1}$ .

### 4.2.2 Analyse de l'expérience de spectroscopie de photoassociation à deux couleurs : détermination des propriétés collisionnelles du césium

Le traitement théorique des données spectroscopiques obtenues par photoassociation à deux couleurs fait intervenir le formalisme des équations couplées. Pour le niveau excité ( $|e_0\rangle$  ou  $|e_1\rangle$ ), on a  $F'_t = 7$ , de sorte que par couplage dipolaire électrique et effet Autler-Townes, seuls les états du fondamental tels que  $F_t = 6$  sont détectables (cf. section 4.2.1.1). Dans la région qui nous intéresse, l'énergie de liaison est du même ordre de grandeur que la structure

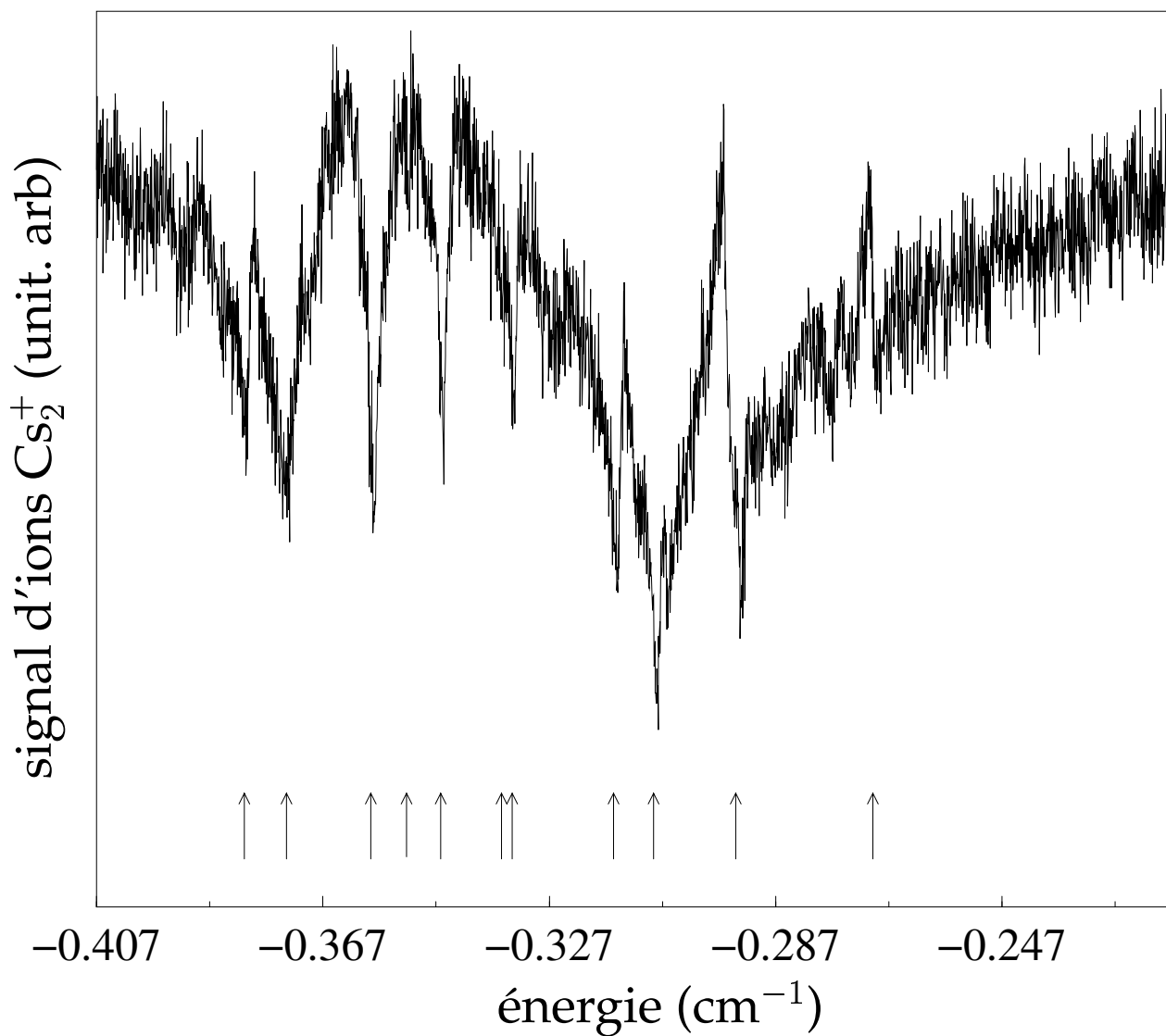


FIG. 4.8 – Exemple de spectre obtenu par photoassociation à deux couleurs. Le zéro d'énergie correspond à la limite de dissociation  $F_1 = 3 + F_2 = 3$ . Les flèches indiquent les positions expérimentales des niveaux des potentiels du fondamental.

$$F_t = 6$$

| $\ell$ | $E_{\{6s,\ell\}}^{exp} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ |
|--------|--------------------------------------------------|
| 0      | -1.443379                                        |
| 0      | -1.17422                                         |
| 0      | -0.688897                                        |
| 0      | -0.605220                                        |
| 0      | -0.379894                                        |
| 0      | -0.351438                                        |
| 0      | -0.314872                                        |
| 0      | -0.184533                                        |
| 0      | -0.002404                                        |
| 0      | *0.110610                                        |
| 0      | *0.217348                                        |
| 0      | *0.251147                                        |
| 0      | *0.279480                                        |

| $\ell$ | $E_{\{6s,\ell\}}^{exp} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ |
|--------|--------------------------------------------------|
| 2      | -1.433220                                        |
| 2      | -1.165502                                        |
| 2      | -0.680713                                        |
| 2      | -0.598658                                        |
| 2      | -0.372857                                        |
| 2      | -0.345624                                        |
| 2      | -0.307671                                        |
| 2      | -0.180079                                        |
| 2      | *0.004266                                        |
| 2      | *0.115078                                        |
| 2      | *0.220868                                        |
| 2      | *0.255987                                        |
| 2      | *0.281971                                        |

| $\ell$ | $E_{\{6s,\ell\}}^{exp} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ |
|--------|--------------------------------------------------|
| 4      | -1.413473                                        |
| 4      | -1.146785                                        |
| 4      | -0.664171                                        |
| 4      | -0.584306                                        |
| 4      | -0.357852                                        |
| 4      | -0.333043                                        |
| 4      | -0.293145                                        |
| 4      | -0.170564                                        |
| 4      | *0.018132                                        |
| 4      | *0.124773                                        |
| 4      | *0.228747                                        |
| 4      | *0.267219                                        |
| 4      | *0.287580                                        |

| $\ell$ | $E_{\{6s,\ell\}}^{exp} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ |
|--------|--------------------------------------------------|
| 6      | -0.562800                                        |
| 6      | -0.334645                                        |
| 6      | -0.269111                                        |
| 6      | -0.154102                                        |
| 6      | *0.039949                                        |
| 6      | *0.241090                                        |
| 6      | *0.296138                                        |

TAB. 4.5 – Énergies  $E_{\{6s,\ell\}}^{exp}$  des niveaux  $F_t = 6$  du césium par rapport à la limite de dissociation  $((6s)^2S_{1/2}, F_1 = 3 + (6s)^2S_{1/2}, F_2 = 3)$ . L'astérisque \* indique une résonance.

hyperfine. Les composantes singulet et triplet sont donc fortement couplées. Ni  $\vec{S}_t$ , ni  $\vec{I}_t$  ne sont de bons nombres quantiques. Pas plus que les nombres quantiques atomiques  $\vec{F}_1$  et  $\vec{F}_2$ . Pour les molécules du fondamental, le moment angulaire total  $\vec{F}_t = \vec{F}_1 + \vec{F}_2$  est un bon nombre quantique.  $\vec{\ell}$  est aussi un bon nombre quantique, découplé de  $\vec{F}_t$ . Afin d'analyser ces données spectroscopiques, nous allons donc mettre en œuvre la « méthode asymptotique multivoie » décrite à la section 1.2.2.

#### 4.2.2.1 Étude des niveaux liés

Les niveaux  $F_t = 6$  de la table 4.5 correspondent à un système de trois voies couplées, une par voie de dissociation :  $(F_1, F_2) = (3, 3), (3, 4), (4, 4)$  (cf. figure 3.3). Par ailleurs, rappelons que les états liés correspondent aux niveaux ayant une énergie inférieure à la première limite de dissociation ( $F_1 = 3, F_2 = 3$ ).

Il s'agit pour nous ici de déterminer les propriétés collisionnelles du césium en s'appuyant sur les données expérimentales dont nous disposons. Pour cela, il nous faut répertorier les paramètres qui interviennent dans la « méthode asymptotique multivoie ». Commençons tout d'abord par les paramètres intervenant dans le calcul des courbes de potentiels du fondamental, à savoir les paramètres du développement multipolaire ainsi que ceux de l'interaction d'échange :  $C_6, C_8, C_{10}$  et  $\mathcal{D}^{echg}, \gamma, \beta$ . Mentionnons d'ores et déjà que les paramètres prédominants sont  $C_6$  et  $\mathcal{D}^{echg}$ .

D'autres paramètres interviennent pour le calcul des fonctions d'onde radiales. Il s'agit des paramètres définissant les lignes de nœuds. Dans le cas que nous étudions dans cette section, le calcul des fonctions d'onde radiales par la méthode exposée au paragraphe 1.2.2.2 requiert trois lignes de nœuds. En effet, l'atome de césium est un atome lourd, de sorte que des interactions agissant dans la zone interne telles que l'interaction spin-spin et spin-orbite du second ordre ne peuvent être négligées (cf. section 1.1.3). Leurs effets se traduisent dans la zone interne par une levée de dégénérescence de l'état triplet : nous aurons donc une ligne de nœuds singulet  $R_S$  et deux lignes de nœuds triplet  $R_T(|\Omega| = 0)$  et  $R_T(|\Omega| = 1)$ . Chaque ligne de nœuds étant définie par deux paramètres (la position du nœud pour  $E = 0$  et la pente de la ligne de nœuds), nous aurons donc six paramètres :  $\varpi_R \equiv \{R_T^0(|\Omega| = 1), R_T^0(|\Omega| = 0), R_S^0\}$  et  $\varpi_p \equiv \{p_T(|\Omega| = 1), p_T(|\Omega| = 0), p_S\}$ . Par ailleurs, afin de pouvoir prendre en compte les niveaux liés de valeurs de  $\ell$  différentes, nous écrivons<sup>7</sup> :

$$\varpi_R(\ell) = \varpi_R(0) + \delta\varpi_R \times \ell, \quad (4.11)$$

soit donc un total de neuf paramètres ( $N_{param} = 9$ ) pour décrire les lignes de nœuds.

La procédure d'analyse des états liés est alors la suivante : nous commençons par calculer

<sup>7</sup>La loi en  $\ell$  a été déduite d'un calcul préliminaire par valeurs de  $\ell$  séparées. De plus, cette loi permet d'obtenir un  $\chi^2$  deux fois plus faible que la loi en  $\ell(\ell + 1)$ .

les courbes de potentiels du fondamental dans la zone asymptotique. Pour ce faire, nous fixons les valeurs des paramètres  $C_8$ ,  $C_{10}$  de l'interaction multipolaire [109] et  $\gamma$ ,  $\beta$  de l'interaction d'échange [57]. Nous fixons également les valeurs des deux paramètres prédominants,  $C_6$  et  $\mathcal{D}^{echg}$ . Puis nous diagonalisons la matrice  $\mathcal{M}_{asy}^e(R)$  (cf. équation (1.7)) afin d'obtenir les courbes de potentiels adiabatiques qui nous intéressent (dans notre cas,  $F_t = 6, \varepsilon = 1$ ), ainsi que les états électroniques adiabatiques (cf. équation (1.34)), nécessaires au calcul des couplages cinétiques (cf. équation (1.35)). Ces couplages sont localisés dans la zone comprise entre  $17 a_0$  et  $30 a_0$ . Ensuite, nous suivons la procédure de la section 1.2.2.2 : le paramètre variable est ici l'énergie. Pour chaque valeur de  $E$  ( $< -2 \times \Delta_{shf} = -0,6132663798 \text{ cm}^{-1}$ ), nous calculons la matrice  $\mathcal{Mat}(E)$  (cf. équation (1.39)). Cela nécessite au préalable de fixer les valeurs des paramètres définissant les lignes de nœuds. Puis, chaque fois que le déterminant de la matrice  $\mathcal{Mat}(E)$  s'annule, l'énergie correspondante est l'énergie d'un état lié. Nous obtenons de cette façon les niveaux liés du système de trois équations couplées. Ainsi, les énergies des niveaux liés que nous obtenons dépendent pour l'essentiel des paramètres suivants :  $\{C_6, \mathcal{D}^{echg}\}$ ,  $\varpi_R \equiv \{R_T^0(1), R_T^0(0), R_S^0\}$ ,  $\varpi_p \equiv \{p_T(1), p_T(0), p_S\}$  et  $\delta\varpi_R \equiv \{\delta R_T^0(1), \delta R_T^0(0), \delta R_S^0\}$ . Il nous faut donc réitérer toute la procédure que nous venons de décrire afin de connaître l'évolution des énergies des niveaux liés en fonction de ces paramètres. À  $\{C_6, \mathcal{D}^{echg}\}$  fixés, nous obtenons donc des fonctions  $(E_{\{6s\}})_n(\varpi_R, \varpi_p, \delta\varpi_R)$  connues sur une grille de points reflétant les variations des paramètres  $(\varpi_R, \varpi_p, \delta\varpi_R)$ .

#### 4.2.2.2 Étude des résonances

L'étude des résonances est plus complexe que celle des niveaux liés. En effet, il faut prendre en compte le fait que l'énergie est maintenant complexe. Néanmoins, nous utilisons la méthode d'analyse exposée à la section 1.2.2.3 avec  $\Gamma = 0^8$ . De plus, les résonances de la table 4.5 correspondent toutes à des énergies situées entre le premier seuil de dissociation ( $F_1 = 3 + F_2 = 3$ ) et le deuxième seuil de dissociation ( $F_1 = 3 + F_2 = 4$ ). Cette situation correspond au cas d'une seule voie ouverte, de sorte que les conditions aux limites (1.43) s'appliquent ici. De même que pour les niveaux liés, nous aboutissons, à  $\{C_6, \mathcal{D}^{echg}\}$  fixés, à des fonctions  $((E_R)_{\{6s\}})_n(\varpi_R, \varpi_p, \delta\varpi_R)$ .

#### 4.2.2.3 Résultats

Les études précédentes des niveaux liés et des résonances en fonctions des paramètres  $(\varpi_R, \varpi_p, \delta\varpi_R)$  vont nous permettre de déterminer le jeu de paramètres qui reproduit le mieux les données expérimentales de la table 4.5. Pour cela, nous utilisons une procédure de moindres

<sup>8</sup>À l'aide des résultats de la section 4.2.2.3, les dix-sept résonances ont été recalculées directement. Ces calculs ont permis de vérifier que leurs largeurs ne dépassent pas  $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  et de valider notre approximation (cf. figure 1.7).

carrés ( $N_{niv} = 46$ , correspondant à 29 niveaux liés et 17 résonances) :

$$\chi^2_{\{C_6, \mathcal{D}^{echg}\}}(\varpi_R, \varpi_p, \delta\varpi_R) = \sum_{n=1}^{46} \left( \frac{(E_{\{6_s, \ell\}}^{exp})_n - (E_{\{6_s\}})_n(\varpi_R, \varpi_p, \delta\varpi_R)}{(\sigma_{\{6_s, \ell\}}^{exp})_n} \right)^2, \quad (4.12)$$

l'erreur expérimentale valant  $(\sigma_{\{6_s, \ell\}}^{exp})_n = 0,0004 \text{ cm}^{-1}$ . Nous obtenons donc les paramètres  $(\tilde{\varpi}_R, \tilde{\varpi}_p, \delta\tilde{\varpi}_R)$  qui minimise  $\chi^2_{\{C_6, \mathcal{D}^{echg}\}}$  à  $\{C_6, \mathcal{D}^{echg}\}$  fixés. Aussi, afin de déterminer les valeurs de  $C_6$  et  $\mathcal{D}^{echg}$ , nous reprenons entièrement l'étude menée jusqu'ici en faisant varier les valeurs de ces deux paramètres. Lorsque le minimum des valeurs de  $\chi^2_{\{C_6, \mathcal{D}^{echg}\}}(\tilde{\varpi}_R, \tilde{\varpi}_p, \delta\tilde{\varpi}_R)$  en fonction de  $C_6$  et  $\mathcal{D}^{echg}$  est atteint, nous obtenons les valeurs de  $C_6$  et  $\mathcal{D}^{echg}$  recherchées.

Ainsi, le minimum des minima correspond à  $\hat{C}_6 = 6830 \text{ u.a.}$  et  $\hat{\mathcal{D}}^{echg} = 0,0000875 \text{ u.a.}$  Par ailleurs, les valeurs des paramètres minimisant le  $\chi^2$  sont :

1.  $R_T^0(1) = 15,34562 \pm 0,00010 a_0$  ;
2.  $R_T^0(0) = 15,33600 \pm 0,00012 a_0$  ;
3.  $R_S^0 = 15,016961 \pm 0,000061 a_0$  ;
4.  $p_T(1) = -0,015915 \pm 0,000051 a_0/\text{cm}^{-1}$  ;
5.  $p_T(0) = -0,017435 \pm 0,000096 a_0/\text{cm}^{-1}$  ;
6.  $p_S = -0,007128 \pm 0,000034 a_0/\text{cm}^{-1}$  ;
7.  $\delta R_T^0(1) = 0,000608 \pm 0,000029 a_0$  ;
8.  $\delta R_T^0(0) = 0,000578 \pm 0,000020 a_0$  ;
9.  $\delta R_S^0 = 0,000279 \pm 0,000016 a_0$ .

En notant  $(\hat{\varpi}_R, \hat{\varpi}_p, \delta\hat{\varpi}_R)$  ce jeu de paramètres, nous obtenons  $\chi^2(\hat{\varpi}_R, \hat{\varpi}_p, \delta\hat{\varpi}_R) = 4,279$ , soit  $\sigma(\hat{\varpi}_R, \hat{\varpi}_p, \delta\hat{\varpi}_R) = \sqrt{\chi^2(\hat{\varpi}_R, \hat{\varpi}_p, \delta\hat{\varpi}_R)/(N_{niv} - N_{param})} = 0,350$ .

Avec ces paramètres, nous pouvons calculer les trois longueurs de diffusion associées aux voies  $6_s$ . Pour cela, nous utilisons la procédure présentée à la section 4.1.3. Les valeurs obtenues sont :

1.  $\mathcal{L}_6(4, 4) = 657,3 a_0$  ;
2.  $\mathcal{L}_6(3, 4) = 450,8 a_0$  ;
3.  $\mathcal{L}_6(3, 3) = -1774 a_0$ .

Enfin, il est intéressant de calculer les positions des nœuds des composantes radiales des fonctions d'onde couplées (cf. figure 4.9). On voit ainsi que ces lignes ont une forme très régulière sauf dans la zone de couplage ( $17 - 30 a_0$ ) où il est même impossible de définir des lignes de nœuds. On remarque aussi que le choix d'une ligne de nœuds dans la zone  $14 - 16 a_0$  n'est pas critique et que l'on obtiendrait les mêmes résultats si l'on décalait de quelques unités la ligne de nœuds dans chaque sens (cf. figure 4.10).

### 4.2.3 Conclusion

Dans cette section, nous avons présenté les résultats expérimentaux provenant d'une expérience de photoassociation à deux couleurs avec des atomes froids de césium. Cette expérience

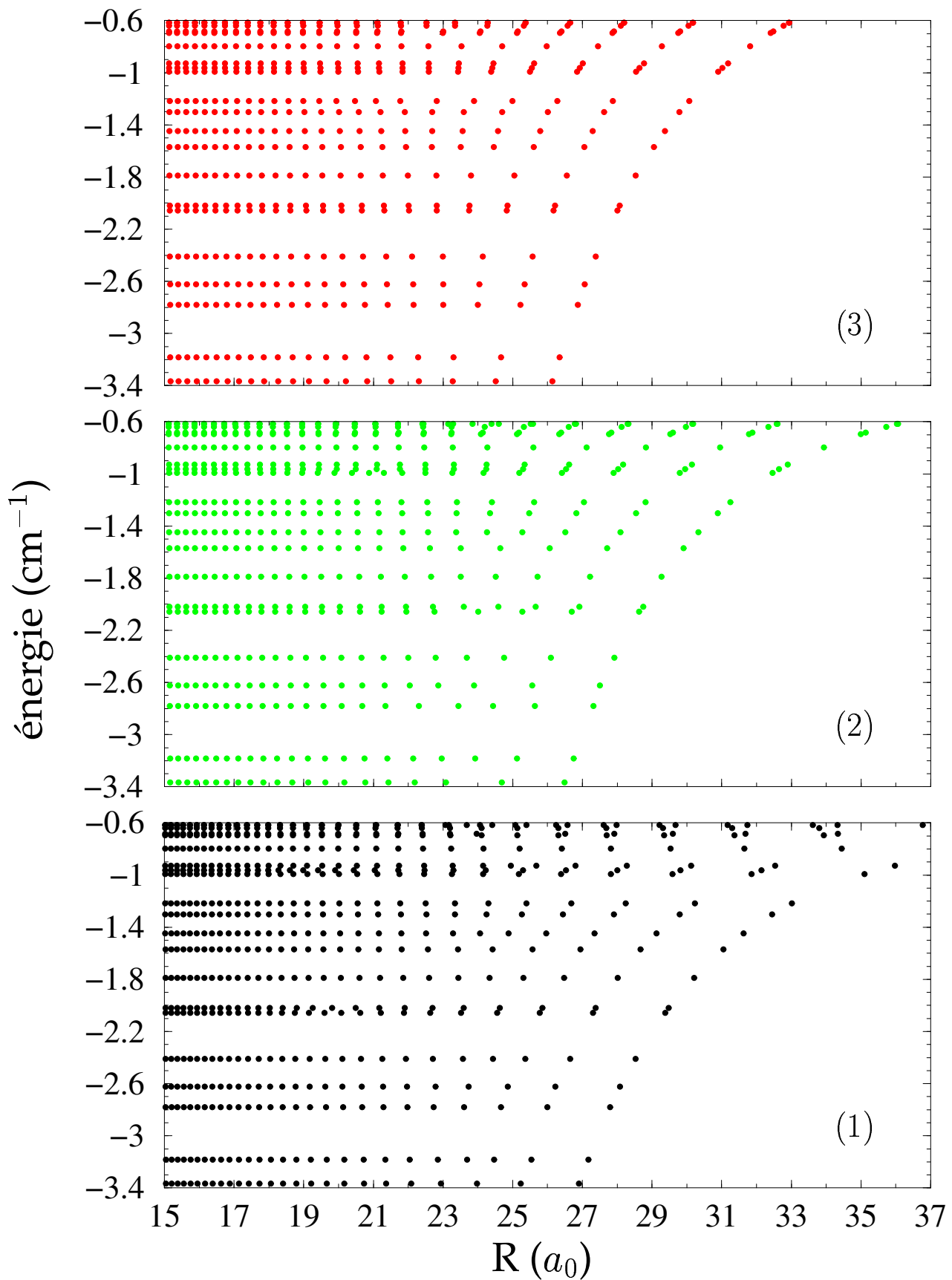


FIG. 4.9 – Positions des nœuds des trois composantes radiales des fonctions d'onde couplées 6s.

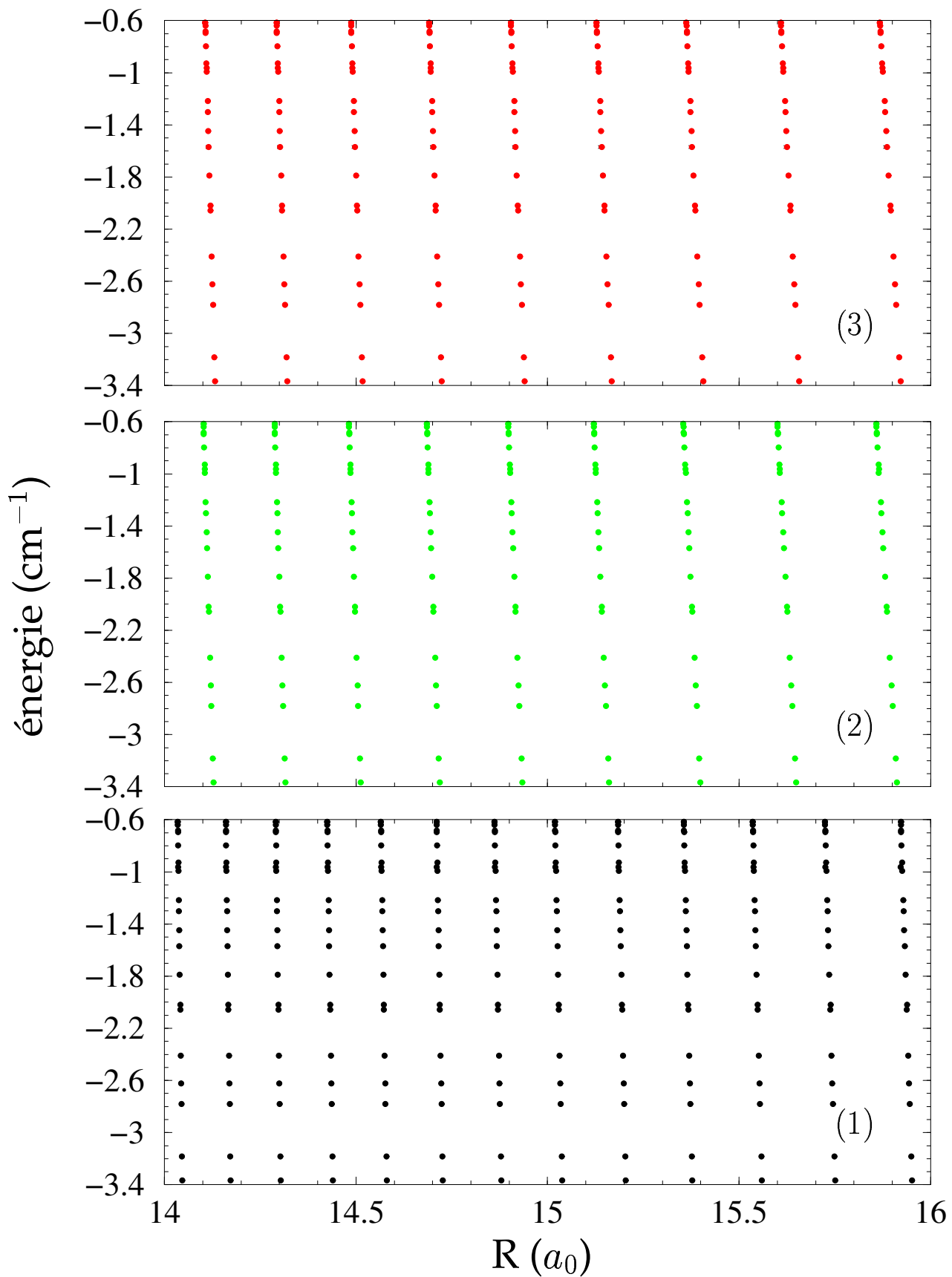


FIG. 4.10 – Zoom de la région 14 – 16  $a_0$  du précédent graphe.



a permis d'obtenir les énergies des niveaux liés et des résonances proches des seuils de dissociation des potentiels hyperfins  $6_s$  du fondamental de  $\text{Cs}_2$ . Ces données sont importantes pour l'obtention des propriétés collisionnelles du césium.

L'étude de ces données nécessite l'utilisation du formalisme des équations couplées. L'utilisation de la méthode asymptotique multivoie développée par notre équipe au laboratoire Aimé Cotton a permis de déterminer les principaux paramètres décrivant les interactions dans la zone asymptotique : le coefficient de Van der Waals  $C_6$  et le coefficient de l'interaction d'échange asymptotique  $\mathcal{D}^{echg}$ . Les valeurs obtenues sont  $C_6 = 6830$  u.a. et  $\mathcal{D}^{echg} = 0,0000875$  u.a. L'accord théorie-expérience auquel nous aboutissons est très remarquable. L'utilisation de la méthode asymptotique multivoie a également permis de calculer les longueurs de diffusion des trois potentiels hyperfins  $6_s$ .

Contrairement au sodium, nous n'avons pas pu calculer toutes les longueurs de diffusion associées aux potentiels hyperfins du fondamental puisque les données expérimentales dont nous disposons se limitent au cas des trois voies couplées  $6_s$ . D'autres expériences de photoassociation à deux couleurs ont depuis été réalisées concernant les niveaux  $F_t = 4$  et  $F_t = 5$ . L'analyse de l'ensemble des niveaux obtenus permettra d'obtenir davantage d'informations concernant les propriétés collisionnelles de cet alcalin.



# Conclusion

Les études concernant les propriétés collisionnelles des atomes alcalins froids sont importantes pour la compréhension et l'interprétation des expériences ; en témoigne la toute récente réalisation du condensat de Bose-Einstein du césium [143]. Pour ces études, la connaissance des potentiels décrivant les interactions entre deux atomes alcalins froids est indispensable. Ces potentiels sont des fonctions de la distance séparant les deux atomes. On distingue deux zones : la zone interne où les atomes sont intimement liés et la zone asymptotique correspondant à des distances entre atomes pour lesquelles le recouvrement des deux fonctions d'onde atomiques est faible. Dans la zone interne, le potentiel est en général obtenu à partir de calculs *ab initio*. Ces calculs peuvent atteindre une précision de l'ordre du  $\text{cm}^{-1}$ . Néanmoins, cette précision n'est pas suffisante pour la description des expériences avec des atomes froids. C'est pourquoi nous avons cherché à développer une méthode différente de la méthode usuelle qui consiste à utiliser l'ensemble du potentiel. Dans notre approche, nous n'utilisons que la partie asymptotique des potentiels puisque celle-ci est mieux connue. Pour pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger radiale avec un potentiel tronqué, il a fallu déterminer une condition aux limites à appliquer à la fonction d'onde radiale. Nous avons fait le choix d'utiliser les lignes de nœuds, qui sont des lignes joignant les nœuds des fonctions d'onde radiales successives proches du seuil. Nous imposons à la fonction d'onde radiale d'avoir un nœud à une distance internucléaire déterminée. Cette condition revient à caractériser la phase de la fonction d'onde radiale au bord interne de la zone asymptotique, ou encore à résumer l'histoire de la collision dans la zone interne. Ces méthodes asymptotiques basées sur l'utilisation des lignes de nœuds se sont révélées très efficaces pour déterminer des propriétés collisionnelles des alcalins à partir de données expérimentales.

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, c'est-à-dire en nous limitant à un unique potentiel asymptotique, nous avons pu déterminer deux longueurs de diffusion du sodium à partir de données spectroscopiques concernant les positions en énergie des derniers états liés du potentiel singulet du fondamental de  $\text{Na}_2$  ( $\mathcal{L}_s^2 = 55,1 \pm 1,6 a_0$  et  $\mathcal{L}_s^2 = 50,0 \pm 1,6 a_0$ ). La méthode mise en œuvre dans ce cadre est simple et générale. Elle consiste à extrapoler jusqu'au seuil les lignes de nœuds définies par les dernières fonctions d'onde vibrationnelles proches du seuil, obtenant de la sorte les nœuds de l'onde  $s$  au seuil et donc la valeur de la longueur de diffusion. Malgré sa simplicité, la méthode peut rivaliser avec des

méthodes plus sophistiquées.

L'analyse des minima d'intensité d'un spectre de photoassociation réalisé avec des atomes froids de césium polarisés dans le sous niveau Zeeman  $f = 4$ ,  $M_f = 4$  nous a également permis d'accéder aux positions des derniers nœuds de l'onde  $s$  à énergie nulle pour cet alcalin. De cette analyse, nous avons pu extraire la valeur de la longueur de diffusion triplet ( $a_T = -530 \pm_{295}^{160} a_0$ ) ainsi que la valeur du coefficient décrivant l'interaction de Van der Waals du fondamental ( $C_6 = 6510 \pm 70$  u.a.). Nous avons montré que ces résultats dépendent fortement de la détermination du potentiel  $0_g^- P_{3/2}$ , ce qui explique probablement le désaccord que nous observons entre nos valeurs et celles du NIST. Néanmoins, ce désaccord ne remet pas en cause la méthodologie que nous avons suivie, qui est générale et s'applique à n'importe quel alcalin.

Nous avons aussi effectué l'analyse des structures complexes des niveaux vibrationnels du puits externe de l'état  $1_u P_{3/2}$ . Ces structures complexes ne montrent pas de progressions rotationnelles simples et correspondent à un mélange inextricable entre la structure hyperfine et la rotation. Pour les analyser, nous nous sommes servis des méthodes asymptotiques pour décrire le puits externe de l'état  $1_u$  corrélé à la limite de dissociation ( $6s + 6p_{3/2}$ ), qui est entièrement situé dans la zone asymptotique. L'excellent accord théorie-expérience auquel nous sommes parvenus montre la précision à laquelle les calculs asymptotiques permettent d'aboutir. Il prouve aussi que dans cet état moléculaire, la cohésion entre les deux atomes est entièrement due à l'interaction multipolaire. Même les effets d'échange peuvent être négligés.

L'étude de niveaux situés entre les asymptotes hyperfines du fondamental nous a conduit à utiliser le formalisme des équations couplées. Nous avons fait l'analyse de niveaux obtenus lors d'une expérience à deux couleurs avec des atomes froids de sodium. Dans cette expérience, une séquence STIRAP permet de transférer les molécules des niveaux vibrationnels profonds du puits  $X^1\Sigma_g^+$  vers les niveaux liés ou les continuums proches des seuils de dissociation hyperfins du fondamental. De même que dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, la méthode d'analyse que nous employons dans le cas de potentiels couplés repose uniquement sur les potentiels adiabatiques hyperfins de la zone asymptotique. L'information manquante due à la zone interne ignorée est remplacée par des conditions aux limites appliquées aux fonctions d'onde radiales en bordure interne de la zone asymptotique : les lignes de nœuds. Les paramètres définissant ces lignes de nœud sont ajustés sur les données expérimentales. L'excellent accord théorie-expérience auquel nous sommes parvenus nous a permis de déterminer toutes les longueurs de diffusion du sodium. Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues par d'autres méthodes, ce qui montre l'efficacité des méthodes asymptotiques même dans le cas de plusieurs voies couplées.

Les positions en énergie des niveaux liés et des résonances des trois potentiels hyperfins couplés  $6_s$  du fondamental de  $\text{Cs}_2$  ont pu être obtenues par photoassociation à deux couleurs. Leur analyse nous a permis de déterminer les valeurs du coefficient de Van der Waals du fondamental ( $C_6 = 6830$  u.a.) et de l'interaction d'échange asymptotique ( $\mathcal{D}^{echg} = 0,000875$ ).

Le remarquable accord théorie-expérience auquel nous avons abouti justifie *a posteriori* notre choix d'utiliser des droites pour définir les lignes de nœuds. Enfin, nous avons pu déterminer les valeurs des trois longueurs de diffusion associées à ces trois potentiels hyperfins. L'expérience a été poursuivie et de nombreux niveaux des potentiels hyperfins  $4_s$  et  $5_a$  ont été observés. L'analyse de ces nouveaux niveaux est en cours et un nouveau code de calcul écrit en C++ et utilisant un algorithme génétique a été développé par Nicolas VANHAECKE. De nombreuses perspectives s'ouvrent aux méthodes asymptotiques parmi lesquelles on trouve l'étude des résonances de Feshbach induites par un champ magnétique et les possibilités de contrôle de la longueur de diffusion ou de la formation de molécules froides qu'elles offrent.

Au travers des différentes études menées ici, nous avons pu montrer que les méthodes asymptotiques sont particulièrement bien adaptées à la description des expériences mettant en jeu des atomes froids. Ceci est dû au fait que dans ces expériences, les phénomènes importants ont lieu dans la zone asymptotique. Les fonctions d'onde radiales des états faiblement liés ou celles des états du continuum correspondent en effet à une probabilité de présence dans la zone interne très faible. L'utilisation des lignes de nœuds pour remplacer l'information manquante conduit à un formalisme simple et souple, facile à mettre en œuvre dans les calculs. Celui-ci permet de traiter les niveaux liés et les états du continuum proches des seuils de dissociation, aussi bien dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer que dans le cas de plusieurs voies fortement couplées. L'excellent accord dans toutes les études réalisées à ce jour est encourageant pour l'avenir de la méthode.



# Annexe A

## Éléments de physique moléculaire

Cette annexe a pour but de donner les principaux résultats utiles en physique moléculaire. Notre propos n'étant pas de faire une revue complète, nous nous limitons à la description des *molécules diatomiques homonucléaires*, même si certains paragraphes ont en réalité une portée plus générale. Lorsque nous illustrerons la théorie par des exemples, il s'agira toujours d'applications aux molécules  $\text{Na}_2$  ou  $\text{Cs}_2$ . Enfin, cette annexe permet également de fixer les notations employées dans ce manuscrit.

Mentionnons par ailleurs que ces rappels peuvent être trouvés dans différents cours ou livres dont les références sont indiquées dans la bibliographie [78, 100, 15, 77].

### A.1 L'hamiltonien « interne » d'une molécule diatomique

#### A.1.1 L'hamiltonien dans le référentiel du laboratoire

Une molécule diatomique est un état *lié* formé par la réunion de deux noyaux  $A$  et  $B$  de masse  $M_A$  et  $M_B$  et de charge  $Z_A e$  et  $Z_B e$ , autour desquels évoluent  $n$  électrons de masse  $m_e$  et de charge  $-e$ . Dans une description quantique non relativiste ( $nr$ ), l'hamiltonien d'un tel système isolé s'écrit :

$$H_{nr}^{mol}(\mathcal{R}_O^{(fixe)}) = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M_A} \vec{\nabla}_{\vec{r}_A^O}^2 - \frac{\hbar^2}{2M_B} \vec{\nabla}_{\vec{r}_B^O}^2}_{T_N(\mathcal{R}_O^{(fixe)})} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_{\vec{r}_i^O}^2}_{T_e(\mathcal{R}_O^{(fixe)})} + V, \quad (\text{A.1})$$

où :

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}_i^O}^2 = \frac{\partial^2}{\partial (x_i^O)^2} + \frac{\partial^2}{\partial (y_i^O)^2} + \frac{\partial^2}{\partial (z_i^O)^2}, \quad (\text{A.2})$$

etc., et où  $\{x_i^O, y_i^O, z_i^O\}$ ,  $\{x_A^O, y_A^O, z_A^O\}$ ,  $\{x_B^O, y_B^O, z_B^O\}$  sont les coordonnées cartésiennes de  $\vec{r}_i^O$ ,  $\vec{r}_A^O$  et  $\vec{r}_B^O$  évaluées dans le référentiel **fixe** ( $\mathcal{R}_O^{(fixe)}$ ) du laboratoire.  $T_N$  représente l'énergie cinétique

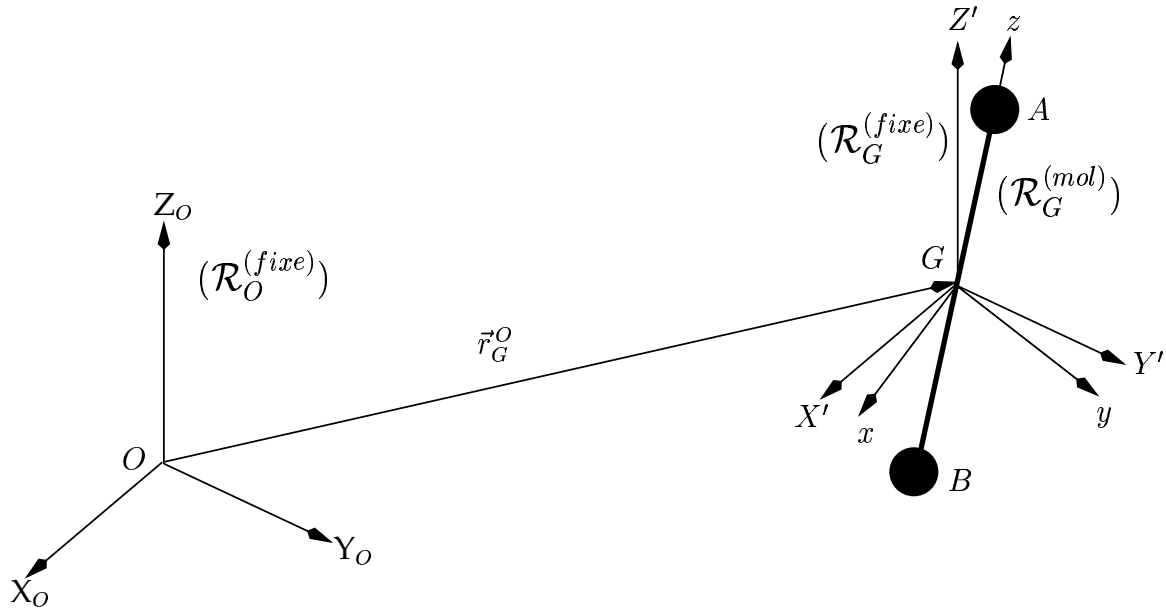


FIG. A.1 – Détail des différents référentiels utilisés pour repérer la molécule diatomique. On passe du repère fixe  $(\mathcal{R}_O^{(fixe)})$  au repère du centre de masse des noyaux  $(\mathcal{R}_G^{(fixe)})$  par une translation. Pour passer de ce nouveau repère au repère moléculaire tournant  $(\mathcal{R}_G^{(mol)})$ , on effectue une rotation d'un angle  $\varphi'$  autour de  $GZ'$ , suivie d'une rotation d'un angle  $\theta'$  autour de  $GY'$ . L'axe  $Gz$  est ainsi confondu avec l'axe moléculaire dirigé de B vers A par  $\vec{R} = \vec{BA}$ . Signalons que  $\vec{R}' = \vec{R}$  est marqué d'un prime pour indiquer que ses coordonnées sont repérées dans  $(\mathcal{R}_G^{(fixe)})$ , alors que les coordonnées de  $\vec{R}$  sont repérées dans  $(\mathcal{R}_G^{(mol)})$ . Enfin, indiquons que les projections des moments angulaires sur l'axe internucléaire  $Gz$  sont notées par des lettres minuscules ( $m$ ) alors que les projections sur l'axe fixe  $GZ'$  sont notées par des lettres majuscules ( $M$ ).

des noyaux et  $T_e$  l'énergie cinétique des électrons. Quant au potentiel d'interaction, il s'écrit :

$$V = \underbrace{\frac{Z_A Z_B \hat{e}^2}{r_{AB}^O}}_{V_{nn}} - \underbrace{\sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha \hat{e}^2}{r_{i\alpha}^O}}_{V_{en}} + \underbrace{\sum_{i>j} \frac{\hat{e}^2}{r_{ij}^O}}_{V_{ee}}, \quad (\text{A.3})$$

où nous avons posé  $\hat{e}^2 = e^2/(4\pi\epsilon_0)$ . Dans cette expression,  $V_{nn}$  représente la répulsion coulombienne entre les noyaux,  $V_{en}$  l'interaction coulombienne attractive entre les électrons et les noyaux et  $V_{ee}$  la répulsion coulombienne entre les électrons.

Par son écriture, cet hamiltonien est adapté à une description d'un ensemble de particules indépendantes plutôt que d'une molécule telle qu'on se la représente intuitivement. En particulier, les éléments suivants n'apparaissent pas dans les équations précédentes :

- les noyaux se repoussent mais la présence des électrons peut conduire à une *liaison chimique* de sorte qu'une molécule plus ou moins stable est formée ;



- en même temps, la masse des électrons est petite devant celle des noyaux, ce qui entraîne que le mouvement des électrons est beaucoup plus rapide que celui des noyaux. On est donc conduit à l'image d'un édifice moléculaire qui tourne et vibre lentement, le mouvement rapide des électrons s'ajustant à chaque instant à la position des noyaux.

C'est pour tenir compte de cette image intuitive que nous allons réécrire l'hamiltonien (A.1) : nous allons repérer les électrons dans un référentiel lié à la molécule, l'orientation de celle-ci étant alors définie uniquement par l'orientation de l'axe internucléaire  $\{BA\}$  dans l'espace. On appelle ce système de référence le référentiel « tournant » ou référentiel « moléculaire ».

### A.1.2 Élimination du mouvement du centre de masse

Avant de définir le référentiel moléculaire, nous allons séparer le mouvement du centre de masse. En effet, dans l'étude de notre système moléculaire, nous ne nous intéressons pas à la translation globale de la molécule. À cet effet, on passe à un système de coordonnées  $(\mathcal{R}_G^{(fixe)})$  dans lequel le centre de masse  $G$  est au repos.

Par ailleurs, nous faisons l'approximation suivante : étant donné que la masse des électrons est très inférieure à celle des noyaux, nous assimilons<sup>1</sup> le centre de masse  $G$  de la molécule au centre de masse des noyaux ; ceci permet de traiter plus facilement le problème électronique. On étudie alors le mouvement des noyaux en coordonnées réduites [24] (chapitre VII). Pour cela, on définit la masse réduite  $\mu = M_A M_B / (M_A + M_B)$  et la masse totale  $M = M_A + M_B$  des noyaux et on introduit le vecteur position du centre de masse  $\vec{r}_G^O$  ainsi qu'une coordonnée interne  $\vec{R}'$  qui est le vecteur distance entre les noyaux ( $\vec{R}' = \vec{r}'_A - \vec{r}'_B = \vec{r}_A^O - \vec{r}_B^O$ ). L'énergie cinétique des noyaux  $T_N(\mathcal{R}_G^{(fixe)})$  devient pour la particule « relative » équivalente  $\vec{p}^2/2\mu$ , l'énergie cinétique du centre de masse  $\vec{P}_G^2/2M$  étant nulle dans notre cas puisque  $G$  est au repos dans  $(\mathcal{R}_G^{(fixe)})$  ( $\vec{P}_G = 0$ ). On définit ensuite l'hamiltonien interne de la molécule obtenu à partir de l'hamiltonien (A.1) en repérant<sup>2</sup> les noyaux et les électrons par rapport au centre de masse des noyaux  $G$  :

$$H_{nr}^{mol}(\mathcal{R}_G^{(fixe)}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}_{\vec{R}'}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_{\vec{r}'_i}^2 + \underbrace{\frac{Z_A Z_B \hat{e}^2}{R'} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha \hat{e}^2}{r'_{i\alpha}} + \sum_{i>j} \frac{\hat{e}^2}{r'_{ij}}}_{V(\{\vec{r}'_i\}, R')} . \quad (A.4)$$

Il est utile pour la suite d'utiliser pour  $\vec{R}'$ , non pas ses composantes cartésiennes  $\{X', Y', Z'\}$ , mais ses composantes en coordonnées sphériques  $\{R', \theta', \varphi'\}$ . À l'aide de ces nouvelles va-

<sup>1</sup>Lorsqu'on fait cette approximation, le mouvement du centre de masse ne se sépare pas complètement. Ceci se traduit par des couplages (terme de polarisation de masse + oscillation du centre de masse des noyaux due aux mouvements des électrons). Ces couplages sont cependant très faibles du fait de la présence d'un facteur  $1/M$ , c'est pourquoi nous les négligeons.

<sup>2</sup>On effectue pour cela la transformation  $\vec{r}'_q = \vec{r}_q^O - \vec{r}_G^O$ ,  $q = \{A, B, i\}$ .

riables, l'énergie cinétique relative des noyaux prend la forme :

$$T_N(\mathcal{R}_G^{(fixe)}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu R'} \frac{\partial^2}{\partial R'^2} R' + \frac{\vec{\ell}^2}{2\mu R'^2}, \quad (\text{A.5})$$

où l'opérateur  $\vec{\ell}$  correspond au moment cinétique des noyaux :

$$\vec{\ell} = \vec{R}' \wedge \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_{\vec{R}'}. \quad (\text{A.6})$$

### A.1.3 Passage au référentiel moléculaire

L'image intuitive d'une molécule diatomique développée précédemment suggère que l'axe selon  $\vec{R}'$  va jouer un rôle privilégié dans le problème. C'est pourquoi nous allons repérer les électrons non pas par rapport à un système à orientation fixe comme  $(\mathcal{R}_G^{(fixe)})$ , mais par rapport à un système qui suit le mouvement de rotation des noyaux : le référentiel  $(\mathcal{R}_G^{(mol)})$  où l'axe internucléaire  $\{BA\}$  est toujours selon la direction  $\vec{R}'$ .

Il existe une infinité de manière de déduire  $(\mathcal{R}_G^{(mol)})$  de  $(\mathcal{R}_G^{(fixe)})$ . En effet, une rotation générale d'un système de référence s'obtient par trois rotations et donc par trois angles (angles d'Euler). Nous pouvons ici choisir les deux premiers angles d'Euler égaux à  $\varphi'$  et  $\theta'$  de façon à positionner l'axe  $Gz$  dans la direction de  $\vec{R}'$ , et il nous reste une liberté complète pour le troisième angle d'Euler  $\chi$  qui correspond à la rotation autour de  $Gz$ . Nous choisissons  $\chi = 0$ , ce qui fixe l'axe  $Gy$  perpendiculaire au plan  $Z'Gz$ .

Dans ce nouveau repère, l'hamiltonien interne non relativiste (A.4) devient :

$$H_{nr}^{mol}(\mathcal{R}_G^{(mol)}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\vec{\ell}^2}{2\mu R^2} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2 + \underbrace{\frac{Z_A Z_B e^2}{R} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha \hat{e}^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{i>j} \frac{\hat{e}^2}{r_{ij}}}_{V(\{\vec{r}_i\}, R)}. \quad (\text{A.7})$$

Il est utile de donner à  $\vec{\ell}^2$  une autre forme qui fasse apparaître explicitement le moment cinétique total du système sans spin,  $\vec{N} = \vec{\ell} + \vec{L}_t$ , où  $\vec{L}_t$  est le moment cinétique orbital des électrons :

$$\vec{L}_t = \frac{\hbar}{i} \sum_j \vec{r}_j \wedge \vec{\nabla}_{\vec{r}_j}, \quad (\text{A.8})$$

évalué dans le référentiel moléculaire. En réécrivant  $\vec{\ell}^2 = (\vec{N} - \vec{L}_t)^2$  et en utilisant la relation (valable uniquement dans le référentiel moléculaire)  $\vec{N} \cdot \vec{L}_t = \vec{L}_t \cdot \vec{N}$ , on obtient :

$$T_N(\mathcal{R}_G^{(mol)}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\vec{N}^2}{2\mu R^2} + \underbrace{\frac{\vec{L}_t^2 - 2\vec{N} \cdot \vec{L}_t}{2\mu R^2}}_{H_c}, \quad (\text{A.9})$$

où  $H_c$  dénote les termes de couplages (interaction de Coriolis) entre le moment orbital des

électrons et le mouvement de rotation et de vibration de la molécule.

Finalement, l'hamiltonien non relativiste d'une molécule diatomique dans le référentiel moléculaire s'écrit :

$$H_{nr}^{mol}(\mathcal{R}_G^{(mol)}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\vec{N}^2}{2\mu R^2} + H_c - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2 + V(\{\vec{r}_i\}, R) . \quad (\text{A.10})$$

Nous avons jusqu'ici négligé l'existence du spin électronique  $\vec{S}_t$  et du spin nucléaire  $\vec{I}_t$ . Dans le cas du couplage fort entre le spin électronique et le moment orbital des électrons, il convient de repérer aussi les fonctions de spin par rapport au référentiel moléculaire. Dans ce cas, on doit remplacer  $\vec{L}_t$  par  $\vec{J}_t = \vec{L}_t + \vec{S}_t$  dans toutes les expressions données plus haut. Dans tous les cas de couplage, on dénote par  $\vec{J}$  le moment cinétique  $\vec{J} = \vec{\ell} + \vec{J}_t$ , tandis qu'il est d'usage en spectroscopie moléculaire de dénoter par  $\vec{N} = \vec{\ell} + \vec{L}_t$  la composition partielle de  $\vec{\ell}$  et de  $\vec{L}_t$ . Finalement, la composition de  $\vec{J}$  et de  $\vec{I}_t$  donne  $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}_t$ , le moment cinétique total du système.

## A.2 Les solutions de l'équation de Schrödinger

### A.2.1 Les équations différentielles couplées générales

Le problème que l'on doit résoudre est celui de la recherche des valeurs propres  $E$  et des fonctions propres  $\psi(R, \theta, \varphi, \{\vec{r}_i\})$  de l'hamiltonien (A.10), c'est-à-dire qu'on doit trouver les solutions de l'équation de Schrödinger :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\vec{N}^2}{2\mu R^2} + H_c - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2 + V(\{\vec{r}_i\}, R) - E \right) \psi(R, \theta, \varphi, \{\vec{r}_i\}) = 0 . \quad (\text{A.11})$$

Pour cela, nous nous servons de la remarque suivante : l'hamiltonien moléculaire (A.10) est une somme sur des parties vibrationnelle, rotationnelle et électronique, c'est-à-dire,  $H_{nr}^{mol}(\mathcal{R}_G^{(mol)}) = H_v + H_r + H_c + H_{nr}^e$ . Par ailleurs, le fait que  $H_{nr}^{mol}(\mathcal{R}_G^{(mol)})$  s'écrit, en gros, comme la somme de trois parties indépendantes suggère la possibilité de développer la fonction d'onde totale en produits de fonctions électroniques, vibrationnelles et rotationnelles. Nous allons donc commencer par considérer l'hamiltonien électronique non relativiste :

$$H_{nr}^e(\mathcal{R}_G^{(mol)}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2 + V(\{\vec{r}_i\}, R) , \quad (\text{A.12})$$

qui est l'hamiltonien du système dans la limite  $\mu \rightarrow \infty$  (ce qui revient à négliger complètement la contribution de l'énergie cinétique des noyaux). Il est évident, d'après la forme de  $H_{nr}^e$ , que aussi bien ses valeurs propres que ses fonctions propres vont dépendre de  $R$  (la distance

internucléaire), puisque  $V$  dépend paramétriquement de  $R$ . On peut donc écrire :

$$H_{nr}^e \phi_\alpha^e(\{\vec{r}_i\}, R) = U_\alpha(R) \phi_\alpha^e(\{\vec{r}_i\}, R) . \quad (\text{A.13})$$

L'ensemble des  $U_\alpha(R)$  constitue ce que l'on appelle les courbes de potentiel du problème moléculaire. Seule la résolution de (A.13) peut nous renseigner sur la forme particulière de  $U_\alpha(R)$ . Tout ce qu'on peut savoir sans faire aucun calcul, c'est que pour  $R \rightarrow \infty$ , les  $U_\alpha(R)$  doivent s'approcher des niveaux d'énergies de deux *atomes séparés*, et que pour  $R \rightarrow 0$ ,  $U_\alpha(R) - Z_A Z_B \hat{e}^2 / R \rightarrow E_\alpha$ , où  $E_\alpha$  sont les énergies de l'*atome uni*.

Les  $\phi_\alpha^e(\{\vec{r}_i\}, R)$  formant une base complète sur laquelle on peut développer n'importe quelle fonction d'onde dépendant des variables électroniques, nous pouvons écrire la fonction d'onde totale sous la forme :

$$\psi(R, \theta, \varphi, \{\vec{r}_i\}) = \frac{1}{R} \sum_\beta F_\beta(R, \theta, \varphi) \phi_\beta^e(\{\vec{r}_i\}, R) , \quad (\text{A.14})$$

où on a introduit le facteur  $1/R$  afin de simplifier l'expression de l'opérateur énergie cinétique relative des noyaux. En multipliant l'équation (A.11) par  $\phi_\alpha^{e*}$  à gauche et en intégrant ensuite sur les coordonnées des électrons, on obtient :

$$\begin{aligned} \left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\langle \phi_\alpha^e | \vec{N}^2 | \phi_\alpha^e \rangle}{2\mu R^2} + U_\alpha(R) - E \right) F_\alpha(R, \theta, \varphi) = \\ = \sum_\beta \left( \frac{\hbar^2}{\mu} \langle \phi_\alpha^e | \frac{\partial \phi_\beta^e}{\partial R} \rangle \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \langle \phi_\alpha^e | \frac{\partial^2 \phi_\beta^e}{\partial R^2} \rangle - \langle \phi_\alpha^e | H_c | \phi_\beta^e \rangle \right) F_\beta(R, \theta, \varphi) , \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

où nous avons utilisé le fait que  $\vec{N}^2$  est diagonal. La notation  $\langle \mid \mid \rangle$  indique une intégration sur les variables électroniques uniquement. Nous remarquons que les fonctions  $F_\beta$  sont déterminées par des *équations différentielles couplées* en nombre infini puisqu'en principe la somme sur  $\beta$  s'étend sur tout le spectre discret et sur le spectre continu de l'hamiltonien électronique.

### A.2.2 Les différents degrés d'approximation : Born-Oppenheimer, adiabatique et couplages non-adiabatiques

Lorsqu'on tente de résoudre le système (A.15) d'équations couplées, on distingue en général trois niveaux d'approximation :

1. approximation de « Born-Oppenheimer » (ABO) : cette approximation consiste à négliger tous les termes dans le second membre de (A.15). Dans ce cas, le système se découple et on obtient :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\langle \phi_\alpha^e | \vec{N}^2 | \phi_\alpha^e \rangle}{2\mu R^2} + U_\alpha(R) - E \right) F_\alpha(R, \theta, \varphi) = 0 . \quad (\text{A.16})$$

La signification physique de cette approximation est la suivante : du fait que les électrons sont beaucoup plus légers que les noyaux mais qu'ils subissent des forces coulombiennes du même ordre de grandeur, ils vont effectuer un grand nombre de révolutions autour des noyaux pendant la période d'une vibration et d'une rotation ( $\tau_{el} \sim 10^{16} - 10^{17}$  s,  $\tau_{vib} \sim 10^{14} - 10^{15}$  s,  $\tau_{rot} \sim 10^{12} - 10^{13}$  s). L'ABO permet donc de « séparer » le mouvement des électrons de celui des noyaux : à noyaux bloqués (ils ne vibrent pas et ne tournent pas), on étudie le mouvement des électrons ; on étudie ensuite le mouvement des noyaux dans le potentiel moyen  $U_\alpha(R) = \langle \phi_\alpha^e | H_{nr}^e | \phi_\alpha^e \rangle$  créé par les électrons ;

2. approximation « adiabatique » : cette approximation est basée sur l'hypothèse suivante : la séparation entre le mouvement des électrons et celui des noyaux. La fonction d'onde totale se factorise alors en une fonction d'onde électronique et une fonction d'onde nucléaire :

$$\psi_\alpha(R, \theta, \varphi, \{\vec{r}_i\}) = \frac{1}{R} F_\alpha(R, \theta, \varphi) \phi_\alpha^e(\{\vec{r}_i\}, R) . \quad (\text{A.17})$$

Par rapport à l'ABO, cela revient à prendre en compte les corrections diagonales ( $\beta = \alpha$ ). On obtient ainsi une équation de la forme (A.16) avec un potentiel électronique modifié :

$$U_\alpha(R) \rightarrow V_\alpha(R) = U_\alpha(R) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \langle \phi_\alpha^e | \frac{\partial^2 \phi_\alpha^e}{\partial R^2} \rangle + \langle \phi_\alpha^e | H_c | \phi_\alpha^e \rangle ; \quad (\text{A.18})$$

3. les couplages « non-adiabatiques », appelés aussi couplages rovibroniques ou couplages Born-Oppenheimer, proviennent du second membre de l'expression générale (A.15).

Dans le cadre de l'ABO, il est à remarquer que les niveaux d'énergies dépendent *uniquement* des masses des deux noyaux ainsi que d'une seule courbe de potentiel  $U_\alpha(R)$ , celle de l'état électronique considéré. Une connaissance détaillée des fonctions d'onde électroniques, généralement compliquées, *n'est pas nécessaire*. Par ailleurs, il convient de mentionner que les équations couplées (A.15) sont incomplètes dans le sens qu'y manquent les interactions relativistes. Toutefois, l'interaction spin-orbite et l'interaction spin-spin peuvent être ajoutées à  $H_{nr}^e$  et donc incluses dans les courbes de potentiel  $U_\alpha(R)$ .

## A.2.3 Étude des éléments de matrice des couplages non-adiabatiques

### A.2.3.1 Couplages $\langle \phi_\alpha^e | \partial \phi_\beta^e / \partial R \rangle$

En dérivant par rapport à  $R$  la relation de normalisation  $\langle \phi_\alpha^e | \phi_\alpha^e \rangle = 1$ , on montre qu'il n'y a pas d'éléments diagonaux pour ce couplage :  $\langle \phi_\alpha^e | \partial \phi_\alpha^e / \partial R \rangle = 0$ .

D'autre part, en étudiant l'élément de matrice du commutateur  $[\partial / \partial R, H_{nr}^e] = \partial V / \partial R$  entre

les états  $|\phi_\alpha^e\rangle$  et  $|\phi_\beta^e\rangle$ , on obtient :

$$\langle \phi_\alpha^e | \frac{\partial \phi_\beta^e}{\partial R} \rangle = \frac{\langle \phi_\alpha^e | (\partial V / \partial R) | \phi_\beta^e \rangle}{U_\beta(R) - U_\alpha(R)} \quad \beta \neq \alpha . \quad (\text{A.19})$$

On remarque que ces éléments de matrice dépendent d'une manière critique de la différence d'énergie potentielle ( $U_\beta(R) - U_\alpha(R)$ ) entre les deux états électroniques considérés. On peut donc s'attendre à des erreurs importantes dans l'ABO chaque fois que deux courbes se trouvent très près en énergie l'une de l'autre.

### A.2.3.2 Couplages $\langle \phi_\alpha^e | \partial^2 \phi_\beta^e / \partial R^2 \rangle$

En introduisant la relation de fermeture et en utilisant les résultats du paragraphe précédent, on montre que :

$$\begin{aligned} \langle \phi_\alpha^e | \frac{\partial^2 \phi_\beta^e}{\partial R^2} \rangle &= (1 - \delta_{\alpha\beta}) \frac{\partial}{\partial R} \left( \frac{\langle \phi_\alpha^e | (\partial V / \partial R) | \phi_\beta^e \rangle}{U_\beta(R) - U_\alpha(R)} \right) \\ &+ \sum_{\lambda \neq \{\alpha, \beta\}} \frac{\langle \phi_\alpha^e | (\partial V / \partial R) | \phi_\lambda^e \rangle \langle \phi_\lambda^e | (\partial V / \partial R) | \phi_\beta^e \rangle}{(U_\beta(R) - U_\lambda(R))(U_\lambda(R) - U_\alpha(R))} . \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

Encore une fois, ces éléments de matrice seront importants si deux courbes se trouvent presque dégénérées. On note aussi qu'il existe maintenant aussi bien des éléments diagonaux que non-diagonaux.

### A.2.3.3 Couplages de Coriolis

Puisque l'opérateur  $L_z$  commute avec l'hamiltonien électronique ( $[L_z, H_{nr}^e] = 0$ ), nous pouvons choisir les fonctions  $|\phi_\alpha^e\rangle$  fonctions propres de  $H_{nr}^e$  et  $L_z$  simultanément :

$$L_z |\phi_\alpha^e\rangle = \hbar \Lambda |\phi_\alpha^e\rangle . \quad (\text{A.21})$$

On peut montrer aussi que  $\vec{L}_t^2$  ne commute pas avec  $H_{nr}^e$  ( $[\vec{L}_t^2, H_{nr}^e] \neq 0$ ), à cause du terme d'attraction entre électrons et noyaux qui détruit la symétrie sphérique du problème. Donc  $\vec{L}_t^2$  aura des éléments de matrice diagonaux et non-diagonaux.

En tenant compte des considérations précédentes, on peut montrer que les éléments diagonaux de  $H_c$  sont :

$$\langle \phi_\alpha^e | H_c | \phi_\alpha^e \rangle = \frac{\langle \phi_\alpha^e | \vec{L}_t^2 | \phi_\alpha^e \rangle - 2\hbar^2 \Lambda^2}{2\mu R^2} . \quad (\text{A.22})$$

Il existe aussi pour ce couplage des éléments de matrice non-diagonaux que nous n'explicitons pas ici.

## A.3 Les niveaux d'énergie associés à une courbe de potentiel $V_\alpha(R)$ : rotation et vibration

### A.3.1 Fonctions d'onde rotationnelles

Dans cette section, on s'intéresse à l'étude du mouvement des noyaux dans un potentiel adiabatique  $V_\alpha(R)$ . Les électrons sont décrits par une fonction d'onde électronique  $\phi_\Lambda^e$  qui est aussi fonction propre de l'opérateur  $L_z$  avec la valeur propre  $\hbar\Lambda$ . D'après (A.16) et (A.18), l'équation pour le mouvement des noyaux s'écrit :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\langle \phi_\Lambda^e | \vec{N}^2 | \phi_\Lambda^e \rangle}{2\mu R^2} + V_\Lambda(R) - E \right) F_\Lambda(R, \theta, \varphi) = 0, \quad (\text{A.23})$$

où :

$$V_\Lambda(R) = U_\Lambda(R) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \langle \phi_\Lambda^e | \frac{\partial^2 \phi_\Lambda^e}{\partial R^2} \rangle + \frac{\langle \phi_\Lambda^e | \vec{L}_t^2 | \phi_\Lambda^e \rangle - 2\hbar^2 \Lambda^2}{2\mu R^2} \quad (\text{A.24})$$

est le potentiel d'interaction dans l'approximation adiabatique. Ce potentiel étant central, on peut séparer les variables angulaires  $\theta$  et  $\varphi$  de rotation de la variable radiale  $R$  de vibration :

$$F_\Lambda(R, \theta, \varphi) = \chi(R) \mathcal{R}(\theta, \varphi) . \quad (\text{A.25})$$

Par ailleurs,  $\langle \phi_\Lambda^e | \vec{N}^2 | \phi_\Lambda^e \rangle$  commute avec  $\langle \phi_\Lambda^e | N_{Z'} | \phi_\Lambda^e \rangle$  et tous les deux commutent avec l'hamiltonien (A.23). On peut donc construire des fonctions<sup>3</sup>  $\mathcal{R}$  qui soient fonctions propres simultanément de  $\langle \phi_\Lambda^e | \vec{N}^2 | \phi_\Lambda^e \rangle$  avec la valeur propre  $\hbar^2 N(N+1)$  et de  $\langle \phi_\Lambda^e | \vec{N}_{Z'} | \phi_\Lambda^e \rangle$  avec la valeur propre  $\hbar M_N$ . Ces fonctions s'écrivent :

$$\mathcal{R}_{M_N \Lambda}^N(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2N+1}{4\pi}} \mathcal{D}_{M_N \Lambda}^{N*}(\varphi, \theta, 0), \quad (\text{A.26})$$

où les fonctions  $\mathcal{D}_{M_N \Lambda}^N$  sont les éléments de matrice de l'opérateur rotation, encore appelées matrices de Wigner.

### A.3.2 Fonctions d'onde vibrationnelles

Il reste maintenant à étudier l'équation radiale vérifiée par  $\chi(R)$  :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hbar^2 N(N+1)}{2\mu R^2} + V_\Lambda(R) - E \right) \chi(R) = 0 . \quad (\text{A.27})$$

---

<sup>3</sup>Nous avons écrit ici  $\mathcal{R}$  et non  $F_\Lambda$  du fait que les opérateurs  $\langle \phi_\Lambda^e | \vec{N}^2 | \phi_\Lambda^e \rangle$  et  $\langle \phi_\Lambda^e | N_{Z'} | \phi_\Lambda^e \rangle$  n'agissent que sur les variables angulaires  $\theta$  et  $\varphi$ .

Cette équation n'a pas de solution analytique dans le cas d'un potentiel  $V(R)$  quelconque. On doit donc procéder par intégration numérique ou par des approximations. Pour l'étude des états liés, les deux approximations les plus couramment utilisées sont l'approximation harmonique et celle du rotateur rigide.

### A.3.2.1 Approximation harmonique et approximation du rotateur rigide

Si on développe  $V_\Lambda(R)$  en série de Taylor autour de son minimum jusqu'au terme de second ordre, on aura :

$$V_\Lambda(R) = -D_e + \frac{1}{2}k(R - R_e)^2, \quad (\text{A.28})$$

où on a dénoté par  $R_e$  la position d'équilibre, c'est-à-dire telle que  $\partial V/\partial R = 0$ , par  $D_e = V(R_e)$  l'énergie électronique de dissociation de la molécule dans l'état électronique considéré et par  $k$  la constante de force :

$$k = \left( \frac{\partial^2 V_\Lambda}{\partial R^2} \right)_{R_e}. \quad (\text{A.29})$$

Les énergies sont mesurées par rapport au seuil de dissociation. Si en outre on remplace dans (A.27) le potentiel centrifuge par sa valeur en  $R = R_e$  (approximation du rotateur rigide), on obtient l'équation de Schrödinger suivante :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{1}{2}k(R - R_e)^2 \right) \chi(R) = \left( E + D_e - \frac{\hbar^2 N(N+1)}{2\mu R_e^2} \right) \chi(R), \quad (\text{A.30})$$

qui est l'équation d'un oscillateur harmonique. On aura alors :

$$E_{vN} = -D_e + B_e N(N+1) + \hbar\omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right), \quad (\text{A.31})$$

avec :

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2}, \quad \omega_e = \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (\text{A.32})$$

qu'on appelle respectivement la constante de rotation et la fréquence de vibration.

Dans le cadre du modèle du rotateur rigide, les fonctions d'onde radiales ne dépendent pas de  $N$  et la fonction d'onde totale s'écrit donc :

$$\psi_{vNM_N\Lambda}(R, \theta, \varphi, \{\vec{r}_i\}) = \frac{1}{R} \chi_v(R) \sqrt{\frac{2N+1}{4\pi}} \mathcal{D}_{M_N\Lambda}^{N*}(\varphi, \theta, 0) \phi_\Lambda^e(\{\vec{r}_i\}, R), \quad (\text{A.33})$$

avec :

$$\chi_v(R) = \left( \frac{\beta^2}{\pi} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^v v!}} e^{-\beta^2(R-R_e)^2} H_v(\beta(R - R_e)), \quad (\text{A.34})$$

où  $\beta = \sqrt{\mu\omega_e/\hbar}$  et  $H_v$  désigne un polynôme d'Hermite.

En réalité, l'approximation du rotateur rigide n'est valable que pour des nombres quan-



tiques de rotation faibles. Nous considérons donc par la suite les écarts par rapport aux deux approximations faites ici.

### A.3.2.2 Écart par rapport à l'approximation harmonique

On peut tenir compte des termes d'ordre supérieur au second dans le développement du potentiel, en utilisant la théorie des perturbations. Le terme suivant de ce développement est :

$$V_3 = \frac{1}{3!} \left( \frac{\partial^3 V_\Lambda}{\partial R^3} \right)_{R_e} (R - R_e)^3 . \quad (\text{A.35})$$

Si on définit :

$$(R - R_e) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega_e}} (a + a^\dagger) , \quad (\text{A.36})$$

où  $a$  et  $a^\dagger$  sont les opérateurs de création et d'annihilation tels que :

$$a\chi_v = \sqrt{v}\chi_{v-1} , \quad a^\dagger\chi_v = \sqrt{v+1}\chi_{v+1} , \quad (\text{A.37})$$

et on applique la théorie des perturbations au second ordre (la contribution du premier ordre est nulle), on obtient :

$$\Delta E_3 = -\frac{1}{3!} \left( \frac{\partial^3 V_\Lambda}{\partial R^3} \right)_{R_e}^2 \frac{\hbar^2}{8\mu^3\omega_e^4} (30v^2 + 30v + 1) . \quad (\text{A.38})$$

Très souvent, le terme suivant dans le développement du potentiel, c'est-à-dire :

$$V_4 = \frac{1}{4!} \left( \frac{\partial^4 V_\Lambda}{\partial R^4} \right)_{R_e} (R - R_e)^4 \quad (\text{A.39})$$

a une contribution du même ordre de grandeur que (A.35). En effet, ce terme a un élément de matrice diagonal non-nul et donc, au premier ordre des perturbations :

$$\Delta E_4 = \langle \chi_v | V_4 | \chi_v \rangle = -\frac{3}{4!} \left( \frac{\partial^4 V_\Lambda}{\partial R^4} \right)_{R_e} \left( \frac{\hbar}{2\mu\omega_e} \right)^2 (2v^2 + 2v + 1) . \quad (\text{A.40})$$

### A.3.2.3 Écart par rapport à l'approximation du rotateur rigide : distortion centrifuge et couplage vibration-rotation

Les calculs précédents reposent sur l'approximation du rotateur rigide où le potentiel centrifuge était remplacé par sa valeur en  $R = R_e$ . Pour tenir compte de la variation de l'énergie centrifuge en fonction de  $R$ , on procède au développement en série de Taylor de la somme :

$$V_{\text{eff}}(R) = V_{\Lambda}(R) + \frac{\hbar^2 N(N+1)}{2\mu R^2}, \quad (\text{A.41})$$

qu'on connaît sous le nom de potentiel effectif. L'équation à résoudre est alors :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_{\text{eff}}(\hat{R}_e) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 V_{\text{eff}}}{\partial R^2} \right)_{\hat{R}_e} (R - \hat{R}_e)^2 + \frac{1}{3!} \left( \frac{\partial^3 V_{\text{eff}}}{\partial R^3} \right)_{\hat{R}_e} (R - \hat{R}_e)^3 + \dots \right) \chi_{vN}(R) = E_{vN} \chi_{vN}(R), \quad (\text{A.42})$$

où  $\hat{R}_e$  est déterminé par l'annulation de la dérivée première du potentiel effectif. Les niveaux d'énergie sont donnés par :

$$E_{vN} = V_{\text{eff}}(\hat{R}_e) + \hbar \hat{\omega}_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \hbar \hat{\omega}_e \hat{\chi}_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (\text{A.43})$$

avec :

$$\hat{\omega}_e = \sqrt{\frac{1}{\mu} \left( \frac{\partial^2 V_{\text{eff}}}{\partial R^2} \right)_{\hat{R}_e}}, \quad \hat{\chi}_e = \frac{\hbar \hat{\omega}_e}{4 |V_{\text{eff}}(\hat{R}_e)|}. \quad (\text{A.44})$$

La dépendance en  $N$  des énergies se trouvent donc dans  $V_{\text{eff}}$  et dans  $\hat{R}_e$ . Si on utilise (A.42) et on garde uniquement les premiers termes d'un développement en  $(R - \hat{R}_e)$ , on obtient :

$$V_{\text{eff}}(\hat{R}_e) = -D_e + B_e N(N+1) - \frac{4B_e^3 N^2(N+1)^2}{\hbar^2 \omega_e^2}, \quad (\text{A.45})$$

$$\hat{\omega}_e = \omega_e + B_e N(N+1) \left( \frac{2R_e B_e}{\hbar^2 \mu \omega_e^3} \left( \frac{\partial^3 V_{\Lambda}}{\partial R^3} \right)_{R_e} + \frac{3}{R_e^2 \mu \omega_e} \right), \quad (\text{A.46})$$

$$\hat{\chi}_e = \left( \frac{\omega_e}{\hat{\omega}_e} \right) \chi_e. \quad (\text{A.47})$$

Avec ces expressions, l'énergie des niveaux peut s'écrire :

$$E_{vN} = -D_e + B_v N(N+1) - D_e N^2(N+1)^2 + \hbar \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \hbar \omega_e \chi_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (\text{A.48})$$

avec :

$$B_v = B_e - \alpha \left( v + \frac{1}{2} \right), \quad (\text{A.49})$$

$$\alpha = \frac{3\hbar^3 \omega_e}{2\mu k R_e^3} \left( \frac{2g}{k} - \frac{1}{R_e} \right), \quad g = -\frac{1}{3!} \left( \frac{\partial^3 V_{\Lambda}}{\partial R^3} \right)_{R_e}, \quad (\text{A.50})$$

$$D_e = \frac{4B_e^3}{\hbar^2 \omega_e^2}. \quad (\text{A.51})$$

Dans ces expressions, nous avons défini la constante d'anharmonicité  $g$ . Comme les potentiels moléculaires sont en général plus répulsifs pour les petits  $R$  que pour les grands  $R$ ,  $g > 0$ . Très souvent,  $2g/k > 1/R_e$  et alors  $\alpha > 0$ . Ceci implique que la constante de rotation  $B_v$  est plus petite pour les états vibrationnels excités. La constante  $\alpha$  est connue sous le nom de constante de couplage rotation-vibration. Quant à la constante  $D_e$  qui est toujours positive, elle traduit l'effet de la distortion centrifuge.

## A.4 Les états et les énergies électroniques d'une molécule diatomique

Dans la section précédente, nous avons étudié, dans le cadre de l'approximation adiabatique, le mouvement des noyaux (rotation et vibration) dans le potentiel adiabatique  $V_\alpha(R)$ . Dans cette section, nous allons étudier, toujours dans le cadre de l'approximation adiabatique, le spectre et les états propres de l'hamiltonien électronique  $H_{nr}^e$  donné par l'équation (A.12). Pour ce faire, nous commençons par étudier les symétries du problème électronique, ce qui permet, entre autres, de classer les valeurs propres  $U_\alpha(R)$  de cet hamiltonien.

### A.4.1 Les symétries de l'hamiltonien électronique

Examinons les opérateurs qui commutent avec  $H_{nr}^e$  :

- opérateur  $L_z$  (rotation des électrons autour de l'axe internucléaire  $Gz$ )

En effet, la molécule possède une symétrie cylindrique autour de l'axe internucléaire  $Gz$ . La projection  $L_z$  du moment orbital des électrons sur cet axe se conserve donc ( $[H_{nr}^e, L_z] = 0$ ). On note  $\hbar\Lambda$  les valeurs propres de cet opérateur.

**Remarque** : à la différence des atomes, les molécules diatomiques ne présentent pas de symétrie sphérique. Par conséquent,  $[H_{nr}^e, \vec{L}_t^2] \neq 0$  ;

- opérateur  $\hat{\sigma}_e$  (réflexion des électrons par rapport au plan  $xGz$ )

$H_{nr}^e$  est invariant par réflexion à travers tout plan contenant l'axe internucléaire (comme par exemple le plan  $xGz$ ). Par ailleurs,  $\hat{\sigma}_e^2 = 1$ , donc les valeurs propres de  $\hat{\sigma}_e$  sont  $\sigma = \pm 1$ . Néanmoins, rotation et réflexion ne commutent généralement pas. Lorsque  $\Lambda = 0$  cependant,  $\hat{\sigma}_e L_z = L_z \hat{\sigma}_e$ , et  $\sigma$  est un bon nombre quantique (appelé parité de Krönig) ;

- opérateur  $\hat{I}_e$  (inversion des coordonnées des électrons par rapport à G)

Cette symétrie ne concerne que les molécules *homonucléaires*.

Les valeurs propres de  $\hat{I}_e$  sont  $\omega = \pm 1$  (puisque  $\hat{I}_e^2 = 1$ ). On obtient des états dits *g* (gerade) ou *u* (ungerade) selon que, respectivement,  $\omega = +1$  ou  $\omega = -1$  ;

- opérateur  $\vec{S}$  (rotation des spins électroniques)

Comme l'hamiltonien  $H_{nr}^e$  n'agit pas sur les spins électroniques, nous pouvons écrire  $\psi_\alpha^e(\{\vec{r}_i\}, R, spin) = \phi_\alpha^e(\{\vec{r}_i\}, R) \otimes |spin\rangle$ . Ainsi, on peut choisir  $\vec{S}_t^2$  et  $S_z$  comme opérateurs

qui commutent entre eux et avec tous ceux qui précèdent. On note  $\hbar^2 S_t(S_t + 1)$  et  $\hbar \Sigma$  les valeurs propres respectives de ces opérateurs. Par ailleurs  $\Omega = \Lambda + \Sigma$  sera aussi un bon nombre quantique ( $\hbar \Omega$  est la valeur propre de la composante selon l'axe internucléaire de l'opérateur  $\vec{J} = \vec{L}_t + \vec{S}_t + \vec{\ell}$ ). Les atomes alcalins ayant un seul électron de valence, on a  $s_{1,2} = 1/2$ , de sorte que l'on formera des états moléculaires de spin 0 ou 1, c'est-à-dire des états singulets ( $|S_t = 0, \Sigma = 0\rangle$ ) ou des états triplets ( $|S_t = 1, \Sigma = 0, \pm 1\rangle$ ).

Nous avons donc trouvé un jeu de bons nombres quantiques correspondant à des valeurs propres d'opérateurs commutant entre eux et avec  $H_{nr}^e$ . On écrira donc les états électroniques  $|\alpha, \Lambda, \sigma, \omega\rangle \otimes |S_t, \Sigma\rangle$ . Par ailleurs, les termes électroniques  $U_\alpha(R)$  pourront, comme en physique atomique, être classés suivant les valeurs de ces nombres quantiques. À cet effet, on les note

$$^{2S_t+1}|\Lambda|_{|\Omega|, (u/g)}^{(\pm)}, \quad (\text{A.52})$$

avec la convention de nommer ces termes  $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$  si  $|\Lambda| = 0, 1, 2, \dots$  respectivement.

#### A.4.2 États électroniques : la méthode LCAO

Il existe plusieurs méthodes pour construire les états électroniques [39]. Cependant, nous n'allons présenter ici qu'une seule méthode, la méthode LCAO (LCAO étant le sigle de Linear Combination of Atomic Orbitals). Il s'agit de construire les états électroniques moléculaires à partir des états atomiques caractérisant la configuration dans laquelle les deux atomes sont très éloignés l'un de l'autre. Pour une introduction à la méthode LCAO, on pourra consulter la référence [24] (complément G<sub>XI</sub>).

À grande distance internucléaire, les états électroniques sont construits comme des combinaisons linéaires d'états atomiques  $|l, m_l\rangle_A^1 \otimes |l', m'_l\rangle_B^2 \otimes |S_t, \Sigma\rangle$  où  $l$  ( $l'$ ) est la valeur propre du moment orbital électronique de l'atome et  $m_l$  ( $m'_l$ ) sa projection sur l'axe internucléaire. Comme nous l'avons déjà fait remarqué, l'atome de césium ne possède qu'un seul électron de valence et c'est la mise en commun de ces électrons de valence qui forme la liaison chimique de la molécule Cs<sub>2</sub>. Deux contraintes sont imposées aux nouveaux états ainsi construits : tout d'abord, il faut construire des combinaisons linéaires qui soient antisymétriques par rapport à la permutation des deux électrons. Rappelons à cet effet que l'opérateur de symétrisation dépend de l'opérateur de permutation  $P_{12}$  et que  $P_{12}|l, m_l\rangle_A^1 |l', m'_l\rangle_B^2 = |l, m_l\rangle_A^2 |l', m'_l\rangle_B^1$ . Par ailleurs, ces fonctions devront être aussi états propres de  $L_z, \hat{\sigma}_e$  et  $\hat{I}_e$ .

La méthode LCAO consiste donc à écrire la matrice de l'hamiltonien  $H_{nr}^e(R)$  dans la base des états atomiques décrits précédemment. La diagonalisation de cette matrice fournit les potentiels adiabatiques (valeurs propres) ainsi que les états électroniques moléculaires (états propres), qui sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. Par ailleurs, ces états moléculaires (tout comme les potentiels) dépendent de  $R$  puisque l'opérateur  $H_{nr}^e(R)$ , à la différence des orbitales atomiques  $|l, m_l\rangle$ , dépend de  $R$ . C'est en effet au travers des coefficients

de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques que les états électroniques moléculaires dépendent de  $R$ .

Mentionnons pour exemple les états corrélés aux limites asymptotiques  $(ns + ns)$  et  $(ns + np)$  :

$$(ns + ns) \quad |^{2S_t+1}\Sigma_{\Omega,\omega}^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle_A^1|00\rangle_B^2 + (-1)^{S_t}|00\rangle_A^2|00\rangle_B^1) \otimes |S_t, \Omega\rangle, \quad (\text{A.53})$$

$$(ns + np) \quad |^{2S_t+1}\Lambda_{\Omega,\omega}^{(+)}\rangle = \frac{1 + (-1)^{S_t}P_{12}}{\sqrt{2}}(|00\rangle_A^1|1\Lambda\rangle_B^2 + \omega(-1)^{S_t}|1\Lambda\rangle_A^1|00\rangle_B^2) \otimes |S_t, \Omega - \Lambda\rangle. \quad (\text{A.54})$$

### A.4.3 Évolution des énergies électroniques dans la zone asymptotique en fonction de la distance internucléaire $R$

Comme nous l'avons déjà fait remarqué au paragraphe A.2.1, les valeurs propres de l'hamiltonien électronique  $H_{nr}^e$  dépendent de la distance internucléaire  $R$ . Selon les interactions prédominantes, on distingue essentiellement deux régions.

#### A.4.3.1 Énergies électroniques à courte distance internucléaire

En bordure interne de la zone asymptotique (cf. introduction et figure 1), les énergies électroniques varient fortement en fonction de  $R$ . En effet, les interactions prédominantes changent avec  $R$ . Ainsi, le calcul de l'énergie électronique fait apparaître à courte distance internucléaire la somme de deux termes ( $\Delta E_C$  et  $\Delta E_{echg}$ ) dus à l'interaction de Coulomb et à l'interaction d'échange asymptotique. L'énergie d'échange, responsable de la liaison chimique, résulte du recouvrement spatial des deux fonctions d'onde des électrons de valence de chaque atome ; cette interaction décroît exponentiellement avec  $R$  (tout comme le recouvrement). Dans la zone asymptotique, nous pourrions approximer cette énergie par  $\Delta E_{echg} = \mathcal{D}^{echg} R^\gamma e^{-2\beta R}$  où  $\mathcal{D}^{echg}$ ,  $\gamma$  et  $\beta$  dépendent de l'état électronique considéré [18, 57]. Cette interaction est responsable de la séparation des états corrélés à la limite asymptotique  $(ns + ns)$ , à savoir l'état  $X^1\Sigma_g^+$  (fondamental) et  $a^3\Sigma_u^+$  (métastable). Quant à l'énergie de Coulomb, elle reflète la valeur moyenne des interactions électrostatiques (interaction entre un noyau et un électron situé autour du second noyau). Sa contribution décroît aussi exponentiellement avec  $R$ .

Dans la zone interne, lorsque les deux noyaux sont très proches l'un de l'autre, la répulsion coulombienne s'exerçant entre eux est très forte et les potentiels électroniques présentent un mur répulsif.

Il est à noter que dans la zone interne, la notion d'orbitales atomiques n'a plus guère de sens. Le calcul des énergies électroniques est alors un problème de chimie quantique. Nous ne

l'exposons pas ici car ce problème sort du cadre de ce manuscrit.

#### A.4.3.2 Énergies électroniques à grande distance internucléaire

Lorsqu'à grande distance internucléaire les fonctions d'onde électroniques ne se recouvrent plus, c'est-à-dire lorsque l'énergie d'échange asymptotique  $\Delta E_{echg}$  est négligeable, l'interaction prépondérante est l'interaction électrostatique entre les moments dipolaires des deux atomes neutres. Ces forces, dites forces de Van der Waals, sont de même nature que les forces responsables de la liaison chimique ; l'hamiltonien de base est toujours électrostatique. Pour les étudier, on se place à des distances  $R$  grandes devant la distance  $r_1 + r_2$  où  $r_1$  et  $r_2$  sont les distances moyennes de chaque électron de valence à l'atome. Pour fixer les idées, mentionnons la borne<sup>4</sup> fixée par LeRoy qui, dans le cas du césium, vaut  $28,4 a_0$ .

L'atome 1 crée au niveau de l'atome 2 un potentiel électrostatique avec lequel les charges de l'atome 2 interagissent, ce qui en retour donne naissance à une énergie d'interaction. Le potentiel électrostatique créé par l'atome 1 peut être calculé en suivant un développement multipolaire [24] (complément E<sub>X</sub>). Pour un atome neutre, la contribution principale est celle du moment dipolaire électrique  $\vec{D}_1$ . L'atome 2 étant également neutre, le terme prédominant de l'énergie d'interaction provient de l'interaction entre le moment dipolaire  $\vec{D}_2$  et le champ électrique produit par l'atome 1, ce champ provenant essentiellement de  $\vec{D}_1$ . C'est pourquoi cette interaction est nommée « interaction dipôle-dipôle », les autres termes étant plus faibles (dipôle-quadrupôle, quadrupôle-quadrupôle, etc.). On obtient, en désignant par  $\hat{e}_z$  le vecteur unitaire de la droite joignant les deux atomes :

$$V^d = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} (\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 - 3(\vec{r}_1 \cdot \hat{e}_z)(\vec{r}_2 \cdot \hat{e}_z)) \quad (\text{A.55})$$

$$= \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} (\vec{D}_1 \cdot \vec{D}_2 - 3(\vec{D}_1 \cdot \hat{e}_z)(\vec{D}_2 \cdot \hat{e}_z)) . \quad (\text{A.56})$$

Un calcul perturbatif permet de connaître l'influence de cette interaction sur deux atomes neutres isolés [24] (complément C<sub>XI</sub>). On trouve finalement que l'on peut mettre l'énergie électronique sous la forme d'un développement en puissance inverse de la distance internucléaire  $R$  :

$$\Delta E_d = \sum_n \frac{C_n}{R^n} , \quad (\text{A.57})$$

où les coefficients  $C_n$  dépendent de l'état moléculaire considéré ; en particulier, la correction à l'ordre un des perturbations de l'énergie pour les états moléculaire fondamentaux  $^1\Sigma_g^+$  et  $^3\Sigma_u^+$  est nulle. Le premier terme non nul du développement est donc quadratique en  $V^d$  (comme l'indique la théorie des perturbations au second ordre) et, poursuivant le développement, on obtient :

<sup>4</sup>Cette borne a pour expression  $2(\sqrt{1\langle nl|r^2|nl\rangle_1} + \sqrt{2\langle n'l'|r^2|n'l\rangle_2})$

$$\Delta E_d(^1\Sigma_g^+, ^3\Sigma_u^+) = -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} + \dots \quad (\text{A.58})$$

**Remarque :** à grande distance internucléaire, qui est le cas que nous considérons ici, les électrons 1 et 2 restent associés respectivement aux noyaux  $A$  et  $B$ . Nous pouvons donc réécrire l'hamiltonien (A.12) :

$$H_{nr}^e = H_{nr}^e(A1) + H_{nr}^e(B2) + H_{nr}^e(A1, B2), \quad (\text{A.59})$$

où  $H_{nr}^e(A1)$  et  $H_{nr}^e(B2)$  ne sont autres que les hamiltoniens de chaque atome. Quant à l'hamiltonien  $H_{nr}^e(A1, B2)$ , il représente l'interaction coulombienne due aux moments multipolaires, c'est-à-dire l'interaction  $V^d$  que nous venons d'exposer ci-dessus.

D'autre part, il arrive souvent que la limite asymptotique associée à deux atomes dans leur état fondamental ( $^2S_{1/2}$ ) soit choisie comme origine des énergies. Cela équivaut à remplacer la valeur propre du fondamental de  $H_{nr}^e(A1) + H_{nr}^e(B2)$  par zéro, de sorte que pour les courbes de potentiel du fondamental, seul l'hamiltonien  $H_{nr}^e(A1, B2)$  intervient.

## A.5 Les principales corrections à l'hamiltonien non relativiste

Jusqu'ici, nous n'avons considéré que l'hamiltonien non relativiste  $H_{nr}^{mol}$ . En effet, les différents opérateurs considérés n'agissaient pas sur le spin (électronique et/ou nucléaire). Dans cette section, nous allons étudier certains effets relativistes en ne considérant que les interactions dites de structure fine et de structure hyperfine.

### A.5.1 Structure fine des molécules diatomiques

Dans cette section, nous n'allons traiter que la principale correction à l'énergie issue de l'hamiltonien de structure fine : l'interaction spin-orbite. Cette interaction a pour origine l'influence des champs magnétiques créés par le mouvement des électrons sur les spins électroniques. Cette interaction est importante pour les molécules lourdes comme le dimère de césium.

Cette correction à l'énergie de la molécule dépend de la distance internucléaire du fait de la grande variation des énergies électroniques en fonction de  $R$ . À courte distance internucléaire, l'écart entre les courbes de potentiel moléculaire est si important que l'effet de l'interaction spin-orbite est très faible (cf. section A.6.1). Par contre, à grande distance internucléaire, l'écart entre courbes de potentiel diminue fortement de sorte que l'interaction spin-orbite ne peut plus être traitée comme une perturbation. Il faut alors recalculer les états propres et les énergies propres en tenant compte de ce couplage (cf. section A.6.2).

À titre indicatif, mentionnons que dans le cas où l'hamiltonien spin-orbite peut être traité

comme une perturbation (dans la base du cas (a) de Hund) et si l'on considère un même multiplet ( $\Delta S_t = 0$ ), on peut montrer que l'hamiltonien effectif de spin-orbite s'écrit :

$$H^{so} = \mathcal{A}_{so}(R) \vec{L}_t \cdot \vec{S}_t = \mathcal{A}_{so}(R) \left( L_z S_z + \frac{1}{2} (L_+ S_- + L_- S_+) \right). \quad (\text{A.60})$$

À l'ordre un des perturbations, la correction à l'énergie électronique est donc  $\Delta E_{so} = \mathcal{A}_{so}(R) \times \Lambda \Sigma$ .

### A.5.2 Structure hyperfine des molécules diatomiques

L'hamiltonien hyperfin moléculaire est très complexe. Il résulte de l'interaction entre les moments multipolaires électriques et magnétiques d'un noyau avec les champs électriques et magnétiques d'un autre noyaux ou des électrons. On distingue alors les termes d'interactions impliquants un seul atome ( $H^{shf}(A)$  ou  $H^{shf}(B)$ ) des termes d'interaction mettant en jeu les deux atomes ( $H^{shf}(A, B)$ ).

Généralement, les effets de couplage dus à cet hamiltonien sont très faibles ( $H^{shf} \ll H^{sf}$ ). Cependant, pour des distances internucléaires très grandes (environ  $40 a_0$ ), ils ne sont plus négligeables. Les mêmes remarques concernant l'interaction spin-orbite s'appliquent ici mais pour des distances internucléaires différentes. Les états électroniques du cas (c) de Hund seront donc d'autant plus sensibles à la perturbation hyperfine qu'ils sont proches. Enfin, à grande distance internucléaire, on peut montrer que les effets perturbatifs induits par  $H^{shf}(A)$  et  $H^{shf}(B)$  sont plus importants que ceux induits par  $H^{shf}(A, B)$ .

Par ailleurs, si l'on considère que l'hamiltonien hyperfin moléculaire est la somme des deux hamiltoniens hyperfins atomiques, dont l'expression est donnée par :

$$H^{shf}(A) = \sum_{i=1}^{Z_A} \left\{ \alpha \frac{\vec{l}_i \cdot \vec{I}_A}{r_{Ai}^3} + \beta \frac{3(\vec{s}_i \cdot \hat{e}_z)(\vec{I}_A \cdot \hat{e}_z) - \vec{s}_i \cdot \vec{I}_A}{r_{Ai}^3} + \gamma \vec{I}_A \cdot \vec{s}_i \delta(r_{Ai}) \right\}, \quad (\text{A.61})$$

il apparaît que  $H^{shf} = H^{shf}(A) + H^{shf}(B)$  ne commute pas avec l'opérateur  $\hat{I}_e$ . Du fait des interactions hyperfines,  $\omega$  n'est plus un bon nombre quantique. On parle alors de brisure de symétrie  $u/g$ .

Pour terminer, revenons sur la signification des différents termes de l'équation (A.61) : le premier terme représente l'interaction du moment magnétique nucléaire  $\vec{M}_{IA} = \gamma_I \vec{I}_A$  avec le champ créé par la rotation des électrons situés à une distance  $r_{Ai}$  du noyau  $A$  ; chaque électron ayant un moment orbital  $\vec{l}_i$ . Le deuxième terme représente l'interaction dipôle-dipôle entre les moments magnétiques des électrons  $\vec{M}_{si} = \gamma_s \vec{s}_i$  et celui du noyau  $\vec{M}_{IA}$ . Le troisième terme est l'énergie d'interaction de contact de Fermi qui provient de la singularité en  $r_{Ai} = 0$  du champ créée par le moment magnétique du noyau.



## A.6 Les cas (a) et (c) de Hund

En physique atomique, la classification des différentes configurations électroniques s'appuie sur les opérateurs qui commutent avec l'hamiltonien (électronique). Le jeu de bons nombres quantiques ainsi déterminé sert alors à nommer ces configurations. En physique moléculaire, la démarche est semblable, quoique plus compliquée. En effet, l'énergie électronique varie en fonction de la distance internucléaire, de sorte que le jeu de bons nombres quantiques intervenant dans la dénomination des termes électroniques dépend lui aussi de  $R$ . Avant de déterminer les opérateurs qui commutent avec l'hamiltonien électronique, il faut d'abord déterminer quelles seront les principales contributions à cet hamiltonien. On distingue plusieurs cas qui dépendent du poids relatif de  $H_{nr}^e$ , de  $H^{so}$  (cf. section A.5.1) et de  $H^{rot}$  (couplage  $\vec{L}_t, \vec{S}_t$  avec  $\vec{\ell}$ )<sup>5</sup>. Ces différents cas sont appelés « cas de Hund ». Nous en détaillons deux, les cas (a) et (c) de Hund.

### A.6.1 Le cas (a) de Hund : $\Delta E_d \gg \Delta E_{so} \gg \Delta E^{rot}$

C'est le cas que nous avons étudié au paragraphe A.4, où l'hamiltonien électrique se réduit à  $H_{nr}^e$ . Autrement dit, nous avons supposé dans ce paragraphe que l'interaction électrique entre les deux atomes était si forte que la séparation en énergie entre les états électroniques (issus de la diagonalisation de  $H_{nr}^e$  et caractérisés par différentes valeurs de  $|\Lambda|$ ) était plus grande que l'écart de structure fine (dû à l'interaction spin-orbite).

Dans le cas (a) de Hund,  $\vec{L}_t$  et  $\vec{S}_t$  sont donc faiblement couplés entre eux mais ils sont chacun fortement couplés avec  $\hat{e}_z$ , c'est-à-dire avec l'axe internucléaire. Par conséquent,  $\Lambda$  et  $\Sigma$  sont bien définis, ainsi que  $\Omega = \Lambda + \Sigma$ .

Par ailleurs, nous avons déjà étudié les opérateurs qui commutent avec  $H_{nr}^e$  (cf. section A.4.1), de sorte que l'on nomme les termes électroniques  $U_\alpha(R)$  de la manière suivante :

$$^{2S_t+1}|\Lambda|_{|\Omega|, (u/g)}^{(\pm)} . \quad (\text{A.62})$$

### A.6.2 Le cas (c) de Hund : $\Delta E_{so} \gtrsim \Delta E_d \gg \Delta E^{rot}$

Lorsque la distance entre les noyaux  $R$  augmente, l'interaction des atomes s'affaiblit et peut finalement devenir petite en comparaison de l'interaction spin-orbite dans les atomes. On ne peut donc plus traiter  $H^{so}$  comme une perturbation de  $H_{nr}^e$  : il faut diagonaliser simultanément la somme  $H_{nr}^e + H^{so}$ . De ce fait, seul  $\Omega$  reste un bon nombre quantique, puisque ni  $L_z$  ni  $S_z$  ne commutent avec  $H^{so}$ .

Notons par ailleurs que dans le cas (c) de Hund, le spin électronique ne joue plus un rôle passif comme dans le cas (a) de Hund.  $\hat{\sigma}_e$  ne commute plus avec le nouvel hamiltonien

<sup>5</sup>  $H^{rot} = \frac{\vec{\ell}^2}{2\mu R^2}$  correspond à l'énergie cinétique de rotation des noyaux (cf. équation (A.5))

nien électronique. Il faut donc maintenant considérer l'opérateur<sup>6</sup>  $\tilde{\sigma}_e$  qui a pour valeur propre  $\sigma' = \sigma(-1)^S = \pm 1$ .

Dans le cas (c) de Hund, les états électroniques sont donc caractérisés par  $\Omega, \omega$  ( $u/g$ ) et éventuellement, lorsque  $\Omega = 0$ , par  $\sigma' (\pm)$ . On note ces états comme suit :

$$|\Omega\rangle_{(u/g)}^{(\pm)} . \quad (\text{A.63})$$

**Remarque :** afin d'obtenir les états propres du cas (c), on diagonalise, à l'intérieur de chaque sous-espace de  $\Omega$  donné, les matrices de  $H_{nr}^e + H^{so}$  (cf. équations (A.57) et (A.60)) écrites dans la base du cas (a) de Hund. Les états du cas (c) sont donc des combinaisons linéaires d'états du cas (a).

---

<sup>6</sup> $\tilde{\sigma}_e = \hat{\sigma}_e \times \mathcal{R}_{Gy}^{spin}(\theta = \pi)$ , où  $\mathcal{R}_{Gy}^{spin}(\theta)$  est l'opérateur rotation de spin d'angle  $\theta$  par rapport à l'axe  $Gy$ .

## Annexe B

# Collisions binaires froides. Longueurs de diffusion

Cette annexe a pour but de donner les principaux résultats utiles en physique des collisions. Plus précisément, nous limiterons ces rappels aux collisions binaires à basse énergie. De même que dans l'annexe précédente, lorsque nous illustrerons la théorie par des exemples, il s'agira toujours d'applications aux atomes alcalins Na ou Cs.

Mentionnons par ailleurs que ces rappels peuvent être trouvés dans différents cours ou livres dont les références sont indiquées dans la bibliographie [60, 77, 43, 44, 24, 95].

### B.1 Collisions binaires élastiques

#### B.1.1 Généralités

Commençons par considérer une collision entre deux particules de masse respective  $M_1$  et  $M_2$  interagissant par le potentiel  $V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ . L'hamiltonien du système dans le référentiel<sup>1</sup> du laboratoire s'écrit :

$$H^{coll}(\mathcal{R}_O^{(fixe)}) = \frac{\vec{p}_1^2}{2M_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2M_2} + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) . \quad (\text{B.1})$$

Plutôt que de travailler avec six degrés de liberté, nous nous plaçons dans le centre de masse ( $\vec{P}_G = \vec{0}$ ). L'hamiltonien (B.1) s'écrit alors [24] (chapitre VII) :

$$H^{coll}(\mathcal{R}_G^{(fixe)}) = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(\vec{r}) , \quad (\text{B.2})$$

où  $\vec{p} = \vec{p}_1 - \vec{p}_2$ ,  $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$  et  $\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$  est la masse réduite du système. Il s'agit de l'hamiltonien d'une particule fictive (la particule relative) de masse  $\mu$ , de vitesse  $\vec{v} = d\vec{r}/dt = \hbar \vec{k} / \mu$  et d'énergie  $E_k = \hbar^2 k^2 / 2\mu$ .

---

<sup>1</sup>Pour la définition des référentiels, on pourra se reporter à l'annexe A et plus particulièrement à la figure A.1.

Afin de déterminer les propriétés « collisionnelles » du potentiel  $V(\vec{r})$ , nous nous intéressons aux états stationnaires de l'hamiltonien (B.2), c'est-à-dire au problème aux valeurs propres correspondant à une énergie positive bien définie  $E_k = \hbar^2 k^2 / 2\mu$  :

$$\left( \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(\vec{r}) \right) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_k \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) , \quad (\text{B.3})$$

où nous supposons que  $V(\vec{r}) \rightarrow 0$  lorsque  $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ .

Nous recherchons maintenant une solution de (B.3) ayant la forme asymptotique ( $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ ) suivante :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\propto} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + f_k(\vec{n}, \vec{n}') \frac{e^{ikr}}{r} , \quad (\text{B.4})$$

où  $\vec{n} = \vec{k}/k$  et  $\vec{n}' = \vec{r}/r$ . La signification physique de cet état stationnaire de diffusion est claire : il s'agit de la superposition d'une onde plane incidente de vecteur d'onde  $\vec{k}$  (première partie de (B.4)) et d'une onde sphérique diffusée (seconde partie de (B.4)). À un point  $\vec{r}$  donné, l'amplitude de diffusion  $f_k(\vec{n}, \vec{n}')$  dépend de l'énergie de la particule relative par l'intermédiaire de  $k$  et de la direction incidente  $\vec{n}$  et de la direction d'observation  $\vec{n}'$ .

Un résultat important de la diffusion par un potentiel est l'expression suivante de l'amplitude de diffusion [60, 77] :

$$f_k(\vec{n}, \vec{n}') = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \psi_{\vec{k}}(\vec{r}') d^3 r' , \quad (\text{B.5})$$

où  $\vec{k}' = k\vec{n}'$ . Cette équation relie la valeur de la fonction d'onde  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  (ou, autrement dit, l'amplitude de diffusion) loin de la région de diffusion aux valeurs de la même fonction d'onde dans la région de diffusion.

À partir de la valeur de l'amplitude de diffusion, il est possible de déterminer les sections efficaces de diffusion partielle et totale :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_k(\vec{n}, \vec{n}')|^2 \quad \sigma(k, \vec{n}) = \int |f_k(\vec{n}, \vec{n}')|^2 d^2 n' , \quad (\text{B.6})$$

Enfin, terminons cette section par l'approximation de Born : l'analyse complète d'un problème de diffusion nécessite de résoudre une équation de Schrödinger à trois dimensions, ce qui, en règle générale, est un problème complexe. C'est pourquoi il est très utile de pouvoir obtenir une estimation rapide des propriétés de diffusion d'un potentiel donné en utilisant l'approximation de Born. Cette approximation consiste à évaluer l'amplitude de diffusion au premier ordre en  $V$ . Dans l'équation (B.5), il s'agit alors remplacer la solution exacte  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}')$  (mais inconnue) par la fonction d'onde d'ordre zéro en  $V$ , à savoir  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}'}$ . On aboutit alors à la relation :

$$f_k(\vec{n}, \vec{n}') = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') d^3 r' , \quad (\text{B.7})$$

reliant ainsi l'amplitude de diffusion à la transformée de Fourier du potentiel diffuseur  $V(\vec{r})$ .

### B.1.2 Potentiel central et développement en ondes partielles

Considérons le cas d'un potentiel central  $V(r)$  ne dépendant que de la distance  $r$  entre les deux particules. Ce potentiel étant à symétrie sphérique, il est clair que l'amplitude de diffusion ne dépend que de l'angle  $\theta$  entre les deux vecteurs unitaires  $\vec{n}$  et  $\vec{n}'$  ( $\cos \theta = \vec{n} \cdot \vec{n}'$ ); de sorte que nous écrirons  $f_k(\vec{n}, \vec{n}') \equiv f_k(\theta)$ .

Notons à présent  $Z'$  la direction de l'onde incidente. Afin de tenir compte de la symétrie du problème, il est commode de développer l'onde incidente et l'onde diffusée sur une base de vecteurs propres de  $\vec{\ell}^2$  et  $\hat{\ell}_{Z'}$  (base des ondes partielles), où  $\vec{\ell} = \vec{r} \wedge \vec{p}$  est le moment angulaire relatif :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\hat{\ell}=0}^{\infty} \sum_{M_{\hat{\ell}}=-\hat{\ell}}^{\hat{\ell}} \frac{u_{k,\hat{\ell}}(r)}{r} Y_{\hat{\ell}}^{M_{\hat{\ell}}}(\theta, \varphi). \quad (\text{B.8})$$

$\varphi$  est l'angle azimuthal autour de l'axe  $GZ'$  et les  $Y_{\hat{\ell}}^{M_{\hat{\ell}}}(\theta, \varphi)$  sont les harmoniques sphériques. À ce stade, les fonctions radiales  $u_{k,\hat{\ell}}(r)$  ne sont pas connues.

Par ailleurs, puisque la fonction d'onde incidente est un vecteur propre de  $\hat{\ell}_{Z'}$  avec la valeur propre 0, le développement de  $e^{ikZ'}$  est indépendant de l'angle azimuthal  $\varphi$  ( $M_{\hat{\ell}} = 0$ ), de sorte que l'on aboutit à [77] :

$$e^{ikZ'} \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{2ikr} \sum_{\hat{\ell}=0}^{\infty} (2\hat{\ell}+1) \mathcal{P}_{\hat{\ell}}(\cos \theta) \left( (-1)^{\hat{\ell}+1} e^{-ikr} + e^{ikr} \right), \quad (\text{B.9})$$

où  $\mathcal{P}_{\hat{\ell}}$  sont les polynômes de Legendre. Par conséquent, l'onde incidente est la superposition d'ondes entrantes  $\mathcal{P}_{\hat{\ell}}(\cos \theta) e^{-ikr}/r$  et d'ondes sortantes  $\mathcal{P}_{\hat{\ell}}(\cos \theta) e^{ikr}/r$ , avec une phase relative égale à 0 ou  $\pi$  selon la parité de  $\hat{\ell}$ .

L'état stationnaire de diffusion  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  est asymptotiquement la somme de l'onde incidente et de l'onde diffusée  $f_k(\theta) e^{ikr}/r$ . On peut donc écrire :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{2ikr} \sum_{\hat{\ell}=0}^{\infty} (2\hat{\ell}+1) \mathcal{P}_{\hat{\ell}}(\cos \theta) \left( (-1)^{\hat{\ell}+1} e^{-ikr} + S_{\hat{\ell}}(k) e^{ikr} \right), \quad (\text{B.10})$$

où les coefficients  $S_{\hat{\ell}}(k) = e^{2i\delta_{\hat{\ell}}(k)}$  (appelés éléments de la matrice de diffusion  $S$ ) ont un module égale à 1 ce qui, de manière équivalente, signifie que les déphasages  $\delta_{\hat{\ell}}(k)$  (définis modulo  $\pi$ ) sont réels. En effet, du fait de la symétrie sphérique du potentiel, il y a conservation du flux pour chaque onde partielle.

La résolution du problème de diffusion revient maintenant à déterminer les déphasages  $\delta_{\hat{\ell}}(k)$ . Pour cela, il suffit d'utiliser l'équation (B.8) dans l'équation (B.3), ce qui nous donne une équation de Schrödinger pour chaque fonction radiale  $u_{k,\hat{\ell}}(r)$ . En supposant que  $u_{k,\hat{\ell}}(r)/r$  est

régulière à la distance  $r = 0$ , cette équation s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u_{k,\hat{\ell}}(r)}{dr^2} + \underbrace{\left( \frac{\hat{\ell}(\hat{\ell}+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) - E \right)}_{V_{\text{eff}}(r)} u_{k,\hat{\ell}}(r) = 0 . \quad (\text{B.11})$$

Nous choisissons la forme asymptotique (normalisée en énergie) suivante pour sa solution (cf. équation (B.10)) :

$$u_{k,\hat{\ell}}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \sqrt{\frac{2\mu}{\pi \hbar^2 k}} \left( (-1)^{\hat{\ell}+1} e^{-ikr} + S_{\hat{\ell}}(k) e^{ikr} \right) , \quad (\text{B.12})$$

$$\underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \sqrt{\frac{2\mu}{\pi \hbar^2 k}} \sin \left( kr - \hat{\ell} \frac{\pi}{2} + \delta_{\hat{\ell}}(k) \right) . \quad (\text{B.13})$$

On voit donc sur cette équation que, par rapport au mouvement d'une onde libre ( $V(r) = 0$ ), le potentiel introduit un déphasage  $\delta_{\hat{\ell}}(k)$ .

Ainsi, pour un potentiel central  $V(r)$  donné, nous résolvons (numériquement ou analytiquement) l'équation (B.11). Puis nous extrayons  $\delta_{\hat{\ell}}(k)$  à partir de sa dépendance asymptotique en  $r$ . Ensuite, nous pouvons obtenir l'amplitude de diffusion :

$$f_k(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{\hat{\ell}=0}^{\infty} (2\hat{\ell}+1) \mathcal{P}_{\hat{\ell}}(\cos \theta) \left( S_{\hat{\ell}}(k) - 1 \right) , \quad (\text{B.14})$$

et la section efficace totale  $\sigma(k)$  :

$$\sigma(k) = \sum_{\hat{\ell}=0}^{\infty} \sigma_{\hat{\ell}}(k) \quad \text{avec} \quad \sigma_{\hat{\ell}}(k) = \frac{4\pi}{k^2} (2\hat{\ell}+1) \sin^2 \delta_{\hat{\ell}}(k) . \quad (\text{B.15})$$

### B.1.3 Particules identiques

Jusqu'ici, nous avons supposé que les particules 1 et 2 étaient discernables. Pour des particules identiques, il faut prendre en compte le postulat de symétrisation qui stipule que  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \epsilon \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$  avec  $\epsilon = +1$  (respectivement  $-1$ ) pour des bosons (respectivement fermions) identiques. En partant de :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^{i\vec{K}_G \cdot \vec{R}_G} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) , \quad (\text{B.16})$$

où  $\vec{R}_G = (\vec{r}_1 + \vec{r}_2)/2$  et  $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ , on aboutit à  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon \psi_{\vec{k}}(-\vec{r})$ . L'état stationnaire de diffusion symétrisé a alors pour forme asymptotique ( $k \neq 0$ ) :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{e^{ikZ'} + \epsilon e^{-ikZ'}}{\sqrt{2}} + \frac{f_k(\theta) + \epsilon f_k(\pi - \theta)}{\sqrt{2}} \frac{e^{ikr}}{r} , \quad (\text{B.17})$$

de sorte que la section efficace différentielle s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_k(\theta) + \epsilon f_k(\pi - \theta)|^2, \quad (\text{B.18})$$

où  $\theta$  varie de 0 à  $\pi/2$  dans ce cas.

Nous utilisons maintenant la parité  $(-1)^\ell$  des harmoniques sphériques : les seules ondes partielles contribuant à la section efficace de diffusion pour des bosons (respectivement fermions) identiques correspondent aux valeurs paires (respectivement impaires) de  $\hat{\ell}$ . Le postulat de symétrisation double donc la contribution des ondes partielles paires pour des bosons (des ondes partielles impaires pour les fermions) et annulent celle des ondes partielles impaires (paires pour les fermions) :

$$\text{Bosons : } \sigma_B(k) = \frac{8\pi}{k^2} \sum_{\hat{\ell} \text{ paires}} (2\hat{\ell} + 1) \sin^2 \delta_{\hat{\ell}}(k), \quad (\text{B.19})$$

$$\text{Fermions : } \sigma_F(k) = \frac{8\pi}{k^2} \sum_{\hat{\ell} \text{ impaires}} (2\hat{\ell} + 1) \sin^2 \delta_{\hat{\ell}}(k). \quad (\text{B.20})$$

## B.1.4 La limite des basses énergies

### B.1.4.1 Diffusion en onde $s$ . Longueur de diffusion

Revenons au potentiel effectif  $V_{\text{eff}}(r)$  de l'équation (B.11). Ce potentiel effectif est la somme de deux termes, le potentiel diffuseur  $V(r)$  d'une part et la barrière centrifuge  $\hat{\ell}(\hat{\ell} + 1)\hbar^2/2\mu r^2$  d'autre part. Pour la seule onde partielle  $\hat{\ell} = 0$ , le potentiel effectif se réduit au potentiel diffuseur. Par conséquent, pour les autres ondes partielles, la particule relative ayant une énergie  $E$  bien inférieure à la hauteur de la barrière centrifuge ne « sentira » pas l'effet du potentiel diffuseur  $V(r)$  et sera simplement réfléchi par la barrière centrifuge. On s'attend donc à basse énergie à ce que la diffusion due au potentiel  $V(r)$  tende vers zéro pour toutes les ondes partielles, excepté pour l'onde  $\hat{\ell} = 0$  (onde  $s$ ).

Plus précisément, on peut montrer que [60, 77] :

$$\delta_{\hat{\ell}}(k) \underset{k \rightarrow 0}{\sim} k^{2\hat{\ell}+1} \quad \text{modulo } \pi, \quad (\text{B.21})$$

de sorte que la section efficace de l'onde partielle  $\hat{\ell}$  est telle que :

$$\sigma_{\hat{\ell} \neq 0}(k) = \frac{4\pi}{k^2} (2\hat{\ell} + 1) \sin^2 \delta_{\hat{\ell}}(k) \underset{k \rightarrow 0}{\sim} k^{4\hat{\ell}} \xrightarrow[k \rightarrow 0]{} 0. \quad (\text{B.22})$$

La diffusion à basse énergie est alors isotrope. La section efficace prend la forme :

$$\lim_{k \rightarrow 0} \sigma_{\hat{\ell}=0}(k) = \lim_{k \rightarrow 0} \frac{4\pi a^2}{\left(1 - \frac{1}{2}k^2 a r_e\right)^2 + k^2 a^2} = 4\pi a^2, \quad (\text{B.23})$$

où  $r_e$  est appelé la « portée effective » du potentiel et  $a$  la longueur de diffusion, définie par :

$$a = \lim_{k \rightarrow 0} -\frac{\tan \delta_0(k)}{k}. \quad (\text{B.24})$$

Aussi, à basse énergie, la fonction d'onde radiale s'écrit asymptotiquement :

$$u_{k,0}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\propto} \sin(kr + \delta_0(k)), \quad (\text{B.25})$$

$$\underset{\substack{r \rightarrow \infty \\ k \rightarrow 0}}{\propto} \sin(k(r - a)), \quad (\text{B.26})$$

puisque  $\tan \delta_0(k) \simeq \delta_0(k)$  lorsque  $k \rightarrow 0$ .

#### Remarques :

- la diffusion à basse énergie n'est isotrope que si le potentiel décroît suffisamment vite à l'infini. Si ce dernier décroît comme  $r^{-3}$  ou moins vite, toutes les ondes partielles contribuent à basse énergie [77] ;
- même avec des potentiels de Van der Waals variant en  $r^{-6}$ , l'équation (B.21) doit être utilisée avec prudence. En effet, pour des potentiels  $V(r) \propto r^{-n}$ , l'équation (B.21) n'est valable que si  $2\hat{\ell} + 3 < n$ , c'est-à-dire  $\hat{\ell} = 0$  et  $\hat{\ell} = 1$  pour un potentiel de Van der Waals ( $n = 6$ ). Pour les ondes partielles telles que  $2\hat{\ell} + 3 \geq 3$ , on a  $\delta_{\hat{\ell}}(k) \underset{k \rightarrow 0}{\sim} k^{n-2}$  modulo  $\pi$  [77] ;
- Pour  $\hat{\ell} \neq 0$ , il peut exister des états quasi-liés. Par conséquent, un phénomène de résonance se produira dès lors que la particule relative incidente aura une énergie proche de celle du niveau quasi-lié. Ces résonances dites « de forme » (cf. section B.3) peuvent augmenter considérablement la contribution des ondes partielles  $\hat{\ell} \neq 0$  dans un domaine d'énergie où l'on s'attend à n'avoir qu'une diffusion en onde  $s$  ( $\hat{\ell} = 0$ ) [44].

#### B.1.4.2 Interprétation géométrique de la longueur de diffusion

Afin de donner une interprétation géométrique de la longueur de diffusion, commençons par considérer la fonction  $v_{k,0}(r)$  définie pour tout  $r$  par :

$$v_{k,0}(r) = \sin(kr + \delta_0(k)). \quad (\text{B.27})$$

Cette fonction prolonge le comportement asymptotique de  $u_{k,0}(r)$  jusqu'à  $r = 0$ . Considérons alors les nœuds  $r_n^v(k)$  de  $v_{k,0}(r)$ . Ces derniers vérifient la relation :

$$r_n^v(k) = \frac{-\delta_0(k) + n\pi}{k} \quad n \text{ entier}. \quad (\text{B.28})$$



Ainsi, lorsque  $k \rightarrow 0$ , tous les nœuds tendent vers  $\pm\infty$  excepté un ( $n = 0$ ) qui tend vers  $a$  (qui peut être positive ou négative). Autrement dit, pour  $k = 0$ , la fonction  $v_{0,0}(r)$  est linéaire en  $r$  (cf. figure B.1). En effet, lorsque  $k \rightarrow 0$ , on a :

$$\sin(kr + \delta_0(k)) \simeq kr \cos \delta_0(k) + \sin \delta_0(k) , \quad (\text{B.29})$$

$$\simeq k \cos \delta_0(k) \left( r + \frac{\tan \delta_0(k)}{k} \right) , \quad (\text{B.30})$$

$$\simeq k \cos \delta_0(k)(r - a) . \quad (\text{B.31})$$

Nous n'avons considéré ici que le premier terme du développement de  $\delta_0(k)$  aux faibles énergies. À l'ordre supérieur intervient la portée effective  $r_e$  qui, qualitativement, donne une estimation de la valeur de  $r$  pour laquelle  $v_{k,0}(r)$  diffère de  $u_{k,0}(r)$ . Ainsi, l'accumulation de phase due au potentiel à énergie nulle est rigoureusement liée à la longueur de diffusion. Par contre, à énergie non nulle (mais faible), un déphasage supplémentaire apparaît. On peut montrer que si le potentiel décroît plus vite que  $r^{-5}$ , la portée effective peut être approximée par [95] :

$$r_e = 2 \int_0^\infty (v_{k,0}^2(r') - u_{k,0}^2(r')) dr' , \quad (\text{B.32})$$

de sorte que l'on a :

$$\lim_{k \rightarrow 0} k \cot \delta_0(k) = -\frac{1}{a} + \frac{1}{2}k^2 r_e . \quad (\text{B.33})$$

### B.1.4.3 Puits carré de potentiel. Résonance de diffusion

Afin de mieux comprendre les idées physiques relatives à la notion de longueur de diffusion, nous allons résoudre le problème du puits carré. L'intérêt d'utiliser ce modèle est de pouvoir mener les calculs à leur terme et ainsi de pouvoir faire apparaître les liens existants entre la longueur de diffusion et les paramètres du potentiel. L'utilisation de ce potentiel modèle nous permettra également d'illustrer la notion de résonance de diffusion. Par ailleurs, beaucoup de résultats obtenus ici pourront être généralisés à des potentiels plus réalistes.

Considérons donc un puits carré de profondeur  $V_0 = \hbar^2 K_0^2 / 2\mu$  et de largeur  $d$  :

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & r < d \\ 0 & r > d \end{cases} . \quad (\text{B.34})$$

La solution de l'équation (B.11) avec  $\hat{\ell} = 0$  et  $E \geq 0$  est :

$$\begin{aligned} u_{k,0}(r) &= A \sin(Kr) & r < d , \\ u_{k,0}(r) &= B \sin(kr + \delta_0(k)) & r > d , \end{aligned} \quad (\text{B.35})$$

où  $K^2 = K_0^2 + k^2$ . La continuité de la solution ainsi que sa dérivée en tous points (et donc au

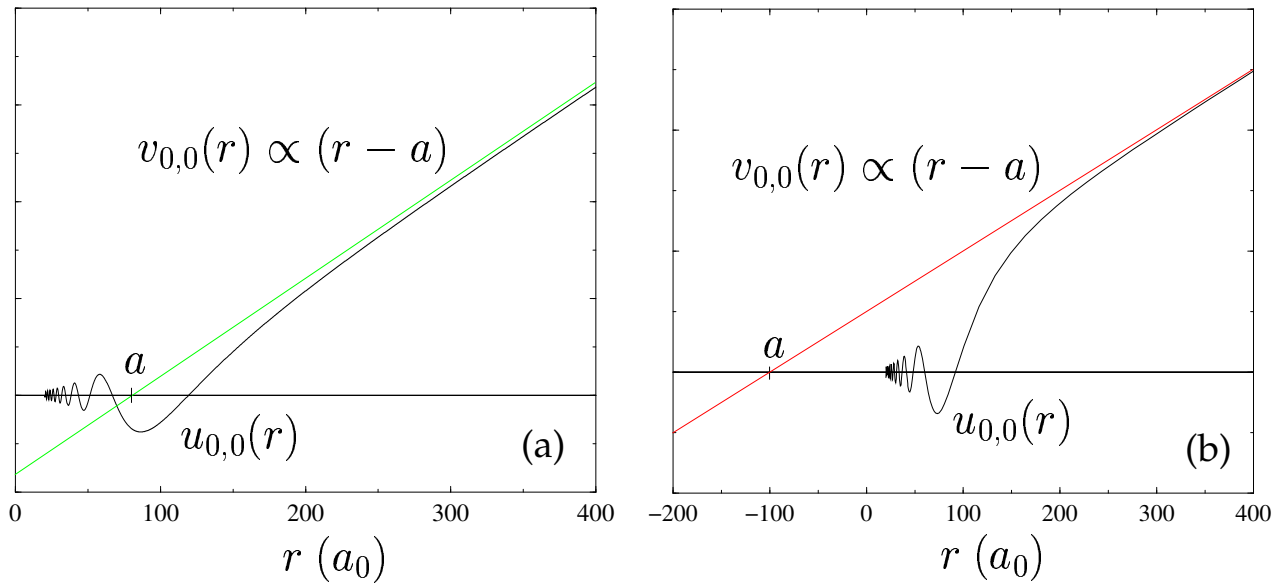


FIG. B.1 – Exemples d’ondes  $s$  au seuil  $u_{0,0}(r)$  pour une longueur de diffusion  $a$  positive (a) et négative (b).

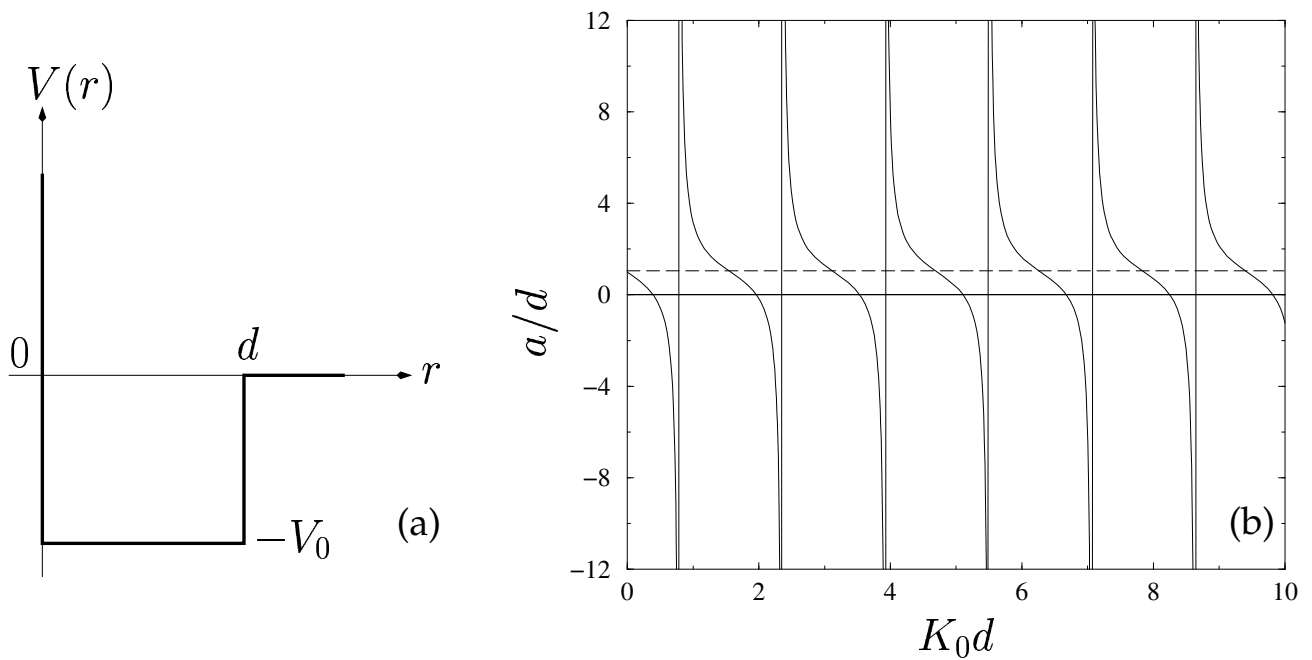


FIG. B.2 – (a) représentation des paramètres définissant le puits de potentiel. (b) évolution de la longueur de diffusion en fonction de  $K_0 = \sqrt{2\mu V_0}/\hbar$ . La longueur de diffusion peut être positive ou négative. Elle diverge pour des valeurs de  $K_0$  correspondant à l’apparition d’un niveau lié dans le puits.

point  $r = d$ ) permet de trouver l'expression du déphasage :

$$\delta_0(k) = -kd + \arctan\left(\frac{k}{K} \tan(Kd)\right), \quad (\text{B.36})$$

qui, lorsque  $k \rightarrow 0$ , devient :

$$a = d \left(1 - \frac{\tan(K_0 d)}{K_0 d}\right). \quad (\text{B.37})$$

Ce résultat, représenté sur la figure B.2, amène les remarques suivantes :

- pour un « petit » potentiel, c'est-à-dire  $K_0 d < \pi/2$ , la longueur de diffusion  $a$  est négative. La condition  $K_0 d < \pi/2$  correspond au cas où  $V_0$  est trop petit pour porter un état lié ;
- si l'on augmente de façon continue la profondeur  $V_0$  du puits, on voit que la longueur de diffusion devient infinie pour  $K_0 d = \pi/2$ , c'est-à-dire lorsque le potentiel est suffisamment profond pour porter un état lié. Si l'on continue à accroître  $V_0$ , on s'aperçoit que ces divergences apparaissent pour toutes les valeurs de  $V_0$  telles que  $K_0 d = (n + 1/2)\pi$  (c'est-à-dire  $\cos(K_0 d) = 0$ ), où  $n$  est un entier. Chacune de ces valeurs particulières de  $V_0$  correspond à l'apparition d'un nouveau niveau lié dans le puits de potentiel. Cette relation entre les divergences de la longueur de diffusion et l'apparition d'un niveau lié est générale (théorème de Levinson [60]). Ces résonances menant à la divergence de la longueur de diffusion sont appelées résonances de diffusion ;
- lorsque  $V_0$  est tel que  $K_0 d$  soit légèrement inférieur à  $(n + 1/2)\pi$ , la longueur de diffusion  $a$  est négative. Par ailleurs, lorsque  $K_0 d$  est légèrement supérieur à  $(n + 1/2)\pi$  (apparition d'un état lié de faible énergie),  $a$  est positive. Ce résultat est général.

## B.2 Collisions élastiques en présence de processus inélastiques. Potentiel central

Jusqu'ici, nous n'avons considéré que la collision de deux particules sans structure interne. De manière générale, les résultats obtenus précédemment s'appliquent à des collisions n'impliquant pas de changement de structure interne. Aussi, si l'on appelle  $|\alpha_i\rangle$  l'état interne initial du système et  $|\alpha_f\rangle$  son état interne final, on parle de collision élastique lorsque  $|\alpha_f\rangle = |\alpha_i\rangle$ . Dans le cas contraire, on parle de collision inélastique. C'est ce type de collisions que nous allons traiter dans cette section. Par ailleurs, le jeu de nombres quantiques  $\alpha_j$  s'appelle une voie (ou un canal) de collision [49]. La présence de voies de collisions inélastiques, comme nous le verrons, exerce une certaine influence sur les propriétés de la diffusion élastique.

Dans le cas général où l'on a différentes voies de collision, l'expression asymptotique de la fonction d'onde du système de deux particules en collision est une somme où chaque voie possible est représentée par un terme :

$$|\Psi\rangle \underset{r \rightarrow \infty}{\propto} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} |\alpha_i\rangle + \sum_{\alpha_f, \vec{k}_f} f_{\alpha_f, \alpha_i}(\vec{k}_f, \vec{k}_i) \frac{e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}}}{r} |\alpha_f\rangle. \quad (\text{B.38})$$

Entre autres, on a notamment un terme décrivant les particules dans l'état initial inchangé (voie d'entrée). C'est le produit des fonctions d'onde de l'état interne des particules ( $|\alpha_i\rangle = |\alpha_i(1)\alpha_i(2)\rangle$ ) et de la fonction d'onde décrivant le mouvement relatif dans le référentiel du centre de masse au repos. C'est précisément cette fonction qui nous intéresse à présent ; nous la désignons par  $\psi$  et nous recherchons sa forme asymptotique.

Dans la voie d'entrée, la fonction d'onde  $\psi = \psi_{\vec{k}_i}(\vec{r})$  est formée par une onde plane incidente et une onde sphérique divergente qui correspond à la diffusion élastique. La différence consiste en ce que l'expression des fonctions radiales  $u_{k_i, \hat{\ell}}(r)$  ne peut s'écrire sous la forme d'une onde stationnaire. L'onde stationnaire est la somme d'une onde convergente et d'une onde divergente de même amplitude. Du fait de la présence de processus inélastiques, l'amplitude de l'onde divergente est plus petite que celle de l'onde convergente. En conséquence, l'expression asymptotique de  $\psi_{\vec{k}_i}(\vec{r})$  sera donnée par la formule :

$$\psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{2ik_i r} \sum_{\hat{\ell}=0}^{\infty} (2\hat{\ell}+1) \mathcal{P}_{\hat{\ell}}(\cos \theta) \left( (-1)^{\hat{\ell}+1} e^{-ik_i r} + S_{\hat{\ell}}(k_i) e^{ik_i r} \right), \quad (\text{B.39})$$

avec cette différence que les éléments diagonaux de la matrice de diffusion  $S_{\hat{\ell}}(k_i) = S_{\hat{\ell}}^{ii}(k_i)$  sont maintenant des quantités complexes de module inférieur à un. L'amplitude de diffusion élastique s'exprime à l'aide de ces quantités par la formule (B.14) :

$$f_{k_i}(\theta) = \frac{1}{2ik_i} \sum_{\hat{\ell}=0}^{\infty} (2\hat{\ell}+1) \mathcal{P}_{\hat{\ell}}(\cos \theta) \left( S_{\hat{\ell}}(k_i) - 1 \right). \quad (\text{B.40})$$

Pour la section efficace totale de la diffusion élastique  $\sigma^{\text{él}}$ , du fait de la présence de processus inélastique, on obtient :

$$\sigma^{\text{él}}(k_i, \alpha_i, \alpha_i) = \frac{\pi}{k_i^2} \sum_{\hat{\ell}=0}^{\infty} (2\hat{\ell}+1) |1 - S_{\hat{\ell}}(k_i)|^2, \quad (\text{B.41})$$

au lieu de la formule (B.15). La section efficace totale de la diffusion inélastique peut aussi s'exprimer en fonction des éléments de la matrice de diffusion  $S_{\hat{\ell}}^{ii}(k_i)$ . Il suffit pour cela de remarquer que, pour chaque valeur de  $\hat{\ell}$ , l'intensité de l'onde divergente est affaiblie relativement à celle de l'onde convergente dans le rapport  $|S_{\hat{\ell}}^{ii}(k_i)|^2$ . Cet affaiblissement doit être intégralement attribué à la diffusion inélastique, de sorte que l'on a<sup>2</sup> :

<sup>2</sup>Il peut paraître surprenant que la section efficace inélastique s'exprime en fonction de  $S_{\hat{\ell}}^{ii}(k_i)$  et non pas en fonction de  $S_{\hat{\ell}}^{if}(k_i)$ . En réalité, c'est bien le cas. En effet, les amplitudes des processus de diffusion élastiques et

$$\sigma^{inél}(k_i, \alpha_i, \alpha_f) = \frac{\pi}{k_i^2} \sum_{\hat{\ell}=0}^{\infty} (2\hat{\ell}+1) (1 - |S_{\hat{\ell}}^{ii}(k_i)|^2) . \quad (\text{B.42})$$

Enfin, la section totale s'écrit :

$$\sigma^{tot}(k_i, \alpha_i, \alpha_f) = \sigma^{él}(k_i, \alpha_i, \alpha_i) + \sigma^{inél}(k_i, \alpha_i, \alpha_f) = \frac{\pi}{k_i^2} \sum_{\hat{\ell}=0}^{\infty} (2\hat{\ell}+1) \left( 1 - \Re e(S_{\hat{\ell}}^{ii}(k_i)) \right) . \quad (\text{B.43})$$

**Remarque :** une façon phénoménologique de traiter les collisions inélastiques consiste à introduire un potentiel complexe :

$$V(r) = V_{\Re}(r) + iV_{\Im}(r) , \quad (\text{B.44})$$

également appelé potentiel optique [60]. En effet, la section efficace de collision inélastique peut être vu comme étant reliée au nombre de particules qui entrent dans l'état  $|\alpha_i\rangle$  et qui ne sortent pas sur la voie d'entrée car elles ont changé d'état interne. L'introduction d'une partie complexe dans le potentiel permet de modéliser ce processus.

## B.3 Niveaux quasi-liés. Résonances

En général, les déphasages (et donc les sections efficaces) sont des fonctions lentement variables de l'énergie incidente et du potentiel d'interaction. Cependant, sous certaines circonstances, il peut arriver que le déphasage  $\delta_{\hat{\ell}}(k)$  subisse une rapide variation pour un potentiel donné et un intervalle d'énergie donné. La section efficace change de façon dramatique sur cette plage d'énergie. Ce phénomène est appelé résonance.

Dans cette section, nous allons étudier deux types de résonance : les résonances de forme et les résonances de Feshbach. Le premier type de résonance se produit lorsqu'une barrière de potentiel crée des états quasi-liés dans le continuum qui, après un certain temps, se désexcitent vers un état du continuum. Quant aux résonances de Feshbach, celles-ci se produisent lorsque

---

inélastiques ont pour formes :

$$f_{ii} = \frac{1}{2ik_i} \sum_{\hat{\ell}=0}^{\infty} (2\hat{\ell}+1) \mathcal{P}_{\hat{\ell}}(\cos \theta) (S_{\hat{\ell}}^{ii}(k_i) - 1) \quad \text{et} \quad f_{if} = \frac{1}{2i\sqrt{k_i k_f}} \sum_{\hat{\ell}=0}^{\infty} (2\hat{\ell}+1) \mathcal{P}_{\hat{\ell}}(\cos \theta) S_{\hat{\ell}}^{if}(k_i) .$$

Les sections efficaces correspondantes sont :

$$\sigma_{ii} = \frac{\pi}{k_i^2} \sum_{\hat{\ell}=0}^{\infty} (2\hat{\ell}+1) |1 - S_{\hat{\ell}}^{ii}(k_i)|^2 \quad \text{et} \quad \sigma_{if} = \frac{\pi}{k_i^2} \sum_{\hat{\ell}=0}^{\infty} (2\hat{\ell}+1) |S_{\hat{\ell}}^{if}(k_i)|^2 .$$

La première de ces formules coïncide avec (B.41). La section totale inélastique (correspondant à la voie d'entrée  $i$ ) est la somme  $\sum_{f \neq i} \sigma_{if}$ . Or, en vertu de l'unitarité de la matrice  $S$ , on a  $\sum_{f \neq i} |S_{\hat{\ell}}^{if}|^2 = 1 - |S_{\hat{\ell}}^{ii}|^2$ , de sorte que l'on retrouve la formule (B.42).

l'énergie d'un niveau lié est dégénérée avec l'énergie de la collision. Le niveau lié appartient à un potentiel dont la limite de dissociation se trouve au dessus de l'énergie de la collision (voie fermée).

### B.3.1 Barrière centrifuge et résonance de forme

Une situation importante qui peut mener à un phénomène de résonance a lieu lorsqu'une barrière de potentiel sépare la région interne (petites valeurs de  $r$ ) de la région externe (grandes valeurs de  $r$ ). Une telle barrière peut être le résultat de la superposition d'un potentiel attractif  $V(r)$  et d'une barrière centrifuge  $\hat{\ell}(\hat{\ell}+1)\hbar^2/2\mu r^2$  ( $\hat{\ell} \neq 0$ ). Du fait de l'existence d'une telle barrière, il peut arriver des situations où le potentiel effectif  $V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \hat{\ell}(\hat{\ell}+1)\hbar^2/2\mu r^2$  puisse porter des niveaux quasi-liés, c'est-à-dire des niveaux discrets d'énergie positive ; le zéro d'énergie correspond à la limite de dissociation du potentiel effectif. On parle alors de résonance de forme. De tels niveaux quasi-liés de l'onde  $\hat{\ell}$  se dissocient par effet tunnel ; leur durée de vie  $\tau_{\hat{\ell}} = 1/\Gamma_{\hat{\ell}}$  est donc limitée.

En suivant la référence [77], l'effet tunnel peut être vu comme un processus de désintégration. De cette façon, plutôt que de rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger ayant comme condition aux limites une fonction d'onde finie à l'infini (cf. équation (B.4)), nous recherchons les solutions représentant à l'infini une onde sphérique divergente<sup>3</sup>. Ceci correspond à une particule qui, à la longue, est éjectée hors du système lors de sa désintégration. Par ailleurs, une telle condition aux limites étant complexe, les valeurs propres de l'énergie seront complexes ; nous les écrivons sous la forme :

$$E = E_{\hat{\ell}}^R - i\frac{\hbar\Gamma_{\hat{\ell}}}{2}, \quad (\text{B.45})$$

$E_{\hat{\ell}}^R$  et  $\Gamma_{\hat{\ell}}$  étant positifs [24] (complément K<sub>III</sub>).

Aussi, la condition déterminant les valeurs propres complexes de l'énergie consiste dans l'absence d'onde convergente dans l'expression asymptotique (B.12). Cela se traduit par la relation :

$$e^{-i\delta_{\hat{\ell}}(E_{\hat{\ell}}^R - i\frac{\hbar\Gamma_{\hat{\ell}}}{2})} = 0. \quad (\text{B.46})$$

Un développement au premier ordre autour de la valeur de résonance fournit :

$$S_{\hat{\ell}}(k) = e^{2i\delta_{\hat{\ell}}(k)} = \frac{(e^{-i\delta_{\hat{\ell}}(k)})^*}{e^{-i\delta_{\hat{\ell}}(k)}} = \left(1 - \frac{i\hbar\Gamma_{\hat{\ell}}}{E - (E_{\hat{\ell}}^R - i\hbar\Gamma_{\hat{\ell}}/2)}\right) e^{2i\delta_{\hat{\ell}}^{(0)}(k)}, \quad (\text{B.47})$$

où  $\delta_{\hat{\ell}}^{(0)}(k)$  est la valeur de la phase loin de la résonance. Autrement dit, lorsque  $|E - E_{\hat{\ell}}^R| \gg \hbar\Gamma_{\hat{\ell}}$ ,

<sup>3</sup>L'idée d'utiliser uniquement une onde divergente dans la forme asymptotique de la fonction d'onde décrivant le mouvement relatif dans le référentiel du centre de masse au repos a été émise par A.J.F SIEGERT [122], en réponse à un article de P.L. KLAPUR et R. PEIERLS [70].

la phase  $\delta_{\hat{\ell}}(k)$  coïncide avec  $\delta_{\hat{\ell}}^{(0)}(k)$ . Dans le domaine de la résonance,  $\delta_{\hat{\ell}}(k)$  dépend fortement de l'énergie :

$$\delta_{\hat{\ell}}(k) = \delta_{\hat{\ell}}^{(0)}(k) - \arctan \frac{\hbar \Gamma_{\hat{\ell}}}{2(E - E_{\hat{\ell}}^R)}, \quad (\text{B.48})$$

de sorte qu'à la traversée du domaine de la résonance tout entier ( $E \ll E_{\hat{\ell}}^R$  à  $E \gg E_{\hat{\ell}}^R$ ), la phase varie de  $\pi$ .

On déduit ensuite de la formule (B.14) les expressions suivantes (en supposant qu'il n'y a qu'une seule résonance en onde  $\hat{\ell}$ ), dites formules de Breit-Wigner :

$$f_k(\theta) = f_k^{(0)}(\theta) - \frac{(2\hat{\ell}+1)\mathcal{P}_{\hat{\ell}}(\cos \theta)}{k} \frac{\hbar \Gamma_{\hat{\ell}}/2}{E - (E_{\hat{\ell}}^R - i\hbar \Gamma_{\hat{\ell}}/2)} e^{2i\delta_{\hat{\ell}}^{(0)}(k)}, \quad (\text{B.49})$$

$$\sigma(k) = \sigma^{(0)}(k) + (2\hat{\ell}+1) \frac{\pi}{k^2} \frac{\cos(2\delta_{\hat{\ell}}^{(0)}(k)) \hbar^2 \Gamma_{\hat{\ell}}^2 - 2 \sin(2\delta_{\hat{\ell}}^{(0)}(k)) (E - E_{\hat{\ell}}^R) \hbar \Gamma_{\hat{\ell}}}{(E - E_{\hat{\ell}}^R)^2 + \hbar^2 \Gamma_{\hat{\ell}}^2/4}, \quad (\text{B.50})$$

$f_k^{(0)}(\theta)$  étant l'amplitude de diffusion loin de la résonance, indépendante des propriétés du niveau quasi-lié (elle est déterminée par la formule (B.14) avec  $\delta_{\hat{\ell}}(k) = \delta_{\hat{\ell}}^{(0)}(k)$  dans tous les termes de la somme). On remarque qu'en présence d'un niveau quasi-lié, la section efficace diverge de façon lorentzienne pour une énergie voisine de celle du niveau quasi-lié. Ce phénomène est appelé résonance de forme.

**Remarque :** un traitement des résonances de forme en présence de collisions inélastiques est effectué dans la référence [77] (chapitre 145).

### B.3.2 Potentiels couplés et résonance de Feshbach

Les formules (B.49) et (B.50) indiquent que les résonances de forme peuvent être vues comme des pôles en énergie de l'amplitude de diffusion ou de la section efficace. Nous allons utiliser cette indication pour définir des résonances pour les collisions inélastiques. Reprenant le potentiel optique (B.44), on appelle résonance de Feshbach les pôles en énergie de  $V_{\mathfrak{S}m}(r)$  [60]. Les résonances de Feshbach sont donc les résonances dans la section efficace de collision inélastique. De telles résonances apparaissent lorsque l'état initial  $|i\rangle = |\alpha_i, \vec{k}_i\rangle$  d'énergie  $k_i$  se trouve en correspondance avec un niveau  $|f\rangle = |\alpha_f \neq \alpha_i, \vec{k}_f = \vec{0}\rangle$ . Dans ce cas, les couplages entre  $i$  et  $f$  permettent de créer un état  $|f\rangle$  tel que  $\vec{k}_f = \vec{0}$ . Sa vitesse est nulle, sa durée de vie est longue et sa probabilité de retourner dans l'état  $|i\rangle$  est faible, si bien que la section efficace  $\sigma_{if}$  est grande. Aussi, comme nous allons le voir, la présence de l'état  $|f\rangle$  ajoute un déphasage à  $\delta_{\hat{\ell}}^{ii}(k_i)$  et change la longueur de diffusion.

Le traitement des résonances de Feshbach requiert l'utilisation du formalisme des équations couplées. Aussi, afin de traiter l'exemple le plus simple de résonance de Feshbach, nous commençons par considérer un système de deux voies couplées. La fonction d'onde totale du

système s'écrit :

$$|\Psi\rangle = \psi_1(r)|1\rangle + \psi_2(r)|2\rangle, \quad (\text{B.51})$$

ce qui correspond au développement de la fonction d'onde totale du système sur la base  $\{|1\rangle, |2\rangle\}$ . Les coefficients du développement  $\psi_1(r)$  et  $\psi_2(r)$  vérifient les équations couplées suivantes :

$$\begin{cases} \left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V_1(r) \right) \psi_1(r) + U_{12}(r) \psi_2(r) = E \psi_1(r) \\ \left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V_2(r) \right) \psi_2(r) + U_{21}(r) \psi_1(r) = E \psi_2(r) \end{cases}, \quad (\text{B.52})$$

où  $U_{12}(r)$  et  $U_{21}(r)$  représentent les couplages qui, si les potentiels sont réels, sont tels que  $U_{12}(r) = U_{21}(r)$ . Nous supposons maintenant que la voie 1 est une voie ouverte<sup>4</sup> et que la voie 2 est une voie fermée. Par ailleurs, nous choisissons comme zéro d'énergie la limite asymptotique de la voie 1.

Considérons à présent la situation où la voie 2 n'est plus couplée. Soit  $\phi_0$  la fonction d'onde d'un état lié de la voie 2 dans cette situation :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V_2(r) - E_0 \right) \phi_0(r) = 0. \quad (\text{B.53})$$

L'existence d'un tel état lié  $\phi_0$  a une grande influence sur les solutions des équations couplées (B.52), pour une énergie voisine de  $E_0$ . Pour le voir, supposons que la fonction d'onde  $\psi_2(r)$  de la voie fermée 2 soit simplement un multiple  $\mathcal{A}\phi_0$  de cet état lié. Les équations (B.52) peuvent alors être réécrites comme :

$$\begin{cases} \left( \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} - V_1(r) + E \right) \psi_1(r) = \mathcal{A} U_{12}(r) \phi_0(r) \\ \mathcal{A}(E - E_0) \phi_0(r) = U_{21}(r) \psi_1(r) \end{cases}. \quad (\text{B.54})$$

La première équation (B.54) peut être résolue en utilisant la fonction de Green  $G(r, r')$  définie par la relation :

$$\left( \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} - V_1(r) + E \right) G(r, r') = \delta(r - r'). \quad (\text{B.55})$$

Par conséquent, la fonction d'onde :

$$\psi_1(r) = \psi_1^{reg}(r) + \mathcal{A} \int_0^\infty G(r, r') U_{12}(r') \phi_0(r') dr' = \psi_1^{reg}(r) + \mathcal{A} \hat{G} U_{12} \phi_0 \quad (\text{B.56})$$

---

<sup>4</sup>Si les potentiels couplés s'annulent asymptotiquement ( $r \rightarrow \infty$ ), on distingue alors les voies ouvertes et les voies fermées du système. Dans une voie fermée, le mouvement est lié et la fonction d'onde s'annule asymptotiquement. À l'inverse, dans une voie ouverte, le mouvement est libre et la fonction d'onde oscille asymptotiquement. Autrement dit, pour une énergie  $E$  donnée, les voies fermées du système correspondent aux potentiels dont la limite asymptotique est supérieure à  $E$ . Les potentiels ayant leur limite asymptotique inférieure à  $E$  sont les voies ouvertes. Les états liés du système correspondent alors aux énergies discrètes telles que toutes les voies soient fermées.



est une solution de la première équation du système (B.54), si  $\psi_1^{reg}(r)$  est la solution régulière ( $\psi_1^{reg}(r=0) = 0$ ) de l'équation homogène :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V_1(r) - E \right) \psi_1^{reg}(r) = 0. \quad (B.57)$$

La forme asymptotique de  $\psi_1^{reg}(r)$  est donné par (cf. équation (B.13) avec  $\hat{\ell} = 0$ ) :

$$\psi_1^{reg}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \sqrt{\frac{2\mu}{\pi \hbar^2 k}} \sin(kr + \delta_1(k)), \quad (B.58)$$

où  $\delta_1(k)$  est le déphasage dû au potentiel  $V_1(r)$ .

Si l'on insère la solution (B.56) dans la deuxième équation du système (B.54) et que l'on forme le produit scalaire avec le bra  $\langle \phi_0 |$ , on aboutit à l'expression suivante pour le coefficient  $\mathcal{A}$  :

$$\mathcal{A} = \frac{\langle \phi_0 | U_{21} | \psi_1^{reg} \rangle}{E - (E_0 + \langle \phi_0 | U_{21} \hat{G} U_{12} | \phi_0 \rangle)}. \quad (B.59)$$

L'élément de matrice au dénominateur est la double intégrale :

$$\langle \phi_0 | U_{21} \hat{G} U_{12} | \phi_0 \rangle = \int_0^\infty dr \int_0^\infty dr' \phi_0^*(r) U_{21}(r) G(r, r') U_{12}(r') \phi_0(r'). \quad (B.60)$$

Pour un potentiel  $V_1(r)$  donné, la fonction de Green  $G(r, r')$  peut être exprimée en fonction de la fonction d'onde régulière  $\psi_1^{reg}(r)$  de l'équation homogène (B.57) et de la fonction d'onde irrégulière associée, qui présente le comportement asymptotique suivant :

$$\psi_1^{irr}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \sqrt{\frac{2\mu}{\pi \hbar^2 k}} \cos(kr + \delta_1(k)). \quad (B.61)$$

La fonction de Green s'écrit alors :

$$G(r, r') = -\pi \begin{cases} \psi_1^{reg}(r) \psi_1^{irr}(r') & \text{pour } r \leq r' \\ \psi_1^{reg}(r') \psi_1^{irr}(r) & \text{pour } r' \leq r \end{cases}. \quad (B.62)$$

Pour des valeurs de  $r$  suffisamment grandes, nous pouvons supposer que la variable  $r'$  dans l'intégrale (B.56) est toujours plus petite que  $r$ . En effet,  $\phi_0(r')$  est la fonction d'onde d'un état lié, de sorte que l'intégrand s'annule pour  $r'$  grand. Par conséquent, nous pouvons insérer la seconde ligne de (B.62) pour  $G(r, r')$  et effectuer l'intégration sur  $r'$ . Avec (B.59), on aboutit à la forme asymptotique suivante pour  $\psi_1(r)$  :

$$\psi_1(r) = \psi_1^{reg}(r) + \tan(\delta_{fesh}(k)) \psi_1^{irr}(r) \quad (B.63)$$

$$\underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{\cos(\delta_{fesh}(k))} \sqrt{\frac{2\mu}{\pi \hbar^2 k}} \sin(kr + \delta_1(k) + \delta_{fesh}(k)), \quad (B.64)$$

où la phase  $\delta_{\text{fesh}}(k)$  est donnée par :

$$\tan(\delta_{\text{fesh}}(k)) = -\pi \frac{|\langle \phi_0 | U_{21} | \psi_1^{\text{reg}} \rangle|^2}{E - (E_0 + \langle \phi_0 | U_{21} \hat{G} U_{12} | \phi_0 \rangle)} = -\frac{\hbar\Gamma_{\text{fesh}}/2}{E - (E_0 + \Delta_{\text{fesh}})} . \quad (\text{B.65})$$

Étant solutions d'un système homogène d'équations différentielles, les fonctions d'onde  $\psi_1(r)$  et  $\psi_2(r)$  sont déterminées à une constante multiplicative arbitraire près. Aussi, afin que la fonction d'onde du continuum de la voie 1 soit normalisée en énergie, nous multiplions la fonction d'onde  $\psi_1(r)$  de l'équation (B.64) (et simultanément la fonction d'onde  $\mathcal{A}\phi_0(r)$  de la voie 2) par  $\cos(\delta_{\text{fesh}}(k))$ . Ainsi, la fonction d'onde totale du système est également normalisée en énergie puisque les intégrales de normalisation sont dominées par la contribution divergente de la fonction d'onde de la voie ouverte.

Le couplage entre l'état lié  $\phi_0(r)$  de la voie fermée (voie 2) et la voie ouverte (voie 1) conduit à un déphasage  $\delta_{\text{fesh}}(k)$  supplémentaire de la fonction d'onde asymptotique de la voie ouverte. Ce déphasage additionnel caractérise la résonance. Le pôle de l'équation (B.65) définit la position de la résonance :

$$E_R = E_0 + \Delta_{\text{fesh}} = E_0 + \langle \phi_0 | U_{21} \hat{G} U_{12} | \phi_0 \rangle . \quad (\text{B.66})$$

La position de la résonance diffère de l'énergie  $E_0$  du niveau lié non couplé de la voie 2 par le décalage  $\Delta_{\text{fesh}}$ . Autour de l'énergie de la résonance  $E_R$ , la phase  $\delta_{\text{fesh}}(k)$  augmente plus ou moins soudainement de  $\pi$ . La largeur de la résonance est déterminée par l'énergie  $\hbar\Gamma_{\text{fesh}} = 2\pi|\langle \phi_0 | U_{21} | \psi_1^{\text{reg}} \rangle|^2$ . À  $E = E_R - \hbar\Gamma_{\text{fesh}}/2$  et  $E = E_R + \hbar\Gamma_{\text{fesh}}/2$ , la phase a augmenté respectivement de  $1/4$  et  $3/4$  de  $\pi$ .

La dérivée du déphasage  $\delta_{\text{fesh}}$  par rapport à l'énergie :

$$\frac{d\delta_{\text{fesh}}}{dE} = \frac{\hbar\Gamma_{\text{fesh}}/2}{(E - E_R)^2 + (\hbar\Gamma_{\text{fesh}}/2)^2} \quad (\text{B.67})$$

est maximale à l'énergie  $E_R$  de la résonance, avec :

$$\hbar\Gamma_{\text{fesh}} = 2 \left( \left. \frac{d\delta_{\text{fesh}}}{dE} \right|_{E=E_R} \right)^{-1} . \quad (\text{B.68})$$

La dérivée du déphasage par rapport à l'énergie représente également une mesure du poids de la composante de la voie fermée dans la solution du système d'équations couplées. Supposant que les solutions du système (B.54) sont normalisées en énergie, la fonction d'onde  $\psi_2(r)$  de la voie fermée s'écrit :

$$\psi_2(r) = \mathcal{A} \cos(\delta_{\text{fesh}}(k)) \phi_0(r) . \quad (\text{B.69})$$

Le poids de la voie fermée est qualitativement donné par le carré de l'amplitude  $\mathcal{A} \cos(\delta_{\text{fesh}}(k))$  devant la fonction d'onde lié  $\phi_0(r)$ , qui est normalisée à un. À l'aide des équations (B.59) et (B.65), nous obtenons :

$$|\mathcal{A} \cos(\delta_{\text{fesh}}(k))|^2 = \frac{1}{1 + \tan^2(\delta_{\text{fesh}}(k))} \frac{\hbar \Gamma_{\text{fesh}}/2\pi}{(E - E_R)^2}, \quad (\text{B.70})$$

$$= \frac{1}{\pi} \frac{d\delta_{\text{fesh}}}{dE}. \quad (\text{B.71})$$

## B.4 Collisions entre atomes alcalins

Dans la section B.1, nous avons traité les collisions élastiques en supposant les particules démunies de structure interne. Puis, dans la section B.2, nous avons traité les collisions élastiques en présence de processus inélastiques. Pour ce faire, il a fallu considérer le cas de particules possédant une structure interne puisqu'une collision inélastique implique un changement de l'état interne des particules. Dans cette section, nous allons traiter un cas particulier de particules avec structure interne puisqu'il s'agit des atomes alcalins. Nous verrons alors dans quelle mesure les résultats établis dans les sections précédentes s'appliquent ici. Par ailleurs, dans l'annexe A, nous avons déjà étudié les interactions entre deux atomes alcalins dans le cadre de la physique moléculaire. Nous verrons également dans cette section les liens qui existent entre physique moléculaire et physique collisionnelle.

### B.4.1 Collisions et potentiels moléculaires. Axes de quantification

On considère la collision entre deux atomes alcalins  $A$  et  $B$  de masse  $M$  identique interagissant<sup>5</sup> par un potentiel  $U(\{\vec{r}_i^O\}, r_A^O, r_B^O)$ . Dans le référentiel du laboratoire ( $\mathcal{R}_O^{(fixe)}$ ) (cf. figure A.1), l'hamiltonien de la collision s'écrit :

$$H^{coll}(\mathcal{R}_O^{(fixe)}) = \frac{\vec{P}_A^2}{2M} + \frac{\vec{P}_B^2}{2M} + U(\{\vec{r}_i^O\}, r_A^O, r_B^O). \quad (\text{B.72})$$

On se ramène ensuite à l'étude de deux systèmes à un corps indépendants en distinguant le mouvement du centre de masse (qui est celui d'une particule de masse  $2M$ ) et l'évolution d'une particule fictive de masse réduite  $\mu = M/2$  dans le potentiel  $U$ . Dans le référentiel du centre de masse, l'hamiltonien de la particule fictive s'écrit :

$$H^{coll}(\mathcal{R}_G^{(fixe)}) = \frac{\vec{P}^2}{2\mu} + U(\{\vec{r}'_i\}, R') = -\frac{\hbar^2}{2\mu R'} \frac{\partial^2}{\partial R'^2} R' + \underbrace{\frac{\vec{\ell}^2}{2\mu R'^2} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_{\vec{r}'_i}^2 + V(\{\vec{r}'_i\}, R')}_{U(\{\vec{r}'_i\}, R')}, \quad (\text{B.73})$$

<sup>5</sup>Pour les notations employées dans cette section, on se référera à la section A.1.

où  $\vec{P} = \vec{P}_A - \vec{P}_B$  et où  $\vec{\ell} = \vec{R}' \wedge \vec{P}$  est le moment cinétique des noyaux (cf. équation (A.6)).  $V(\{\vec{r}'_i\}, R')$  est donné par l'équation (A.4).

Évidemment, l'hamiltonien (B.73) et l'hamiltonien (A.4) sont identiques. En effet, les deux atomes alcalins sont soumis aux mêmes interactions, à savoir  $U(\{\vec{r}'_i\}, R')$ . Néanmoins, il existe des différences importantes dans la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, c'est-à-dire dans l'étude du mouvement relatif des noyaux dans le potentiel :

- en physique moléculaire (cf. annexe A), nous avons travaillé avec un axe privilégié, à savoir l'axe internucléaire  $\{BA\}$ . Après avoir découplé le mouvement des électrons et des noyaux, nous avons recherché les solutions en fonction du moment angulaire total  $\vec{J}$  de la molécule (puisque jusqu'ici, nous n'avons pas pris en considération les effets relativistes). En effet, avec ce choix d'axe de quantification, le moment angulaire  $\vec{\ell}$  des noyaux ne commute pas avec l'hamiltonien total (A.10). Puis, nous avons résolu l'équation radiale du mouvement (cf. équation (A.27)) pour un potentiel adiabatique donné. Nous avons alors déterminé les niveaux d'énergie discrets  $E_{vN}$  (cf. équation (A.48)), dont les valeurs sont inférieures à l'énergie de la limite asymptotique du potentiel ;
- dans le cadre de l'étude des collisions, l'axe privilégié est un axe fixe puisque l'état initial correspond à deux atomes très éloignés dont les moments angulaires sont quantifiés sur cet axe fixe. À ces grandes distances,  $\vec{\ell}$  est une constante du mouvement car les interactions électrostatiques sont négligeables. De plus, si le potentiel est central, nous pouvons utiliser la base des ondes partielles pour développer la fonction d'onde des noyaux. Nous recherchons alors les solutions du mouvement radial pour des énergies (continues)  $E$  supérieures à la limite asymptotique du potentiel.

#### Remarques :

1. par la suite, nous considérerons le potentiel central  $V(R') = \langle U(\{\vec{r}'_i\}, R') \rangle_{\{\vec{r}'_i\}}$  où l'intégration sur les coordonnées électroniques a été effectuée. Par ailleurs, la forme de ce potentiel varie en fonction des interactions que l'on y inclut (interactions électrostatiques, interactions d'échange, interactions relativistes, etc.) ;
2. en comparant les équations (B.11) et (B.73), nous pouvons voir que l'opérateur  $\vec{\ell}$  doit être remplacé dans le cas de deux atomes par le moment cinétique des noyaux  $\vec{\ell}$ .

Par conséquent, puisque le potentiel  $V(R')$  est central, les résultats obtenus dans les sections B.1.2, B.1.3 et B.1.4 s'appliquent au cas présent (deux atomes en interaction) avec les correspondances suivantes :  $\hat{\ell} \rightarrow \ell$ ,  $\vec{r} \rightarrow \vec{R}'$  et  $V(r) \rightarrow V(R')$ . Enfin, mentionnons que les atomes alcalins sont des bosons.

#### B.4.2 Base « atomique » et base « moléculaire »

Un dernier point reste à approfondir : les équations régissant le mouvement des noyaux. Dans l'annexe A, nous avons commencé par résoudre le problème électronique puis nous

avons développé la fonction d'onde totale sur la base des états électroniques. Les fonctions d'onde des noyaux sont alors solutions d'un système d'équations différentielles couplées (cf. équation (A.15)). Nous appellerons la base des états électroniques choisie pour écrire la matrice de l'opérateur  $H_{nr}^e(\mathcal{R}_G^{(mol)})$  la base « moléculaire », en ce sens que les moments angulaires sont projetés sur l'axe internucléaire (lettre minuscule).

Par contre, en collision, une base électronique bien adaptée au problème est une base où les projections des moments angulaires se font sur l'axe fixe ; l'hamiltonien (B.73) ayant été établi dans le référentiel fixe ( $\mathcal{R}_G^{(fixe)}$ ). Nous appellerons cette base la base « atomique ». Or, la résolution du problème électronique a déjà été réalisée dans la base « moléculaire ». Afin de pouvoir utiliser les résultats obtenus précédemment, il nous faut établir le lien entre la base « atomique » et la base « moléculaire ». Ce travail a déjà été effectué à la section 1.1.2, où l'on a choisis comme vecteurs de la base « moléculaire » les vecteurs (1.10). Les relations (1.16) et (1.17) permettent de passer d'une base à l'autre, utilisant la matrice dite de changement de représentation  $w(F_t, \ell, F, m_{F_t})$  [51].

Ainsi, en utilisant la base « atomique » pour écrire les états électroniques, la fonction d'onde totale de collision peut être développée sur cette base :

$$\psi_k(R', \theta', \varphi', \{\vec{r}'_i\}) = \frac{1}{R'} \sum_{\beta} G_{k,\beta}(R') \underbrace{\langle R', \theta', \varphi', \{\vec{r}'_i\} | \beta F M_F \rangle_{sym}^{at}}_{\vartheta_{\beta}^e(R', \theta', \varphi', \{\vec{r}'_i\})} . \quad (B.74)$$

Ce développement est équivalent au développement en ondes partielles de la section B.1.2, puisque, comme le montre la formule (1.11), la partie angulaire est « cachée » dans le vecteur de base  $|\beta F M_F\rangle_{sym}^{at}$ . À partir de l'équation de Schrödinger (B.73), on montre que la partie radiale  $G_{k,\beta}(R')$  vérifie un système d'équations différentielles couplées :

$$\begin{aligned} \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R'^2} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu R'^2} - E \right] G_{k,\alpha}(R') = \\ = \sum_{\beta} \left[ \langle \vartheta_{\alpha}^e | U(\{\vec{r}'_i\}, R') | \vartheta_{\beta}^e \rangle + \frac{\hbar^2}{\mu} \langle \vartheta_{\alpha}^e | \frac{\partial \vartheta_{\beta}^e}{\partial R'} \rangle \frac{\partial}{\partial R'} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \langle \vartheta_{\alpha}^e | \frac{\partial^2 \vartheta_{\beta}^e}{\partial R'^2} \rangle \right] G_{k,\beta}(R') . \end{aligned} \quad (B.75)$$

On remarque que par rapport à l'équation (A.15), les couplages de Coriolis ont disparu. Cela est dû au fait que nous avons choisi de développer la fonction d'onde totale sur les états propres de l'opérateur de rotation des noyaux  $\vec{\ell}^2$ .

**Remarque :** le jeu de nombre quantique  $\beta = \gamma, F_t, \ell$  représente une voie de collision.



# Annexe C

## Atomes alcalins : sodium et césium

Cette annexe a pour but de donner les principales données concernant l'atome de sodium et l'atome de césium. Notre étude se limite à ces deux atomes alcalins puisque ce sont ces atomes (et les molécules diatomiques homonucléaires correspondantes) qui sont étudiés dans ce manuscrit. Ces données sont issues des références [125, 124, 132, 85, 144, 6, 57, 90]

### C.1 L'atome de sodium

L'atome de sodium  $^{23}\text{Na}$  est un métal alcalin (première colonne du tableau de Mendeleiev) de numéro atomique  $Z = 11$  et de nombre de masse  $A = 23$ . Sa configuration électronique est  $[\text{Ne}]3s$ , de sorte que, comme tous les métaux alcalins, il ne possède qu'un seul électron de valence. Sa masse est de  $3,81754023(30) \times 10^{-26}$  kg, soit 41907,7856246 u.a.

Le sodium a un spin électronique  $\vec{S} = 1/2$  et un spin nucléaire  $\vec{I} = 3/2$ . Sous l'effet de la structure hyperfine, le niveau  $^2S_{1/2}$  du fondamental se dédouble en un niveau  $f = 1$  et un niveau  $f = 2$ . Ces deux niveaux sont séparés de 1,7716261288(10) GHz. Par ailleurs, le premier niveau excité se dédouble sous l'effet de la structure fine en un niveau  $^2P_{1/2}$  et un niveau  $^2P_{3/2}$ . Ces niveaux sont séparés de 17,220262  $\text{cm}^{-1}$ . Enfin, sous l'effet de la structure hyperfine, le niveau  $^2P_{1/2}$  se dédouble en un niveau  $f' = 1$  et un niveau  $f' = 2$ , tous deux séparés de 188,88(26) MHz. Quant au niveau  $^2P_{3/2}$ , il se scinde en quatre niveaux :  $f' = 0$ ,  $f' = 1$ ,  $f' = 2$  et  $f' = 3$ , respectivement séparés de 15,809(80) MHz, 34,344(49) MHz et 58,326(43) MHz (cf. figure C.1).

### C.2 L'atome de césium

L'atome de césium  $^{133}\text{Cs}$  est un métal alcalin lourd de numéro atomique  $Z = 55$  et de nombre de masse  $A = 133$ . Sa masse est de  $2,20694650(17) \times 10^{-25}$  kg, soit 242271,780794 u.a et sa configuration électronique est  $[\text{Xe}]6s$ .

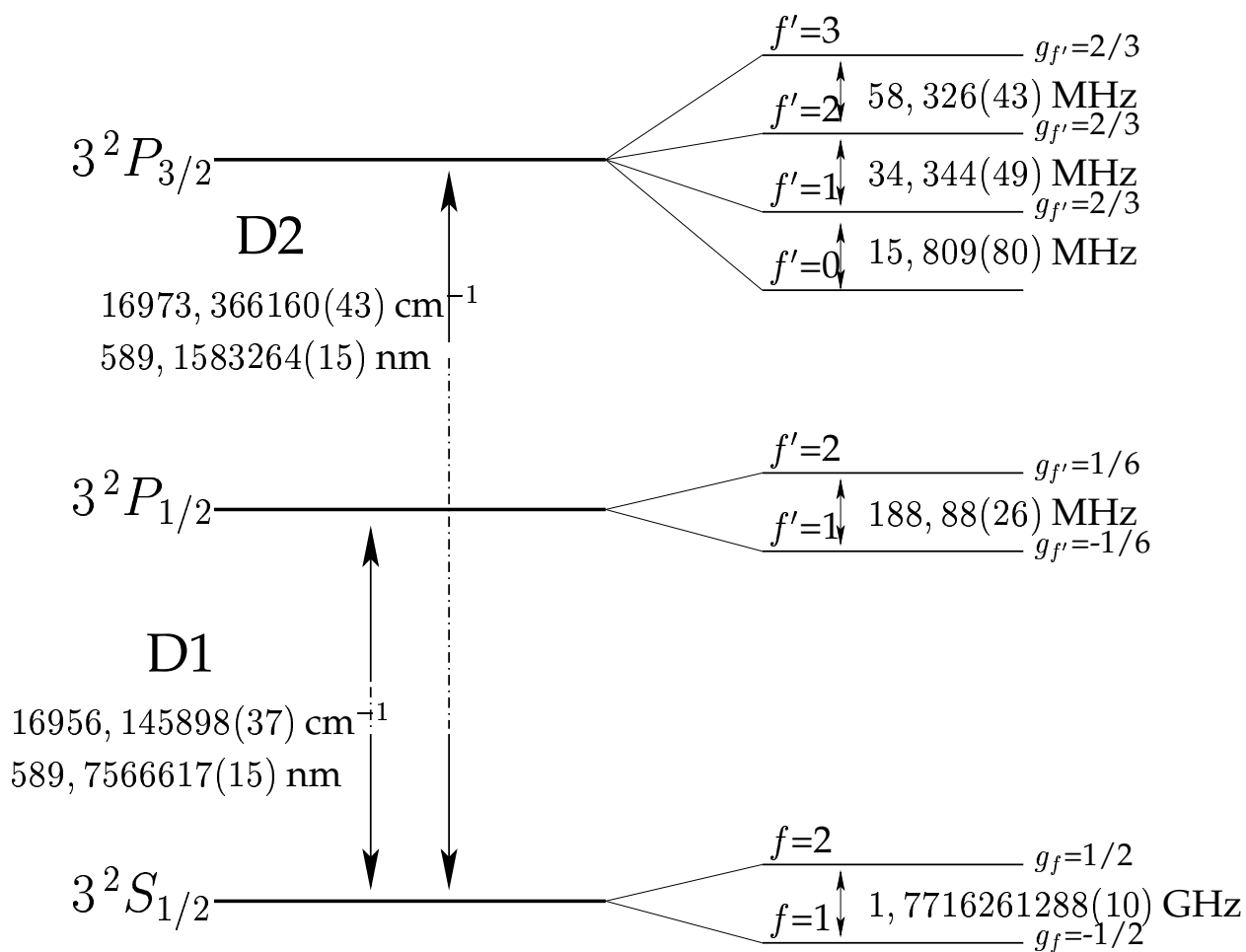


FIG. C.1 – Diagramme des premiers niveaux d'énergie du sodium.



Le césium a un spin électronique  $\vec{S} = 1/2$  et un spin nucléaire  $\vec{I} = 7/2$ . Sous l'effet de la structure hyperfine, le niveau  $^2S_{1/2}$  du fondamental se dédouble en un niveau  $f = 3$  et un niveau  $f = 4$ . Ces deux niveaux sont séparés de 9,192631770 GHz. Cet écart énergétique est utilisé pour la définition de la seconde dans le système international. Par ailleurs, le premier niveau excité se dédouble sous l'effet de la structure fine en un niveau  $^2P_{1/2}$  et un niveau  $^2P_{3/2}$ . Ces niveaux sont séparés de 554,0389442 cm<sup>-1</sup>. Enfin, sous l'effet de la structure hyperfine, le niveau  $^2P_{1/2}$  se dédouble en un niveau  $f' = 3$  et un niveau  $f' = 4$ , tous deux séparés de 1167,680(78) MHz. Quant au niveau  $^2P_{3/2}$ , il se scinde en quatre niveaux :  $f' = 2$ ,  $f' = 3$ ,  $f' = 4$  et  $f' = 5$ , respectivement séparés de 151,21(2) MHz, 201,24(2) MHz et 251,00(2) MHz (cf. figure C.2).

### C.3 Molécules diatomiques homonucléaires Na<sub>2</sub> et Cs<sub>2</sub>

Dans cette section, nous donnons les principaux résultats concernant les deux potentiels du fondamental (singulet et triplet) des molécules diatomiques homonucléaires Na<sub>2</sub> et Cs<sub>2</sub> :

|                 |                                |                 |                 |
|-----------------|--------------------------------|-----------------|-----------------|
| Na <sub>2</sub> |                                | $X^1\Sigma_g^+$ | $a^3\Sigma_u^+$ |
|                 | $D_e$ (cm <sup>-1</sup> )      | 6022,1650(7)    | 174,45(36)      |
|                 | $R_e$ (a <sub>0</sub> )        | 5,817652        | 9,6208          |
|                 | $\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> ) | 159,10          | 24,47(21)       |
|                 | $v_{max}$                      | 65              |                 |

|                 |                                |                 |                 |
|-----------------|--------------------------------|-----------------|-----------------|
| Cs <sub>2</sub> |                                | $X^1\Sigma_g^+$ | $a^3\Sigma_u^+$ |
|                 | $D_e$ (cm <sup>-1</sup> )      | 3649,88±0,45    | 290±30          |
|                 | $R_e$ (a <sub>0</sub> )        | ~8,8            | ~12,1           |
|                 | $\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> ) | ~42             | ~11             |
|                 | $v_{max}$                      | 154±1           | ~50             |

$D_e$  représente la profondeur du potentiel,  $R_e$  la position de son minimum et  $\omega_e$  la fréquence au fond du puits ( $\hbar\omega_e = E(v=1) - E(v=0)$ ). Quant à  $v_{max}$ , il indique le nombre de niveaux liés que peut porter le potentiel.

Dans la zone asymptotique, en se limitant à l'interaction multipolaire et à l'interaction d'échange asymptotique, ces potentiels ont pour expression :

$$V_{S/T}(R) = -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} + \mathcal{D}^{echg} R^\gamma e^{-2\beta R}, \quad (C.1)$$

les différents coefficients  $C_n$  ayant pour valeurs (théoriques) :

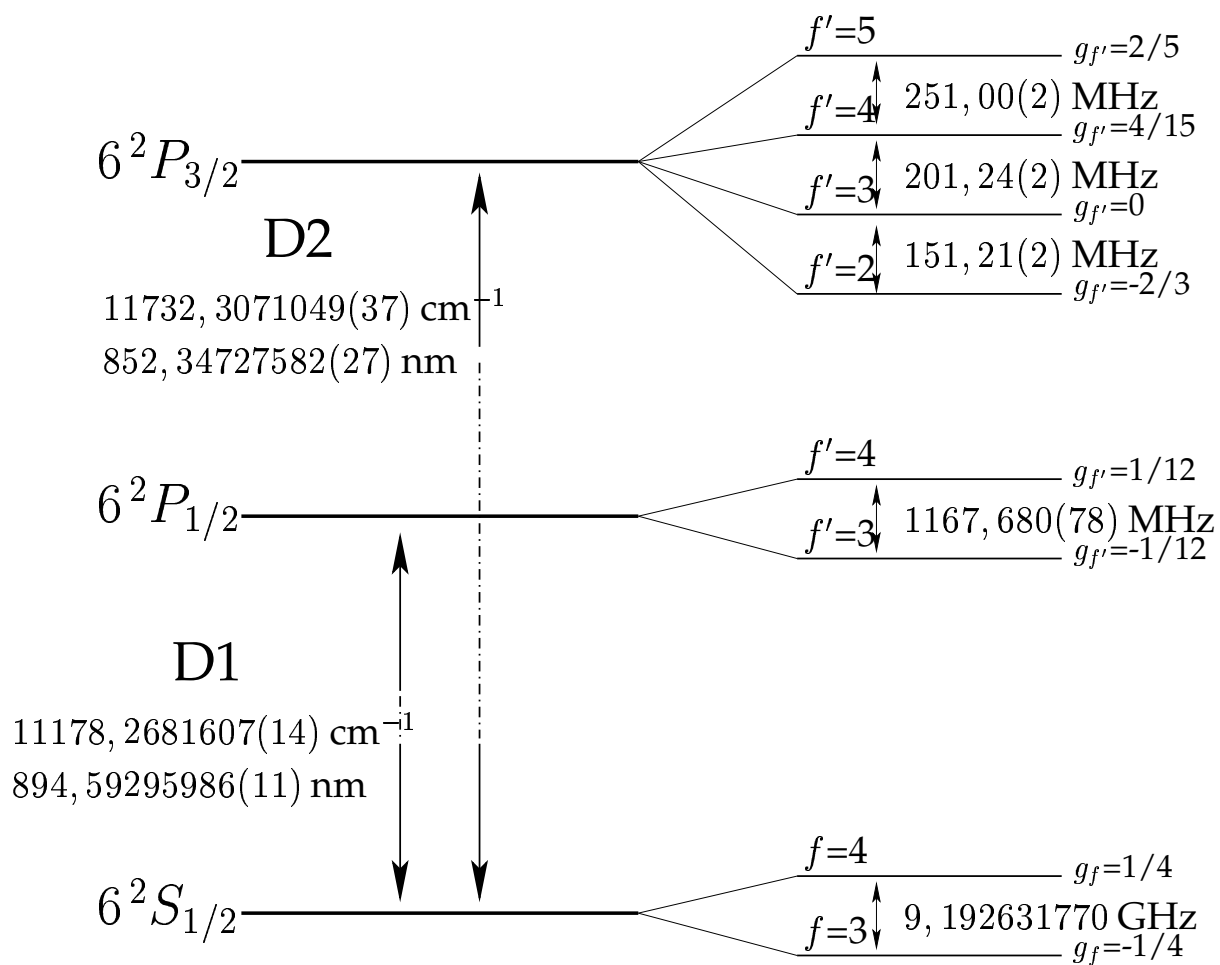


FIG. C.2 – Diagramme des premiers niveaux d'énergie du césium.

|                 |       |                       |                                          |                                           |
|-----------------|-------|-----------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Na <sub>2</sub> | Réf.  | C <sub>6</sub> (u.a.) | 10 <sup>-5</sup> × C <sub>8</sub> (u.a.) | 10 <sup>-7</sup> × C <sub>10</sub> (u.a.) |
|                 | [87]  | 1540                  | 1,098                                    | 1,036                                     |
|                 | [123] | 1527                  |                                          |                                           |
|                 | [91]  | 1472                  | 1,119                                    | 1,107                                     |
|                 | [109] | 1500                  | 1,090                                    | 1,068                                     |
|                 | [69]  | 1539                  |                                          |                                           |
|                 | [69]  | 1561                  |                                          |                                           |

|                 |       |                       |                                          |                                           |
|-----------------|-------|-----------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Cs <sub>2</sub> | Réf.  | C <sub>6</sub> (u.a.) | 10 <sup>-5</sup> × C <sub>8</sub> (u.a.) | 10 <sup>-8</sup> × C <sub>10</sub> (u.a.) |
|                 | [87]  | 6855                  | 9,025                                    | 1,301                                     |
|                 | [91]  | 6331                  | 9,630                                    | 1,520                                     |
|                 | [109] | 6652                  | 9,546                                    | 1,358                                     |
|                 | [110] | 6408                  | 9,091                                    | 1,303                                     |
|                 | [34]  | 6851                  |                                          |                                           |

Quant aux coefficients de l'interaction d'échange asymptotique, ils ont pour expression :

$$E_I = \frac{\beta^2}{2} \quad (\text{énergie d'ionisation}) , \quad (C.2)$$

$$\mathcal{D}_0^{echg} = \frac{\mathcal{A}^4}{2^{4/\beta+1}\beta} \int_0^1 (1-y^2)^{2/\beta} dy , \quad (C.3)$$

$$\gamma_0 = \frac{4}{\beta} - 1 , \quad (C.4)$$

$$\mathcal{D}_\chi^{echg} = \frac{\mathcal{A}^4}{2^{1/\beta+2}\beta^{1/2\beta+2}} \int_0^1 (1+y)^{1/2\beta} (1-y)^{3/2\beta} e^{(y-1)/\beta} dy , \quad (C.5)$$

$$\gamma_\chi = \frac{7}{2\beta} - 1 . \quad (C.6)$$

|                 |                                    |              |         |
|-----------------|------------------------------------|--------------|---------|
| Na <sub>2</sub> |                                    | [57]         | [90]    |
|                 | E <sub>I</sub> (cm <sup>-1</sup> ) | 41449,451(2) |         |
|                 | β                                  | 0,615        |         |
|                 | ℳ                                  | 0,74         | 0,76752 |
|                 | ℳ <sub>0</sub> <sup>echg</sup>     | 0,00119      | 0,00138 |
|                 | γ <sub>0</sub>                     | 5,504        |         |
|                 | ℳ <sub>χ</sub> <sup>echg</sup>     | 0,01160      | 0,01342 |
|                 | γ <sub>χ</sub>                     | 4,691        |         |



|                           | [57]            | [90]     |
|---------------------------|-----------------|----------|
| $E_I$ (cm <sup>-1</sup> ) | 31406,46766(15) |          |
| $\beta$                   | 0,535           |          |
| $\mathcal{A}$             | 0,42            | 0,51020  |
| $\mathcal{D}_0^{echg}$    | 0,00007         | 0,000149 |
| $\gamma_0$                | 6,477           |          |
| $\mathcal{D}_\chi^{echg}$ | 0,00110         | 0,00239  |
| $\gamma_\chi$             | 5,542           |          |

**Remarque :** l’expression (5.8) de la référence [90] dans le cas de deux atomes dans leur état fondamental est identique à l’expression (9) de la référence [57].

# Table des figures

- 1    *Représentation schématique des potentiels d'interaction de deux atomes alcalins dans leur état fondamental ( $^2S_{1/2}$ ). Cette figure n'est pas à l'échelle : en particulier, le potentiel singulet a typiquement une profondeur de plusieurs milliers de  $\text{cm}^{-1}$  alors que la séparation des courbes de potentiel à grande distance internucléaire due à la structure hyperfine est typiquement de l'ordre de  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ . Par ailleurs, le dédoublement du potentiel triplet à courte distance internucléaire est dû aux interactions spin-spin et spin-orbite du second ordre. La ligne pointillée à la distance  $R_0$  indique la séparation entre la zone interne et la zone asymptotique. . . . .* 10
  
- 2    *Exemples de lignes de nœuds : plusieurs fonctions d'onde radiales successives proches du seuil (correspondant ici aux cinq derniers niveaux liés du potentiel singulet du fondamental de  $\text{Na}_2$ ) sont représentées sur ce graphe. Les lignes en pointillés joignant les nœuds successifs ayant la même valeur de  $i$  (dans notre exemple, pour  $i = 61$  à  $65$ ), forment différentes lignes de nœuds possibles. . . . .* 13
  
- 3    *Principe de la photoassociation moléculaire à une couleur d'une paire d'atomes alcalins froids ( $A \in \{\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}\}$ ), d'énergie de collision  $E$ . L'excitation a lieu au point tournant classique externe  $R_p$  du niveau moléculaire excité, c'est-à-dire là où le recouvrement des fonctions d'onde radiales initiale et finale est important. La probabilité d'émission spontanée est, elle aussi, importante à grande distance internucléaire. Après désexcitation radiative, l'énergie cinétique des atomes est augmentée. Sur cette figure sont représentées la fonction d'onde radiale initiale de la paire d'atomes en collision (a), ainsi que le module au carré de la fonction d'onde rovibrationnelle de l'état excité (b). 17*
  
- 4    *Principe de la formation de molécules froides par photoassociation avec des atomes alcalins lourds ( $A \in \{\text{Rb}, \text{Cs}\}$ ). L'excitation a lieu au point tournant classique externe  $R_p$  du niveau moléculaire excité, c'est-à-dire là où le recouvrement des fonctions d'onde radiales initiale et finale est important. La probabilité d'émission spontanée vers des niveaux liés du fondamental est importante au point  $R_c$  du fait de la présence du bord interne du puits externe de l'état excité. Sur cette figure sont représentées la fonction d'onde radiale initiale de la paire d'atomes en collision (a), ainsi que le module au carré de la fonction d'onde rovibrationnelle de l'état excité (b) et de l'état du fondamental (c). 19*

- 1.1 Courbes de potentiel adiabatiques du fondamental de  $\text{Na}_2$  obtenues après diagonalisation de l'Hamiltonien  $H_{asy}^e$  écrit dans la base des états (1.2). Les deux graphes représentent les mêmes courbes de potentiels, à la différence que, pour le graphe inférieur, l'énergie de la plus haute courbe de potentiel a été retranchée à l'ensemble des courbes des potentiel. Les asymptotes sont repérées par les nombres quantiques  $F_1$  et  $F_2$ . Quant aux courbes de potentiel, elles sont étiquetées par les nombres quantiques  $F_t$  et  $\varepsilon$  ( $\varepsilon = 1 \rightarrow s$  et  $\varepsilon = -1 \rightarrow a$ ). . . . . 28
- 1.2 Variations des composantes  $b_\gamma^\beta(R)$  en fonction de la distance internucléaire pour un système faisant intervenir les trois potentiels couplés  $2_s$  de  $\text{Na}_2$ . . . . . 36
- 1.3 Exemples de couplages cinétiques dans le cas des trois voies couplées  $2_s$  de  $\text{Na}_2$ . Ces couplages sont très localisés. . . . . 36
- 1.4 Système de trois voies couplées. La voie (1) est corrélée au potentiel singulet à courte distance internucléaire alors que les voies (2) et (3) sont corrélées aux potentiels triplet  $|\Omega| = 0$  et  $|\Omega| = 1$  à courte distance internucléaire. Nous associons donc une ligne de nœud singulet à la voie (1) et deux lignes de nœud triplet aux voies (2) et (3). Par ailleurs, la référence en énergie est prise au seuil le plus élevé de sorte que les niveaux liés du système couplé correspondent à des énergies inférieures à  $-2 \times \Delta_{shf}$ , où  $\Delta_{shf}$  est l'écart entre chaque voie à grande distance internucléaire due à la structure hyperfine. 37
- 1.5 Exemple de composantes radiales  $\chi_\alpha^\sigma(R)$  ( $\alpha = 1, 2, 3$  et  $\sigma = I, II, III$ ) correspondant à un système couplé de trois voies du césium, obtenues en appliquant les conditions aux limites (1.38). Sur le graphe du bas sont représentées les « véritables » composantes radiales  $\chi_\alpha(R)$  ( $\alpha = 1, 2, 3$ ), obtenues en résolvant le système (1.39). Sont également indiqués sur ce graphe les nombres quantiques ( $F_1, F_2$ ) caractérisant la voie  $\alpha$ . La distance internucléaire  $R$  varie de 15 à 60  $a_0$ . . . . . 39
- 1.6 Variation de  $\text{Det}(\text{Mat}(E))$  en fonction de l'énergie, pour des valeurs de  $E < -2 \times \Delta_{shf}$ . Lorsque ce déterminant vaut zéro, l'énergie associée correspond à l'énergie d'un état lié du système couplé. . . . . 41
- 1.7 Variation de  $\text{Det}(\text{Mat}(E_R))$  autour de la position d'une résonance pour différentes valeurs de  $\Gamma$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\Gamma_1 = 0$ ,  $\Gamma_2 = 0,0001$ ,  $\Gamma_3 = 0,00015$ ,  $\Gamma_4 = 0,0002$  et  $\Gamma_5 = 0,00025$ . La véritable largeur de la résonance est obtenue pour une valeur de  $\Gamma$  pour laquelle le minimum du déterminant vaut zéro. . . . . 45
- 2.1 Position (en unités réduites) des nœuds les plus externes de l'onde  $s$  au seuil ( $E = 0$ ,  $\ell = 0$ ) en fonction de la longueur de diffusion réduite  $\lambda$ . Les asymptotes horizontales (lignes pointillées) correspondent aux positions de nœuds associées à une longueur de diffusion (positive ou négative) infinie. Les deux lignes pointillées verticales correspondent à deux exemples de positions de nœuds de l'onde  $s$  à énergie nulle, le premier correspondant au cas particulier  $\lambda = -2,75$  (ronds noirs) et le second à  $\lambda = 0,58$  (ronds blancs). . . . . 57

|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.2  | Équivalent de la figure 2.1, mais en coordonnées polaires $(r, \theta)$ . Le rayon $r$ correspond à la position des nœuds, en unités réduites, et l'angle $\theta$ est relié à la longueur de diffusion réduite par la relation $\lambda = \tan(\theta)$ . Les deux lignes en pointillés représentent les mêmes exemples que ceux de la figure précédente, à savoir $\lambda = -2,75$ ( $\theta = -70^\circ$ , ronds noirs) et $\lambda = 0,58$ ( $\theta = 30^\circ$ , ronds blancs). . . . .                                                                                                                                      | 58 |
| 2.3  | Schéma expérimental simplifié utilisé pour mesurer les énergies des derniers niveaux liés du potentiel $X^1\Sigma_g^+$ de $\text{Na}_2$ . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 60 |
| 2.4  | Exemple de spectre. $\vec{F} = \vec{F}_1 + \vec{F}_2 + \vec{\ell}$ est le moment angulaire total des deux atomes. Le zéro de l'échelle des fréquences est arbitraire. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 60 |
| 2.5  | Partie asymptotique des fonctions d'onde radiales correspondant aux cinq derniers niveaux liés du potentiel du fondamental de $\text{Na}_2$ (avec $F_1 = F_2 = 1$ , $F_t = 2$ ). Ces fonctions d'onde ne sont pas normalisées ; elles sont ajustées de sorte que la partie interne soit environ la même pour toutes les fonctions d'onde. Les lignes en pointillés joignent les nœuds successifs ayant la même valeur de $i$ , pour $i = 61$ à $65$ . La fonction d'onde en pointillés correspond à l'onde $s$ à énergie nulle obtenue en utilisant la valeur de la longueur de diffusion déterminée au paragraphe 2.2.2.4. . . . . | 63 |
| 2.6  | Illustration de la procédure d'extrapolation. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 65 |
| 2.7  | Zoom de la région $E = 0$ (seuil) du précédent graphe. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 66 |
| 2.8  | Courbes de potentiel et fonctions d'onde. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 71 |
| 2.9  | Transitions optiques mises en jeu dans la réaction de photoassociation avec des atomes froids de césium. (a) Photoassociation et désexcitation spontanée correspondant à la transition $0_g^- \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ . (b) Ionisation à deux photons résonants des niveaux du potentiel $a^3\Sigma_u^+$ . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 73 |
| 2.10 | Intensité du signal de photoassociation relatif aux raies $J = 2$ des états vibrationnels du puits externe du potentiel $0_g^- P_{3/2}$ en fonction du décalage en fréquence du laser de photoassociation. La courbe (a) (ronds noirs) a été obtenue avec des atomes froids non polarisés dans l'état $f = 4$ alors que la courbe (b) (ronds blancs) a été obtenue avec des atomes froids polarisés dans le sous niveau Zeeman $f = 4$ , $M_f = 4$ . Sur cette seconde courbe apparaissent neuf minima d'intensité. . . . .                                                                                                         | 75 |
| 2.11 | Structure rotationnelle du niveau $v = 6$ de l'état $0_g^- P_{3/2}$ pour des atomes non polarisés (a) et pour des atomes polarisés dans l'état $f = 4$ , $M_f = 4$ (b). On remarque dans le second cas la disparition des raies rotationnelles de valeurs $J$ impaires. Par ailleurs, aucun signal n'est observé pour $J = 4$ , si bien que l'on peut considérer que la seule onde partielle impliquée dans la réaction de photoassociation avec des atomes froids polarisés est l'onde $s$ ( $\ell = 0$ ). . . . .                                                                                                                 | 77 |
| 2.12 | Détails des minima 2 à 6. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 78 |
| 2.13 | Principe de la détermination des zéros d'intensité lorsque ceux-ci ne correspondent pas à des valeurs entières du nombre quantique de vibration $v$ . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 81 |

|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.14 | Procédure d'analyse des minima d'intensité. (a) Calculs de l'intégrale de recouvrement (2.15) pour une fonction d'onde initiale asymptotique obtenue après avoir fixé les paramètres $a_T$ et $C_6$ et plusieurs fonctions d'onde vibrationnelles « entourant » le minimum. (b) Détermination de la valeur de $\theta_T$ correspondant à la position expérimentale du minimum, à $C_6$ fixé. . . . .                                                                                                                                                                            | 81 |
| 2.15 | Angle caractéristique de la longueur de diffusion, $\theta_T = \tan^{-1}(a_T/\alpha_{scf})$ (cf. équation (2.5)) en fonction du paramètre $C_6$ . Les différentes courbes correspondent aux valeurs de $\theta_{T,n}^*(C_6)$ obtenues pour les minima 2 à 6. Pour une valeur de $\theta_T$ supérieure à $90^\circ$ (ligne pointillée), la longueur de diffusion $a_T$ est négative. Les résultats de notre analyse sont représentés en traits pleins. . . . .                                                                                                                   | 82 |
| 2.16 | Détermination du couple $\{\hat{C}_6, \hat{\theta}_T\}$ compatible avec l'ensemble des minima. (a) Détermination de $\hat{C}_6$ . (b) Détermination de $\hat{\theta}_T$ . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 84 |
| 2.17 | Superposition du spectre expérimental de la figure 2.10 (b) (ronds blancs) et du spectre théorique (ronds noirs) obtenu en multipliant les carrés des recouvrements (2.15) par les rapports de branchement avec les états liés du potentiel triplet du fondamental. Ce calcul utilise le potentiel $RKR 0_g^- P_{3/2}$ de la référence [46]. Quant au calcul de la fonction d'onde radiale du fondamental, il utilise les paramètres suivants : $C_6 = 6510$ u.a., $C_8 = 954600$ u.a., $C_{10} = 135800000$ u.a., $\mathcal{D}^{echg} = 0,00007$ et $a_T = -530 a_0$ . . . . . | 84 |
| 2.18 | Superposition du spectre expérimental de la figure 2.10 (b) (ronds blancs) et du spectre théorique (ronds noirs) obtenu en multipliant les carrés des recouvrements (2.15) par les rapports de branchement avec les états liés du potentiel triplet du fondamental. Ce calcul utilise le potentiel $0_g^- P_{3/2}$ de la référence [7]. Quant au calcul de la fonction d'onde radiale du fondamental, il utilise les paramètres suivants : $C_6 = 6730$ u.a., $C_8 = 954600$ u.a., $C_{10} = 135800000$ u.a., $\mathcal{D}^{echg} = 0,00007$ et $a_T = \infty$ . . . . .        | 88 |
| 2.19 | Puits externe du potentiel $0_g^- P_{3/2}$ des référence [46] (ronds blancs) et [7] (trait continu). Les différences entre ces deux potentiels à grande distance (a) et autour de la distance d'équilibre (b) sont également représentées. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 89 |
| 2.20 | Superposition du spectre expérimental de la figure 2.10 (b) (ronds blancs) et des spectres théoriques (ronds noirs) obtenus en utilisant (a) le potentiel $RKR 0_g^- P_{3/2}$ de la référence [46] et (b) le potentiel $0_g^- P_{3/2}$ de la référence [7]. Le calcul de la fonction d'onde radiale du fondamental utilise les paramètres suivants : $C_6 = 6830$ u.a., $C_8 = 954600$ u.a., $C_{10} = 135800000$ u.a., $\mathcal{D}^{echg} = 0,0000875$ u.a. et $a_T = 2476 a_0$ . . . . .                                                                                     | 90 |
| 2.21 | Superposition du spectre expérimental de la figure 2.10 (b) (ronds blancs) et des spectres théoriques (ronds noirs) obtenus en utilisant le potentiel $RKR$ de la référence [46] avec un niveau vibrationnel supplémentaire (a) et ce même potentiel auquel deux niveaux vibrationnels ont été ajoutés (b). Le calcul de la fonction d'onde radiale du fondamental utilise les paramètres suivants : $C_6 = 6830$ u.a., $C_8 = 954600$ u.a., $C_{10} = 135800000$ u.a., $\mathcal{D}^{echg} = 0,0000875$ u.a. et $a_T = 2476 a_0$ . . . . .                                     | 91 |



- 3.1 Signal d'ions  $\text{Cs}_2^+$  en fonction de la fréquence du laser de photoassociation, le piège étant configuré en PMO ou en dark SPOT. L'origine de l'échelle des fréquences est prise à la limite de dissociation  $6s_{1/2}f = 4 + 6p_{3/2}f' = 5$ . Par ailleurs, la calibration en fréquence du spectre en dark SPOT est décalée de deux fois la structure hyperfine afin de faire correspondre les raies vibrationnelles des deux spectres. . . . . 96
- 3.2 Zoom du signal d'ions  $\text{Cs}_2^+$  en fonction de la fréquence du laser de photoassociation, le piège étant configuré en dark SPOT. Le balayage lent du laser de photoassociation permet d'exhiber la structure des niveaux vibrationnels (a)  $v' = 0$ , (b)  $v' = 1$  et (c)  $v' = 2$  du potentiel  $1_u P_{3/2}$ . . . . . 98
- 3.3 Courbes de potentiel pour tous les états  $6s_{1/2} + 6s_{1/2}$ . L'énergie de la plus haute courbe de potentiel ( $F_t = 8$ ) a été retranchée à l'ensemble des courbes. Enfin, les asymptotes sont dénommées par les moments angulaires  $F_1$  et  $F_2$  des deux atomes. . . . . 99
- 3.4 Ensemble des 71 courbes de potentiel adiabatiques de l'état  $1_u P_{3/2}$ , incluant la structure hyperfine. En encart, détail de la structure hyperfine au fond du puits de potentiel. 99
- 3.5 Détail de la structure du niveau vibrationnel  $v' = 0$  de l'état  $1_u P_{3/2}$ . La position des raies calculées en suivant la méthode exposée dans le texte est représentée en dessous. La valeur de  $J'$  est noté sur les raies bleues du spectre, dans la situation où ce nombre quantique est approximativement bon. La fréquence de la première raie est prise arbitrairement comme zéro. . . . . 101
- 3.6 Détail de la structure  $v' = 0$  de l'état  $1_u P_{3/2}$ . Les résultats du calcul donnant la position et l'intensité des raies sont représentés en miroir. Les valeurs de  $f(\ell)$  sont respectivement  $f(0) = 1$ ,  $f(1) = 1,3$ ,  $f(2) = 0,3$ ,  $f(3) = 0,1$  et  $f(4) = 0,05$ . . . . . 104
- 3.7 Détail de la partie rouge de la structure du niveau  $v' = 1$ . Les valeurs de  $F'$  de chacune des raies sont indiquées en dessous du spectre. Pour les états symétriques ( $\epsilon' = 1$ ), les valeurs de  $F'$  varient de 9 à 2. Quant aux états antisymétriques ( $\epsilon' = -1$ ), les valeurs de  $F'$  vont de 7 à 2. . . . . 105
- 3.8 Détail de la structure du niveau vibrationnel  $v' = 1$  de l'état  $1_u P_{3/2}$ . La position des raies calculées en suivant la méthode exposée dans le texte est représentée en dessous. Les contributions des différentes valeurs de  $F'$  sont indiquées séparément. Le spectre (a) a été réalisé avec le laser de photoassociation polarisé  $\sigma^+$  et le spectre (b) avec une polarisation  $\sigma^{lin}$  (linéaire et orthogonale au champ magnétique servant à polariser les atomes froids). La fréquence de la première raie est prise arbitrairement comme zéro. . 109
- 3.9 Détail de la structure du niveau vibrationnel  $v' = 1$  de l'état  $1_u P_{3/2}$ . La position des raies calculées en suivant la méthode exposée dans le texte est représentée en dessous. Les contributions des différentes valeurs de  $F'$  sont indiquées séparément. Ce spectre a été réalisé avec le laser de photoassociation polarisé  $\sigma^-$ . La fréquence de la première raie est prise arbitrairement comme zéro. . . . . 112

- 4.1 Spectre obtenu en utilisant le niveau rovibrationnel  $v'_A = 120$ ,  $J'_A = 3$  de l'état  $A$  comme niveau intermédiaire. Les règles de sélection assurent que seules les niveaux liés avec une valeur de  $\ell$  paire sont observables. Les niveaux hyperfins  $v''_X = 64 X^1\Sigma_g^+$  sont étiquetés par  $\ell$ ,  $F_t$  et les quatre raies  $a^3\Sigma_u^+$  sont indiquées par des flèches. Le zéro d'énergie correspond à la limite de dissociation  $\text{Na}(F_1 = 1) + \text{Na}(F_2 = 1)$ . . . . . 116
- 4.2 Spectre obtenu en utilisant le niveau rovibrationnel  $v'_A = 140$ ,  $J'_A = 2$  de l'état  $A$  comme niveau intermédiaire. Les lignes en pointillés indiquent les trois limites de dissociation hyperfines  $F_1 + F_2$ . . . . . 117
- 4.3 Évolution des niveaux d'énergie liés  $\ell = 0$  des trois voies couplées  $2_s$  en fonction de  $R_S$ . Pour ce calcul utilisant les équations couplées, les valeurs  $C_6 = 1539$  a.u.,  $R_T = 13,8114 a_0$  et  $p_T = -0,040 a_0/\text{cm}^{-1}$  ont été utilisées. Les traits en pointillés indiquent les positions des niveaux d'énergie expérimentaux, repérés par rapport à la limite de dissociation  $\text{Na}(F_1 = 2) + \text{Na}(F_2 = 2)$ . Leurs intersections avec les niveaux calculés s'alignent selon une droite, dont l'abscisse à l'origine et la pente valent respectivement  $R_S^0 = 13,96 a_0$  et  $p_S = -0,02 a_0/\text{cm}^{-1}$ . . . . . 122
- 4.4 Positions  $\tilde{R}_t^0$  vs valeurs des potentiels triplet hyperfins à la distance  $R = 15 a_0$  (cf. figure 1.1). La pente de la droite en pointillés correspond à  $p_T = -0,04057 a_0/\text{cm}^{-1}$ . . . . . 126
- 4.5 Variation du déphasage à grande distance de la solution de la voie ouverte en fonction de l'énergie, à la traversée de la résonance située à  $0,04288 \text{ cm}^{-1}$  (trait plein). La variation de la dérivée de ce déphasage par rapport à l'énergie est également représentée (trait pointillé). . . . . 127
- 4.6 Exemples de solutions physiques de la voie (2) calculées dans le cas des trois voies couplées  $2_s$  pour différentes valeurs de l'énergie inférieures à l'énergie du seuil de cette voie,  $-\Delta_{shf}$  : (a)  $-0,002 \text{ cm}^{-1}$ , (b)  $-0,001 \text{ cm}^{-1}$ , (c)  $-0,0001 \text{ cm}^{-1}$  et (d)  $-0,00001 \text{ cm}^{-1}$ . 129
- 4.7 Principe de l'expérience de photoassociation à deux couleurs : un premier laser  $L_1$  de fréquence fixe réalise la photoassociation vers le niveau excité  $|e\rangle$ . Un second laser  $L_2$  de fréquence accordable est ensuite appliqué. À cause du déplacement lumineux engendré par  $L_2$ , l'efficacité de la photoassociation diminue lorsque la fréquence de ce laser est à résonance entre le niveau excité  $|e\rangle$  et un niveau lié du fondamental. . . . . 133
- 4.8 Exemple de spectre obtenu par photoassociation à deux couleurs. Le zéro d'énergie correspond à la limite de dissociation  $F_1 = 3 + F_2 = 3$ . Les flèches indiquent les positions expérimentales des niveaux des potentiels du fondamental. . . . . 136
- 4.9 Positions des nœuds des trois composantes radiales des fonctions d'onde couplées  $6s$ . 141
- 4.10 Zoom de la région  $14 - 16 a_0$  du précédent graphe. . . . . 142

|     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |     |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| A.1 | Détail des différents référentiels utilisés pour repérer la molécule diatomique. On passe du repère fixe ( $\mathcal{R}_O^{(fixe)}$ ) au repère du centre de masse des noyaux ( $\mathcal{R}_G^{(fixe)}$ ) par une translation. Pour passer de ce nouveau repère au repère moléculaire tournant ( $\mathcal{R}_G^{(mol)}$ ), on effectue une rotation d'un angle $\varphi'$ autour de $GZ'$ , suivie d'une rotation d'un angle $\theta'$ autour de $GY'$ . L'axe $Gz$ est ainsi confondu avec l'axe moléculaire dirigé de $B$ vers $A$ par $\vec{R} = \vec{B}A$ . Signalons que $\vec{R}' = \vec{R}$ est marqué d'un prime pour indiquer que ses coordonnées sont repérées dans ( $\mathcal{R}_G^{(fixe)}$ ), alors que les coordonnées de $\vec{R}$ sont repérées dans ( $\mathcal{R}_G^{(mol)}$ ). Enfin, indiquons que les projections des moments angulaires sur l'axe internucléaire $Gz$ sont notées par des lettres minuscules ( $m$ ) alors que les projections sur l'axe fixe $GZ'$ sont notées par des lettres majuscules ( $M$ ). . . . . | 150 |
| B.1 | Exemples d'ondes $s$ au seuil $u_{0,0}(r)$ pour une longueur de diffusion $a$ positive (a) et négative (b). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 176 |
| B.2 | (a) représentation des paramètres définissant le puits de potentiel. (b) évolution de la longueur de diffusion en fonction de $K_0 = \sqrt{2\mu V_0}/\hbar$ . La longueur de diffusion peut être positive ou négative. Elle diverge pour des valeurs de $K_0$ correspondant à l'apparition d'un niveau lié dans le puits. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 176 |
| C.1 | Diagramme des premiers niveaux d'énergie du sodium. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 190 |
| C.2 | Diagramme des premiers niveaux d'énergie du césium. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 192 |



# Liste des tableaux

|     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |     |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.1 | Énergies des derniers niveaux liés du potentiel $^1\Sigma_g^+$ du fondamental de $\text{Na}_2$ , avec $J'' = \ell = 0$ . Le zéro d'énergie correspond à la limite de dissociation $((3s)^2S_{1/2}, F_1 = 1 + (3s)^2S_{1/2}, F_2 = 1)$ . . . . .                                                                                                      | 61  |
| 2.2 | Différentes déterminations du coefficient $C_6$ pour l'interaction $\text{Na-Na}$ , avec la référence donnée dans la première colonne. L'avant dernière valeur utilise une valeur de la polarisabilité de l'atome de sodium récemment mesurée [41]. . . . .                                                                                          | 67  |
| 2.3 | Valeurs calculées des longueurs de diffusion (en rayon de Bohr $a_0$ ) avec $F_t = 0$ et $F_t = 2$ , en utilisant deux valeurs du coefficient $C_6$ , dont la référence est mentionnée dans la première colonne. Les valeurs indiquées entre parenthèses correspondent à un potentiel en $R^{-6}$ . L'incertitude estimée est de $1,6 a_0$ . . . . . | 67  |
| 2.4 | Position en énergie $\Delta_n^{exp} \pm \sigma_n$ des zéros d'intensité du spectre de photoassociation de l'état $0_g^- P_{3/2}$ (cf. figures 2.10 (b) et 2.12). À titre indicatif, la position du point tournant classique externe $R_v^{ext}$ correspondant aux niveaux vibrationnels associés aux minima est donnée. . . . .                      | 79  |
| 2.5 | Différentes déterminations des coefficients $C_6$ , $C_8$ et $C_{10}$ pour l'interaction $\text{Cs-Cs}$ , avec la référence donnée dans la première colonne. . . . .                                                                                                                                                                                 | 80  |
| 2.6 | Différentes déterminations de la longueur de diffusion triplet du césium. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                    | 85  |
| 3.1 | Décomposition du premier état $ (1)0; 7s\rangle$ du niveau $v' = 0$ sur la base $ j'_2 F'_1 F'_2 F'_t m'_{F_t} \epsilon'; F' M'_F\rangle_{sym}^{mol}$ . Seuls les carrés des dix premières composantes sont donnés. . . . .                                                                                                                          | 106 |
| 3.2 | Décomposition des état $ (1)1; 7s\rangle$ , $ (1)1; 6a\rangle$ , $ (2)1; 6a\rangle$ et $ (1)1; 5s\rangle$ du niveau $v' = 1$ sur la base $ j'_2 F'_1 F'_2 F'_t m'_{F_t} \epsilon'; F' M'_F\rangle_{sym}^{mol}$ . Pour chacun de ces états, seuls les carrés des dix premières composantes sont donnés. . . . .                                       | 107 |
| 4.1 | Énergies $E_{\{F_t, \ell\}}^{exp} \pm \sigma_{\{F_t, \ell\}}^{exp}$ des niveaux de $F_t$ pair par rapport à la limite de dissociation $((3s)^2S_{1/2}, F_1 = 1 + (3s)^2S_{1/2}, F_2 = 1)$ . L'astérisque * indique une résonance. . . . .                                                                                                            | 119 |
| 4.2 | Énergies $E_{\{F_t, \ell\}}^{exp} \pm \sigma_{\{F_t, \ell\}}^{exp}$ des niveaux de $F_t$ impair par rapport à la limite de dissociation $((3s)^2S_{1/2}, F_1 = 1 + (3s)^2S_{1/2}, F_2 = 1)$ . L'astérisque * indique une résonance. . . . .                                                                                                          | 120 |
| 4.3 | Positions $\hat{E}_R$ et largeurs $\hat{\Gamma}$ des résonances déterminées par le calcul. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                   | 125 |

- 4.4 Longueurs de diffusion associées aux potentiels hyperfins du fondamental de  $\text{Na}_2$ . La longueur de diffusion du potentiel triplet  $a_T$  correspond à la valeur  $F_1 = F_2 = M_{F_1} = M_{F_2} = 2$ . . . . . 131
- 4.5 Énergies  $E_{\{6s, \ell\}}^{exp}$  des niveaux  $F_t = 6$  du césium par rapport à la limite de dissociation  $((6s)^2S_{1/2}, F_1 = 3 + (6s)^2S_{1/2}, F_2 = 3)$ . L'astérisque \* indique une résonance. . . . . 137

# Bibliographie

- [1] E.R.I. Abraham, W.I. McAlexander, J.M. Gerton, R.G. Hulet, R. Côté, and A. Dalgarno. Singlet  $s$ -wave scattering lengths of  $^6\text{Li}$  and  $^7\text{Li}$ . *Phys. Rev. A* **53**, page R3713, 1996.
- [2] E.R.I. Abraham, W.I. McAlexander, C.A. Sackett, and R.G. Hulet. Spectroscopic determination of the  $s$ -wave scattering length of lithium. *Phys. Rev. Lett.* **74**, page 1315, 1995.
- [3] M. Abramowitz and I.A. Stegun, editors. *Handbook of mathematical functions with formulas, graphs and mathematical tables*. Dover publications, 1972.
- [4] C.S. Adams and E. Riis. Laser cooling and trapping of neutral atoms. *Prog. Quant. Electr.* **21**, page 1, 1997.
- [5] R.M.C. Ahn, J.P.H.W. v.d. Eijnde, and B.J. Verhaar. Calculations of nuclear-spin-relaxation rate for spin-polarized atomic hydrogen. *Phys. Rev. B* **27**, page 5424, 1983.
- [6] C. Amiot and O. Dulieu. The  $\text{Cs}_2$  ground electronic state by Fourier transform spectroscopy : dispersion coefficients. *J. Chem. Phys.*, page 5155, 2002.
- [7] C. Amiot, O. Dulieu, R.F. Gutterres, and F. Masnou-Seeuws. Accurate determination of the  $\text{Cs}_2$   $0_g^-(P_{3/2})$  potential curve and of  $\text{Cs } 6P_{1/2,3/2}$  atomic radiative lifetimes from photoassociation spectroscopy. *Phys. Rev. A*, 2003. à paraître.
- [8] M.H. Anderson, J.R. Ensher, M.R. Matthews, C.E. Wieman, and E.A. Cornell. Observation of Bose-Einstein condensation in a dilute atomic vapor. *Science* **269**, page 198, 1995.
- [9] M. Arndt, M. Ben Dahan, D. Guéry-Odelin, M.W. Reynolds, and J. Dalibard. Observation of a zero-energy resonance in  $\text{Cs}$ - $\text{Cs}$  collisions. *Phys. Rev. Lett.* **79**, page 625, 1997.
- [10] S.H. Autler and C.H. Townes. Stark effect in rapidly varying fields. *Phys. Rev.* **100**, page 703, 1955.
- [11] G. Avila et al. *Metrologia* **22**, page 11, 1986.
- [12] M. Aymar, C.H. Greene, and E. Luc-Koenig. Multichannel Rydberg spectroscopy of complex atoms. *Rev. Mod. Phys.* **68**, page 1015, 1995.
- [13] J.T. Bahns, P.L. Gould, and W.C. Stwalley. Formation of cold ( $T \leq 1$  K) molecules. *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **42**, page 171, 2000.

- [14] A. Beckmann, K.D. Böklen, and D. Elke. Precision measurements of the nuclear magnetic dipole moments of  $^6\text{Li}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{39}\text{K}$  and  $^{41}\text{K}$ . *Z. Phys.* **270**, page 173, 1974.
- [15] J.A. Beswick. Introduction à la physique moléculaire. Cours de DEA Physique Atomique, Moléculaire et Lasers.
- [16] J.M. Blatt. *J. Comp. Phys.* **1**, page 382, 1967.
- [17] H.M.J.M. Boesten, C.C. Tsai, B.J. Verhaar, and D.J. Heinzen. Observation of a shape resonance in cold-atom scattering by pulsed photoassociation. *Phys. Rev. Lett.* **77**, page 5194, 1996.
- [18] Olivier Bouty. *Énergie d'interaction d'échange à grande distance internucléaire dans une molécule diatomique*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon-1, 1994.
- [19] C.C. Bradeley, C.A. Sackett, J.J. Tolett, and R.G. Hulet. Evidence of Bose-Einstein condensation in an atomic gas with attractive interactions. *Phys. Rev. Lett.* **75**, page 1687, 1995.
- [20] C. Chin, V. Vuletić, A.J. Kerman, and S. Chu. High resolution Feshbach spectroscopy of cesium. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2000.
- [21] S. Chu. Nobel lecture : the manipulation of neutral particles. *Rev. Mod. Phys.* **70**, page 685, 1998.
- [22] S. Chu, L. Hollberg, J.E. Bjorkholm, A. Cable, and A. Ashkin. Three-dimensional viscous confinement and cooling of atoms by resonance radiation pressure. *Phys. Rev. Lett.* **55**, page 48, 1985.
- [23] C. Cohen-Tannoudji. Nobel lecture : manipulating atoms with photons. *Rev. Mod. Phys.* **70**, page 707, 1998.
- [24] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, and Franck Laloë. *Mécanique quantique*. Hermann, 1996.
- [25] Claude Cohen-Tannoudji, Jacques Dupont-Roc, and Gilbert Grynberg. *Processus d'interaction entre photons et atomes*. Savoirs Actuels. InterÉditions/Éditions du CNRS, 1996.
- [26] D. Comparat, C. Drag, A. Fioretti, O. Dulieu, and P. Pillet. Photoassociative spectroscopy and formation of cold molecules in cold cesium vapor : trap-loss spectrum versus ion spectrum. *J. Mol. Spectrosc.* **195**, page 229, 1999.
- [27] D. Comparat, C. Drag, B. Laburthe Tolra, A. Fioretti, P. Pillet, A. crubellier, O. Dulieu, and F. Masnou-Seeuws. Formation of cold  $\text{Cs}_2$  ground state molecules through photoassociation in the  $1_u$  pure long-range state. *Eur. Phys. J. D11*, page 59, 2000.
- [28] Daniel Comparat. *Formation de molécules froides par photoassociation d'atomes froids de césium. Mise en évidence de forces longues portée entre atomes froids excités de césium*. PhD thesis, Université de Paris Sud, 1999.



- [29] Ph. Courteille, R.S. Freeland, D.J. Heinzen, F.A. van Abeelen, and B.J. Verhaar. Observation of a Feshbach resonance in cold atom scattering. *Phys. Rev. Lett.* **81**, page 69, 1998.
- [30] A. Crubellier, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, M. Elbs, H. Knöckel, and E. Tiemann. Simple determination of  $\text{Na}_2$  scattering lengths using observed bound levels at the ground state asymptote. *Eur. Phys. J. D* **6**, page 211, 1999.
- [31] R. Côté, A. Dalgarno, Y. Sun, and R.G. Hulet. Photoabsorption of ultracold atom and the scattering length. *Phys. Rev. Lett.* **74**, page 3581, 1995.
- [32] F. Dalfovo, S. Giorgini, L.P. Pitaevskii, and S. Stringari. Theory of Bose-Einstein condensation in trapped gases. *Rev. Mod. Phys.* **71**, page 463, 1999.
- [33] K.B. Davis, M.O. Mowes, 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.* **55**, 1995.
- [34] 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 constant for alkali-metal atoms. *Phys. Rev. Lett.* **82**, page 3589, 1999.
- [35] A. Derevianko and S.G. Porsev. Determination of lifetimes of  $6P_J$  levels and ground-state polarizability of Cs from the van der Waals coefficient  $C_6$ . *Phys. Rev. A* **65**, page 053403, 2002.
- [36] T.P. Dinnen, K.R. Vogel, E. Arimondo, J.L. Hall, and A. Gallagher. Cold collisions of  $\text{Sr}^*$ -Sr in a magneto-optical trap. *Phys. Rev. A* **59**, page 1216, 1999.
- [37] C. Drag, B. Laburthe Tolra, O. Dulieu, D. Comparat, M. Vatasescu, S. Boussen, S. Guibal, A. Crubellier, and P. Pillet. Rates for photoassociation and formation of cold molecules. *IEEE* **36** **12**, page 1378, 2000.
- [38] C. Drag, B. Laburthe Tolra, B. T'Jampens, D. Comparat, M. Allegrini, A. Crubellier, and P. Pillet. Photoassociative spectroscopy as a self-sufficient tool for the determination of the Cs triplet scattering length. *Phys. Rev. Lett.* **85**, page 1408, 2000.
- [39] Cyril Drag. *Photoassociation d'atomes froids. Formation et caractérisation d'un nuage froid de molécules diatomiques de césium*. PhD thesis, Université de Paris Sud, 2000.
- [40] A. Einstein. *Phys. Zeitschrift*, vol. XVIII, page 121, 1917.
- [41] C.R. Ekstrom, J. Schmiedmayer, M.S. Chapman, T.D. Hammond, and D.E. Pritchard. Measurement of the electric polarizability of sodium with an atom interferometer. *Phys. Rev. A* **51**, page 3883, 1995.
- [42] M. Elbs, H. Knöckel, T. Laue, C. Samuelis, and E. Tiemann. Observation of the last bound levels near the  $\text{Na}_2$  ground-state asymptote. *Phys. Rev. A* **59**, page 3665, 1999.

- [43] Enrico Fermi summer school. *Collisional dynamics of ultra-cold atomic gases*, Verenna, Italy, july 1998. J. Dalibard.
- [44] Enrico Fermi summer school. *Ultracold atomic interactions*, Verenna, Italy, july 1998. D.J. Heinzen.
- [45] A. Fioretti, D. Comparat, A. Crubellier, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, and P. Pillet. Formation of cold  $\text{Cs}_2$  molecules through photoassociation. *Phys. Rev. Lett.* **80**, page 4402, 1998.
- [46] A. Fioretti, D. Comparat, C. Drag, C. Amiot, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, and P. Pillet. Photoassociative spectroscopy of the  $\text{Cs}_2$   $0_g^-$  long-range state. *Eur. Phys. J. D* **5**, page 389, 1999.
- [47] A. Fioretti, D. Comparat, C. Drag, T.F. Gallagher, and P. Pillet. Long-range forces between cold atoms. *Phys. Rev. Lett.* **82**, page 1839, 1999.
- [48] D.G. Fried, T.C. Killian, L. Willmann, D. Landhuis, S.C. Moss, D. Kleppner, and T.J. Greytak. Bose-Einstein condensation of atomic hydrogen. *Phys. Rev. Lett.* **81**, page 3811, 1998.
- [49] H. Friedrich. *Theoretical atomic physics*. Springer Verlag, 1998.
- [50] C. Gabbanini, A. Fioretti, A. Lucchesini, S. Gozzini, and M. Mazzoni. Cold rubidium molecules formed in a magneto-optical trap. *Phys. Rev. Lett.* **84**, page 2814, 2000.
- [51] B. Gao. Theory of slow-atom collisions. *Phys. Rev. A* **54**, page 2022, 1996.
- [52] J.R. Gardner, R.A. Cline, J.D. Miller, D.J. Heinzen, H.M.J.M. Boesten, and B.J. Verhaar. Collisions of doubly spin-polarized, ultracold  $^{85}\text{Rb}$  atoms. *Phys. Rev. Lett.* **74**, page 3764, 1995.
- [53] U. Gaubatz, P. Rudecki, S. Schiemann, and K. Bergmann. *J. Chem. Phys.* **92**, page 5363, 1990.
- [54] A. Giusti-Suzor and U. Fano. Alternative parameters of channel interactions : I. Symmetry analysis of the two-channel coupling, II. A hamiltonian model, III. Note on a narrow band in the Ba  $J = 2$  spectrum. *J. Phys. B* **17**, pages 215,4267,4277, 1984.
- [55] G.F. Gribakin and V.V. Flambaum. Calculation of the scattering lengths in atomic collisions using the semiclassical approximation. *Phys. Rev. A* **48**, page 546, 1993.
- [56] R.F. Gutterres, C. Amiot, A. Fioretti, C. Gabbanini, M. Mazzoni, and O. Dulieu. Determination of the  $^{87}\text{Rb}$   $5p$  state dipole matrix element and radiative lifetime from photoassociation spectroscopy of the  $\text{Rb}_2$   $0_g^-(P_{3/2})$  long-range state. *Phys. Rev. A* **66**, page 014502, 2002.
- [57] G. Hadinger, S. Magnier, and M. Aubert-Frécon. A particular case of asymptotic formulas for exchange energy between two long-range interacting atoms with open valence

- shelle of ant type : application to the ground state of alkali dimers. *J. Mol. Spectrosc.* **175**, page 441, 1996.
- [58] N. Herschbach, P.J.J. Tol, W. Vassen, W. Hogervorst, G.R. Woestenenk, G.R. Thomsen, P. van der Straten, and A. Niehaus. Photoassociation spectroscopy of cold He( $2^3S$ ) atoms. *Phys. Rev. Lett.* **84**, page 1874, 2000.
- [59] T.W. Hänsch and A.L. Schawlow. Cooling of gases by laser radiation. *Opt. Comm.* **13**, page 68, 1975.
- [60] C.J. Joachain. *Quantum collision theory*. North Holland, 1983.
- [61] K.M. Jones, S. Maleki, S. Bize, P.D. Lett, C.J Williams, H. Richling, H. Knöckel, E. Tiedemann, H. Wang, P.L. Gould, and W.C. Stwalley. *Phys. Rev. A* **54**, page R1006, 1996.
- [62] K.M. Jones, S. Maleki, L.P. Ratliff, and P.D. Lett. Direct measurement of the ground-state dissociation energy of  $\text{Na}^2$ . *J. Phys. B* **30**, page 289, 1997.
- [63] B.R. Judd. *Angular momentum theory for diatomic molecules*. Academic Press, 1975.
- [64] P.S. Julienne. Cold binary atomic collisions in a light field. *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.* **101**, page 487, 1996.
- [65] P.S. Julienne, A.M. Smith, and K. Burnett. Theory of collisions between laser cooled atoms. *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **30**, page 141, 1993.
- [66] A. Kastler. *J. Phys. Rad.* **11**, page 255, 1950.
- [67] W. Ketterle, K.B. Davis, M.A. Joffe, A. Martin, and D.E. Pritchard. High density of cold atoms in a dark spontaneous-force optical trap. *Phys. Rev. Lett* **70**, page 2253, 1993.
- [68] W. Ketterle and N.J. Van Druten. Evaporative cooling of trapped atoms. *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **37**, page 181, 1996.
- [69] P. Kharchenko, J.F. Babb, and A. Dalgarno. Long-range interactions of sodium atoms. *Phys. Rev. A* **55**, page 3566, 1997.
- [70] P.L. Klapur and R. Peierls. The dispersion formula for nuclear reactions. *Proc. Roy. Soc. A* **166**, page 277, 1938.
- [71] S.J.J.M.F Kokkelmans, B.J. Verhaar, and K. Gibble. Prospects for Bose-Einstein condensation in cesium. *Phys. Rev. Lett.* **81**, page 951, 1998.
- [72] V. Kokoouline, C. Drag, P. Pillet, and F. Masnou-Seeuws. Lu-Fano plot for interpretation of the photoassociation spectra. *Phys. Rev. A* **65**, page 062710, 2002.
- [73] V. Kokoouline, O. Dulieu, and F. Masnou-Seeuws. Theoretical treatment of channel mixing in excited  $\text{Rb}_2$  and  $\text{Cs}_2$  ultracold molecules : perturbations in  $0_u^+$  photoassociation and fluorescence spectra. *Phys. Rev. A* **62**, page 022504, 2000.
- [74] Viatcheslav Kokoouline. *Traitement théorique des molécules froides : mise au point de méthodes numériques*. PhD thesis, Université de Paris Sud, 1999.

- [75] S. Kotochigova, E. Tiesinga, and P.S. Julienne. Relativistic *ab initio* treatment of the second-order spin-orbit splitting of the  $a^3\Sigma_u^+$  potential of rubidium and cesium dimers. *Phys. Rev. A* **63**, page 012517, 2000.
- [76] Bruno Laburthe Tolra. *Atomes, molécules et plasmas ultra-froids : transition d'un gaz de Rydberg gelé vers un plasma ultra-froid, contrôle de collisions de photoassociation dans des schémas de résonance de Feshbach et de transition Raman stimulée*. PhD thesis, Université de Paris Sud, 2001.
- [77] L. Landau and E. Lifchitz. *Mécanique quantique*. Mir Moscou, 1988.
- [78] H. Lefebvre-Brion and R.W. Field. *Perturbations in the spectra of Diatomic Molecules*. Academic Press, 1986.
- [79] R. Legere and K. Gibble. Quantum scattering in a juggling atomic fountains. *Phys. Rev. Lett.* **81**, page 5780, 1998.
- [80] P.J. Leo, E. Tiesinga, P.S. Julienne, D.K. Walter, S. Kadlecsek, and T.G. Walker. Elastic and inelastic collisions of cold spin-polarized  $^{133}\text{Cs}$  atoms. *Phys. Rev. Lett.* **81**, page 1389, 1998.
- [81] P.J. Leo, E. Tiesinga, C.J. Williams, and P.S. Julienne. non publié.
- [82] P.J. Leo, C.J. Williams, and P.S. Julienne. Collision properties of ultracold  $^{133}\text{Cs}$  atoms. *Phys. Rev. Lett.* **85**, page 2721, 2000.
- [83] V.S. Letokhov. *JETP Lett.* **7**, page 272, 1968.
- [84] P.D. Lett, K. Helmerson, W.D. Phillips, L.P. Ratliff, S.L. Rotston, and M.E. Washgul. Spectroscopy of  $\text{Na}_2$  by photoassociation of laser-cooled Na. *Phys. Rev. Lett.* **71**, page 2200, 1993.
- [85] L. Li, S.F. Rice, and R.W. Field. The  $\text{Na}_2$   $a^3\Sigma_u^+$  state. Rotationally resolved OODR  $^3\Pi_g - a^3\Sigma_u^+$  fluorescence spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **82**, page 1178, 1985.
- [86] Ch. Lisdat, N. Vanhaecke, D. Comparat, and P. Pillet. Line shape analysis of two-colour photoassociation spectra on the example of the  $\text{Cs}_2$  ground state. *Eur. Phys. J. D*, 2003. paru.
- [87] F. Maeder and W. Kutzelnigg. *Chem. Phys.* **42**, page 95, 1979.
- [88] M. Marinescu, J.F. Babb, and A. Dalgarno. Long-range potentials, including retardation, for the interaction of two alkali-metal atoms. *Phys. Rev. A* **50**, 1994.
- [89] M. Marinescu and A. Dalgarno. Dispersion forces and long-range electric transition dipole moments of alkali-metal dimer excited states. *Phys. Rev. A* **52**, page 311, 1995.
- [90] M. Marinescu and A. Dalgarno. Analytical interaction potentials of the long range alkali-metal dimers. *Z. Phys. D* **36**, page 239, 1996.
- [91] M. Marinescu, H.R. Sadeghpour, and A. Dalgarno. Dispersion coefficients for alkali-metal dimers. *Phys. Rev. A* **49**, page 982, 1994.

- [92] W.I. McAlexander, E.R.I. Abraham, N.W.M. Ritchie, C.J. Williams, H.T.C. Stoof, and R.G. Hulet. Precise radiative lifetime via photoassociation spectroscopy of ultracold lithium. *Phys. Rev. A* **51**, page R871, 1995.
- [93] R. McLone and E. Power. *Mathematika* **11**, page 91, 1964.
- [94] W.J. Meath. *J. Chem. Phys.* **48**, page 227, 1968.
- [95] Albert Messiah. *Mécanique quantique*. Dunod, 1960.
- [96] H. Metcalf and P. van der Straten. Cooling and trapping of neutral atoms. *Phys. Rep.* **244**, page 203, 1994.
- [97] F.H. Mies, E. Tiesinga, and P.S. Julienne. Manipulation of Feshbach resonances in ultracold atomic collisions using time-dependent magnetic fields. *Phys. Rev. A* **61**, page 022721, 2000.
- [98] F.H. Mies, C.J. Williams, P.S. Julienne, and M. Krauss. Estimating bounds on collisional relaxation rates of spin-polarized  $^{87}\text{Rb}$  atoms at ultracold temperatures. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **101**, page 521, 1996.
- [99] J.D. Miller, R.A. Cline, and D.J. Heinzen. Photoassociation spectrum of ultracold Rb atoms. *Phys. Rev. Lett.* **71**, page 2204, 1993.
- [100] M. Mizushima. *The theory of rotating diatomic molecules*. Wiley, 1975.
- [101] A.J. Moerdijk, W.C. Stwalley, R.G. Hulet, , and B.J. Verhaar. *Phys. Rev. Lett.* **72**, page 40, 1994.
- [102] A.J. Moerdijk, B.J. Verhaar, and A. Axelsson. Resonances in ultracold collisions of  $^6\text{Li}$ ,  $^7\text{Li}$  and  $^{23}\text{Na}$ . *Phys. Rev. A* **51**, page 4852, 1995.
- [103] C. Monroe, W. Swann, H. Robinson, and C. Wiemann. Very cold trapped atoms in a vapor cell. *Phys. Rev. Lett.* **65**, page 1571, 1990.
- [104] A.P. Mosk, N.W. Reynolds, and T.W. Hijmans. Photoassociation of spin-polarized hydrogen. *Phys. Rev. Lett.* **82**, page 307, 1999.
- [105] A.N. Nikolov, J.R. Ensher, E.E. Eyler, H. Wang, W.C. Stwalley, and P.L. Gould. Efficient production of ground-state potassium molecules at sub-mK temperatures by two-step photoassociation. *Phys. Rev. Lett.* **84**, page 246, 2000.
- [106] A.N. Nikolov, E.E. Eyler, X.T. Wang, J. Li, H. Wang, W.C. Stwalley, and P.L. Gould. Observation of ultracold ground-state potassium molecules. *Phys. Rev. Lett.* **82**, page 703, 1999.
- [107] T.F. O'Malley, L. Spruch, and L. Rosenberg. *J. Math. Phys.* **2**, 1961.
- [108] 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* **34**, page L27, 2001.

- [109] S.H. Patil and K.T. Tang. Multipolar polarizabilities and two- and three-body dispersion coefficients for alkali isoelectronic sequences. *J. Chem. Phys.* **106**, page 2298, 1997.
- [110] S.H. Patil and K.T. Tang. Polarizabilities and dispersion coefficients for alkali systems in second- and third-order perturbation. *Chem. Phys. Lett.* **301**, page 64, 1999.
- [111] F. Peirera Dos Santos, J. Léonard, J. Wang, C.J. Barrelet, F. Perales, E. Rasel, C.S. Unnikrishnan, M. Leduc, and C. Cohen-Tannoudji. Bose-Einstein condensation of metastable helium. *Phys. Rev. Lett.* **86**, page 3459, 2001.
- [112] W.D. Phillips. Nobel lecture : laser cooling and trapping of neutral atoms. *Rev. Mod. Phys.* **70**, page 721, 1998.
- [113] W.D. Phillips and H. Metcalf. Laser deceleration of an atomic beam. *Phys. Rev. Lett.* **48**, page 596, 1982.
- [114] P. Pillet, A. Crubellier, A. Bleton, O. Dulieu, P. Nosbaum, I. Mourachko, and F. Masnou-Seeuws. Photoassociation in a gas of cold alkali atoms : I. perturbative quantum approach. *J. Phys. B* **30**, page 2801, 1997.
- [115] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, and B.P. Flannery. *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, second edition, 1995.
- [116] E.L. Raab, M. Prentiss, A. Cable, S. Chu, and D.E. Pritchard. Trapping of neutral sodium atoms with radiation pressure. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1987.
- [117] A. Robert, O. Sirjean, A. Browaeys, J. Poupard, S. Nowak, D. Boiron, C.I. Westbrook, and A. Aspect. A Bose-Einstein condensate of metastable atoms. *Science* **292**, page 461, 2001.
- [118] C. Samuelis, E. Tiesinga, T. Laue, M. Elbs, H. Knöckel, and E. Tiemann. Cold atomic collisions studied by molecular spectroscopy. *Phys. Rev. A* **63**, page 012710, 2000.
- [119] R. Schlapp. Fine structure in the  $^3\Sigma$  ground state of the oxygen molecule, and the rotational intensity distribution in the atmospheric oxygen band. *Phys. Rev.* **51**, page 342, 1937.
- [120] J. Söding, D. Guéry-Odelin, P. Desbiolles, G. Ferrari, and J. Dalibard. Giant spin relaxation of an ultracold cesium gas. *Phys. Rev. Lett.* **80**, page 1869, 1998.
- [121] M.J. Seaton. *Rep. Prog. Phys.* **46**, page 167257, 1983.
- [122] A.J.F. Siegert. On the derivation of the dispersion formula for nuclear reactions. *Phys. Rev.* **56**, page 750, 1939.
- [123] D. Spelsberg, T. Lorenz, and W. Meyer. *J. Chem. Phys.* **99**, 1993.
- [124] D.A. Steck. Cesium D line data. Disponible à l'adresse <http://george.ph.utexas.edu/~dsteck/alkalidata>, 2002.
- [125] D.A. Steck. Sodium D line data. Disponible à l'adresse <http://george.ph.utexas.edu/~dsteck/alkalidata>, 2002.

- [126] M.J. Stephen. First-order dispersion forces. *Chem. Phys. Lett.* **40**, page 669, 1964.
- [127] H.T.C. Stoof, J.M.V.A Koelman, and B.J. Verhaar. Spin-exchange and dipole relaxation rates in atomic hydrogen : rigorous and simplified calculations. *Phys. Rev. B* **38**, page 4688, 1988.
- [128] W.C. Stwalley and H. Wang. Photoassociation of ultracold atoms : a new spectroscopic technique. *J. Mol. Spectrosc.* **195**, page 194, 1999.
- [129] Y. Takasu, K. Komori, K. Honda, K. Kumakura, Y. Takahashi, and T. Yabuzaki. Photoassociation of laser cooled ytterbium atoms. Disponible à l'adresse : [http ://www.wspc.com.sg/icap2002/article/3171012.pdf](http://www.wspc.com.sg/icap2002/article/3171012.pdf), 2002.
- [130] H.R. Thorsheim, J. Weiner, and P. Julienne. Laser-induced photoassociation of ultracold sodium atoms. *Phys. Rev. Lett.* **58**, page 2420, 1987.
- [131] E. Tiemann. private communication, 2001.
- [132] E. Tiemann, H. Knöckel, and H. Richling. Long-range interaction at the asymptote  $3s+3p$  of  $\text{Na}_2$ . *Z. Phys. D* **37**, page 323, 1996.
- [133] E. Tiesinga, C.J. Williams, P.S. Julienne, K.M. Jones, P.D. Lett, and W.D. Williams. A spectroscopic determination of scattering lengths for sodium atom collisions. *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.* **101**, page 505, 1996.
- [134] C.G. Townsend, H.H. Edwards, K.P. Zetie, C.J. Cooper, J. Rink, and C.J. Foot. High density trapping of cesium atoms in a dark magneto-optical trap. *Phys. Rev. A* **53**, page 1702, 1996.
- [135] C.C. Tsai, R.S. Freeland, J.M. Vogels, H.M.J.M Boesten, B.J. Verhaar, and D.J. Heinzen. Two-color photoassociation spectroscopie of ground state  $\text{Rb}_2$ . *Phys. Rev. Lett.* **78**, page 1245, 1997.
- [136] F.A. van Abeelen and B.J. Verhaar. Determination of collisional properties of cold Na atoms from analysis of bound-state photoassociation and Feshbach resonance field data. *Phys. Rev. A* **59**, page 578, 1999.
- [137] D.A. Varshalovich, A.N. Moskalev, and V.K. Khersonskii. *Quantum theory of angular momentum*. World Scientific, 1988.
- [138] B. Verhaar, K. Gibble, and S. Chu. Cold-collision properties derived from frequency shifts in a cesium fountain. *Phys. Rev. A* **48**, page R3429, 1993.
- [139] J.M. Vogels, R.S. Freeland, C.C. Tsai, B.J. Verhaar, and D.J. Heinzen. Coupled singlet-triplet analysis of two-color cold-atom photoassociation spectra. *Phys. Rev. A* **61**, page 043407, 2000.
- [140] U. Volz and H. Schmoranzer. *Phys. Scripta T* **65**, page 48, 1996.

- [141] H. Wang, P.L. Gould, and W.C. Stwalley. Photoassociative spectroscopy of ultracold  $^{39}\text{K}$  atoms in a high density vapor-cell magneto-optical trap. *Phys. Rev. A* **68**, page R1216, 1996.
- [142] W. 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 photoassociation spectroscopy. *Phys. Rev. A* **57**, page 4600, 1998.
- [143] T. Weber, J. Herbig, M. Mark, H.-N. Nägerl, and R. Grimm. Bose-Einstein condensation of cesium. <http://exphys.uibk.ac.at/ultracold/CsBEC.html>.
- [144] W. Weickenmeier, U. Diemer, M. Wahl, M. Raab, and W. Demtröder. Accurate ground state potential of  $\text{Cs}_2$  up to dissociation limit. *J. Chem. Phys.* **82**, page 5354, 1985.
- [145] J. Weiner, V.S. Bagnato, S. Zilio, and P.S. Julienne. Experiments and theory in cold and ultracold collisions. *Rev. Mod. Phys.* **71**, page 1, 1999.
- [146] G. Zinner, T. Binnewies, F. Riehle, and E. Tiemann. Photoassociation of cold Ca atoms. *Phys. Rev. Lett.* **85**, page 2292, 2000.



## Résumé

Une connaissance précise des propriétés de collision entre atomes froids est essentielle pour l'étude de la condensation de Bose-Einstein ou la formation de molécules froides. Dans ces expériences, les phénomènes importants ont lieu principalement à des distances interatomiques grandes, c'est-à-dire dans la zone asymptotique. Nous avons développé une méthode purement asymptotique qui nous permet de décrire les propriétés collisionnelles des atomes alcalins froids sans avoir recours à la partie interne des potentiels moléculaires, qui est connue avec une précision moindre. Le point clé de la méthode est l'utilisation des lignes de nœuds, qui sont des lignes joignant les nœuds des fonctions d'onde radiales successives proches du seuil de dissociation du fondamental. Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, l'utilisation de ces lignes de nœuds, obtenues par intégration de l'équation de Schrödinger radiale dans la zone asymptotique uniquement, fournit un moyen simple pour déterminer des longueurs de diffusion à partir des positions expérimentales de niveaux liés. La méthode a ensuite été étendue au cas des potentiels couplés. Elle apparaît comme une véritable méthode paramétrique dans laquelle quelques paramètres décrivant des lignes de nœuds bien choisies remplacent la partie interne des potentiels. Ces paramètres sont ajustés sur des résultats expérimentaux. Une fois ces paramètres connus, toutes les propriétés de collision telles que les longueurs de diffusion, les décalage en fréquence des horloges atomiques ou encore les résonances de Feshbach induites par un champ magnétique, peuvent en principe être déduites. Cette méthode a été utilisée pour obtenir les propriétés de collision des atomes de sodium et de césium ultrafroids.

## Abstract

Precise knowledge of cold-atom collision properties is essential for the studies of Bose-Einstein condensation or cold molecule formation. In such experiments, the interaction mainly occurs at rather large interatomic distance, in the so-called asymptotic region. We have developed a purely asymptotic method which allows us to fully describe the collision properties of cold alkali atoms without using the inner part of the molecular potentials, which is often known with a poor precision. The key point of the method is the nodal lines, which are the lines connecting the nodes of successive radial wavefunctions near the ground state threshold. Within the framework of Born-Oppenheimer approximation, computing such nodal lines, by numerical integration of the radial Schrödinger equation in the asymptotic region only, provides a very simple way to derive scattering lengths from observed bound level positions. The method has been extended to the multichannel case and appears now as a genuine parametric method, in which a few parameters (some chosen nodal lines) replace the inner part of the potentials. These nodal lines are used as fitting parameters, which are adjusted on experimental results. Once these parameters have been determined, any collision property such as scattering lengths, clock shifts or magnetic field induced Feshbach resonances can be deduced in principle. This method has been applied to obtain the collision properties of ultracold sodium and cesium atoms.

## Mots-clés

Collisions entre atomes froids  
Longueurs de diffusion  
Photoassociation d'atomes froids  
Interactions à grande distance  
Structure hyperfine  
Sodium et césium

Méthodes asymptotiques  
Méthodes paramétriques  
Lignes de nœuds  
Approximation de Born-Oppenheimer  
Équations couplées  
Résonances