Contrôle par laser de la formation de molécules polaires paramagnétiques ultra-froides

Adrien Devolder

▶ **To cite this version:**

Adrien Devolder. Contrôle par laser de la formation de molécules polaires paramagnétiques ultra-froides. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paris Saclay (COmUE), 2019. Français. NNT : 2019SACLS361 . tel-02317953

HAL Id: tel-02317953
https://theses.hal.science/tel-02317953

Submitted on 16 Oct 2019

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

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

université PARIS-SACLAY

NNT : 2019SACLS361

Thèse de doctorat

Contrôle par laser de la formation de molécules polaires paramagnétiques ultra-froides

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université Paris-Sud

École doctorale n°572 Ecole Doctorale Ondes et Matière (EDOM)
Spécialité de doctorat : Milieux dilués et optique fondamentale

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 08 octobre 2019, par

MR. ADRIEN DEVOLDER

Composition du Jury :

Mr. Eric Charron Professeur des Universités, Université Paris-Sud	Président
Mme. Françoise Remacle Professeure, Université de Liège	Rapportrice
Mr. Andrea Simoni Enseignant-chercheur, Université de Rennes	Rapporteur
Mr. Florian Schreck Professeur, University of Amsterdam	Examinateur
Mr. Sadiq Rangwala Professeur, Raman Research Institute (Bangalore)	Examinateur
Mr. Piotr Żuchowski Professeur, Nicolas Copernicus University (Torun)	Examinateur
Mr. Olivier Dulieu Directeur de recherche 1, Université Paris-Sud	Directeur de thèse

Contrôle laser de la formation de molécules polaires paramagnétiques ultra-froides

Mr. Devolder Adrien

15 octobre 2019

Résumé

La thèse se positionne dans le domaine des molécules ultrafroides, c'est-à-dire des molécules qui ont des vitesses correspondant à des températures de l'ordre du μK. L'obtention de gaz dilués moléculaires à ces températures peut ouvrir la porte à des applications importantes en simulation ou en informatique quantique. La thèse s'intéresse plus particulièrement à la formation de molécules dipolaires électriques et magnétiques. Celles-ci sont présagées pour être un système idéal dans l'optique d'un simulateur quantique du système réseau-spin, permettant de décrire le magnétisme dans les solides. Nous avons choisi l'exemple de la molécule RbSr qui fait l'objet actuellement d'une expérience à Amsterdam.

Les atomes alcalino-terreux ont leur couche électronique externe fermée, impliquant des difficultés dans la détection de résonance de Feshbach magnétiques (MFR) lors de leurs collisions avec d'autres atomes, concept à la base de l'observation réussie de molécules dialcalines ultrafroides dans leur état fondamental. Nous avons donc exploré plusieurs alternatives basées sur l'emploi de laser pour la formation de molécules RbSr ultra-froides Nous avons d'abord considéré la photoassociation dont le principe est de coupler l'état de collision initial avec un état rovibrationnel d'un état électronique excité. L'étape d'émission spontanée qui suit forme des molécules dans l'état électronique fondamental. Les taux de photoassociation et de formations de molécules froides de RbSr ont été calculés. Nous avons également considéré le problème des pertes supplémentaires d'atomes lorsque le laser de photoassociation est intense et focalisé, mises en évidence dans une expérience à Bangalore.

Cependant, de par l'étape d'émission spontanée, cette approche est incohérente et peu contrôlable pour former des molécules ultra-froides dans leur état fondamental. Dans la suite de la thèse, nous avons exploré des méthodes cohérentes. En premier, le passage adiabatique Raman stimulé (STIRAP) a été modélisé. Nous avons montré que des molécules faiblement liées de RbSr peuvent ainsi être formées à l'aide d'un STIRAP en partant de paires d'atomes isolées et confinées dans un isolant de Mott. Nous avons ensuite étudié leur stabilisation vers le niveau le plus profond de l'état fondamental de la molécule à l'aide d'un second STIRAP. Pour éviter des pertes entre les 2 STIRAP, nous avons considéré des méthodes plus élaborées appelées A-STIRAP et S-STIRAP afin de passer en une étape de l'état du piège à ce niveau le plus profond

La formation de molécules hétéronucléaire donne la possibilité de processus se déroulant uniquement dans l'état électronique fondamental. Dans la dernière partie de la thèse, nous avons étudié ces méthodes. L'état du piège est alors couplé à un état rovibrationnel de l'état électronique fondamental. La formation est induite par l'utilisation d'une impulsion à dérive de fréquence induisant un passage adiabatique ou à l'aide d'une impulsion-pi. Nous avons étudié les différents facteurs régissant ce transfert. En plus, nous avons découvert que cette méthode formation peut être reliée à une résonance de Feshbach dans la représentation habillée par les photons, que nous avons appelée Résonance de Feshbach auto-induité assistée par Laser (LASIFR en anglais). Nous montrons que les LASIFR présentent les avantages à la fois des résonances de Feshbach magnétiques et optiques. Nous montrons qu'elles sont un outil prometteur et puissant pour le contrôle des propriétés de mélange de gaz d'atomes ultra-froids, comme par exemple la longueur de diffusion.

Abstract

The thesis is positioned in the ultracold domain, i.e molecules which have velocities corresponding to microkelvin temperatures. The formation of molecular diluted gas at these temperatures are promising for important applications in quantum simulation, quantum information or in precision measurements. More particularly, the thesis is focused on the formation of molecules which are polar and paramagnetic. Some recent works are predicted that these molecules could be the ideal system for creating a quantum simulator of the lattice-spin system, which can describe the magnetism in solids. We have chosen the example of RbSr molecules for whose a experience runs in Amsterdam.

Alkaline-earth atoms have an open outer electronic shell, implying difficulties for the detection of Magnetic Feshbach Resonance during their collisions with other atoms ; the main concept of the formation of ultracold dialkaline molecules in their ground state. We explored some alternatives based on the use of lasers for the formation of ultracold RbSr molecules. First, we considered the photoassociation whose the principle is coupling the initial scattering state with a rovibrational level of an excited electronic state. The following spontaneous emission step creates molecules in the electronic ground state. The photoassociation and the molecule formation rates were calculated during this thesis. We also considered the problem of atom losses observed by experiments in Bangalore, when a focused photoassociation laser is applied.

However, by the spontaneous emission step, this approach is incoherent and not sufficiently controllable for creating ultracold molecules in their absolute ground state. In the rest of the thesis, we then explored coherent methods. Firstly, Stimulated Raman Adiabatic Passage (STIRAP) was modelized. We showed a STIRAP sequence could create weakly bound molecules from isolated atomic pairs confined in a Mott insulator. After, we studied their stabilization to the absolute ground state with a second STIRAP. To avoid loss during the time between the two STIRAP, we considered more sophisticated sequences, called A-STIRAP and S-STIRAP, which can directly transfer the atomic pair to the absolute ground state.

The formation of heteronuclear molecules allows the use of methods where the dynamic occurs only in the electronic ground state. In the last part of the thesis, we explored some of these methods. The formation is induced by the use of a chirped pulse or a pi-pulse. We studied the factors of the transfer. Moreover, we discovered this method is related to a new kind of Feshbach resonances in the photon dressed picture, called Laser Assisted Self-Induced Feshbach Resonance (LASIFR). We showed LASIFR present the advantages of Magnetic and Optical Feshbach Resonances. They are a promising and powerful tool for the control of properties of quantum gas mixtures, like the interspecies scattering length.

Remerciements

Je ne sais pas si doctorant est une bonne ou mauvaise situation mais ce sont d'abord des rencontres.

J'ai l'impression que le doctorat est une sorte de passage à l'âge adulte pour le doctorant en tant que scientifique. On commence le doctorat avec plein d'idées et plein d'énergies mais on manque de temps en temps de rigueur. Heureusement, on a la chance d'avoir des encadrants qui canalisent cette énergie afin de faire un bon travail scientifique et qui deviennent des modèles pour le reste de la vie du scientifique. J'ai eu cette chance avec Olivier Dulieu, Michèle Desouter-Lecomte, Eliane Luc-Koenig et Osman Atabek.
Je voudrais remercier Olivier pour ses qualités humaines exceptionnelles autant que celles scientifiques. Faire une thèse avec Olivier devient un plaisir, emporté par son dynamisme et son enthousiasme et aidé par ses conseils. Je pense qu'il est difficile d'avoir un meilleur directeur de thèse.
Je n'oublie pas que si j'ai eu ce doctorat et cette magnifique expérience, c'est grâce à Michèle. Je ne trouverai jamais de mot suffisamment fort pour exprimer ma grattitude d'avoir cru en moi et de m'avoir sorti de cette phase compliquée après le FRIA.
Je parlais précédemment d'apprendre la rigueur scientifique. Je pense qu'Eliane a eu un rôle décisif pour ça et j'espère le retenir pour le reste de mon travail en science. A côté de la scientifique-modèle, j'ai également eu le plaisir de découvrir une personne d'une gentillesse infinie.
Enfin, Je voudrais également remercier Osman. Ce fut un réel plaisir de collaborer avec toi. Les nombreuses et longues discussions que j'ai eues avec toi, ont toujours été passionnantes et enthousiasmantes.
Dans le futur, j'espère que nous collaborerons encore de nombreuses fois.

En plus, ce doctorat a bénéficié du cadre idéal créé par tous les (ex-)membres de l'équipe THEOMOL et en général ceux qui travaillent à l'IDRIS : Olivier Dulieu, Eliane Luc, Maurice Raoult, Nadia Bouloufa, Humberto da Silva, Maxence Lepers, Goulven Quéméner, Laurent Wiesenfeld, Lucas Lassabliere, Xiaodong Xing, Ting Xie, Andrea Orban, Fréderic Grosshans, Fréderic Carlier, Etienne Brion, Andrea Olivio et Erwan Stourm. Je trouve qu'on a une très bonne ambiance dans notre équipe, à l'image des repas du midi qui sont toujours un plaisir à partager et je voudrais remercier tous les membres de l'équipe pour ceci. Un aspect que j'ai adoré dans notre équipe est le côté international : Brésilien, Chinois, Hongrois ou Belge.
Je sais déjà que les longs débats que j'ai eus avec Maurice Raoult pendant les repas du midi sont une des choses qui vont le plus me manquer à Toronto.

Je voudrais remercier Humberto Da Silva Jr pour les nombreuses discussions qu'on a eu. En plus des qualités humaines, c'est toujours un plaisir de rencontrer quelqu'un qui a les mêmes passions qui soient. Le débat sur star wars 8 restera un classique de nos repas du midi. J'aurais aimé que tu assistes à ma soutenance de thèse. Malheureusement, Las Vegas en a décidé trop fort.
Je voudrais également remercier Xiaodong Xing avec qui c'est un réel plaisir de discuter. Nos

discussion sur le cinéma vont me manquer. Je te souhaite le meilleur pour la fin de la thèse.
Je voudrais remercier Lucas Lassabliere, mon voisin de bureau. Ça a été un réel plaisir de partager ce bureau avec toi. Je voudrais particulièrement remercier pour ton éternelle bonne humeur, ce qui redonne toujours un boost pendant les moins bonnes journées. Je te souhaite que la force soit avec toi pour la suite de ta thèse qui je suis sûr sera très très bien.
En parlant de joie communicative, je voudrais également remercier Nadia Bouloufa. Je ne compte plus le nombre de fois où je suis sorti avec le sourire après une conversation avec toi.

Je voudrais également remercier tous les doctorants du Laboratoire Aimé-Cotton (désolé si j'en ai oublié quelques uns) : Julie Lion, Aurelien Chaupinaud, Paul Bouteyre, Pascal Neveu, Feriel Terres, Batiste Vindolet, Benjamin Car, Caroline Venet, Clément Favey, Thibault Courageux, Raphael Hahn, Melissa Vieille-Grosjean, Lucas Hachani, Hiba Diab et Ferdinand. Je trouve que nous avons formé un groupe uni et conviviale malgré les quelques tempêtes locales. J'ai fort aimé les sorties et les activités que nous avons faites ensemble.

Je voudrais remercier Florian Schreck et les membres de son équipe ; Klaasjan van Druten, Benjamin Pasquiou, Vincent Barbé et Séverin Charpignon ; pour la collaboratoire passionnante et pour leur accueil à Amsterdam en décembre 2018.

Je voudrais également remercier Sadiq Rangwala et Rahul Sawant pour le travail de collaboration fait ensemble.

Pendant cette thèse, j'ai eu la chance d'avoir des enseignements. Je voudrais remercier les professeurs responsables des cours dont j'ai donné les TP/TD : Jean Benit, Michel Menu, Jacques Robert et Caroline Nore. Je voudrais également remercier mon binome Andana Barrios au cours de projet professionnel.

Enfin, je voudrais remercier papa, maman, Olivier, Audrey, Bonne mamie, Bon Papa, Papy et Mamy. Pour faire ce doctorat, j'ai dû m'éloigner d'eux. J'ai pû vérifier que c'est lorsqu'on s'éloigne des personnes qu'on se rend compte, combien celles-ci nous sont chères et combien on les aime. Tous les jours n'ont pas toujours été évidents. Néanmoins, je sais que même à distance, j'ai toujours pû compte sur votre soutien. Le skype du dimanche après midi était toujours un des meilleurs moments de la semaine.

Table des matières

1 Introduction **11**

2 Structure moléculaire et collisions interatomiques **22**
2.1 Hamiltonien moléculaire et cas de Hund 22
2.2 Approximation de Born-Oppenheimer 26
2.3 Etats électroniques d'une molécule et courbes d'énergie potentielle 28
2.3.1 Calcul de la structure électronique 28
2.3.2 Comportement à longue distance 32
2.3.3 Symétrie des états électroniques 32
2.3.4 Courbes d'énergie potentielle de RbSr dans le cas de Hund (a) 33
2.3.5 Moments dipolaires permanents et de transition de RbSr dans le cas de Hund (a) 34
2.4 Couplage spin-orbite 39
2.4.1 Elements de matrice de l'interaction spin-orbite dans le cas de Hund (a) . 39
2.4.2 Courbes d'énergie potentielle de RbSr dans le cas de Hund (c) 40
2.4.3 Moments dipolaires de transition dans le cas de Hund (c) 40
2.5 Résolution du problème du mouvement des noyaux 46
2.5.1 Equations radiales dans le cas de Hund (a) 46
2.5.2 Equations radiales dans le cas de Hund (c) 47
2.5.3 Equations radiales dans le cas de Hund (e) pour la collision entre 2 atomes 48
2.5.4 Résolution de l'équation radiale 50
2.5.5 Cas de RbSr 53
2.6 Propriétés des collisions ultra-froides 55
2.6.1 Expressions générales pour les propriétés collisionnelles 55
2.6.2 Longueur de diffusion 56
2.7 Résonance de Fano-Feshbach 58
2.7.1 Approche collisionnelle 58
2.7.2 Approche de Fano 61
2.7.3 Influence sur les propriétés collisionnelles 62

3 Théorie du contrôle à l'aide de laser **65**
3.1 Hamiltonien d'interaction avec la lumière 65
3.2 Oscillation de Rabi 66
3.3 Etats propres de l'Hamiltonien système+champ 68
3.4 Passage adiabatique 70
3.5 Impulsion-π généralisée 72
3.6 Etats propres de l'Hamiltonien du système à 3 états 73
3.7 Transfert de population par STimulated Rapid Adiabatic Passage (STIRAP) et ses extensions 75
3.7.1 STIRAP à 3 états 75

3.7.2 Extension du STIRAP à plus de trois états . . . 77
3.8 Théorie du contrôle optimal . . . 78
3.8.1 Fonctionnelle . . . 78
3.8.2 Dérivation des équations par application du principe variationnel . . . 79
3.8.3 Algorithme de Rabitz . . . 81
3.9 Effets de l'émission spontanée . . . 82
3.9.1 Différences entre transfert cohérent et incohérent . . . 82
3.9.2 Perte des cohérences . . . 82
3.9.3 Manque de sélectivité . . . 84
3.10 Profil de Fano . . . 86

4 Formation de molécules de RbSr à l'aide de la photoassociation 89
4.1 Principe général de la photoassociation . . . 89
4.2 Formalisme de la photoassociation . . . 91
4.2.1 Equation dépendante du temps . . . 91
4.2.2 Théorie de Floquet . . . 92
4.2.3 Prise en compte de l'émission spontanée et lien avec les taux de photoassociation . . . 93
4.2.4 Résolution du système d'équations couplées . . . 94
4.2.5 Contrôle de la longueur de diffusion avec une résonance de Feshbach optique 95
4.3 Calcul de taux de photoassociation de ^{87}Rb^{84}Sr . . . 97
4.3.1 Approximation à faible intensité . . . 97
4.3.2 Calcul des éléments de matrice du moment dipolaire . . . 98
4.3.3 Calcul des taux de photoassociation . . . 101
4.4 Formation de molécules dans l'état électronique fondamental par émission spontanée . . . 108
4.4.1 Expression du taux de formation de molécules dans l'état fondamental . 108
4.4.2 Limite de dissociation ^{87}Rb$(5s\,^2S_{1/2})$+^{84}Sr$(5s5p\,^3P_{0,1,2})$ . . . 109
4.4.3 Limite de dissociation ^{87}Rb$(5p\,^2P_{1/2,3/2})$+ ^{84}Sr$(5s^2\,^1S_0)$ . . . 110
4.5 Conclusion . . . 115

5 Formation de molécules ultra-froides à l'aide d'un STIRAP dans un piège harmonique confinant 117
5.1 Un STIRAP à partir d'un continuum ? . . . 117
5.2 Avantages de confiner les atomes . . . 118
5.3 Hamiltonien d'une paire atomique dans un piège harmonique . . . 120
5.3.1 Potentiel harmonique ressenti par un atome piégé à un site . . . 120
5.3.2 Séparation du mouvement relatif et du centre de masse . . . 121
5.4 États propres de deux atomes ultra-froids dans un piège harmonique isotrope 3D 122
5.5 Prédiction d'un schéma STIRAP pour la formation de molécules froides . . . 125
5.6 Simulation des schéma STIRAP pour la formation de molécules . . . 129
5.7 Relaxation vibrationnelle à l'aide d'un STIRAP . . . 132
5.7.1 Prédiction de schémas STIRAP pour la relaxation vibrationnelle . . . 132
5.7.2 Simulation des schéma STIRAP pour la relaxation vibrationnelle . . . 134
5.8 S-STIRAP et A-STIRAP pour la formation directe de molécules dans le niveau fondamental vibrationnel . . . 136
5.9 Conclusion . . . 138

6 Résonance de Feshbach auto-induite assistée par laser 141
6.1 Principe général d'une LASIFR . . . 141
6.2 Formalisme pour une LASIFR . . . 143
6.2.1 Equations couplées . . . 143
6.2.2 Résolution du système d'équations couplées . . . 147
6.3 Contrôle de la longueur de diffusion inter-espèce à l'aide d'une LASIFR . . . 148
6.4 LASIFR dans un piège harmonique confinant . . . 150
6.4.1 Inclusion du piège harmonique confinant . . . 150
6.4.2 Résolution numérique et variation de la probabilité de densité . . . 151
6.4.3 Variation de la longueur de diffusion . . . 152
6.5 Discussion sur l'interférence d'une LASIFR avec d'autre résonances . . . 155
6.5.1 Utilisation d'une LASIFR pour améliorer la photoassociation ? . . . 155
6.5.2 LASIFR en présence d'une MFR . . . 156
6.5.3 Interférence de deux LASIFR . . . 158
6.6 Conclusion . . . 159

7 Formation de molécules à l'aide d'impulsions à dérive de fréquence à travers une LASIFR 161
7.1 Formation de molécules par passage adiabatique via une LASIFR . . . 161
7.1.1 Principe général de la formation de molécules à l'aide d'un impulsion à dérive de fréquence . . . 161
7.1.2 Equation d'évolution des populations des états . . . 162
7.1.3 Impulsion sous-Thz à dérive de fréquence . . . 163
7.1.4 Modèle de Landau-Zener . . . 164
7.1.5 Etude des limitations du modèle Landau-Zener à l'aide de simulations . . . 166
7.2 Comparaison avec les impulsions π généralisées . . . 173
7.3 Relaxation vibrationnelle à l'aide d'un STIRAP . . . 175
7.4 Relaxation vibrationnelle à l'aide d'impulsions infrarouges . . . 177
7.5 Conclusion . . . 187

8 Etude des pertes d'atomes en présence d'un laser de photoassociation focalisé 190
8.1 Présentation des résultats expérimentaux . . . 190
8.2 Interprétation des expériences à l'aide d'un modèle cinétique . . . 194
8.2.1 Équation cinétique de l'évolution du nombre d'atomes dans un MOT . . . 194
8.2.2 Inclusion d'un laser de photoassociation . . . 196
8.3 Simulation Monte-Carlo de la densité atomique par le laser focalisé . . . 200
8.4 Conclusion . . . 202

9 Conclusions et perspectives 204
9.1 Conclusions . . . 204
9.1.1 Contrôle laser de formation de molécules ultra-froides . . . 204
9.1.2 Formation de molécules de RbSr . . . 205
9.2 Perspectives . . . 206
9.2.1 Perspectives pour la formation de molécules de RbSr . . . 206
9.2.2 Perspectives pour les LASIFR . . . 206
9.2.3 Perspectives pour le contrôle de réactions chimiques bimoléculaires au-delà du cas atome-atome . . . 207

Chapitre 1

Introduction

En mai 1960, Théodore Maiman fit fonctionner le tout premier laser. Pendant les 60 années qui suivirent, l'avènement des lasers a révolutionné les sciences, les technologies, la société. La physique atomique et moléculaire en est un exemple spectaculaire. L'utilisation de lasers a permis de contrôler les degrés de liberté internes des atomes et des molécules, mais également leurs degrés de liberté externes (position et vitesse), au travers du refroidissement et du piégeage d'atomes par laser [1, 2]. L'obtention de gaz atomiques à des températures inférieures au millikelvin a ainsi créé un tout nouveau domaine dans lequel s'inscrit cette thèse : la physique et la chimie ultra-froides.

Refroidissement laser de gaz atomiques de faible densité

Il peut paraître contre-intuitif que l'interaction avec un laser puisse refroidir un gaz atomique de faible densité. Dans le laboratoire, les gaz atomiques considérés ont une densité variant entre 10^8 et 10^{13} particules par cm^3), initialement à température ambiante (≈300 K). Le refroidissement laser est basé sur l'existence d'un cycle fermé d'absorption et d'émission spontanée entre 2 niveaux de l'atome [3–5]. Pour respecter la conservation de l'impulsion totale du système, l'absorption induit un recul de l'atome dans le sens opposé au sens de propagation du photon. Au contraire, l'émission spontanée d'un photon s'effectue dans une direction aléatoire, de sorte qu'après un grand nombre de cycles, le recul moyen généré par l'émission spontanée est nul, tandis que dans la direction considérée, l'atome a subi un important ralentissement provoqué par de multiples absorptions. On nomme ce phénomène "pression de radiation ". L'effet Doppler a un impact important dans ce refroidissement. Pour rappel, l'effet Doppler consiste à ce qu'un atome se mouvant dans la direction opposée de celle des photons du laser perçoit une fréquence plus importante et inversement, il perçoit une fréquence plus faible lorsqu'il se meut dans le même sens que celle des photons. Pour réaliser l'absorption des atomes se propageant dans le sens opposé au laser lors du refroidissement, la fréquence du laser doit ainsi être légèrement inférieure à la fréquence de la transition entre les 2 niveaux (légèrement décalée vers le rouge). En pratique, pour ralentir les atomes dans les trois directions de l'espace, on utilise trois paires de faisceaux laser contra-propageants, dont la fréquence est légèrement décalée vers le rouge. Les atomes subissent ainsi une force de freinage dans toutes les directions : on nomme un tel dispositif une mélasse optique. Ce processus permet de refroidir un gaz d'atomes jusqu'à une température limite, appelée température Doppler T_D, par exemple égale à 240 μK pour un gaz atomique de sodium, ou 140 μK pour un gaz atomique de rubidium. Des arrangements plus complexes impliquant des lasers, dont la description dépasse le cadre de cette thèse, permettent d'atteindre des températures plus basses de l'ordre du μK , au-delà de la température Doppler [6, 7]. Ces températures ultra-froides ne sont malheureusement pas suffisantes pour atteindre un état très particulier de la matière, le condensat de Bose Einstein [8]. Dans celui-ci, tous les atomes bosoniques occupent le même état (pour tous les degrés de liberté). Ce phé-

nomène étrange apparaît lorsque la longueur d'onde thermique de Broglie $\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi M k_B T}}$ est supérieure à la distance moyenne entre les atomes $\bar{R}$, $\lambda_T >> \bar{R}$. Les mouvements de tous les atomes du gaz deviennent alors corrélés. Pour obtenir un condensat de Bose-Einstein, il faut augmenter la densité dans l'espace des phases, c'est-à-dire à la fois augmenter la densité et diminuer la température. Pour cela, un refroidissement évaporatif [9] est effectué, qui consiste à éliminer les atomes les plus énergétiques en changeant les paramètres du piégeage, tandis que les atomes restants se rethermalisent à une température plus basse. Les premiers condensats de Bose-Einstein ont été obtenus en 1995 dans un gaz ultra-froid de rubidium [10], et de sodium [11].

Piégeages d'atomes ultra-froids

La pression de radiation décrite ci-dessus s'exerce au travers d'une force non-conservative dépendant de la vitesse des atomes, et non de leur position. Dans la mélasse optique, les atomes ont une trajectoire aléatoire caractéristique d'un mouvement Brownien, de sorte qu'ils peuvent s'échapper de ce milieu. Pour retenir les atomes dans la mélasse optique, il est donc nécessaire de générer une force de rappel sur les atomes, dépendant donc de leur position. On applique pour cela un champ magnétique d'intensité linéaire, au travers de deux bobines en configuration anti-Helmotz, qui induit une levée de dégénérescence des sous-niveaux Zeeman de l'atome, tandis que les polarisations des deux lasers de refroidissement dans chaque direction sont circulaires, et opposées, c'est-à-dire σ_+ et σ_- (voir Figure 1.1), pour l'exemple d'un atome dont l'état excité est p, *i. e.* un atome alcalin par exemple. Dans la région où le sous-niveau de Zeeman de plus basse énergie est $m_J = -1$, l'absorption vers ce niveau n'est possible qu'avec une polarisation σ_-. Lorsque le sous-niveau de Zeeman de plus basse énergie est $m_J = -1$,l'absorption vers ce niveau n'est possible qu'avec une polarisation σ_+. Le plus important est que le désaccord de de la fréquence du laser par rapport à ces transitions augmente avec la distance au centre. On peut montrer que la force ainsi générée sur les atomes est une force de rappel proportionnelle à ce désaccord, et donc à la position de l'atome. On a ainsi créé un piège magnéto-optique.

Une autre possibilité de piégeage repose sur une autre force radiative : la force dipolaire qui résulte de l'interaction entre la polarisabilité dipolaire dynamique de l'atome et le gradient du champ laser. Contrairement à la force associée à la pression de radiation, la force dipolaire dépend uniquement de la position de l'atome et non de sa vitesse. Elle est dite conservative. Lorsque deux faisceaux lasers continus contra-propageants selon une direction donnée x sont appliqués, une onde stationnaire est formée. Un atome placé dans cette onde stationnaire est soumis à un potentiel périodique [13], dont l'intensité est reliée à la réponse de l'atome au travers de sa polarisabilité. Un confinement à la position des noeuds de l'onde stationnaire devient possible lorsque l'énergie totale de l' atome est inférieure à la valeur maximale du potentiel dipolaire (à l' antinoeud de l'onde stationnaire). Le mouvement de l'atome est alors bien piégé le long de la direction x mais ne l'est pas dans les directions y et z. Un réseau optique 1D est obtenu. Si une seconde paire de lasers est ajoutée le long de la direction y, les atomes piégés n'ont alors plus qu'une liberté de mouvement le long de la direction z. Un réseau optique 2D est alors obtenu (vvoir figure 1.2 (a)). Finalement, si une troisième paire de laser est ajouté le long de la directions z, les atomes piégés sont alors complètement confinés dans un réseau optique 3D 1.2 (b)).

Applications des atomes ultra-froids

Le piégeage d'atomes à des températures ultra-froides offre des perspectives et des applications intéressantes pour le futur. Elles sont bien sur nombreuses et dans la suite, nous présentons seulement les principales.

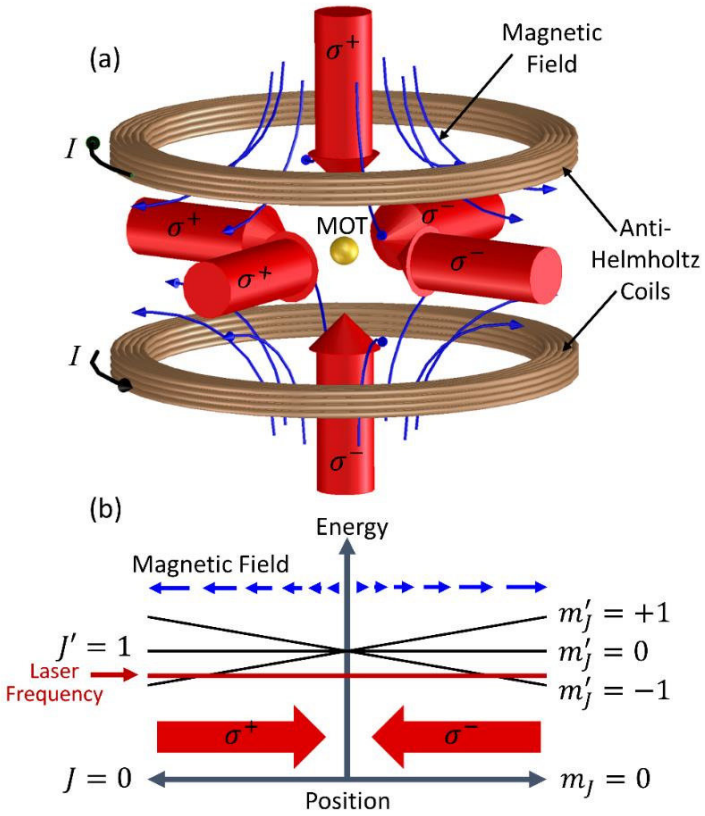

FIGURE 1.1 – (a) Illustration d'un piège magnéto-optique et (b) représentation des niveaux d'énergie impliqué dans les transitions optiques du MOT. Figure tirée de [12]

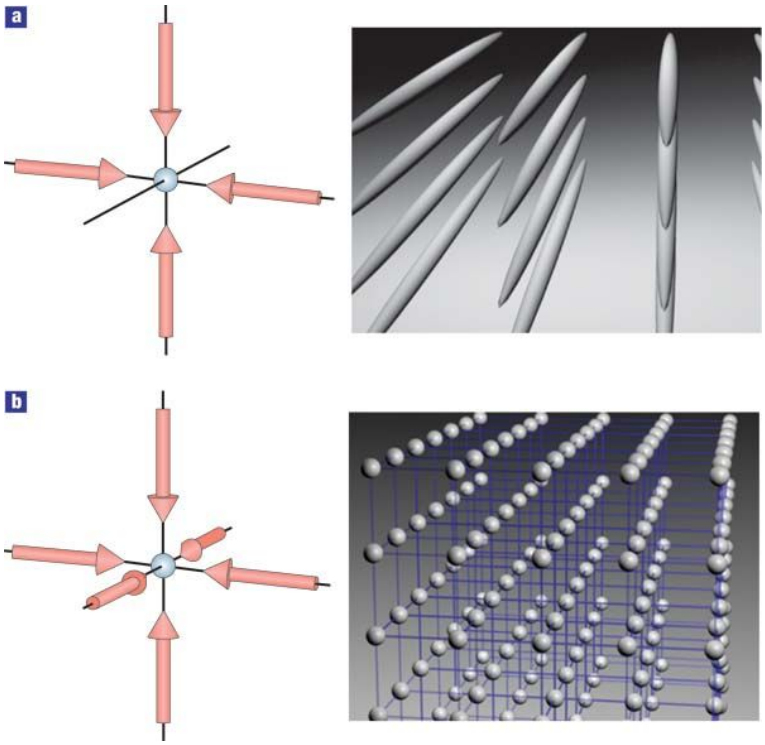

FIGURE 1.2 – Illustration de réseaux optiques (a) 2D et (b) 3D. Figure tirée de [14]

Travailler avec des gaz ultra-froids permet d'effectuer des mesures de très grande précision, puisque le bruit lié à l'agitation thermique est quasi-éliminé. Plusieurs expériences explorent ainsi les limites de la validité du modèle standard des interactions électromagnétiques et faibles, au travers de la mesure du moment dipolaire de l'électron, ou des mesures de la variation des constantes fondamentales au cours du temps. Il est assez fascinant que des expériences avec des gaz ultra-froids pourraient se révéler plus appropriées et plus précises que celles réalisées à haute énergie, comme au CERN par exemple. L'exemple actuel le plus spectaculaire en matière de mesures de précision est sans doute la démonstration récente d'horloges optiques avec une incertitude systématique de 10^{-18} utilisant l'atome de strontium [15], et même un ion unique ultra-froid piégé Al^+ [16].

Le piégeage d'atomes ultra-froids dans des réseaux optiques permet de créer des systèmes dont l'organisation est analogue à celle des électrons dans un réseau cristallin [17, 18]. Il est ainsi possible de relier l'Hamiltonien des atomes ultra-froids dans un réseau optique à celui des électrons dans un cristal. Les atomes ultra-froids dans le réseau optique permettent de simuler les électrons dans le réseau cristallin. Ceci est intéressant pour certains phénomènes complexes dont la modélisation sur ordinateur est généralement impossible, à cause de la taille du système. Un gros avantage de cette approche est que toutes les grandeurs de l'Hamiltonien des atomes ultra-froids dans le piège peuvent être contrôlées par variation des paramètres du réseau optique.

Un gaz d'atomes ultra-froids est depuis longtemps reconnu comme plate-forme à fort potentiel pour l'information quantique [19], qui consiste à utiliser les lois de la mécanique quantique afin de faire des calculs. Pour un certain nombre de tâches (par exemple la factorisation de grands nombres en nombres premiers), il a été prouvé que des algorithmes basés sur des phénomènes proprement quantiques comme l'intrication, seraient plus efficaces que ceux utilisés à l'heure actuelle sur des ordinateurs classiques. L'élément de base d'un ordinateur quantique est appelé "qubit", au lieu du bit binaire de valeur 0 ou 1 pour l'ordinateur conventionnel. Un qubit peut prendre n'importe quelle valeur issue de la superposition de deux états quantiques $|0\rangle$ et $|1\rangle$. Le principe des algorithmes quantiques est de combiner un certain nombre d'opérations sur les qubits, appelées portes quantiques, afin d'effectuer la tâche désirée. Pour un ordinateur quantique construit autour des atomes froids, les états $|0\rangle$ et $|1\rangle$ sont deux états atomiques et les portes sont des opérations de transfert de populations entre ceux-ci. Elles sont basées sur des séquences d'impulsions lasers qui doivent atteindre l'objectif désiré avec une grande fidélité et de manière reproductible. Malheureusement, les plates-formes candidates pour un ordinateur quantique rencontrent souvent le problème de la décohérence. Mis en interaction avec un environnement (celui-ci étant par exemple un ensemble d'autres atomes), leurs propriétés quantiques vont être brouillées. Le régime ultra-froid semble le plus adapté pour réduire la décohérence. La diminution de la température permet de réduire le nombre de collisions entre atomes, qui induisent la décohérence. L'utilisation de réseaux optiques dont les sites sont occupés par un seul atome (donnant naissance à un isolant de Mott que nous considérons en détail dans la deuxième partie de la thèse) est très prometteuse. En changeant les paramètres du piégeage, il est donc possible de contrôler la décohérence subie par les atomes.

Intêret des molécules par rapport aux atomes

Deux raisons principales motivent l'extension des recherches sur les gaz ultra-froids aux molécules. Leur structure interne de niveaux vibrationneles et rotationnels, notamment pour les molécules diatomiques, peut offrir de nouvelles possibilités de contrôle. De plus, les molécules diatomiques hétéronucléaires possèdent en principe un moment dipolaire électrique permanent dans leur réérentiel propre (on parle alors de molécules polaires), qui peut-être induit par iun champ électrique extérieur.Les interactions entre de telles molécules sont alors anisotropes, et

d'amplitude plus grande en général que l'interaction anisotrope entre deux atomes possédant un moment magnétique. Cette propriété a généré récemment de nombreuses recherches dont nous donnons quelques exemples ci-dessous.

Une meilleure précision pour la mesure du moment dipolaire de l'électron peut être obtenue à l'aide de molécules polaires [20, 21]. La présence du moment dipolaire permanent de ces molécules génère un champ électrique considérable à l'intérieur de la molécule. Les molécules permettent également d'obtenir une meilleure précision pour mesurer la variation des constantes fondamentales [22, 23], et pour mesurer la violation de la symétrie PT [24].

Des molécules polaires dans un réseau 3D interagissent de manière importante par l'interaction dipôle-dipôle. Ceci rend possible la simulation des systèmes quantiques multicorps à forte interaction comme la superconductivité ou le magnétisme quantique [25, 26]. Les réseaux optiques 3D de molécules polaires ouvrent aussi la porte à la formation de nouveaux états de la matière quantique aux propriétés uniques [27–29].

Pour l'information quantique, différents schémas avec des molécules polaires ont été proposés [30–32]. Dans ceux-ci, les états rotationnels sont les qubits qui peuvent être contrôlés à l'aide de champs micro-onde. L'interaction dipôle-dipôle peut être utilisée pour former des portes quantiques. Un avantage de ce schéma est que l'intégration dans un circuit quantique est plus simple pour un champ micro-onde que pour un laser. De plus, le transfert d'information quantique entre une molécule et un photon micro-onde semble possible [32].

Dans cette thèse, nous nous intéressons plus particulièrement aux molécules à la fois polaires et paramagnétiques, constituées d'un atome alcalin et d'un atome avec une couche électronique fermée, comme les alcalino-terreux ou l'Ytterbium. Ces molécules présentent l'avantage d'avoir à la fois un moment dipolaire électrique permanent et un moment dipolaire magnétique permanent. Elles peuvent ainsi être contrôlées par des champs électriques et magnétiques. En plus, avec leur électron libre, les molécules polaires paramagnétiques sont des systèmes idéaux pour créer un simulateur quantique du modèle spin-réseau [33] qui est fondamental dans la compréhension des phénomènes de magnétisme dans un grand nombre de matériaux.

Pour le choix de la molécule, les valeurs des moments dipolaires électriques et magnétiques ont donc une importance cruciale. Un grand nombre de molécules de ce type ont déjà été étudiées : RbYb [34–38],CsYb [35, 37, 39, 40], LiYb [35, 37, 38, 41–44]. La molécule de RbSr [**?**, 38,45–58] présente un moment dipolaire électrique de 1.5 D et un moment dipolaire magnétique de 0.5 μ_B, valeurs qui sont plus élevées que pour les autres molécules de ce type, par exemple RbYb (0.21 D et 0.5 μ_B) ou LiYb (<0.1 D et 0.33 μ_B). Dans cette thèse, nous étudions donc la formation de molécules de RbSr.

Le problème du refroidissement laser de molécules

Pour obtenir des molécules ultra-froides, les mêmes techniques que pour les atomes pourraient être utilisées. Malheureusement, le refroidissement laser est beaucoup plus compliqué que dans le cas des atomes. Malheureusement, il est plus difficile d'identifier un schéma de niveaux approprié pour un cycle fermé d'aborption et émission dans les molécules. Par le principe de Frank-Condon, l'état excité qui est plus exactement un niveau rovibrationnel d'un état électronique excité de la molécule, peut se désexciter vers un grand nombre de niveaux rovibrationnels de l'état fondamental électronique de la molécule (voir figure 1.3). Si après l'émission la molécule n'occupe plus l'état initial, elle n'est plus excitée par le laser et le refroidissement s'arrête pour elle. A part quelques espèces très prometteuses [59] comme SrF [60,61] ou CaF [62], qui ont des facteurs de Franck-Condon presque diagonaux, il n'est pas possible de réduire drastiquement la vitesse des molécules à l'aide du refroidissement laser.

Les méthodes alternatives peuvent se diviser en deux catégories qui sont habituellement qualifiées de directe et indirecte. Pour le refroidissement direct, les molécules sont refroidies

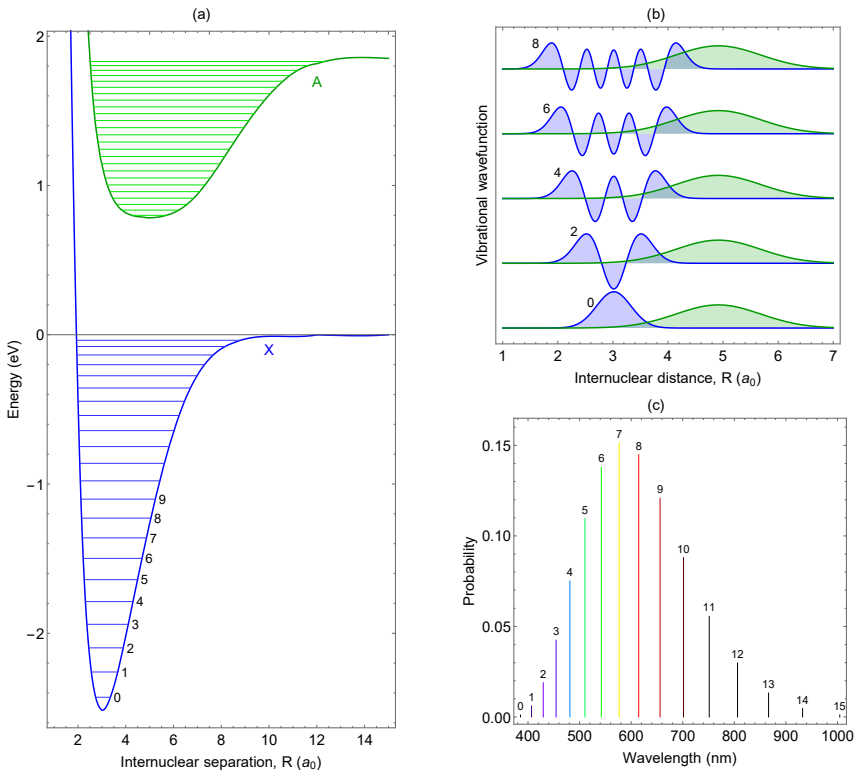

FIGURE 1.3 – Illustration du problème du refroidissement laser de molécules. (a) Courbes d'énergies potentielles de l'état électronique fondamental (en bleu) et du premier état électronique excité (en vert) pour une molécule diatomique typique (LiH dans ce cas). (b) Le recouvrement entre la fonction d'onde du premier niveau vibrationnel $v' = 0$ de l'état électronique excité (en vert) et celles des premiers niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental. Le carré de ce recouvrement détermine les probabilités de transition qui sont représentés dans l'encadré (c). Cette figure est tirée de [59]

par une autre méthode qu'avec des lasers. Une première approche est le refroidissement collisionnel par un gaz tampon généré par des méthodes cryogéniques (*buffer gas cooling* en anglais) [63]. Une deuxième approche est adaptée aux molécules polaires ou paramagnétiques.Un jet supersonique de molécules traverse une configuration complexe de champ électrique [64] ou magnétique [65, 66] L'interaction du dipôle avec le champ induit une décélération des molécules : les dispositifs correspondants sont appelés décélérateurs Stark ou Zeeman. Malgré une forte diminution des vitesses, ces méthodes directes permettent de créer des molécules avc une température de l'ordre du mK, bien au-dessus du régime ultra-froid défini plus haut.

Formation de molécules ultra-froides par association d'atomes froids

Le refroidissement indirect consiste à séparer le problème en 2 étapes. D'abord, les atomes sont refroidis puis ils sont associés pour former les molécules d'intérêt. C'est la seule façon à l'heure actuelle d'obtenir des molécules à des températures ultra-froides. Historiquement, les premières molécules ultra-froides à avoir été formées sont des espèces bialcalines homonucléaires et hétéronucléaires puisque les atomes correspondants peuvent être facilement refroidis. Deux techniques ont émergé pour former ces molécules bialcalines : la photoassociation et la magnétoassociation.

La photoassociation, initialement proposée par Thorsheim, Weiner et Julienne [67], est basée sur l'excitation d'une paire atomique à l'aide d'un laser légèrement décalé vers le rouge par rapport à une des transitions atomiques, et qui est résonant avec un niveau rovibrationnel d'un état électronique moléculaire excité. Des molécules sont ainsi formées dans ce niveau vibrationnel. Néanmoins, comme il est excité, il se relaxe par émission spontanée. Comme dans le cas du refroidissement, celle-ci amène l'occupation d'un grand nombre de niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental. Les molécules formées sont ainsi vibrationnellement chaudes. En plus, l'émission spontanée peut induire des pertes d'atomes du piège. Nous reviendrons en détail sur la photoassociation dans le chapitre 4. La première observation de formation de molécules froides par photoassociation a été réalisée au Laboratoire Aimé Cotton en 1998 avec la molécule de Cs_2 [68], et d'autres espèces formées par cette méthode ont été observées ensuite [69,70]. Néanmoins, les problèmes liés à l'émission spontanée, l'ont petit à petit conduite à être éclipsée par la magnétoassociation.

La magnétoassociation [71–78] est basée sur l'existence d'une résonance de Feshbach magnétique (MFR, pour *Magnetic Feshbach Resonance* en anglais) lors de la collision entre les deux atomes considérés [79–82]. Les deux atomes impliqués dans la collisions peuvent occuper différent états hyperfins. Chaque configuration différente des atomes définit une voie dont l'énergie à longue distance (énergie de seuil) correspond à la somme des énergies des états hyperfins des deux atomes. Si initialement les atomes collisionnent dans une voie, les voies dont l'énergie de seuil est supérieure (inférieure) à celle-ci, sont appelées voie fermée (ouverte). Maintenant si une voie fermée supporte un état lié et s'il y a une interaction entre cette voie et celle initiale, une résonance de Feshbach apparait (voir figure 1.4 (a)). Dans le cas d'une résonance de Feshbach Magnétique entre 2 atomes alcalins, l'interaction principale est un terme spin (électronique) - spin(électronique) [1], $\hat{H}_{int} \propto \vec{s}_1.\vec{s}_2$. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, la différence de structure hyperfine des atomes dans les deux voies implique un'effet Zeeman différent et un décalage en énergie des potentiels des deux voies. La différence d'énergie entre l'énergie de l'état lié de la voie fermée et l'énergie de seuil de la voie ouverte peut ainsi être contrôlée et un croisement entre celles-ci peut être induit (voir figure 1.4 (b)) . Le premier intérêt des MFR est de contrôler la longueur de diffusion (voir figure 1.4 (c)) et ainsi les propriétés collisionnelles de gaz ultra-froids. Mais elles ont également un intérêt pour la formation de molécules. Si une lente variation du champ magnétique est faite, l'état peuplé peut être peuplé grâce à un passage

1. $\vec{s}_i$ est le moment angulaire de spin de l'atome i

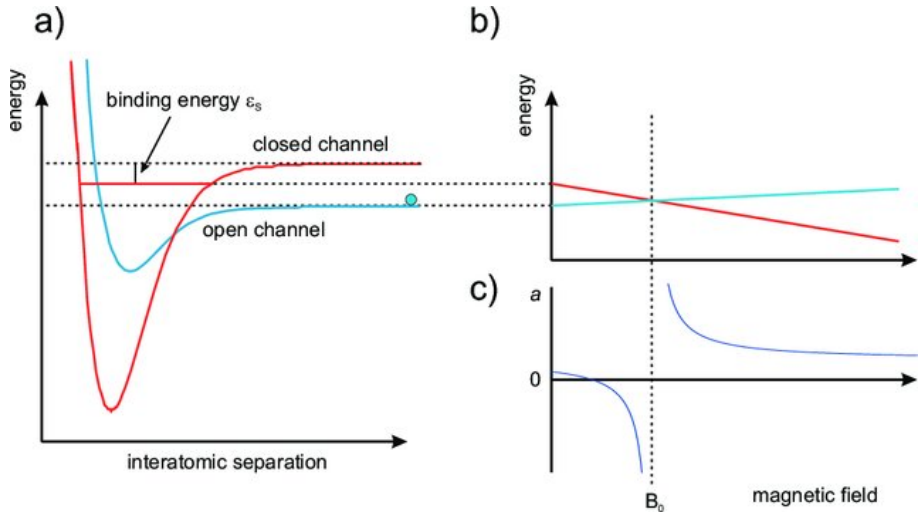

FIGURE 1.4 – Représentation d'une résonance de Feshbach magnétique. (a) Configuration des deux voies couplées. La voie fermée porte un état lié. (b) Variation à l'aide d'un champ magnétique, de l'énergie de l'état lié de la voie fermée par rapport à celle du seuil de la voie ouverte (c) Variation de la longueur de diffusion autour d'une résonance de Feshbach magnétique.

1

adiabatique. C'est le principe de la magnétoassociation. La première magnétoassociation a été effectuée en 2003 pour former des molécules de Cs_2 [83]. Cette méthode ne présente pas les inconvénients de la photoassociation venant de l'émission spontanée. Les molécules formées sont en effet dans l'état électronique fondamental. La magnétoassociation d'un condensat d'atomes froids garde la cohérence du condensat initial et peut former un condensat de Bose-Einstein moléculaire [71, 73]. Elle fut utilisée pour un grand nombre de molécules, homonucléaires et hétéronucléaires. Généralement, après la magnétoassociation, les molécules formées sont transférées vers l'état fondamental rovibronique à l'aide d'un Passage adiabatique Raman Stimulé (Stimulated Raman Adiabatic Passage (STIRAP) en anglais) [84–86].

Limitations de la magnétoassociation

La magnétoassociation semble une méthode idéale pour associer des atomes ultra-froids. Néanmoins, le talon d'Achille de la magnétoassociation vient de la nécessité d'avoir une interaction entre les deux voies. Dans le cas des alcalins, cette interaction est celle entre les spins électroniques des 2 atomes en collision. Pour que ce terme soit non-nul, il faut que les deux atomes en collision aient un spin électronique. Or le spin électronique des atomes à couche fermée est nul. Néanmoins, l'interaction spin-spin n'est que le terme d'interaction le plus élevé et trois mécanismes d'ordre plus élevé existent [52]. Le premier est lié au changement de la structure hyperfine de l'atome alcalin lorsque la distribution électronique de l'atome alcalin (Rb) est perturbée par l'approche de l'atome alcalino-terreux (Sr). Le couplage est alors proportionnel au champ magnétique appliqué. Des résonances liées à ce mécanisme ont été observées avec les isotopes ^{87}Sr et ^{88}Sr du strontium [58] et même récemment avec ^{84}Sr. Le second mécanisme vient du couplage hyperfin entre le noyau de l'atome alcalino-terreux avec l'électron de valence de l'atome alcalin. Comme seul l'isotope ^{87}Sr a un moment magnétique nucléaire, cette résonance est observée uniquement pour Rb^{87}Sr. Le troisième mécanisme résulte de l'interaction anisotrope du spin électronique avec les noyaux soit de l'atome alcalin soit de l'atome alcalino-terreux. Venant de termes d'ordre plus élevés, les résonances de Feshbach résultantes de ces

mécanismes sont caractérisées par des faibles largeurs magnétiques [2] de l'ordre de la dizaine de mG, bien inférieures à celles obtenues entre atomes alcalins. Même si ces résonances de Feshbach ont été observées [58] dans le groupe du Prof. F. Schreck à Amsterdam, on ne sait pas encore s'il est possible de pouvoir les exploiter pour la magnétoassociation.

Contrôle laser de la formation de molécules ultra-froides

Ceci nous amène au coeur sujet de la thèse. Précédemment, nous avons vu brièvement les limitations de la photoassociation ainsi que celles de la magnétoassociation avec des atomes à couche fermée. La question dans laquelle s'inscrit cette thèse est : peut-on utiliser une méthode cohérente basée sur des lasers afin de former des molécules. Des premiers travaux dans ce sens ont été faits. L'utilisation de pulses picosecondes [87–91] et nanosecondes [92, 93] ont été considéré pour former des dimères alcalins. Pour le cas des dimères alcalino-terreux et en particulier Sr_2 [94, 95], un STIRAP pour transférer une paire atomique dans un piège optique 3D vers un niveau rovibrationel de l'état électronique fondamental a été considéré. Dans le chapitre 5, nous avons développé la théorie autour de cette méthode de formation à l'aide d'un STIRAP et nous l'avons appliquée à RbSr. Nous mettrons particulièrement l'accent sur l'importance pour le contrôle cohérent de la quantification du mouvement translationnel dans un piège optique 3D.

Cette méthode à l'aide du STIRAP est basée sur des transitions électroniques dans la lignée de la photoassociation. Elle fait donc intervenir un état électronique excité de la molécule. Les molécules hétéronucléaires offrent aussi l'opportunité de faire des transitions entre deux états rotationnels ou deux états vibrationnels du même état électronique. Ce couplage entre deux niveaux rovibrationnels du même état électronique peut aussi s'appliquer entre un niveau rovibrationnel moléculaire et l'état de translation (discretisé) d'une paire atomique (de nouveau du même état électronique). Ce couplage fut proposé par Kotochigova [96]. Il offre une autre voie pour former de manière cohérente des molécules à l'aide d'impulsions laser. Dans le chapitre 7, nous montrons comment un passage adiabatique peut être induit par une impulsion laser à dérive de fréquence ; la formation se rapprochant alors de la magnétoassociation.

En fait, l'analogie avec la magnétoassociation peut même être poussée plus loin. Comme dit précédemment, celle-ci se base sur l'existence d'une résonance de Feshbach magnétique. Durant cette thèse, nous avons découvert que la formation de molécules à l'aide d'une impulsion laser chirpée peut aussi être associée à une résonance de Feshbach. Pour la visualiser, il faut passer dans la représentation habillée par les photons. Ces résonances de Feshbach sont nommées Résonance de Feshbach auto-induite assisté par laser (Laser Assited Self-Induced Feshbach Resonance (LASIFR) en anglais). Elles sont accessibles pour toute moléculaire polaire. Ceci est considéré dans le chapitre 6.

Connexion avec le contrôle cohérent de réactions chimiques

Au-delà du domaine ultra-froid, le sujet de cette thèse peut être relié au contrôle cohérent des réactions chimiques. Cette quête remonte aux origines de l'utilisation des lasers en chimie. En effet, l'idée de les utiliser pour contrôler des réactions chimiques est venue assez vite. Les réactions chimiques élémentaires sont généralement classées en deux types : les réactions unimoléculaires et bimoléculaires. Une réaction unimoléculaire se déroule lorsqu'une molécule est dans un état métastable après une absorption de photons. Elle peut alors changer de structure par la rupture d'une ou plusieurs liaisons ou par un transfert d'atomes, de protons ou d'électrons. Une réaction bimoléculaire se déroule elle entre deux molécules qui collisionnent. L'énergie d'activation de la réaction est donnée par celle de la collision.

2. On passe de la largeur de la résonance (qui a la dimension d'une fréquence) à cette largeur magnétique en multipliant cette dernière par la différence de moment magnétique entre les 2 voies.

Durant ces dernières années [97–100], le contrôle cohérent de réactions unimoléculaires à température ambiante a été effectué avec succès pour de nombreux cas, pouvant parfois être complexe comme dans des macromolécules biologiques. Néanmoins, sauf quelques exceptions [101, 102], cela n'est pas le cas des réactions bimoléculaires. L'origine de cette asymétrie entre les deux vient de l'état initial du système. Dans le cas d'une réaction unimoléculaire, les molécules n'occupent initialement que quelques états rovibrationnels. Par contre pour une réaction bimoléculaire à température ambiante, les molécules en collisions occupent un très grand nombre d'états translationnels. Or, l'entropie est beaucoup plus importante dans le second cas que dans le premier. Une méthode cohérente ne changeant pas l'entropie, l'effet d'une impulsion laser sur une réaction bimoléculaire s'annule en moyenne. Réduire la température et piéger les molécules afin de quantifier les états translationnels peut être une solution. Le domaine ultra-froid est ainsi le régime adapté pour contrôler des réactions bimoléculaires. La formation d'une molécule diatomique à partir des atomes considérée dans cette thèse est la forme la plus simple de réaction "bimoléculaire". Le travail de cette thèse est donc également une première pierre dans l'étude du contrôle cohérent de réactions bimoléculaires ultra-froides.

Structure de la thèse

Avant de pouvoir contrôler un système, il faut d'abord bien en connaître la structure. La première étape, dans le chapitre 2, sera ainsi de décrire la structure de la molécule RbSr ainsi que les états collisionnels entre un atome de rubidium et un atome de strontium. Nous présentons dans le chapitre 3 les outils du contrôle cohérent que nous avons utilisés. Dans le chapitre 4, nous décrivons le principe de la photoassociation et nous la modélisons pour la molécule RbSr. Nous illustrons également les limitations de la photoassociation, motivant les chapitres suivants. Dans le chapitre 5, nous discutons l'importance pour le contrôle cohérent de confiner les atomes. Une étape de STIRAP devient alors efficace pour former la molécule RbSr. Dans le chapitre 6, nous présentons la théorie des résonances de Feshbach auto-induites assistées par laser (dénommées par l'acronyme LASIFR dans la suite), et nous l'appliquons à la manipulation la longueur de diffusion entre les deux espèces atomiques. Nous explorons dans le chapitre 7 comment contrôler la formation de molécules à travers d'une LASIFR en utilisant une impulsion laser sub-térahertz à dérive de fréquence. Nous présentons également les premiers résultats sur la relaxation de molécules faiblement liées à l'aide d'impulsions infrarouges, dans le cadre de la théorie du contrôle optimal. Dans le chapitre 8, nous proposons l'interprétation d'expériences de photoassociation en présence d'une cavité optique, réalisées dans le groupe du Professeur S. Rangwala (Raman Research Institute, Bangalore, Inde), avec qui nous avons collaboré. Enfin, nous conclurons dans le chapitre 9 en donnant également les perspectives de la thèse.

Chapitre 2

Structure moléculaire et collisions interatomiques

Dans ce chapitre, nous explorons les propriétés de la molécule RbSr et de la collision entre un atome de rubidium et un atome de strontium. D'abord, dans la première section, nous décrivons l'Hamiltonien moléculaire et les différentes bases pour décrire le système. Ensuite, dans la deuxième section, nous introduisons l'approximation de Born-Oppenheimer qui découple le mouvement des noyaux et des électrons en se basant sur la différence de masse entre les noyaux et les électrons. La résolution du problème électronique est présentée dans la troisième section. L'ajout de l'interaction spin-orbite est l'objet de la quatrième section. Ensuite, nous montrons comment traiter le problème du mouvement des noyaux dans la cinquième section. Après avoir dérivé les équations radiales pour les états moléculaires et la situation de deux atomes en collision, nous expliquons la méthode 'Mapped Fourier Grid Hamiltonian' utilisée pour résoudre ces équations. Nous terminons ce chapitre en illustrant certaines propriétés des collisions ultra-froides : la longueur de diffusion (sixième section) et les résonances de Feshbach (septième section).

2.1 Hamiltonien moléculaire et cas de Hund

Dans ce travail, nous considérons le problème de deux noyaux et d'un ensemble N_{el} d'électrons. Les deux noyaux ont des masses respectivement de M_1 et M_2 et des charges nucléaires de Z_1e et Z_2e. Les positions des noyaux par rapport au centre de masse du système O sont notées $\vec{R}_1$ et $\vec{R}_2$ alors que celles des électrons $\vec{r}_i$ (voir figure 2.1 (b)). En plus, on pose $\vec{R} = \vec{R}_1 - \vec{R}_2$. Il est possible de définir deux repères différents : le repère fixe du laboratoire ($\vec{e}_X$,$\vec{e}_Y$,$\vec{e}_Z$) et le repère tournant lié à la molécule ($\vec{e}_x$,$\vec{e}_y$,$\vec{e}_z$). Dans le premier, les trois directions X,Y et Z sont des directions privilégiées de l'expérience. Dans l'autre, l'axe z est l'axe internucléaire de la molécule diatomique. Dans les deux cas, l'origine est le centre de masse O du système. Le changement d'un repère à l'autre est déterminé par les angles d'Euler, ϕ, θ, ψ (voir figure 2.1 (a)) où (θ,ϕ) sont les coordonnées polaires de l'axe internucléaire dans le repère fixe, et où pour les molécules diatomiques, ψ est arbitraire et peut être fixé à 0.

Le problème dépend aussi d'un certain nombre de moments angulaires. D'abord, chaque électron i a un spin $\vec{s}_i$, un moment angulaire orbital [1] $\vec{l}_i^{el} = \vec{r}_i \times \vec{\nabla}_{r_i}$, et un moment angulaire total $\vec{j}_i^{el} = \vec{s}_i + \vec{l}_i^{el}$. En sommant tous les spins électroniques, on peut définir le spin électronique total, $\vec{S} = \sum_{i=1}^{N_{el}} \vec{s}_i$. De même, on peut définir le moment angulaire orbital électronique total, $\vec{L} = \sum_{i=1}^{N_{el}} \vec{l}_i^{el}$, et le moment angulaire électronique total $\vec{J}_{el} = \sum_{i=1}^{N_{el}} \vec{j}_i^{el} = \vec{L} + \vec{S}$. L'axe internucléaire

1. Les règles de commutation entre les différentes composantes de $\vec{l}_i^{el}$ sont les mêmes dans le repère fixe et dans le repère mobile (celles d'un moment angulaire normal).

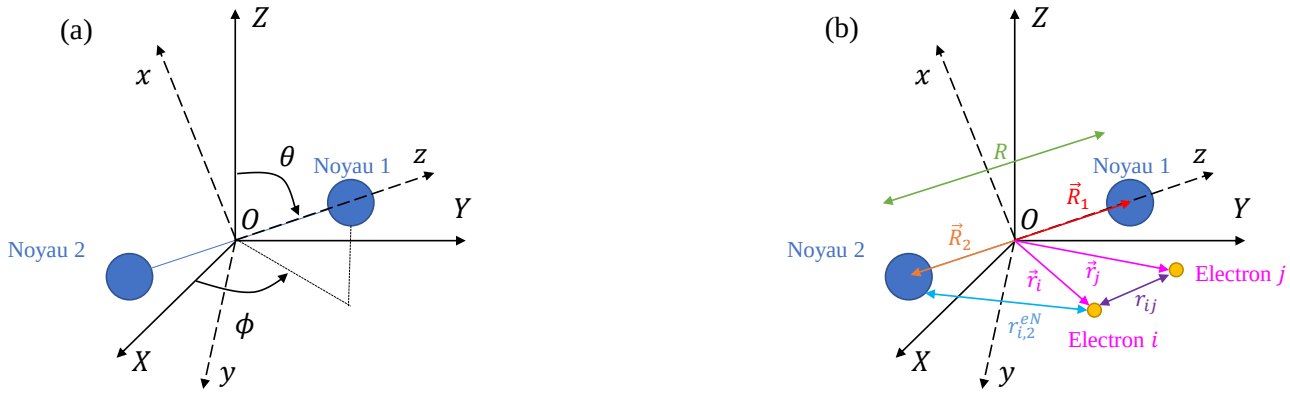

FIGURE 2.1 – Illustration (a) des repères fixe du laboratoire et moléculaire, ainsi que (b) des coordonnées utilisées dans cette thèse

Mom. ang.	$\vec{O}$	Val. propre $\hat{O}^2$	Val. propre $\hat{O}_Z$	Val. propre $\hat{O}_z$
Mom. ang. orbit. élec. total	$\vec{L}$	$L(L+1)$	M_L	Λ
Spin élec. total	$\vec{S}$	$S(S+1)$	M_S	Σ
Mom. ang. élec. total	$\vec{J}_{el}$	$J_{el}(J_{el}+1)$	M_{Jel}	$\Omega = \Sigma + \Lambda$
Mom. ang. rot. noyaux	$\vec{\ell}$	$\ell(\ell+1)$	M_ℓ	0
Mom. ang. total	$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} + \vec{\ell}$	$J(J+1)$	M_J	Ω

TABLE 2.1 – Notations adoptées pour les différents moments angulaires d'une molécule diatomique

tournent avec un moment angulaire [2] $\vec{\ell} = \vec{R} \times \vec{\nabla}_R$ évalué dans le repère fixe. L'axe de rotation étant perpendiculaire à l'axe internucléaire, la composante ℓ_z est nulle. Le spin nucléaire n'a pas été tenu en compte dans l'étude de cette thèse [3]. Enfin, le moment angulaire total de la molécule est défini comme la somme du moment angulaire électronique total et du moment angulaire de rotation des noyaux : $\vec{J} = \vec{J}_{el} + \vec{\ell}$. Pour un moment angulaire quelconque $\vec{O}$, il est possible de définir les opérateurs $\hat{O}^2$, $\hat{O}_Z$ (projection sur l'axe Z du repère fixe) et $\hat{O}_z$ (projection sur l'axe internucléaire z) dont les valeurs propres caractérisent les états de la molécule. Les moments angulaires et les valeurs propres de ces opérateurs sont résumés dans la table 2.1.

Nous devons déterminer la fonction d'onde totale du système $\Psi_T(\vec{R}_1,\vec{R}_2,\{\vec{r}\})$, [4] en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$\hat{H}_{mol}\Psi_T(\vec{R}_1,\vec{R}_2,\{\vec{r}\}) = E\Psi_T(\vec{R}_1,\vec{R}_2,\{\vec{r}\}). \tag{2.1}$$

L'opérateur $\hat{H}_{mol}$ est l'Hamiltonien total qui consiste en la somme de 6 termes

$$\hat{H}_{mol} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_{el}}\nabla_i^2 + \left(\frac{-1}{2M_1}\nabla_{\vec{R}_1}^2 - \frac{1}{2M_2}\nabla_{\vec{R}_2}^2\right) + \frac{Z_1Z_2}{R} - \sum_{i=1}^{N_{el}}\left(\frac{Z_1}{r_{i,1}^{eN}} + \frac{Z_2}{r_{i,2}^{eN}}\right) + \sum_{i>i'}\sum_{i'=1}^{N_{el}}\frac{1}{r_{i,i'}} + \hat{H}_{SO}, \tag{2.2}$$

2. Exprimées dans le repère moléculaire, les composantes de $\vec{\ell}$ obéissent à des règles de commutation anormale $[\ell_x, \ell_y] = -i\ell_z$.

3. Dans cette thèse, nous considérons l'isotopologue $^{87}Rb^{84}Sr$. L'isotope ^{84}Sr a un spin nucléaire nulle. Nous négligeons donc la structure hyperfine venant de l'isotope ^{87}Rb.

4. La notation $\{\vec{r}\}$ désigne l'ensemble des coordonnées électroniques.

où R est la distance entre les deux noyaux, $r_{i,I}^{eN}$ est la distance entre un noyau I et un électron i, et enfin $r_{i,i'}$ est la distance entre un électron i et un autre électron i'.

Les premier et deuxième termes sont les énergies cinétiques des électrons et des 2 noyaux. Les autres termes sont des termes d'interaction : le troisième terme est l'interaction colombienne entre les noyaux, le quatrième terme est celle entre les noyaux et les électrons, le cinquième terme est celle entre les électrons, et enfin le sixième terme est l'interaction spin-orbite des électrons [5].

Les termes d'interaction ne dépendant que des distances, il est possible de séparer le mouvement translationnel du centre de masse [6] et le mouvement relatif :

$$\begin{cases} \hat{H}_{mol} = \hat{H}_{CM} + \hat{H}_R \\ \hat{H}_{CM} = -\frac{1}{2M}\nabla^2_{\vec{R}_{CM}} \\ \hat{H}_R = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_{el}} \nabla_i^2 - \frac{1}{2\mu}\nabla^2_{\vec{R}} + \frac{Z_1 Z_2}{R} - \sum_{i=1}^{N_{el}} \left(\frac{Z_1}{r_{i,1}^{eN}} + \frac{Z_2}{r_{i,2}^{eN}} \right) + \sum_{i>i'} \sum_{i'=1}^{N_{el}} \frac{1}{r_{i,i'}} + \hat{H}_{SO} \end{cases} \tag{2.3}$$

où $\vec{R}_{CM} = \frac{M_1\vec{R}_1 + M_2\vec{R}_2}{M_1+M_2}$. $M = \frac{M_1+M_2}{2}$ est la masse totale du système et $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1+M_2}$ est sa masse réduite.

La fonction d'onde totale $\Psi_T(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \{\vec{r}\})$ est le produit d'une fonction d'onde $\Psi_{CM}(\vec{R}_{CM})$ liée au mouvement du centre de masse et d'une fonction d'onde liée au mouvement relatif $\Psi(\vec{R}, \{\vec{r}\})$. Le problème du mouvement du centre de masse (dans un référentiel inertiel) est simplement celui d'une particule libre et les fonctions d'onde $\Psi_{CM}(\vec{R}_{CM})$ sont ainsi des ondes planes. Dans la suite, nous nous concentrons donc sur le mouvement relatif.

L'étape suivante est de séparer les parties angulaires et radiales du terme cinétique des noyaux, en exprimant le laplacien en coordonnées sphériques (R, θ, ϕ)

$$T_N = -\frac{1}{2\mu}\nabla^2_{\vec{R}} = \frac{-1}{2\mu R^2}\frac{d}{dR}R^2\frac{d}{dR} + \frac{\hat{\ell}^2}{2\mu R^2}. \tag{2.4}$$

Nous identifions le dernier terme comme étant l'Hamiltonien rotationnel des noyaux $\hat{H}_{rot} = \frac{\hat{\ell}^2}{2\mu R^2}$. L'opérateur scalaire $\hat{\ell}^2$ n'est pas affecté par le changement de repère et ce terme d'énergie centrifuge pour la rotation des noyaux $\frac{\hat{\ell}^2}{2\mu R^2}$ est valable dans les deux repères. Par contre, comme nous le verrons, les éléments de matrice de $\hat{H}_{rot}$ ont une expression simple pour des fonctions de base adaptées au repère fixe mais plus compliquée pour celles au repère moléculaire.

Nous définissons l'Hamiltonien électronique

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_{el}} \nabla_i^2 + \frac{Z_1 Z_2}{R} - \sum_{i=1}^{N_{el}} \left(\frac{Z_1}{r_{i,1}^{eN}} + \frac{Z_2}{r_{i,2}^{eN}} \right) + \sum_{i>i'} \sum_{i'=1}^{N_{el}} \frac{1}{r_{i,i'}}. \tag{2.5}$$

Il peut paraître étrange d'avoir inclus l'interaction entre les noyaux dans l'Hamiltonien électronique. Cette convention est dictée par la volonté que les états propres de $\hat{H}_{el}$ donnent les courbes d'énergie potentielle dans lesquelles se meuvent les noyaux.

Après cette étape, l'Hamiltonien du mouvement relatif peut donc s'écrire comme la somme de quatre termes :

$$\hat{H}_R = \frac{-1}{2\mu R^2}\frac{d}{dR}R^2\frac{d}{dR} + \hat{H}_{rot} + \hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO}. \tag{2.6}$$

5. Les autres corrections relativistes apparaissant dans l'approximation de Pauli sont négligées : terme de masse, terme de contact de Darwin interaction orbite-orbite ou spin-spin, ...

6. Nous avons considéré que le centre de masse du système est globalement confondu avec le centre de masse des deux noyaux. En faisant cette approximation, des termes de couplages entre le mouvement des électrons et celui des noyaux apparaissent. Comme les masses des noyaux sont beaucoup plus grandes que celles des électrons, ces termes sont faibles et peuvent être négligés [103].

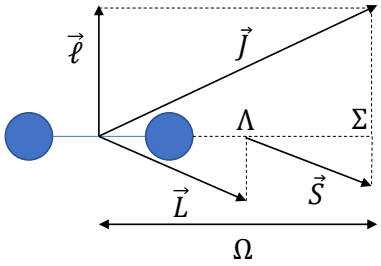

FIGURE 2.2 – Représentation des couplages des moments angulaires dans le cas de Hund (a)

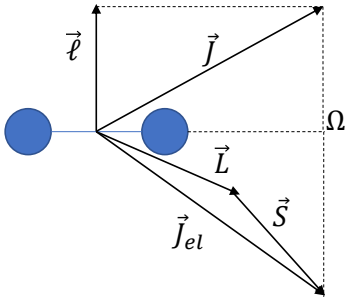

FIGURE 2.3 – Représentation des couplages des moments angulaires dans le cas de Hund (c)

Cette partition de l'Hamiltonien amène à la notion de cas de Hund [104]. En effet, l'importance de chacun de ces termes peut être différente en fonction de la situation et chaque hiérarchie définit un cas de Hund différent. Pour chacun de ces cas de Hund, l'Hamiltonien peut être divisé en un terme dominant $\hat{H}_0$ et un terme subsidiaire $\hat{H}'$. Il est alors possible de définir la base propre de $\hat{H}_0$ qui le diagonalise. La démarche de la résolution du problème est de déterminer d'abord cette base et puis de résoudre les équations couplées obtenues en exprimant l'équation de Schrödinger dans cette base. Dans ce travail, nous rencontrons trois cas de Hund : (a), (c) et (e).

Cas de Hund (a) $\Delta E_{el} > \Delta E_{SO} > \Delta E_{rot}$;
$\hat{H}_0 = \hat{H}_{el}$; $\hat{H}' = \hat{H}_{SO} + \hat{H}_{rot} - \frac{1}{2\mu R^2}\frac{d}{dR}R^2\frac{d}{dR}$

Il concerne le cas où l'énergie d'interaction électronique ΔE_{el} est bien plus grand que les couplages spin-orbite ΔE_{SO} et rotationnel ΔE_{rot}. Ce cas de Hund est souvent bien adapté à la description des niveaux vibrationnels fortement liés. La fonction d'onde est alors décrite dans le repère moléculaire. La base est constituée par les vecteurs propres de $\hat{H}_{el}$ que nous considérons dans la section 2.3. La représentation diagrammatique des moments angulaires dans le cas de Hund(a) est représentée sur la figure 2.2. Les moments angulaires orbitaux et de spin sont d'abord fortement couplés à l'axe internucléaire et précessent indépendamment autour de celui-ci avec une projection Λ et Σ. Le couplage spin-orbite n'est pas suffisamment important pour les découpler de l'axe. Le moment angulaire électronique total précesse ainsi autour de de l'axe internucléaire avec une projection $\Omega = \Lambda + \Sigma$. Enfin, le moment angulaire total est la somme du moment angulaire électronique total et du le moment angulaire de rotation des noyaux.

Cas de Hund (c)
$\Delta E_{SO} > \Delta E_{el} > \Delta E_{rot}$;
$\hat{H}_0 = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO}$; $\hat{H}' = \hat{H}_{rot} - \frac{1}{2\mu R^2}\frac{d}{dR}R^2\frac{d}{dR}$

Il concerne le cas d'atomes lourds avec un couplage spin-orbite important comme c'est le cas

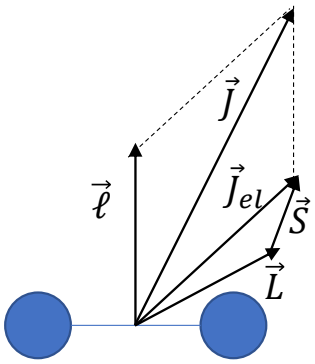

FIGURE 2.4 – Représentation des couplages des moments angulaires dans le cas de Hund (e)

pour RbSr. Ce cas de Hund est en général bien adapté à la description de niveaux vibrationnels proches de la limite de dissociation dans des molécules diatomiques. La fonction d'onde est également décrite dans le repère moléculaire. La base est constituée par les vecteurs propres de $\hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO}$ que nous obtiendrons dans la section 2.4. Au niveau de la représentation des moments angulaires (voir figure 2.3), le couplage spin-orbite est maintenant plus important que le couplage avec l'axe internucléaire. $\vec{L}$ et $\vec{S}$ se couplent d'abord pour former le moment angulaire électronique total $\vec{J}_{el} = \vec{L} + \vec{S}$, et ensuite ce vecteur se couple à l'axe avec une projection Ω. Les projections Λ et Σ ne sont plus définies. Enfin, le moment angulaire total est la somme de $\vec{\ell}$ et de $\vec{J}_{el}$.

Cas de Hund (e)
$\Delta E_{rot} > \Delta E_{SO} > \Delta E_{el}$;
$\hat{H}_0 = \hat{H}_{rot} - \frac{1}{2\mu R^2}\frac{d}{dR}R^2\frac{d}{dR}$; $H' = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO}$

Il concerne notamment des atomes lourds à grande distance internucléaire. C'est la base pour traiter les collisions entre deux atomes initialement séparés et dont les états sont quantifiés selon les axes fixes du laboratoire. Le développement des fonctions d'onde dans le système du laboratoire est alors bien adapté. Au niveau de la représentation des moments angulaires (voir figure 2.4), le moment angulaire électronique total $\vec{J}_{el}$ est d'abord formé. Contrairement au cas de Hund (c), il n'est pas couplé avec l'axe. Ensuite, il est additionné à la rotation des noyaux $\vec{\ell}$.

La première base que nous explorons dans ce travail est celle du cas de Hund (a). Comme expliqué précédemment, elle est la base propre de $\hat{H}_{el}$ et est intimement liée à l'approximation de Born-Oppeinheimer qui est le sujet de la prochaine section.

2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Une molécule implique un grand nombre de corps et l'équation de Schrödinger ne peut être résolue exactement. Une série d'approximations doit donc être effectuée afin de résoudre le problème moléculaire. La première est l'approximation de Born-Oppenheimer basée sur la séparation du même nom. Les électrons ayant une masse beaucoup plus faible que celles des noyaux, leur mouvement a une échelle de temps caractéristique beaucoup plus courte (typiquement attoseconde pour les électrons, femtoseconde voire picoseconde pour les noyaux). Du point de vue des électrons, les noyaux sont ainsi quasi-immobiles. La distribution électronique peut aisément s'adapter aux moindres mouvements des noyaux. Il est ainsi possible de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux. La démarche a deux étapes :

1. Calcul de l'énergie électronique à différentes distances pour les noyaux définissant des courbes d'énergie potentielle ;
2. Mouvement des noyaux soumis à cette énergie potentielle.

La première étape consiste en la résolution de l'équation de Schrödinger pour l'Hamiltonien électronique à une distance fixe R entre les deux noyaux :

$$\hat{H}_{el}\psi_{el}^{n}(\{\vec{r}\};R) = V_{n}^{el}(R)\psi_{el}^{n}(\{\vec{r}\};R). \tag{2.7}$$

$\psi_{el}^{n}(\{\vec{r}\};R)$ est la $n^{\text{ème}}$ solution de l'équation (2.7). Ces solutions sont appelées fonctions d'onde électroniques et dépendent paramétriquement de la distance internucléaire [7]. La résolution de l'équation de Schrödinger électronique à différentes distances donne un ensemble de courbes d'énergie potentielle $\{V_{n}^{el}(R)\}$. Nous discutons des caractéristiques et des symétries des états électroniques dans la section suivante.

En fonction des situations, l'Hamiltonien de spin-orbite est inclus ou pas dans le calcul électronique. S'il est inclus, nous obtenons la base du cas de Hund (c) ou sinon, nous obtenons la base du cas de Hund (a). Dans ce travail, nous choisissons la seconde option, et l'interaction spin-orbite est ajoutée ultérieurement (voir section 2.4).

L'ensemble des solutions de l'équation (2.7) forme une base orthonormée et la fonction d'onde totale Ψ peut être exprimée dans cette base [8]

$$\Psi(\vec{R},\{\vec{r}\}) = \sum_{n}\frac{\chi^{n}(\vec{R})}{R}\psi_{el}^{n}(\{\vec{r}\};R) \tag{2.8}$$

où les coefficients inconnus du développement $\chi_n(\vec{R})$ dépendent de la distance internucléaire R et des angles θ et ϕ. Ils sont appelés fonctions d'onde (du mouvement) nucléaire.

Pour les déterminer, on introduit l'expression (2.8) dans l'équation de Schrödinger (2.1), on multiplie par le conjugué d'une solution particulière k $\psi_{el}^{k*}(\{r\};R)$ et enfin, on intègre sur les coordonnées électroniques

$$\begin{aligned}\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + V_{k}^{el}(R) + V_{k}^{rot}(\theta,\phi) + V_{k}^{SO}(R) + V_{k}^{nad}(R) - E\right]\chi^{k}(\vec{R}) \\ = -\sum_{n\neq k}\left[V_{kn}^{nad}(R) + V_{kn}^{SO}(R) + V_{kn}^{rot}(\theta,\phi)\right]\chi^{n}(\vec{R})\end{aligned} \tag{2.9}$$

où $V_{k}^{rot}(\theta,\phi) = \langle\psi_{el}^{k}|\,\hat{H}_{rot}\,|\psi_{el}^{k}\rangle$ et $V_{k}^{SO}(R) = \langle\psi_{el}^{k}|\,\hat{H}_{SO}\,|\psi_{el}^{k}\rangle$ sont les termes diagonaux de l'hamiltonien rotationnel et de spin-orbite. Les termes $V_{kn}^{SO}(R) = \langle\psi_{el}^{k}|\,\hat{H}_{SO}\,|\psi_{el}^{n}\rangle$ et $V_{kn}^{rot}(R) = \langle\psi_{el}^{k}|\,\hat{H}_{rot}\,|\psi_{el}^{n}\rangle$ sont les couplages entre les états électroniques induits par respectivement l'interaction spin-orbite et la rotation des noyaux (couplage de Coriolis). Enfin, les termes

$$V_{kn}^{nad} = \int\psi_{el}^{k*}\hat{T}_{nuc}\psi_{el}^{n}d\{\vec{r}\} - \frac{1}{2}\left[\int\psi_{el}^{k*}\frac{1}{\mu}\frac{d}{dR}\psi_{el}^{n}d\{\vec{r}\}\right]\frac{d}{dR} \tag{2.10}$$

sont les couplages non-adiabatiques. Ils prennent une valeur importante à des distances où deux courbes d'énergie potentielle sont proches en énergie. En effet, lorsque les états électroniques sont proches, un petit changement de la distance entre les noyaux peut engendrer un changement d'état électronique. Le découplage des deux mouvements n'est alors plus valide. Les termes $V_{k}^{nad}(R)$ correspondent aux éléments diagonaux qui engendrent un déplacement de l'énergie des états électroniques sans induire des transitions entre ceux-ci.

7. N'apparaissant pas dans l'Hamiltonien électroniques, les angles θ et ϕ décrivant l'orientation de la molécule n'ont pas d'influence sur les fonctions d'onde électroniques.

8. La division par R permet de simplifier l'expression de $\frac{-1}{2\mu R^2}\frac{d}{dR}R^2\frac{d}{dR}$.

L'approximation de Born-Oppenheimer consiste à négliger les couplages non-adiabatiques et considérer que le mouvement des noyaux ne provoque pas de transition entre états électroniques. La distribution électronique s'adapte instantanément aux mouvements des noyaux.

En cas d'absence de couplages spin-orbite et rotationnel, l'approximation de Born-Oppenheimer donne alors des équations indépendantes pour chaque état électronique [9]

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + V_k^{el}(R) + V_k^{rot}(\theta,\phi) + V_k^{SO}(R) - E\right]\chi_{i,J}^k(\vec{R}) = E_i\chi_{i,J}^k(\vec{R}). \tag{2.11}$$

Cette équation (2.11) admet différentes solutions, selon que l'énergie est inférieure ou supérieure à l'énergie de dissociation. Dans le premier cas, les énergies $E_{v,J}$ sont discrétisées et les états $\chi_{k,v,J}$ sont identifiés par les nombres quantiques vibrationnel v et rotationel [10] J. Dans le deuxième cas, les solutions forment un continuum et sont identifiées par leur énergie et le nombre quantique rotationnel J $\chi_{k,E,J}$.

La fonction d'onde totale du mouvement relatif [11], l'expression (2.8) se réduit à un seul terme. Elle s'exprime comme le produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique

$$\Psi_{i,J}^k(\vec{R},\{\vec{r}\}) = \frac{\chi_{i,J}^k(\vec{R})}{R}\psi_{el}^k(r;R). \tag{2.12}$$

Dans le contexte des molécules froides, l'approximation de Born-Oppeinheimer a une large validité pour 2 principales raisons. Premièrement, on considère des atomes assez lourds (Rb,Cs ou Sr). Deuxièmement, pour le cas d'une collision ultra-froide entre atomes, la vitesse relative des noyaux étant très faible, cela diminue encore la possibilité de transitions non-adiabatiques entre états électroniques.

En cas de couplages spin-orbite et rotationnel, l'approximation de Born-Oppeinheimer élimine les couplages non-adiabatiques mais les états restent couplés par les deux couplages précédemment cités

$$\begin{aligned}\left[\frac{-\hbar}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + V_k^{el}(R) + V_k^{rot}(\theta,\phi) + V_k^{SO}(R) - E\right]\chi_{i,J}^k(\vec{R}) \\ = -\sum_{n\neq k}\left[V_{kn}^{SO}(R) + V_{kn}^{rot}(\theta,\phi)\right]\chi_{i,J}^n(\vec{R}).\end{aligned} \tag{2.13}$$

Nous allons voir comment les états électroniques sont déterminés dans la section 2.3, comment les termes de couplage spin-orbite sont calculés dans la section 2.4, et enfin comment le problème du mouvement des noyaux (2.13) est résolu dans la section 2.5 .

2.3 Etats électroniques d'une molécule et courbes d'énergie potentielle

2.3.1 Calcul de la structure électronique

Le calcul de la structure électronique n'a pas été effectué dans le cadre de cette thèse et nous donnons seulement les grandes lignes de la méthode utilisée. Pour plus de précisions, le lecteur peut consulter par exemple les articles issus de l'équipe, par exemple [105, 106]

9. Généralement, l'approximation de Born-Oppenheimer implique également de négliger le terme diagonal non-adiabatique.

10. Le ou les nombres quantiques rotationnels dépendent du cas de Hund. Pour le cas de Hund (a) qui nous intéresse dans cette section, c'est le nombre quantique J lié au moment angulaire total de la molécule.

11. Egalement identifiée par les nombres quantiques électroniques et nucléaires

Choix de pseudopotentiels atomiques

Dans ce système à grand nombre de corps que constitue la molécule diatomique (2 noyaux et 75 électrons pour RbSr), nous séparons les électrons en deux groupes : les électrons de cœur et les électrons de valence. Les électrons de cœur sont fortement liés aux noyaux et ne jouent pas un grand rôle dans les liaisons chimiques et les collisions atomiques. Ainsi un atome alcalin (comme Rb) ou alcalino-terreux (comme Sr) peut être assimilé à un coeur ionique (Rb^+ ou Sr^{2+}) dans le champ duquel se déplacent un ou deux électrons de valence, respectivement. L'interaction des électrons de valence avec le coeur ionique est modélisée par un potentiel effectif paramétrique. La molécule RbSr est ainsi décrite par trois électrons de valence dans le champ d'un ion moléculaire $RbSr^{3+}$, ce qui représente une simplification considérable.

La construction d'un pseudopotentiel atomique est basée sur la méthode de champ moyen d'Hartree Fock, qui est la méthode de base pour traiter des problèmes polyélectroniques. Elle constitue également la première étape lors de la résolution de l'équation de Schrödinger moléculaire. Nous présentons brièvement la méthode d'Hartree-Fock, qui nous conduit au potentiel paramétrique décrivant l'interaction d'un électron avec un coeur ionique isotrope (ou gelé) [12]. Nous verrons qu'un tel potentiel, habituellement appelé potentiel de coeur effectif (ECP, pour "Effective Core Potential"), n'est pas suffisant pour décrire de façon précise les niveaux d'énergie de l'atome. Un terme effectif paramétrique supplémentaire est nécessaire, appelé (CPP pour "Core Polarization Potential"), qui décrit l'effet de polarisation du coeur lié à la présence de l'électron de valence, autrement dit l'interaction entre électron de valence et électrons du coeur.

La méthode d'Hartree-Fock est une méthode variationnelle où la fonction d'onde électronique est exprimée sous la forme d'un déterminant de Slater, satisfaisant l'antisymétrie dans l'échange de 2 électrons et par conséquent le principe d'exclusion de Pauli

$$\psi^0_{at,el}(\vec{r}_1,\vec{r}_2,...\vec{r}_{N_{el}},\sigma^{el}_1,\sigma^{el}_2,..,\sigma^{el}_{N_{el}}) = \frac{1}{\sqrt{N_{el}!}}\begin{vmatrix} \phi^{at,el}_1(\vec{r}_1,\sigma^{el}_1) & \phi^{at,el}_2(\vec{r}_1,\sigma^{el}_1) & ... & \phi^{at,el}_{N_{el}}(\vec{r}_1,\sigma^{el}_1) \\ \phi^{at,el}_1(\vec{r}_2,\sigma^{el}_2) & \phi^{at,el}_2(\vec{r}_2,\sigma^{el}_2) & ... & \phi^{at,el}_{N_{el}}(\vec{r}_2,\sigma^{el}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi^{at,el}_1(\vec{r}_{N_{el}},\sigma^{el}_{N_{el}}) & \phi^{at,el}_2(\vec{r}_{N_{el}},\sigma^{el}_{N_{el}}) & ... & \phi^{at,el}_{N_{el}}(\vec{r}_{N_{el}},\sigma^{el}_{N_{el}}) \end{vmatrix}. \tag{2.14}$$

où $\psi^0_{at,el}$ est la fonction d'onde polyélectronique de l'état électronique fondamental de l'atome et σ^{el}_i le spin de l'électron i. Les fonctions d'onde monoélectroniques $\phi^{at,el}_i$ sont appelés spin-orbitales atomiques et sont les variables du principe variationnel. Elles sont généralement exprimées dans une base d'orbitales de Slater $\phi^{slater}_j(\vec{r}_k,\sigma^{el}_k)$, solutions du problème hydrogénoïde

$$\phi^{at,el}_i(\vec{r}_k,\sigma^{el}_k) = \sum c_{ij}\phi^{slater}_j(\vec{r}_k,\sigma^{el}_k). \tag{2.15}$$

En prenant la forme (2.14) pour la fonction d'onde électronique et en appliquant le principe variationnel, une équation monoélectronique pour les spin-orbitales atomiques est obtenue, l'équation de Hartree-Fock [13] :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{\vec{r}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{Z_N}{r^{eN}} + \sum_{j=1}^{N_{el}}\left(\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}\right)\right]\phi^{at,el}_i(\vec{r},\sigma^{el}) = \epsilon_i\phi^{at,el}_i(\vec{r},\sigma^{el}) \tag{2.16}$$

où Z_N est la charge du noyau atomique, ϵ_i est l'énergie de la spin-orbitale i, $\hat{J}_{ij}\,|\phi^{at,el}_i\rangle = \langle\phi^{at,el}_j|\frac{1}{r}|\phi^{at,el}_j\rangle\phi^{at,el}_i(\vec{r},\sigma^{el})$ est l'opérateur de Coulomb et représente l'interaction moyenne que subit un électron sur l'orbitale ϕ_i causée par un autre électron sur l'orbitale ϕ_j. L'opérateur

12. Les différences pour le cas moléculaire seront présentées dans la suite.

13. Comme les électrons sont indiscernables, nous avons ôté les labels de ceux-ci dans l'équation d'Hartree-Fock ; $\vec{r}_k = \vec{r}$, $\sigma^{el}_k = \sigma^{el}$, $r^{eN}_k = r^{eN}$ (distance entre l'électron et le noyau atomique)

d'échange $\hat{K}_{ij}\left|\phi_i^{at,el}\right\rangle = \langle\phi_j^{at,el}|\frac{1}{r}|\phi_i^{at,el}\rangle\phi_j^{at,el}(\vec{r},\sigma^{el})$ tient compte de la corrélation entre deux électrons ayant la même projection de spin sur l'axe internucléaire. Le problème de la méthode de Hartree-Fock est de ne pas prendre en compte la corrélation entre électrons de projection de spin différente. L'expression des spin-orbitales dans la base des orbitales de Slater (2.15) induit que l'équation de Hartree Fock (2.16) devient une équation matricielle pour les coefficients c_{ij} .

Les orbitales se trouvant dans les opérateurs de Coulomb et d'échange, elles doivent être déterminées par une méthode itérative en initialisant le calcul des intégrales $\hat{J}_{ij}$ et $\hat{K}_{ij}$ avec une solution approchée. Un nouvel ensemble d'orbitales est alors obtenu et peut être utilisé pour recalculer les intégrales $\hat{J}_{ij}$ et $\hat{K}_{ij}$. La procédure se termine à la convergence des orbitales et des énergies. Les symétries du système permettent de simplifier la résolution, puisque l'Hamiltonien d'Hartree-Fock $\hat{H}_F = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{Z_N}{r^{eN}} + \sum_{j=1}^{N_{el}}\left(\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}\right)\right]$ commute avec les opérations de symétrie de l'atome (ou de la molécule).

Après résolution, le nombre de spin-orbitales obtenues est égal aux nombres d'orbitales de Slater utilisées dans l'équation (2.23). Ce nombre est toujours plus grand que le nombre d'électrons du problème. Après le calcul Hartree-Fock, la configuration de plus basse énergie est construite en remplissant les spin-orbitales dans l'ordre croissant d'énergie.

Afin de déterminer le pseudopotentiel, nous considérons le problème des coeurs ioniques Rb^+ ou Sr^{2+} avec un électron de valence [14], i.e l'atome de Rb ou l'ion Sr^+ . Dans les deux cas, la première étape est un calcul d' Hartree Fock. Cette résolution nous donne l'énergie des orbitales des électrons de cœur et de l'électron de valence. La résolution du problème ion+électron de valence avec le pseudopotentiel doit redonner la même énergie pour l'orbitale de l'électron de valence. Il est construit sous la forme [107, 108] :

$$V_{ECP}(r^{e-ion}) = \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{Z_{eff}}{r^{e-ion}} + \sum_{l_{el}}\sum_{i} K_{i,l_{el}}\frac{e^{-\alpha_{i,l_{el}}(r^{e-ion})^2}}{(r^{e-ion})^{n_{i,l_{el}}}}P_{l_{el}}\right) \tag{2.17}$$

où $P_{l_{el}} = \sum_{m_{l_{el}}=-l_{el}}^{l_{el}}\left|Y_{l_{el},m_{el}}\right\rangle\left\langle Y_{l_{el},m_{el}}\right|$ est l'opérateur de projection sur le sous-espace de l_{el} et Z_{eff} est la charge de l'ion (formé par les noyaux et les électrons de coeur). r^{e-ion} est la distance entre l'électron de valence et l'ion. Enfin, $K_{i,l_{el}}$, $n_{i,l_{el}}$ et $\alpha_{i,l_{el}}$ sont des paramètres ajustables. Le pseudo Hamiltonian atomique a alors la forme suivante :

$$\hat{H}_{at,ps} = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{Z_{eff}}{r^{e-ion}} + \sum_{l}\sum_{i} K_{i,l_{el}}\frac{e^{-\alpha_{i,l_{el}}(r_k^{e-ion})^2}}{(r^{e-ion})_{l_{el}}^{n_i}}P_{l_{el}}. \tag{2.18}$$

Les états propres de $\hat{H}_{at,ps}$ sont déterminés en résolvant l'équation monoélectronique correspondante. Les paramètres sont fittés afin de retrouver la valeur de l'énergie et la forme de l'orbitale de valence.

Malheureusement, le pseudopotentiel (2.17) n'est pas suffisamment précis car il ne tient pas en compte des corrélations entre les électrons de coeur et l'électron de valence. Pour résoudre ce problème, un terme de polarisation V_{CPP} (pour chaque électron) est ajouté [109]

$$V_{CPP}(r^{e-ion}) = -\frac{1}{2}\alpha\vec{f}^2 \text{avec : } \vec{f} = \frac{\vec{r}^{e-ion}}{(r^{e-ion})^3}F_{l_{el}}(r^{e-ion},\rho_{l_{el}}), \tag{2.19}$$

où α est la polarisabilité statique du cœur ionique (Rb^+ ou Sr^{2+}) et la fonction de coupure $F_{l_{el}}$ empêche la pénétration de l'électron de valence à l'intérieur du cœur. Cette dernière dépend du moment angulaire l_{el} de l'électron de valence et est définie par son rayon de coupure $\rho_{l_{el}}$

$$F_{l_{el}}(r,\rho_{l_{el}}) = \{\begin{array}{ll} 0 & r^{e-ion} < \rho_{l_{el}} \\ 1 & r^{e-ion} > \rho_{l_{el}} \end{array} . \tag{2.20}$$

14. Nous traitons l'interaction entre les électrons de valence dans la résolution du problème électronique moléculaire.

Les rayons de coupure $\rho_{l_{el}}$ sont ajustés sur le niveau d'énergie expérimental le plus bas de Rb et Sr^+ dans chaque symétrie l_{el} (avec $l_{el} = 0, 1, 2, 3$ dans les cas que nous étudions).

Résolution du problème électronique moléculaire

Le pseudopotentiel ayant été déterminé, nous repassons aux problèmes des deux atomes en interaction. Le problème électronique pour les 3 électrons de valence de la molécule devient la résolution de l'équation de Schrödinger avec l'Hamiltonien

$$\hat{H}'_{el} = \sum_{i_{val}=1}^{3} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{i_{val}} + V_{ECP}(r^{e-ion}_{i_{val}}) + V_{CPP}(r^{e-ion}_{i_{val}}) \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i_{val}>i'_{val}} \sum_{i'_{val}=1}^{3} \frac{1}{r_{i_{val},i'_{val}}} \quad (2.21)$$

où $V_{ECP}(r^{e-ion}_{i_{val}})$ et $V_{CPP}(r^{e-ion}_{i_{val}})$ contiennent les contributions des deux ions Rb^+ et Sr^{2+}.

La première étape de la résolution du problème électronique pour une molécule diatomique est un calcul d'Hartree-Fock pour les 3 électrons de valence [15]. La fonction d'onde électronique de plus basse énergie est donc cherchée sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\psi^0_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \sigma^{el}_1, \sigma^{el}_2, \sigma^{el}_3) \equiv |\Phi_{el}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \phi^{mol,el}_1(\vec{r}_1, \sigma^{el}_1) & \phi^{mol,el}_2(\vec{r}_1, \sigma^{el}_1) & \phi^{mol,el}_3(\vec{r}_1, \sigma^{el}_1) \\ \phi^{mol,el}_1(\vec{r}_2, \sigma^{el}_2) & \phi^{mol,el}_2(\vec{r}_2, \sigma^{el}_2) & \phi^{mol,el}_3(\vec{r}_2, \sigma^{el}_2) \\ \phi^{mol,el}_1(\vec{r}_3, \sigma^{el}_3) & \phi^{mol,el}_2(\vec{r}_3, \sigma^{el}_3) & \phi^{mol,el}_3(\vec{r}_3, \sigma^{el}_3), \end{vmatrix} \quad (2.22)$$

où les $\phi^{mol,el}_i$ sont les spin-orbitales moléculaires. Dans le cas moléculaire, elles sont exprimées dans la base des orbitales atomiques $\{\phi^{at,el}\}$ (LCAO)

$$\phi^{mol,el}_i(\vec{r}_k, \sigma^{el}_k) = \sum_j C_{ij}\phi^{at,el}_j(\vec{r}_k, \sigma^{el}_k). \quad (2.23)$$

L'équation de Hartree-Fock qui en découle prend la forme dans le cas moléculaire

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{\vec{r}} + V_{ECP}(r^{e-ion}) + V_{CPP}(r^{e-ion}) + \sum_{j=1}^{N_{el}} \left(\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij} \right) \right] \phi^{mol,el}_i(\vec{r}, \sigma^{el}) = \epsilon_i \phi^{mol,el}_i(\vec{r}, \sigma^{el}). \quad (2.24)$$

la forme initiale des spin-orbitales sont obtenues à partir d'un calcul sur $RbSr^{2+}$. Le reste suit le même principe que dans le cas des atomes. Les coefficients C_{ij} sont déterminés de manière itérative. L'état électronique fondamental est finalement construit en remplissant les spin-orbitales moléculaires dans l'ordre croissant d'énergie. Malheureusement, le fait d'avoir négligé la corrélation électronique dans la théorie d'Hartree-Fock induit des larges erreurs pour le calcul des courbes d'énergie potentielle. En plus, le principe variationnel ne permet pas de déterminer les états électroniques excités de la molécule. La deuxième étape des calculs de structure électronique a pour but de corriger ces limitations. Pour cela, la fonction d'onde électronique est exprimée dans la base constituée de tous les déterminants de Slater $|\Phi_{el,k}\rangle$ qui peuvent être construits à partir des spin-orbitales moléculaires calculées dans le calcul Hartree-Fock

$$\psi^n_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \sigma^{el}_1, \sigma^{el}_2, \sigma^{el}_3) = \sum_k d^n_k |\Phi_{el,k}\rangle . \quad (2.25)$$

15. Un point à notifier est que l'introduction du pseudopotentiel change l'Hamiltonien. Ceci n'est pas anodin dans l'utilisation du principe variationnel utilisé dans la méthode d'Hartree-Fock. Le principe variationnel nous dit que l'énergie sera supérieure à l'énergie réelle d'un système caractérisé par cet Hamiltonien (avec le pseudopotentiel). Par contre, le principe variationnel n'est pas applicable pour l'énergie réelle d'un autre Hamiltonien et donc par rapport à l'Hamiltonien exact. La méthode utilisée peut donc donner des énergies inférieures à l'expérience, et cela, sans être en contradiction avec le principe variationnel

Une difficulté est que le nombre de déterminants de Slater $|\Phi_{el,k}\rangle$ augmente considérablement avec le nombre de spin-orbitales moléculaires et le nombre d'électrons. Ainsi, un des avantages de ne considérer que les électrons de valence est de pouvoir prendre tous les déterminants de Slater et de faire un calcul Full Configuration Interaction (FCI). Cette méthode permet de contenir toutes les corrélations entre électrons de valence. Les corrélations coeur-coeur et coeur-valence sont partiellement prises en compte dans la construction du pseudopotentiel. En pratique, la résolution consiste de nouveau en une diagonalisation pour obtenir les coefficients d_k^n. Le nombre de solutions obtenues est égal au nombre de déterminants de Slater inclus. Chaque solution correspond à un état électronique et celle de plus basse énergie est l'état électronique fondamental.

Dans la suite de la thèse, nous comparons de temps en temps le calcul FCI que nous utilisons sur RbSr avec ceux d'autres méthodes. Celles-ci sont également des méthodes Post-Hartree Fock basées sur le développement (2.25). Par rapport à notre calcul, elles considèrent certains électrons de coeur explicitement. Par contre, le nombre plus élevé d'électrons les force à devoir tronquer l'expansion (2.25). Les déterminants de Slater sont en fait classés en fonction du nombre d'excitations par rapport à la configuration fondamentale. Les méthodes tronquées vont généralement jusqu'à la double excitation (par exemple la méthode "Coupled Cluster Single and Double excitation" (CCSD).

2.3.2 Comportement à longue distance

Les méthodes de calcul de structure électronique présentées dans la sous-section précédente sont utilisées pour des distances internucléaires où les nuages électroniques des deux atomes se recouvrent. Pour ces distances, il n'y a pas d'autre choix que de faire un calcul ab-initio. Lorsque les nuages électroniques ne se recouvrent pas, l'interaction entre les électrons des deux atomes peut être considérée comme l'interaction de deux distributions de charge et une approche électrostatique (plus simple) peut être utilisée. Une présentation complète et pédagogique est dans le chapitre 4 du livre "Cold Chemistry" [110], écrit par M. Lepers et O. Dulieu.
Le potentiel d'interaction des deux atomes s'écrit :

$$V_n^{el}(R) = -\frac{C_6^n}{R^6} - \frac{C_8^n}{R^8} - \frac{C_{10}^n}{R^{10}}. \tag{2.26}$$

Le terme en R^{-6} est l'interaction de van der Waals et représente l'interaction entre les moments dipolaires permanents ou induits dans les distributions de charges associées à chaque atome. Les termes suivants font intervenir les moments quadripolaires électriques de chaque atome. Les coefficients dépendent de l'état électronique. Ceux-ci sont soit calculés par un traitement perturbatif, soit déterminés expérimentalement.

2.3.3 Symétrie des états électroniques

Dans les sous-sections précédentes, nous avons vu que les états électroniques étaient les états propres de l'Hamiltonien électronique. Il est possible de classifier ces états à partir de l'ensemble des opérateurs de symétrie qui commutent avec l'Hamiltonien électronique et entre eux. Ils forment alors un Ensemble Complet d'Opérateurs qui Commutent (ECOC) [111, 112] et partagent des états propres en commun, les états électroniques, caractérisés par les nombres quantiques associés aux opérations de symétrie. Il faut donc identifier les opérations de symétrie pour les coordonnées électroniques, spatiales $\{\vec{r}\}$ et de spin $\{\sigma^{el}\}$. Pour des molécules diatomiques, les symétries suivantes sont rencontrées :

— Symétrie de rotation (d'ordre infini) autour de l'axe internucléaire : la molécule diatomique a une symétrie cylindrique autour de l'axe internucléaire. Ainsi, la rotation des

coordonnées électroniques de n'importe quel angle autour de cet axe est une opération de symétrie de la molécule diatomique. L'action de l'opérateur de rotation d'un angle α autour de l'axe internucléaire sur la fonction d'onde s'exprime ainsi :

$$\hat{R}_z\psi_{el}(\{\vec{r}\},\{\sigma^{el}\}) = exp(i\alpha\hat{L}_z)\psi_{el}(\{\vec{r}\},\{\sigma^{el}\}) = exp(i\alpha\Lambda)\psi_{el}(\{\vec{r}\},\{\sigma^{el}\}). \quad (2.27)$$

— Réflexion par rapport à n'importe quel plan qui contient l'axe internucléaire : L'opérateur associé $\hat{\sigma}_v$ doit redonner la fonction d'onde électronique lorsqu'il est appliqué 2 fois. Les valeurs propres possibles sont donc +1 (paire) et -1 (impaire) :

$$\hat{\sigma}_v\psi^{\pm}_{el}(\{\vec{r}\},\{\sigma^{el}\}) = \pm\psi^{\pm}_{el}(\{\vec{r}\},\{\sigma^{el}\}). \quad (2.28)$$

— Inversion des coordonnées électronique par rapport au centre de l'axe internucléaire des molécules homonucléaires : comme pour la réflexion, les valeurs possibles pour l'opérateur associé $\hat{i}$ sont +1 (gerade) ou -1 (ungerade)

$$\hat{i}\psi^{g/u}_{el}(\{\vec{r}\},\{\sigma^{el}\}) = \pm\psi^{g/u}_{el}(\{\vec{r}\},\{\sigma^{el}\}). \quad (2.29)$$

— Permutation électronique : Les électrons étant des fermions, toute fonction d'onde électronique doit être antisymétrique par rapport à la permutation de deux électrons $\hat{\mathcal{P}}_e$. Nous avons tenu compte de cette symétrie lorsque nous avions construit les états électroniques.

Les opérateurs cités auparavant commutent tous avec l'Hamiltonien électronique. En plus, l'Hamiltonien électronique ne dépendant pas du spin électronique, les états électroniques sont ainsi des états propres des opérateurs de spin $\hat{S}^2$ et $\hat{S}_z$ de valeurs propres $S(S+1)$ et Σ. Les états électroniques sont donc dégénérés $(2S+1)$ fois dû au spin. Ceci vient du fait que l'interaction spin-orbite n'a pas été prise en compte lors de la détermination des états électroniques. Dans le cas d'une molécule diatomique homonucléaire, l'ECOC est donc : $\{\hat{H}_{el}, |\hat{L}_z|, \hat{\sigma}_v, \hat{i}, \hat{S}^2, \hat{S}_z, \hat{\mathcal{P}}_e\}$. Les règles pour la notation spectroscopique des états sont les suivantes :Pour $|\Lambda| = 0, 1, 2, ...$, les états sont notés Σ, Π, Δ, ... en analogie avec la notation $S, P, D, ...$ pour les états atomiques. Pour $|\Lambda| \neq 0$, il y a deux états dégénérés et il est possible de créer deux combinaisons linéaires de ces deux états qui ont une parité bien définie [16] et opposée. Les états Σ ont une parité bien définie et celle-ci est notée $\pm$ en exposant. En indice, l'inversion est notée g et u en fonction de la symétrie de l'état gerade (symétrique) ou ungerade (antisymétrique). La multiplicité due au spin est notée de la même façon que pour les atomes. Enfin, les états de même symétrie sont généralement distingués soit à l'aide de nombres $\eta = 1, 2, 3, ...$, soit à l'aide de lettres $\eta = X, A, B, C, ...$. En résumé, la notation spectroscopique correspond à $(\eta)^{2S+1}|\Lambda|^{(\pm)}_{g/u}$. Dans le cas d'une molécule diatomique hétéronucléaire, l'ECOC est : $\{\hat{H}_{el}, |\hat{L}_z|, \hat{\sigma}_v, \hat{S}^2, \hat{S}_z, \hat{\mathcal{P}}_e\}$ et la notation spectroscopique est la même à l'exception qu'on ne note pas si l'état est gerade ou ungerade : $(\eta)^{2S+1}|\Lambda|^{(\pm)}$

2.3.4 Courbes d'énergie potentielle de RbSr dans le cas de Hund (a)

Comme expliqué dans la section 2.3.1, les courbes d'énergie potentielle de RbSr utilisées dans ce travail ont été calculées par une méthode FCI sur les trois électrons de valence dans le pseudopotentiel des électrons de coeur, incluant la polarisation de coeur (FCI ECP-CPP). Ces calculs ont été publiés dans la référence [46]. Nous nous sommes intéressés aux états électroniques tendant vers les trois premières limites de dissociation de RbSr : Rb $(5s\,^2S)$ + Sr $(5s^2\,^1S)$, Rb

16. Nous verrons dans la section 2.5 comment construire ces combinaisons linéaires

$(5p\,^2P)$ + Sr $(5s^2\,^1S)$ et Rb $(5s\,^2S)$ + Sr $(5s5p\,^3P)$ [17]. Les trois ensembles d'états électroniques associés à ces limites sont respectivement : $(1)^2\Sigma^+$ ou plus généralement $X^2\Sigma^+$, $[(2)^2\Sigma^+, (1)^2\Pi]$, et $[(3)^2\Sigma^+, (1)^2\Pi, (1)^4\Sigma^+, (1)^4\Pi]$. Les courbes d'énergie potentielle de ces différents états sont représentées sur la figure 2.5 (a). A grande distance internucléaire, la courbe de l'état fondamental électronique a été prolongée par le développement asymptotique $-C_6/R^6 - C_8/R^8 - C_{10}/R^{10}$ avec C_6=3699 a.u., $C_8 = 4.609\times10^5$ a.u. et $C_{10} = 5.833\times10^7$ a.u. [113]. Par contre, les potentiels des états excités ont été limités au terme dominant $-C_6/R^6$.

Différentes caractéristiques de ces courbes sont importantes à mettre en exergue. Premièrement, à l'exception de l'état $(1)^4\Sigma^+$, les distances d'équilibre des états excités sont plus faibles que celle de l'état électronique fondamental. Deuxièmement, deux croisements sont visibles, 1) entre les courbes $(2)^2\Sigma^+$ et $(1)^2\Pi$, et 2) entre les courbes $(3)^2\Sigma^+$ et $(2)^2\Pi$. Un troisième croisement à courte distance (autour de 6 a_0) dans la branche répulsive des états $(3)^2\Sigma^+$ et $(1)^4\Pi$ est également à noter, mais avec probablement moins d'impact sur les propriétés moléculaires et collisionnelles.

Ces éléments sont également présents dans deux autres calculs montrés sur la figure 2.6 obtenus à partir de méthodes différentes ; la méthode EOM-CCSD (Equation-Of-Motion Coupled-Cluster method limited to Singly- and Doubly-excited configurations) également de la référence [46], et la méthode MCSCF-MRCI (MultiConfigurational Self-Consistent Field-Multi-Reference Configuration Interaction) de la référence [49]. A courte distance, les calculs MCSCF-MRCI et FCI ont un bon accord. La comparaison avec les courbes du calcul EOM-CCSD montre des écarts plus importants, comme discuté dans la ref [49]. La différence est particulièrement importante pour l'état (3) $^2\Sigma^+$. A large distance, nous notons sur la figure 2.6 (b) que les courbes du calcul MCSCF-MRCI convergent vers une énergie de dissociation plus grande de 107 cm^{-1} par rapport aux calculs FCI et EOM-CCSD. Ceci est relié à l'énergie d'excitation de Sr $(5s5p\,^3P)$, trouvée à 20 cm^{-1} au-dessus (respectivement 87 cm^{-1} en dessous) de la valeur expérimentale, dans le calcul MCSCF-MRCI (respectivement dans les calculs FCI et EOM-CCSD).

Nous donnons dans la Table 2.2 les constantes spectroscopiques de ces états électroniques, ainsi que les coefficients C_6 du terme dominant de l'interaction de van der Waals entre les atomes de rubidium et de strontium. Pour l'état électronique fondamental, le résultat de Chen et al. [51] est aussi inclus. La comparaison de ces constantes spectroscopiques donne les mêmes conclusions que précédemment. Il est pertinent de voir si les grandeurs calculées à partir de ces courbes d'énergie potentielle donnent des valeurs proches de celles expérimentales. La mesure de la constante harmonique vibrationnelle du fondamental [56] est de 40.3 $\pm$ 0.7 cm^{-1}. En comparant avec les valeurs dans la Table 2.2, on remarque la tendance suivante FCI(ECP+CPP) >MSCF-MRCI > EOM-CCSD. Par contre pour simuler des spectres de fluorescence à partir de ces courbes d'énergies potentielles [56], on trouve la tendance : MSCF-MRCI>FCI(ECP+CPP)>EOM-CCSD. Globalement, les spectres venant des trois courbes de potentiel reproduisent les spectres expérimentaux. Ceci nous rend confiants pour la reproduction des spectres de photoassociation que nous simulerons dans la suite. Pour les résultats de la suite de la thèse, nous avons utilisé les courbes d'énergie potentielle du calcul FCI-ECP-CPP.

2.3.5 Moments dipolaires permanents et de transition de RbSr dans le cas de Hund (a)

A partir des fonctions d'ondes électroniques issues du calcul ab-initio, il est possible de déterminer le moment dipolaire permanent et les moments dipolaires de transition. Plus exactement, on calcule les éléments de matrice de l'opérateur moment dipolaire $\vec{\mu}$ entre les états électroniques. Cet opérateur moment dipolaire est vectoriel. Pour le calcul des éléments de

17. listées par ordre d'énergie croissante

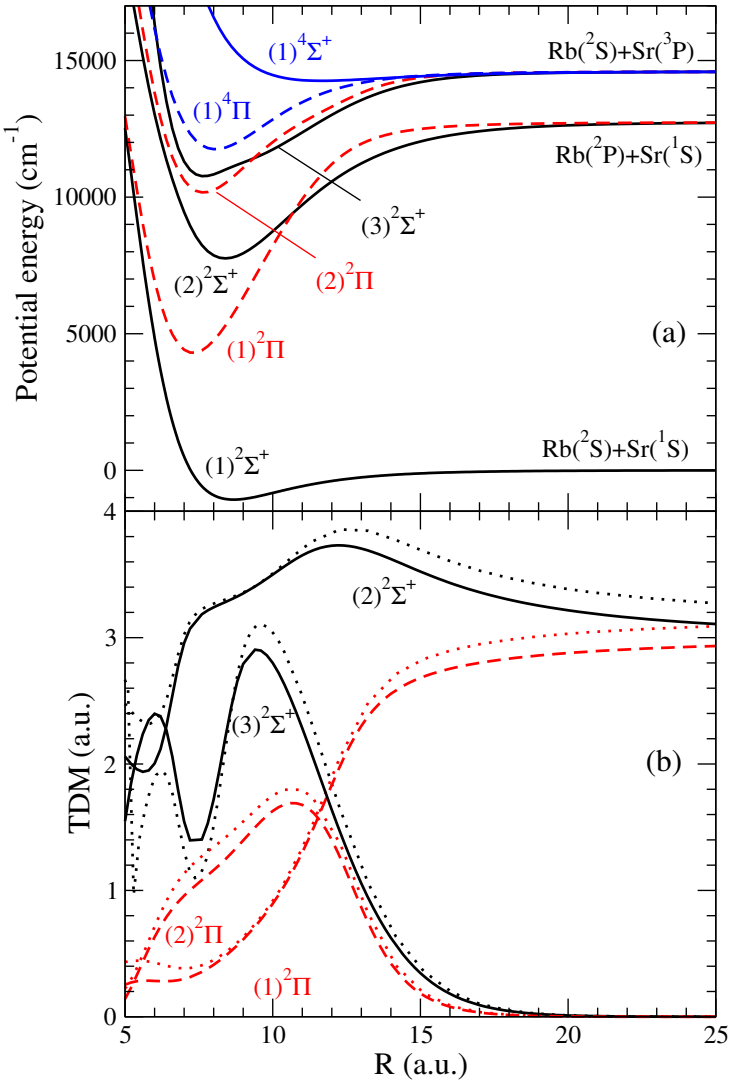

FIGURE 2.5 – (a) Courbes d'énergie potentielle des états électroniques tendant vers les trois premières limites de dissociation de RbSr (b) Moments dipolaires de transition entre l'état électronique fondamental et les états électroniques excités. Les transitions $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$ sont représentées par une ligne noire en trait continu alors que les transitions $^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi$ sont représentées par une ligne rouge en trait discontinu. Les résultats du calcul EOM-CCSD sont représentés en pointillé fin.

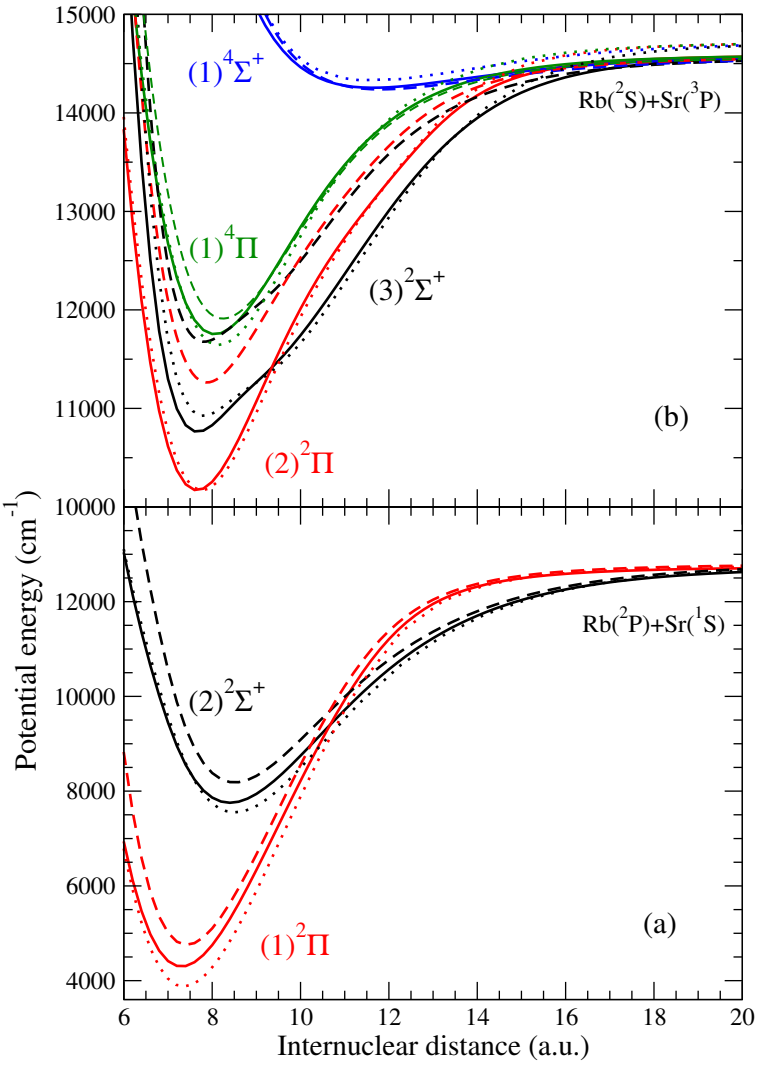

FIGURE 2.6 – Comparaison des courbes d'énergie potentielle des états excités de RbSr calculées avec les méthodes FCI(ECP+CPP) (ligne continue), EOM-CC (ligne discontinue) ([46]), et MCSCF-MRCI (ligne pointillée) ([49]).

TABLE 2.2 – Principales constantes spectroscopiques des états électroniques de RbSr corrélés aux trois premières limites de dissociation. R_e est la distance d'équilibre, D_e est l'énergie de liaison et ω_e est la constante harmonique de vibration.

State	R_e ($a.u.$)	D_e (cm^{-1})	ω_e (cm^{-1})	C_6 [113] (a.u.)	Dissociation limit	Ref.
$(X)^2\Sigma^+$	8.69	1073.3	38.98	3699	$Rb(5s\,^2S)+Sr(5s^2\,^1S)$	[46] (FCI)
	8.82	1040.5	38.09			[46] (CCSD)
	8.65	1283.5	42.1			[49] (MCSCF-MRCI)
	8.827	1017.58	36.017			[51]
$(2)^2\Sigma^+$	8.40	4982.9	58.37	23324	$Rb(5p\,^2P)+Sr(5s^2\,^1S)$	[46] (FCI)
	8.51	4609.6	60.20			[46] (CCSD)
	8.54	5144.3	58.9			[49](MCSCF-MRCI)
$(1)^2\Pi$	7.31	8439.8	79.50	8436		[46] (FCI)
	7.42	8038.6	83.19			[46] (CCSD)
	7.39	8770.2	79.5			[49](MCSCF-MRCI)
$(3)^2\Sigma^+$	7.67	3828.0	65.26	8929	$Rb(5s\,^2S)+Sr(5s5p\,^3P)$	[46] (FCI)
	7.81	2892.4	62.48			[46] (CCSD)
	7.84	3677.8	57.4			[49](MCSCF-MRCI)
$(2)^2\Pi$	7.65	4421.2	67.60	5716		[46] (FCI)
	7.88	3303.5	63.37			[46] (CCSD)
	7.80	4450.3	65.8			[49](MCSCF-MRCI)
$(1)^4\Sigma^+$	11.63	336.3	15.42	8929		[46] (FCI)
	11.81	329.2	15.03			[46] (CCSD)
	11.64	396.7	16.00			[49](MCSCF-MRCI)
$(1)^4\Pi$	8.06	2838.1	56.98	5716		[46] (FCI)
	8.24	2655.7	54.95			[46] (CCSD)
	8.16	3053.9	57.6			[49](MCSCF-MRCI)

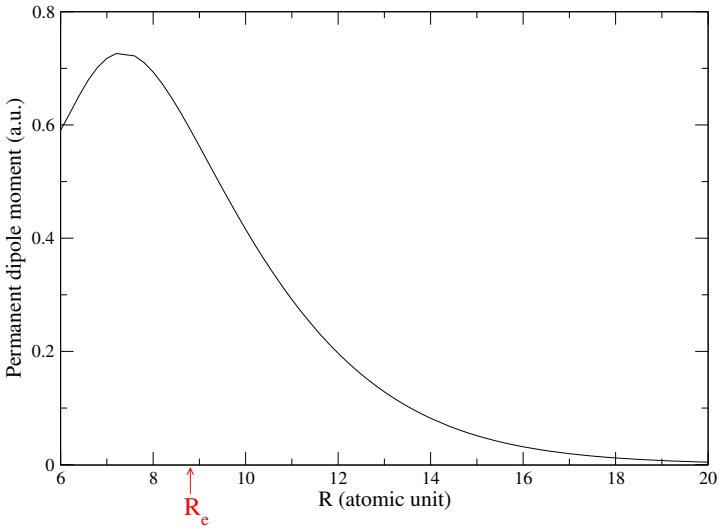

FIGURE 2.7 – Moment dipolaire permanent de l'état fondamental de RbSr calculé à partir d'un calcul FCI-ECP. La position d'équilibre est indiquée à l'aide d'une flèche rouge.

matrice, les composantes sphériques sont plus appropriée que celles cartésiennes. Les relations entre les deux sont

$$\begin{aligned} \hat{\mu}_0 &= \hat{\mu}_z \\ \hat{\mu}_{\pm 1} &= \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\mu}_x \pm i\hat{\mu}_y), \end{aligned} \tag{2.30}$$

où μ_0 et $\mu_{\pm 1}$ représentent respectivement les composantes parallèle et perpendiculaires à l'axe internucléaire.

Le moment dipolaire permanent est l'élément de matrice diagonal pour l'état électronique fondamental $\langle (X)^2\Sigma^+ | \vec{\mu} | (X)^2\Sigma^+ \rangle$. Par symétrie, il a uniquement une composante parallèle à l'axe internucléaire. Il est représenté sur la figure 2.7. Les atomes isolés n'ayant pas de moment dipolaire permanent, il tend vers 0 à longue distance. Sa valeur à la distance d'équilibre est de 1.52 Debye (0.7 a.u.).

Passons maintenant aux moments dipolaires de transition entre l'état fondamental et les états excités. Ils sont représentés sur le graphe (b) de la figure 2.5. Les états quadruplets ne sont pas représentés puisque les règles de sélection de spin interdisent ces transitions depuis l'état fondamental. Les moments dipolaires de transitions $\Sigma - \Sigma$ ont uniquement une composante parallèle à l'axe internucléaire alors que ceux de transitions $\Sigma - \Pi$ ont uniquement les composantes perpendiculaires qui sont non-nulles. Asymptotiquement, les élément de matrice de transitions $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$ et $^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi$ tendent naturellement vers les valeurs de la transition atomique correspondante, pour l'atome (Rb ou Sr) se trouvant dans un état excité. On retrouve ainsi bien que la transition Rb (5s ^{2}S)$\rightarrow$ Rb (5p ^{2}P) est permise alors que la transition Sr (5s^2 ^{1}S)$\rightarrow$ Sr (5s5p ^{3}P) est interdite à cause des spins. Pour des distances R plus faibles, les deux atomes ne sont plus séparés et les nuages électroniques des deux atomes se perturbent, amenant à une variation des moments dipolaires de transition. Ceux vers les états (2) $^2\Pi$ et (3) $^2\Sigma^+$ ne sont ainsi plus nulles. Nous pouvons également constater que les moments dipolaires de transition vers les états (2) $^2\Sigma^+$ et (3) $^2\Sigma^+$ sont respectivement plus grands que ceux vers les états (1) $^2\Pi$ et (2) $^2\Pi$. En pointillés, nous avons indiqué les résultats obtenus avec le calcul EOM-CCSD. Les deux calculs montrent globalement un bon accord. Comme pour les énergies d'excitation, le calcul EOM-CCSD ne redonne pas exactement les valeurs atomiques à longue distance.

2.4 Couplage spin-orbite

2.4.1 Elements de matrice de l'interaction spin-orbite dans le cas de Hund (a)

Comme illustré dans l'équation (2.13), les états électroniques calculés dans la section précédente sont couplés par l'interaction spin-orbite. Il faut donc déterminer les éléments de couplage $V_{kn}^{SO}(R) = \langle \psi_{el}^{k} | \hat{H}_{SO} | \psi_{el}^{n} \rangle$. Dans notre travail, nous avons fait différentes approximations. D'abord, nous n'avons pas considéré la dépendance du couplage spin-orbite avec la distance internucléaire. Ensuite, nous avons considéré chaque limite de dissociation de manière isolée. Dans le cas de RbSr, ceci se justifie par le fait que les deux limites de dissociation qui nous intéressent, Rb ($5p\,^2P$) + Sr ($5s^2\,^1S$) et Rb ($5s\,^2S$) + Sr ($5s5p\,^3P$) sont bien séparées en énergie. L'Hamiltonien de spin-orbite est écrit comme la somme des opérateurs atomiques de spin-orbite

$$\hat{H}_{SO} = A_{\mathrm{Rb}} \ell^{\mathrm{Rb}}.s^{\mathrm{Rb}} + A_{\mathrm{Sr}}(\ell_1^{\mathrm{Sr}}.s_1^{\mathrm{Sr}} + \ell_2^{\mathrm{Sr}}.s_2^{\mathrm{Sr}}), \tag{2.31}$$

où $A_{\mathrm{Rb}} = \Delta E_{fs}[\mathrm{Rb}(5p^2P)]/3$=79.2 cm^{-1} et $A_{\mathrm{Sr}} = \Delta E_{fs}[\mathrm{Sr}(5s5p^3P)]/3$=193.7 cm^{-1} [46] sont les constantes de couplage spin-orbite atomiques. Le couplage spin-orbite ne change pas la valeur de $|\Omega|$, le module de la projection du moment angulaire électronique total sur l'axe internucléaire. La matrice de l'Hamiltonien (2.31) dans la base des états électroniques est ainsi bloc diagonale avec une valeur de $|\Omega|$ pour chaque bloc.

Pour la limite de dissociation Rb ($5p\,^2P$) + Sr ($5s^2\,^1S$), les valeurs possibles de $|\Omega|$ sont 1/2 et 3/2. La matrice Hamiltonienne pour $|\Omega|$=3/2 se réduit à un scalaire $(\hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO})(|\Omega| = 3/2) = V((1)^2\Pi) + 2A_{\mathrm{Rb}}$, tandis que pour $|\Omega|$=1/2, elle prend la forme d'une matrice 2×2

$$(\hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO}) \left(|\Omega| = \frac{1}{2} \right) = \begin{pmatrix} V((2)^2\Sigma) & \sqrt{2}A_{\mathrm{Rb}} \\ \sqrt{2}A_{\mathrm{Rb}} & V((1)^2\Pi) + A_{\mathrm{Rb}} \end{pmatrix}. \tag{2.32}$$

Pour la deuxième limite de dissociation, les valeurs possibles de $|\Omega|$ sont 1/2, 3/2 et 5/2. De nouveau, pour la valeur maximale, la matrice Hamiltonienne est un scalaire $(\hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO})(|\Omega| = 5/2) = V((1)^4\Pi) + A_{\mathrm{Sr}}$. Pour$|\Omega|$=3/2 et 1/2, c'est une matrice 3×3 et 5×5, respectivement

$$(\hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO}) \left(|\Omega| = \frac{3}{2} \right) = \begin{pmatrix} V((2)^2\Pi) + \frac{2}{3}A_{\mathrm{Sr}} & \sqrt{\frac{1}{3}}A_{\mathrm{Sr}} & -\frac{\sqrt{2}}{3}A_{\mathrm{Sr}} \\ \sqrt{\frac{1}{3}}A_{\mathrm{Sr}} & V((1)^4\Sigma) & \sqrt{\frac{2}{3}}A_{Sr} \\ -\frac{\sqrt{2}}{3}A_{\mathrm{Sr}} & \sqrt{\frac{2}{3}}A_{\mathrm{Sr}} & V((1)^4\Pi) + \frac{1}{3}A_{\mathrm{Sr}} \end{pmatrix} \tag{2.33}$$

et

$$(\hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO}) \left(|\Omega| = \frac{1}{2} \right) =$$
$$\begin{pmatrix} V((3)^2\Sigma) & \sqrt{\frac{8}{9}}A_{\mathrm{Sr}} & 0 & -\frac{1}{3}A_{\mathrm{Sr}} & \sqrt{\frac{1}{3}}A_{\mathrm{Sr}} \\ \sqrt{\frac{8}{9}}A_{\mathrm{Sr}} & V((2)^2\Pi) - \frac{2}{3}A_{\mathrm{Sr}} & \frac{1}{3}A_{\mathrm{Sr}} & -\frac{\sqrt{2}}{3}A_{\mathrm{Sr}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{3}A_{\mathrm{Sr}} & V((1)^4\Sigma) & \sqrt{\frac{8}{9}}A_{\mathrm{Sr}} & \sqrt{\frac{2}{3}}A_{\mathrm{Sr}} \\ -\frac{1}{3}A_{\mathrm{Sr}} & -\frac{\sqrt{2}}{3}A_{\mathrm{Sr}} & \sqrt{\frac{8}{9}}A_{\mathrm{Sr}} & V((1)^4\Pi) - \frac{1}{3}A_{\mathrm{Sr}} & 0 \\ \sqrt{\frac{1}{3}}A_{\mathrm{Sr}} & 0 & \sqrt{\frac{2}{3}}A_{\mathrm{Sr}} & 0 & V((1)^4\Pi) - A_{\mathrm{Sr}} \end{pmatrix}. \tag{2.34}$$

La base propre du cas de Hund (c) est celle qui diagonalise ces matrices $\hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO}$. La matrice Hamiltonienne $\hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO}$ est bloc diagonale en $|\Omega|$ mais également en M_J et en J découlant du fait que ce sont deux bon nombres quantiques et que $|\hat{J}_z|$, $\hat{J}_Z$ et $\hat{J}^2$ commutent avec $\hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO}$. La réflexion $\hat{\sigma}_v$ et l'inversion $\hat{i}$ sont conservées. Par contre, les opérateurs L_z, S^2 et S_z ne

commutent plus avec l'Hamiltonien $\hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO}$. L'ECOC dans le cas de Hund (c) est donc $\{\hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO}, \hat{\sigma}_v, (\hat{i}), \hat{J}^2, |\hat{J}_z|, \hat{J}_Z\}$. Pour les états $|\Omega| \neq 0$, les deux états dégénérés ont des parités différentes et il n'est pas nécessaire de les mentionner (de manière comparable à ce qui se fait pour les états $|\Lambda| \neq 0$ dans le cas de Hund (a)). La notation des états pour une molécule homonucléaire (respectivement hétéronucléaire) est la suivante $|\Omega|^{\pm}_{g/u}$ (respectivement $|\Omega|^{\pm}$).

2.4.2 Courbes d'énergie potentielle de RbSr dans le cas de Hund (c)

Les courbes d'énergie potentielle dans le cas de Hund (c) incluant l'interaction SO sont représentées sur les figure 2.8, 2.10 et 2.11 pour les états $|\Omega| = 1/2, 3/2$ et $5/2$, respectivement. La limite de dissociation correspondant à la première excitation du rubidium, Rb($5p\,^2P$)+Sr($5s^2\,^1S_0$), subit une levée de dégénérescence donnant deux nouvelles limites de dissociation : Rb($5p\,^2P_{1/2}$) +Sr($5s^2\,^1S_0$) et Rb($5p\,^2P_{3/2}$)+Sr($5s^2\,^1S_0$) (notés $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$ plus tard dans le texte). La limite de dissociation correspondant à la première excitation du strontium Rb ($5s\,^2S$) + Sr ($5s5p\,^3P$) subit une levée de dégénérescence en trois nouvelles limites de dissociation dans ce cas : Rb($5s\,^2S_{1/2}$)+Sr($5s5p\,^3P_0$), Rb($5s\,^2S_{1/2}$)+Sr($5s5p\,^3P_1$) et Rb($5s\,^2S_{1/2}$)+Sr($5s5p\,^3P_2$) ($^3P_0$, $^3P_1$ et $^3P_2$ dans la suite du texte). Pour les états $|\Omega| = 1/2$ (voir figures 2.8 et 2.9), un état tend vers la limite de dissociation $^2P_{1/2}$ (en noir), un vers $^2P_{3/2}$, un vers $^3P_0$, deux vers $^3P_1$ et deux vers $^3P_2$. Pour les états $|\Omega| = 3/2$ (voir figure 2.10), un état tend vers $^2P_{3/2}$, un vers $^3P_1$ et deux vers $^3P_2$. Enfin, un état $|\Omega| = 5/2$ (voir figure 2.11) tend vers $^3P_2$. Les distances d'équilibre pour les courbes d'énergie potentielle sont toujours plus faibles que celle du fondamental, à l'exception des états (8) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ et (3) $|\Omega| = \frac{3}{2}$ qui sont composés essentiellement de l'état $(1)^4\Sigma^+$. Les croisements des courbes d'énergie potentielle dans le cas de Hund (a) deviennent des croisements évités entre les courbes (2) ($|\Omega| = 1/2$) et (3) ($|\Omega| = 1/2$) d'une part et entre les courbes (4) ($|\Omega| = 1/2$) et (5) ($|\Omega| = 1/2$) d'autre part.

Les constantes spectroscopiques des états dans le cas de Hund (c) sont données dans le tableau 2.3, ainsi que celles obtenues par d'autres calculs. Les distances d'équilibre R_e et les constantes harmoniques ω_e ont les mêmes valeurs que celles sans SO, comme les croisements évités sont positionnés loin de R_e. Par contre, les énergies de dissociation sont particulièrement modifiées, reflétant les levées de dégénerescence atomique. Comme déjà dit dans la section 2.3.4, nos résultats sont en bon accord avec ceux de la ref [49]. En revanche, des différences significatives ont été trouvées avec le travail de la ref [51], en particulier pour la profondeur du puits D_e et la constante harmonique. Dans les calculs de la ref [51], les auteurs ont utilisé un Hamiltonien relativiste Dirac-Coulomb, où le spin électronique est directement pris en compte à l'aide d'un formalisme à quatre-composantes, comme initialement développé dans la ref [114]. Ainsi, l'interaction SO est incluse de manière non-perturbative. Néanmoins, ils ont utilisé une base atomique (LCAO) qui est bien plus petite que celle que nous avons utilisée et qui n'est peut-être pas suffisante pour les états excités. Cette différence dans les courbes peut ainsi indiquer une importante variation du couplage SO moléculaire avec la distance internucléaire. Dans une étude précédente [115] sur l'atome alcalin le plus lourd, le francium Fr, nous avions obtenu une bonne comparaison entre les valeurs expérimentales et celles calculées avec la même méthode utilisée dans ce travail. Ceci nous rend confiants dans l'utilisation de cette méthode pour RbSr.

2.4.3 Moments dipolaires de transition dans le cas de Hund (c)

La transformation du cas de Hund (a) au cas de Hund (c) peut être également appliquée à l'opérateur du moment dipolaire. Après diagonalisation de la matrice hamiltonienne incluant le SO, on obtient l'expression des états du cas de Hund (c) en fonction des états électroniques

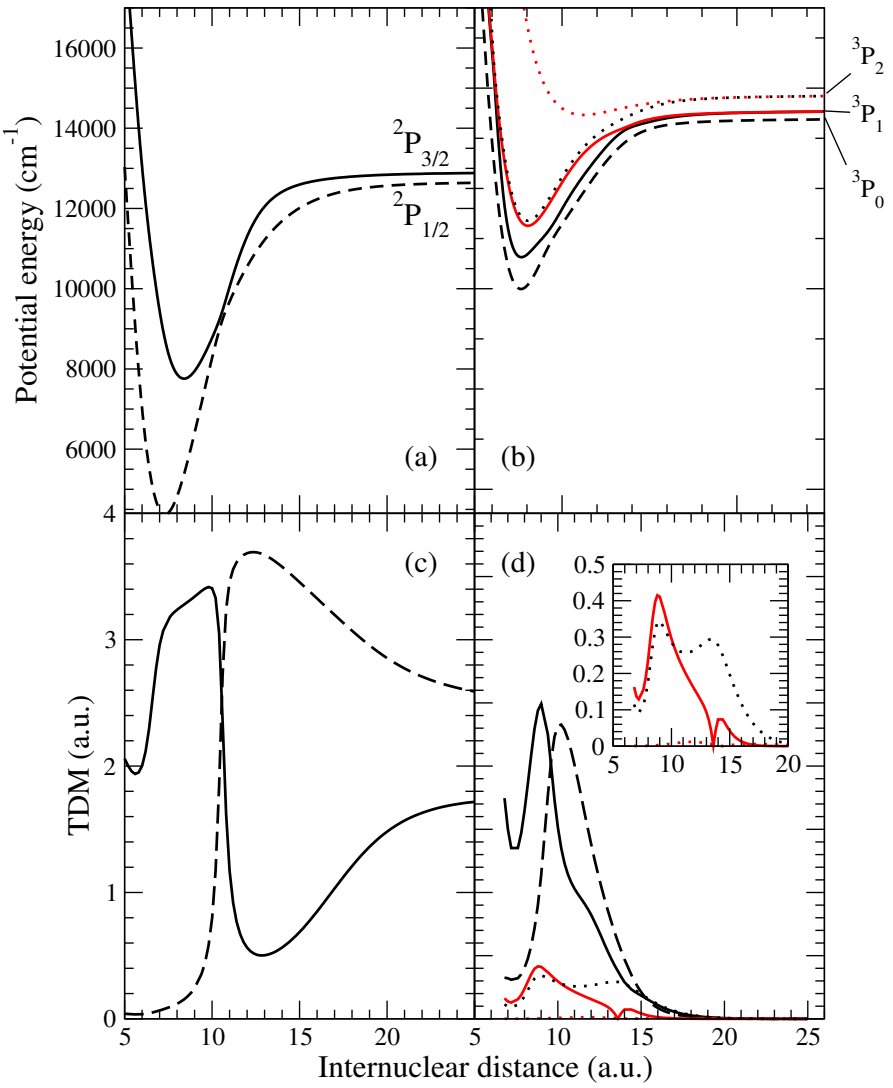

FIGURE 2.8 – Graphes (a) et (b) : Courbes d'énergie potentielle des états excités de RbSr incluant l'interaction spin-orbite comme décrit dans le texte pour $|\Omega| = 1/2$. Graphes (c) et (d) : Composante parallèle du moment dipolaire de transition dans le cas de Hund (c). L'encadré permet de visualiser les TDMs des états composés principalement d'états quadruplets et qui ont ainsi une faible valeur. Dans les graphes (a) et (c) : (2)$|\Omega| = \frac{1}{2}$ avec un trait noir discontinu et (3)$|\Omega| = \frac{1}{2}$ avec un trait noir continu. Dans les graphes (b) et (d) : (4)$|\Omega| = \frac{1}{2}$ avec un trait noir discontinu, (5)$|\Omega| = \frac{1}{2}$ avec un trait noir continu, (6)$|\Omega| = \frac{1}{2}$ avec un trait rouge continu, (7)$|\Omega| = \frac{1}{2}$ avec un trait noir pointillé et (8)$|\Omega| = \frac{1}{2}$ avec un trait rouge pointillé.

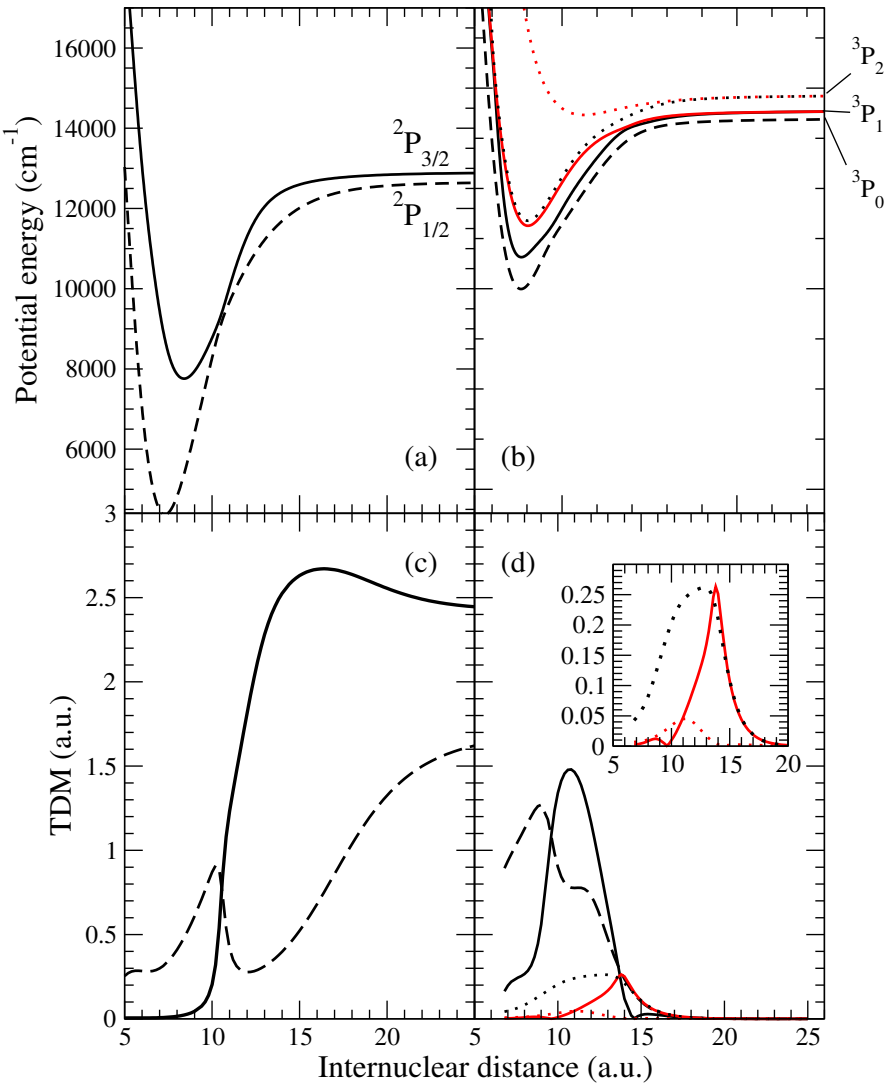

FIGURE 2.9 – Graphes (a) et (b) : Courbes d'énergie potentielle des états excités de RbSr incluant l'interaction spin-orbite pour $|\Omega| = 1/2$. Graphes (c) et (d) : Composantes perpendiculaires du moment dipolaire de transition dans le cas de Hund (c). L'encadré permet de visualiser les TDMs des états composés principalement d'états quadruplets et qui ont ainsi une faible valeur. Dans les graphes (a) et (c) : (2)$|\Omega| = \frac{1}{2}$ avec un trait noir discontinu, et (3)$|\Omega| = \frac{1}{2}$ avec un trait noir continu. Dans les graphes (b) et (d) : (4) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ avec un trait noir discontinu, (5)$|\Omega| = \frac{1}{2}$ avec un trait noir continu, (6)$|\Omega| = \frac{1}{2}$ avec un trait rouge continu, (7)$|\Omega| = \frac{1}{2}$ avec un trait noir pointillé et (8) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ avec un trait rouge pointillé.

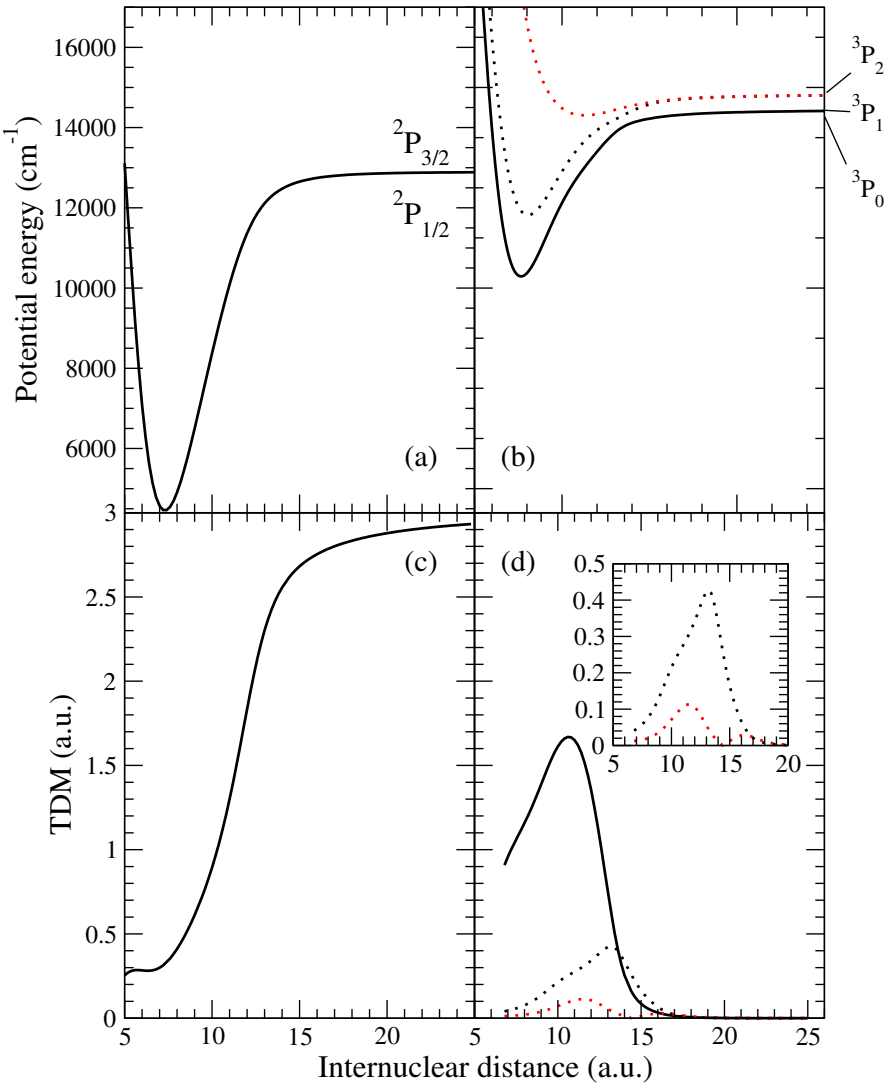

FIGURE 2.10 – Comme dans la figure 2.8 pour $|\Omega| = 3/2$. Dans les graphes (a) et (c) : (1)$|\Omega| = \frac{3}{2}$ avec un trait noir continu. Dans les graphes (b) et (d) : (2)$|\Omega| = \frac{3}{2}$ avec un trait noir continu, (3)$|\Omega| = \frac{3}{2}$ avec un trait noir pointillé et (4)$|\Omega| = \frac{3}{2}$ avec un trait rouge pointillé.

TABLE 2.3 – Constantes spectroscopiques principales des états électroniques de RbSr comprenant l'interaction spin-orbite. Les limites de dissociation correspondantes sont également indiquées. R_e est la distance d'équilibre, D_e est la profondeur du puits et ω_e est la fréquence harmonique de vibration.

Asymptote (State)	FCI(ECP+CPP) [46]			KR-MRCI [51]			MCSCF-MRCI [49]		
	R_e (a.u.)	D_e (cm^{-1})	ω_e (cm^{-1})	R_e (a.u.)	D_e (cm^{-1})	ω_e (cm^{-1})	R_e (a.u.)	D_e (cm^{-1})	ω_e (cm^{-1})
$Rb(5p\,^2P_{1/2})$+$Sr(5s^2\,^1S_0)$									
(2) $\Omega = \frac{1}{2}$	7.30	8283.9	80.12	7.27	7883.09	85.73	7.43	8569.0	79.6
$Rb(5p\,^2P_{3/2})$+$Sr(5s^2\,^1S_0)$									
(3) $\Omega = \frac{1}{2}$	8.39	5136.41	59.04	8.39	4683.56	58.43	8.56	5252.3	58.7
(1) $\Omega = \frac{3}{2}$	7.31	8439.8	79.50	7.29	7957.31	87.18	7.41	8727.6	80.4
$Rb(5s\,^2S_{1/2})$+$Sr(5s5p\,^3P_0)$									
(4) $\Omega = \frac{1}{2}$	7.66	4234.40	68.85				7.82	4202.3	64.1
$Rb(5s\,^2S_{1/2})$+$Sr(5s5p\,^3P_1)$									
(5) $\Omega = \frac{1}{2}$	7.69	3635.19	65.77				7.94	3436.2	52.4
(6) $\Omega = \frac{1}{2}$	8.06	2851.68	57.41						
(2) $\Omega = \frac{3}{2}$	7.66	4129.30	68.34				7.82	4107.4	64.5
$Rb(5s\,^2S_{1/2})$+$Sr(5s5p\,^3P_2)$									
(7) $\Omega = \frac{1}{2}$	8.03	3112.45	57.63						
(8) $\Omega = \frac{1}{2}$	11.27	476.41	20.57						
(3) $\Omega = \frac{3}{2}$	8.06	2990.04	57.64						
(4) $\Omega = \frac{3}{2}$	11.30	501.73	21.05						
(1) $\Omega = \frac{5}{2}$	8.06	2990.04	56.98						

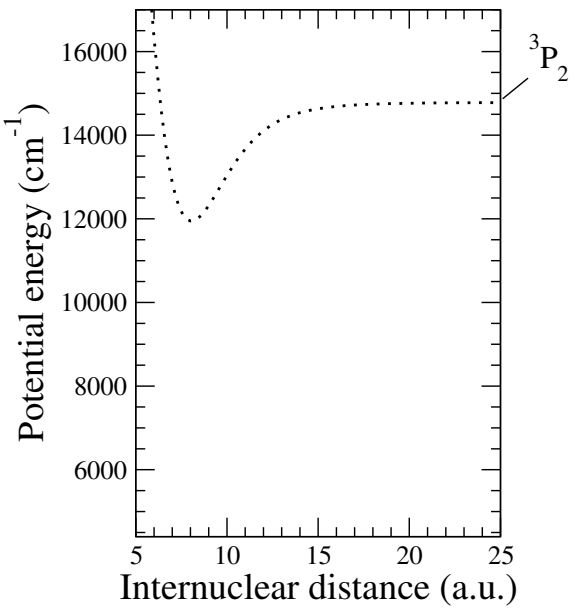

FIGURE 2.11 – Courbes d'énergie potentielle des états excités de RbSr incluant l'interaction spin-orbite comme décrit dans le texte pour $|\Omega| = 1/2$. La seule courbe représentée correspond à l'état $(1)|\Omega| = \frac{5}{2}$

du cas de Hund (a) de la façon suivante [18] :

$$|(n)|\Omega|^{\pm}\rangle = c_{^2\Sigma}\,|(\eta)^2\Sigma^+\rangle + c_{^2\Pi}(R)\,|(\eta')^2\Pi\rangle + c_{^4\Sigma}(R)\,|(\eta'')^4\Sigma^+\rangle + c_{^4\Pi}(R)\,|(\eta''')^4\Pi\rangle\,, \qquad (2.35)$$

où les coefficients $\{c\}$ représentent les composantes de chaque état du cas de Hund (a) et dépendent de la distance
Pour les moments dipolaires de transition, pour chaque état, la composante μ_0 parallèle à l'axe internucléaire est reliée à la composante de l'état $^2\Sigma^+$ dans l'état excité $|\Omega|^{\pm}$

$$\langle(1)|\Omega|^{\pm}|\,\mu_0\,|(n)|\Omega|^{\pm}\rangle = c^{^2\Sigma}(R)\,\langle(X)^2\Sigma^+|\,\mu_0\,|(m)^2\Sigma^+\rangle\,. \qquad (2.36)$$

Les composantes $\mu_{\pm1}$ sont reliées à la composante de l'état $^2\Pi$ dans l'état excité $|\Omega|^{\pm}$

$$\langle(1)|\Omega|^{\pm}|\,\mu_{\pm1}\,|(n)|\Omega|^{\pm}\rangle = c^{^2\Pi}(R)\,\langle(X)^2\Sigma^+|\,\mu_0\,|(m')^2\Pi\rangle\,. \qquad (2.37)$$

Pour les états $|\Omega| = 1/2$, les composantes parallèle et perpendiculaires du moment dipolaire de transition sont reproduites dans les encadrés (c) et (d) dee figures 2.8 et 2.9, respectivement. Pour les états $|\Omega| = 3/2$, seules les composantes perpendiculaires sont non nulles (figure 2.10). Pour l' état $|\Omega| = 5/2$, composé uniquement de l'état $(1)^4\Pi$, le moment dipolaire de transition depuis l'état fondamental est nul.

Plusieurs points peuvent être analysés. Premièrement, dans les graphes (c) des figures 2.8 et 2.9, on voit le changement de la composition des états autour du croisement évité. A la distance d'équilibre, l'état $(2)|\Omega| = 1/2$ (courbe pointillé noir sur les 2 figures) est presque uniquement composé de l'état $(1)^2\Pi$ alors que l'état $(3)|\Omega| = 1/2$ (coube pleine noir sur les 2 figures) est presque uniquement composé de l'état $(2)^2\Sigma^+$. Aux distances supérieures au croisement évité,

18. Pour l'état électronique fondamental, $(\eta) = (1)$. Pour les limites de dissociation Rb($5p\,^2P_{1/2,3/2}$)+Sr ($5s^2\,^1S_0$), $(\eta) = (2)$ et $\eta' = (1)$. Pour les limites de dissociation Rb($5s\,^2S_{1/2}$)+Sr($5s5p\,^3P_{0,1,2}$), $(\eta) = (3)$, $(\eta') = (2)$,$(\eta'') = (1)$ et $(\eta''') = (1)$.

l'état (2)$|\Omega| = 1/2$ devient composé principalement de l'état (2)$^2\Sigma^+$ et l'état (3)$|\Omega| = 1/2$ devient composé principalement de l'état (1)$^2\Pi$. Moins nettement, ceci est aussi observé entre les états (4)$|\Omega| = 1/2$ et (5) $|\Omega| = 1/2$ dans les graphes des figures 2.8 et 2.9.

Deuxièmement, les états (6)Ω=1/2, (7)Ω=1/2 et (8)Ω=1/2 sont principalement composés des états quartets. Le couplage spin-orbite engendre que ces états du cas de Hund (c) ont une faible composante sur l'état (2)$^2\Pi$. La composante perpendiculaire du moment dipolaire de transition vers ces états est ainsi non nulle comme montré sur les encadrés des graphes (d).

2.5 Résolution du problème du mouvement des noyaux

Après avoir résolu le problème électronique et déterminé les couplages spin-orbite, nous pouvons passer à la résolution du problème nucléaire. Nous présentons les équations couplées obtenues pour les cas de Hund (a), (c) et (e). Les deux premiers sont appropriés pour décrire les états rovibrationnels à faible distance internucléaire dans le repère moléculaire. Le cas de Hund (e) sera plus approprié pour décrire des atomes en collision dans le repère fixe du laboratoire, où la distance internucléaire est importante. A ces distances, l'énergie d'interaction électronique est négligeable. Les états de la base du cas de Hund (e) décrivent bien les atomes asymptotiquement, c'est-à-dire avant et après la collision.

2.5.1 Equations radiales dans le cas de Hund (a)

Dans le cas de Hund (a), la fonction d'onde totale du système s'écrit sous la forme

$$\Psi_{i,J}(\vec{R},\{\vec{r}\}) = \sum_k \frac{\chi^k_{i,J}(\vec{R})}{R} \left|(\eta_k)^{2S_k+1}\Lambda_{\Omega_k}\right\rangle . \tag{2.38}$$

Il s'agit de résoudre le système d'équations couplées

$$\begin{aligned}\left[\frac{-\hbar}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + V^{el}_k(R) + V^{rot}_k(\theta,\phi) + V^{SO}_k(R) - E\right]\chi^k_{i,J}(\vec{R}) \\ = -\sum_{n\neq k}\left[V^{SO}_{kn}(R) + V^{rot}_{kn}(\theta,\phi)\right]\chi^n_{i,J}(\vec{R}).\end{aligned} \tag{2.39}$$

Les éléments de couplage de l'interaction spin-orbite ont été déterminés dans la section précédente. Regardons maintenant d'un peu plus près la matrice de l'Hamiltonien rotationnel. Celui-ci dépend de $\hat{\ell}^2$ qui ne commute pas avec $\hat{H}_{el}$. L'Hamiltonien rotationnel peut donc engendrer l'interaction entre plusieurs états électroniques. Comme nous l'avons déjà fait, il est possible de séparer les termes diagonaux (corrections de l'énergie d'un état) et les termes non-diagonaux (couplage entre états). Pour cela, on fait apparaître les opérateurs des moments angulaires qui commutent avec $\hat{H}_{el}$, c'est-à-dire $\hat{J}^2$, $\hat{J}_z$, $\hat{S}^2$, $\hat{S}_z$ et $|\hat{L}_z|$:

$$\hat{\ell}^2 = \left(\hat{J} - \hat{L} - \hat{S}\right)^2, \tag{2.40}$$

$$\begin{aligned}\hat{\ell}^2 =& \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hat{S}^2 - \hat{S}_z^2 - \hat{L}_z^2 \\ &+ \hat{L}^2 + \hat{L}_+\hat{S}_- + \hat{L}_-\hat{S}_+ - \hat{J}_+\hat{L}_- - \hat{J}_-\hat{L}_+ - \hat{J}_+\hat{S}_- - \hat{J}_-\hat{S}_+.\end{aligned} \tag{2.41}$$

Les termes de la première ligne sont diagonaux alors que les autres non-diagonaux. Ces termes non-diagonaux introduisent des couplages entre états électroniques appelés interaction de Coriolis et sont généralement de faible valeur. Dans cette thèse, nous les avons négligés. L'Hamiltonien étant invariant par rotation totale de la molécule (rotation des noyaux et des électrons),

nous écrivons la fonction d'onde nucléaire χ_k comme le produit d'une fonction radiale $u^k_{i,J}(R)$ et d'une fonction angulaire [19] $\Theta^J_{M_J,\Omega}(\theta,\phi) \equiv |J, M_J, \Omega\rangle = \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi}} D^{J*}_{M_J,\Omega}(\theta,\phi,\psi=0)$:

$$\chi^k_{i,J}(\vec{R}) = u^k_{i,J}(R)\Theta^J_{M_J,\Omega}(\theta,\phi). \tag{2.42}$$

En introduisant ceci, on obtient des équations couplées radiales

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2(J(J+1)-\Omega^2+S(S+1)-\Sigma^2-\Lambda^2)}{2\mu R^2} + V^{el}_k(R) + +V^{SO}_k(R) - E\right] u^k_{i,J}(R) = -\sum_{n\neq k} V^{SO}_{kn}(R) u^n_{i,J}(R). \tag{2.43}$$

La fonction d'onde totale s'écrit donc

$$\Psi_{i,J}(\vec{R},\{\vec{r}\}) = \sum_k \frac{u^k_{i,J}(R)}{R} |(\eta_k)^{2S_k+1}\Lambda_{\Omega_k}\rangle |J, M_J, \Omega\rangle \equiv \sum_k \frac{u^k_{i,J}(R)}{R} |(\eta_k)^{2S_k+1}\Lambda_{\Omega_k}, J, M_J\rangle \tag{2.44}$$

Il faut qu'elle soit un état propre de la parité totale $\hat{I}$. La fonction radiale $u^k_{i,J}(R)$ est symétrique par rapport à cette symétrie ; $\hat{I}u^k_{i,J}(R) = u^k_{i,J}(R)$. L'action de la parité sur la partie rotationnelle est

$$\hat{I}\,|J, M_J, \Omega\rangle = (-1)^{J-\Omega}\,|J, M_J, -\Omega\rangle\,, \tag{2.45}$$

et pour la partie électronique [20]

$$\hat{I}\,|(\eta_k)^{2S_k+1}\Lambda_{\Omega_k}\rangle = (-1)^{\Lambda+S-\Sigma+s}\,|(\eta_k)^{2S_k+1} - \Lambda_{-\Omega_k}\rangle\,, \tag{2.46}$$

Il y a deux possibilités. Premièrement, lorsque $\Lambda = 0$ et $\Omega = 0$, les fonctions de base $|(\eta_k)^{2S_k+1}0_0, J, M_J\rangle$ sont états propres de $\hat{I}$ avec $\epsilon = (-1)^{J-S_k-s_k}$ comme valeur propre. La parité ϵ spécifiant ces états est ajoutée à la notation de ceux-ci : $|(\eta_k)^{2S_k+1}0_0, J, M_J\rangle \to |(\eta_k)^{2S_k+1}0_0, J, M_J, \epsilon\rangle$.

Dans les autres cas, il est possible de construire des combinaisons linéaire qui sont des états propres de $\hat{I}$

$$|(\eta_k)^{2S_k+1}|\Lambda|_{|\Omega_k|}, J, M_J\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|(\eta_k)^{2S_k+1}\Lambda_{\Omega_k}, J, M_J\rangle + \epsilon(-1)^{J-S_k-s_k}\,|(\eta_k)^{2S_k+1} - \Lambda_{-\Omega_k}, J, M_J\rangle\right] \tag{2.47}$$

Au final, la fonction d'onde totale de parité ϵ s'écrit

$$\Psi_{i,J,\epsilon}(\vec{R},\{\vec{r}\}) = \sum_k \frac{u^k_{i,J}(R)}{R} |(\eta_k)^{2S_k+1}|\Lambda|_{|\Omega_k|}, J, M_J\rangle \tag{2.48}$$

2.5.2 Equations radiales dans le cas de Hund (c)

La fonction totale s'écrit dans ce cas

$$\Psi_{i,J}(\vec{R},\{\vec{r}\}) = \sum_k \frac{\chi^k_{i,J}(\vec{R})}{R} |(\eta_k)\Omega^{J^k_{el}}_k\rangle \tag{2.49}$$

Les opérateurs des moments angulaires qui commutent avec $\hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO}$ sont $\hat{J}^2$,$\hat{J}_z$et $\hat{J}_{el,z}$. Nous exprimons donc $\hat{\ell}^2$ en fonction de ceux-ci

$$\hat{\ell}^2 = \left(\hat{J} - \hat{J}_{el}\right)^2, \tag{2.50}$$

19. $D^{J*}_{M_J,\Omega}(\theta,\phi,\psi=0)$ est une fonction de Wigner.
20. où s vaut 1 pour un état Σ^- et 0 au sinon.

$$\begin{aligned}\hat{\ell}^2 =& \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hat{J}_{el}^2 - \hat{J}_{el,z}^2 \\ & - \hat{J}_+\hat{J}_{el,-} - \hat{J}_-\hat{J}_{el,+}.\end{aligned} \tag{2.51}$$

De nouveau, nous négligeons les termes non-diagonaux et nous exprimons la fonction nucléaire $\chi^k_{i,J}$ comme le produit d'une fonction radiale $u^k_{i,J}(R)$ et une fonction angulaire $\Theta^J_{M_J,\Omega_k}(\theta,\phi)$. Nous obtenons l'équation

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2(J(J+1)-2\Omega_k^2)}{2\mu R^2} + V_k^{el+so}(R)\right] u^k_{i,J}(R) = E u^k_{i,J}(R), \tag{2.52}$$

où $V_k^{el+so}(R)$ sont les courbes d'énergie potentielle dans le cas de Hund (c) obtenues en diagonalisant $\hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO}$ (voir section 2.4).

Comme pour le cas de Hund (a), il faut que la fonction d'onde totale soit état propre de la parité totale. Il faut ainsi déterminer comment $|(\eta)\Omega^{J_{el}}\rangle\,|J,M_J,\Omega\rangle \equiv |(\eta)\Omega^{J_{el}},J,M_J\rangle$ se transforme sous l'application de $\hat{I}$. On peut prouver que

$$\hat{I}\,|(\eta)\Omega^{J_{el}},J,M_J\rangle = (-1)^{J_{el}+J}\,|(\eta)-\Omega^{J_{el}},J,M_J\rangle\,. \tag{2.53}$$

Comme pour le cas de Hund (a), il y a deux cas de figure. Lorsque $\Omega = 0$, les états $|(\eta)0^{J_{el}},J,M_J\rangle$ sont des états propres de $\hat{I}$ avec $\epsilon = (-1)^{J_{el}+J}$ comme valeur propre. Nous les notons désormais $|(\eta)0^{J_{el}},J,M_J,\epsilon\rangle$. Lorsque $\Omega \neq 0$, il est possible de construire des combinaisons linéaires qui ont une parité ϵ définie

$$|(\eta)|\Omega|^{J_{el}},J,M_J,\epsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|(\eta)\Omega^{J_{el}},J,M_J\rangle + \epsilon(-1)^{J_{el}+J}\,|(\eta)-\Omega^{J_{el}},J,M_J\rangle\right]. \tag{2.54}$$

Une fonction d'onde de parité ϵ s'écrit comme la combinaison linéaire de fonctions de base de cette parité ϵ

$$\Psi_{i,J,\epsilon}(\vec{R},\{\vec{r}\}) = \sum_k \frac{\chi^k_{i,J}}{R}\,|(\eta_k)|\Omega_k|^{J^k_{el}},J,M_J,\epsilon\rangle\,. \tag{2.55}$$

2.5.3 Equations radiales dans le cas de Hund (e) pour la collision entre 2 atomes

Nous considérons la collision entre 2 atomes. Initialement, les deux atomes ont des moments angulaires électroniques $\vec{j}_1^{el}$ et $\vec{j}_2^{el}$ qui sont déterminés expérimentalement dans le repère fixe. Pour rappel, leur somme $\vec{J}_{el} = \vec{j}_1^{el} + \vec{j}_2^{el}$ est le moment angulaire électronique total. Son module est donné par $\sqrt{J_{el}(J_{el+1})}$ et sa projection sur l'axe fixe Z du laboratoire est $M_{J_{el}}$. Asymptotiquement, chaque voie est définie par ces deux nombres quantiques et nous les notons $|J_{el},M_{J_{el}}\rangle$. Dans le cas de la collision entre un atome alcalin ($j_1 = 1/2$) et un atome alcalino-terreux ($j_2 = 0$) dans leur état fondamental, le canal est noté $|1/2,M_{J_{el}}\rangle$ où $M_{J_{el}}$=1/2 ou -1/2. La fonction d'onde s'écrit dans la base des $|J_{el},M_{J_{el}}\rangle$ dans le repère fixe

$$\Psi_{coll}(\vec{R},\{\vec{r}\}) = \sum_{J_{el},M_{Jel}} \frac{\chi_{J_{el},M_{J_{el}}}(\vec{R})}{R}\,|J_{el},M_{J_{el}}\rangle\,. \tag{2.56}$$

Les fonctions $u_{J_{el},M_{J_{el}}}(R)$ peuvent être développer en ondes partielles [21]

$$\chi_{J_{el},M_{J_{el}}}(\vec{R}) = \sum_{\ell,M_\ell} u_{J_{el},M_{J_{el}},\ell,M_\ell}(R)\,|\ell,M_\ell\rangle\,. \tag{2.57}$$

21. $|\ell,M_\ell\rangle \equiv Y_\ell^{M_\ell}$

La fonction d'onde de collision peut s'écrire dans la base $|J_{el}, M_{J_{el}}\rangle |\ell, M_\ell\rangle$ que nous appelons asymptotique non-couplée

$$\Psi_{coll}(\vec{R}, \{\vec{r}\}) = \sum_{J_{el}, M_{J_{el}}, \ell, M_\ell} \frac{u_{J_{el}, M_{J_{el}}, \ell, M_\ell}(R)}{R} |J_{el}, M_{J_{el}}, \ell, M_\ell\rangle . \tag{2.58}$$

Les moments angulaires J_{el} et ℓ peuvent être couplés pour donner le moment angulaire total J. Ceci donne la base du cas de Hund (e). Les relations entre la nouvelle base asymptotique couplée avec la base non-couplée impliquent les coefficients de Clebsch-Gordon

$$|J_{el}, \ell, J, M_J\rangle = \sum_{M_{J_{el}}, M_\ell} \langle J_{el}, M_{J_{el}}, \ell, M_\ell | J, M_J\rangle |J_{el}, M_{J_{el}}, \ell, M_\ell\rangle . \tag{2.59}$$

La fonction d'onde de collision peut ainsi s'exprimer dans la base du cas de Hund (e)

$$\Psi_{coll}(\vec{R}, \{\vec{r}\}) = \sum_{J_{el}, \ell} \frac{u_{J_{el}, \ell, J, M_J}(R)}{R} |J_{el}, \ell, J, M_J\rangle \tag{2.60}$$

où

$$u_{J_{el}, l, J, M_J}(R) = \sum_{M_{J_{el}}, M_\ell} \langle J, M_J | J_{el}, M_{J_{el}}, \ell, M_\ell\rangle \, u_{J_{el}, M_{Jel}, \ell, M_\ell}(R). \tag{2.61}$$

$\Psi_{coll}(\vec{R}, \{\vec{r}\})$ doit être une fonction propre de la parité totale. Il est intéressant de remarquer que les états $|J_{el}, \ell, J, M_J\rangle$ sont des états propres de la parité totale avec comme valeur propre [22] $\epsilon = (-1)^{\sum_i l_i^{el} + \ell}$. Comme dans les autres cas, nous ajoutons ϵ à la notation : $|J_{el}, \ell, J, M_J, \epsilon\rangle$. Lors de la collision, les atomes sont dans la même configuration électronique. La somme $\sum_i l_i^{el}$ est donc la même pour toutes les voies. La parité des différentes voies est donc déterminée par ℓ. La fonction d'onde d'une certaine parité ϵ aura des composantes uniquement sur les voies qui ont cette parité [23]

$$\Psi_{coll, J, M_J, \epsilon}(\vec{R}, \{\vec{r}\}) = \sum_{J_{el}, \ell} \frac{u_{J_{el}, \ell, J, M_J}(R)}{R} |J_{el}, \ell, J, M_J, \epsilon\rangle . \tag{2.62}$$

La fonction d'onde contient uniquement les ondes partielles de même parité, soit $\ell = 0, \pm 2, \pm 4, ...$, soit $\ell = 1, \pm 3, \pm 5, ...$ Maintenant, nous incluons l'équation (2.60) dans l'équation de Schrödinger et nous obtenons les équations couplées radiales

$$\begin{aligned} &\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu R^2} - E\right] u_{J_{el}, \ell, J, M_J}(R) \\ &+ \sum_{J'_{el}, \ell'} \langle J_{el}, \ell, J, M_J, \epsilon | \, \hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO} \, |J'_{el}, \ell', J, M_J, \epsilon\rangle \, u_{J'_{el}, \ell', J, M_J}(R) = 0. \end{aligned} \tag{2.63}$$

Nous remarquons que les Hamiltoniens électronique et spin-orbite ne sont plus diagonaux dans cette base du cas de Hund (e). Par contre, l'Hamiltonien rotationnel est maintenant complètement diagonal. Pour déterminer les éléments de couplage $\langle J_{el}, \ell, J, M_J, \epsilon | \, \hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO} \, |J'_{el}, \ell', J, M_J, \epsilon\rangle$, nous devons les relier aux éléments de matrice diagonaux connus dans le cas de Hund(c). Pour cela, nous avons besoin de la transformation unitaire entre le cas de Hund (e) et le cas de Hund (c). Celle-ci consiste en un passage entre le repère fixe du laboratoire et le repère moléculaire [24] [116]

$$|J_{el}, \ell, J, M_J, \epsilon\rangle = \sum_{|\Omega|} \sqrt{2 - \delta_{|\Omega|, 0}} \sqrt{\frac{2\ell+1}{2J+1}} \langle J_{el}, |\Omega|, \ell, 0 | J, |\Omega|\rangle \, ||\Omega|^{J_{el}}, J, M_J, \epsilon\rangle \tag{2.64}$$

22. $\sum_i l_i^{el}$ correspond à la parité de la partie électronique qui dépend de la somme des l_i^{el} de tous les électrons.

23. Nous avons en plus ajouté en indice J et M_J qui sont conservés lors de la collision grâce à l'isotropie de l'espace.

24. Nous considérons l'approximation de la précession pure

où $\langle J_{el}, |\Omega|, \ell, 0 | J, |\Omega| \rangle$ est un coefficient de Clebsch-Gordon. Nous utilisons cette transformation pour trouver une relation pour
$\langle J_{el}, \ell, J, M_J, \epsilon | \, \hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO} \, | J'_{el}, \ell', J, M_J, \epsilon \rangle$

$$\begin{aligned}\langle J_{el}, \ell, J, M_J, \epsilon | \, \hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO} \, | J'_{el}, \ell', J, M_J, \epsilon \rangle = \sum_{|\Omega|, |\Omega'|} \sqrt{2 - \delta_{|\Omega|,0}} \sqrt{2 - \delta_{|\Omega'|,0}} \sqrt{\frac{2\ell+1}{2J+1}} \sqrt{\frac{2\ell'+1}{2J+1}} \\ \langle J_{el}, |\Omega|, \ell, 0 | J, |\Omega| \rangle \, \langle J'_{el}, |\Omega'|, \ell', 0 | J, |\Omega'| \rangle \, \langle |\Omega|^{J_{el}}, J, M_J, \epsilon | \, \hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO} \, | |\Omega'|^{J'_{el}}, J, M_J, \epsilon \rangle \, .\end{aligned} \tag{2.65}$$

Comme $\hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO}$ est diagonal dans le cas de Hund (c), les potentiels du cas de Hund (c) apparaissent

$$\langle J_{el}, |\Omega|, J, M_J, \epsilon | \, \hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO} \, | J'_{el}, |\Omega'|, J', M'_J, \epsilon \rangle = V^{el+so}_{|\Omega|^{J_{el}}} \delta_{\Omega,\Omega'} \delta_{J_{el},J'_{el}}. \tag{2.66}$$

Nous obtenons

$$\begin{aligned}\langle J_{el}, \ell, J, M_J | \, \hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO} \, | J'_{el}, \ell', J, M_J \rangle =& \delta_{J_{el},J'_{el}} \frac{\sqrt{(2\ell+1)(2\ell'+1)}}{2J+1} \\ & \sum_{|\Omega|} (2 - \delta_{|\Omega|,0}) \, \langle J_{el}, |\Omega|, \ell, 0 | J, |\Omega| \rangle \, \langle J_{el}, |\Omega|, \ell', 0 | J, |\Omega| \rangle \, V^{el+so}_{|\Omega|^{J_{el}}}.\end{aligned} \tag{2.67}$$

Nous pouvons finalement réecrire le système d'équations (2.63)

$$\begin{aligned}&\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu R^2} - E \right] u_{J_{el},\ell,J,M_J}(R) \\ &+ \sum_{\ell' ((-1)^{\ell'} = (-1)^{\ell})} \langle J_{el}, \ell, J, M_J | \, \hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO} \, | J_{el}, \ell', J, M_J \rangle \, u_{J_{el},\ell',J,M_J}(R) = 0,\end{aligned} \tag{2.68}$$

où $\sum_{\ell' ((-1)^{\ell'} = (-1)^{\ell})}$ est la somme des ℓ' qui ont la même parité que ℓ. Nous remarquons que J_{el} est conservé lors de la collision et la fonction d'onde de collision s'écrit

$$\Psi_{coll,J_{el},J,M_J,\epsilon}(\vec{R}, \{\vec{r}\}) = \sum_{\ell} \frac{u_{J_{el},\ell,J,M_J}(R)}{R} \, | J_{el}, \ell, J, M_J, \epsilon \rangle \tag{2.69}$$

2.5.4 Résolution de l'équation radiale

Représentation de l'Hamiltonien sur une grille de Fourier

Après avoir écrit les équations couplées, nous passons maintenant à la présentation de la méthode numérique utilisée pour leur résolution. Dans ce travail, nous avons utilisé une méthode de grille de Fourier avec un pas de grille ajusté à la longueur d'onde de de Broglie locale des fonctions d'onde vibrationnelles recherchées [25], procédure appelée "mapping" en anglais [117–126]. La méthode sera d'abord présentée dans le cas d'un seul potentiel, correspondant à la résolution de l'équation [26]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V(R) \right] u(R) = E u(R). \tag{2.70}$$

25. La méthode est appelée en anglais "Mapped Fourier Grid Hamiltoniain method". Dans la suite, nous utiliserons très souvent l'initiale MFGH pour désigner cette méthode.

26. Le terme rotationnel pouvant être différent en fonction du cas de Hund, il a été inclus dans le potentiel $V(R)$.

Nous introduisons un ensemble de N fonctions de base

$$f_i(R) = sinc\left(\frac{\pi}{\Delta R}(R - R_i)\right) \tag{2.71}$$

liées à N points R_i équidistants de ΔR qui créent une grille dans l'espace des coordonnées. Les coefficients de la solution dans cette base correspondent aux valeurs de la fonction aux positions R_i

$$u(R) \simeq \sum_{i=1}^{N} u(R_i) sinc\left(\frac{\pi}{\Delta R}(R - R_i)\right). \tag{2.72}$$

La démarche consiste à construire la matrice Hamiltonienne dans cette base et à la diagonaliser. Les valeurs et vecteurs propres obtenus représentent respectivement les énergies et les fonctions d'onde du mouvement radial des noyaux. Il faut ainsi exprimer les deux termes de l'Hamiltonien, l'énergie cinétique et l'énergie potentielle, dans la base des f_i. Le potentiel est un opérateur local qui est diagonal dans l'espace des coordonnées

$$\langle f_i | \, V(R) \, | f_j \rangle = V(R_i)\delta_{i,j}. \tag{2.73}$$

Pour l'opérateur cinétique, opérateur non-local, il est non-diagonal dans l'espace des coordonnées, mais diagonal dans l'espace des impulsions. Dans l'espace des impulsions, nous définissons la grille associée à celle dans l'espace des coordonnées par une transformée de Fourier

$$p_k = \frac{2\pi k}{L_{gr}} \qquad k = (-N/2 + 1), ..., N/2, \tag{2.74}$$

où L_{gr} est la taille de la grille dans l'espace des coordonnées. Les fonctions de base associées à cette grille dans l'espace des impulsions sont

$$g_k(R) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ip_k R}. \tag{2.75}$$

La fonction radiale s'écrit dans cette base

$$u(R) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} a_k e^{ip_k R} \tag{2.76}$$

où les coefficients a_k représentent l'amplitude de la fonction d'onde dans l'espace des impulsions. La méthode Fourier fait en fait partie des méthodes dites pseudospectrales comme la méthode "Discrete Variable Representation" (DVR) qui utilise une base de polynômes orthogonaux plutôt que des ondes planes [127]. Comme dit plus haut, l'opérateur cinétique dans cette base est donc diagonal

$$\langle g_i | \, \hat{T} \, | g_j \rangle = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2\mu} \delta_{i,j}. \tag{2.77}$$

En faisant la transformée de Fourier inverse de (2.77) (c'est-à-dire le changement de base de $\{g\} \rightarrow \{f\}$), la matrice de l'opérateur cinétique sur la grille de l'espace des coordonnées est obtenu

$$\begin{aligned} \langle f_i | \, \hat{T} \, | f_i \rangle &= \frac{h^2}{4\mu L_{gr}^2} \frac{N^2 + 2}{6} \\ \langle f_i | \, \hat{T} \, | f_j \rangle &= (-1)^{i-j} \frac{h^2}{4\mu L_{gr}^2} \frac{1}{sin^2[(i-j)\pi/N]} \qquad \text{pour } i \neq j. \end{aligned} \tag{2.78}$$

Ensuite, les énergies et les fonctions d'onde sont calculées en diagonalisant la matrice Hamiltonnienne dont les éléments s'écrivent $\langle f_i | \, \hat{H} \, | f_j \rangle = \langle f_i | \, \hat{T} \, | f_j \rangle + \langle f_i | \, V(R) \, | f_j \rangle$.

On peut remarquer que la methode dépend de deux paramètres : la taille de la grille L et le nombre de points (fonctions de base) N. Il existe quelques restrictions sur la valeur de ces paramètres pour pouvoir bien décrire le système physique. D'abord, L doit inclure l'extension des fonctions d'onde pour des états liés ou être au-delà de la portée du potentiel pour des états de collision. Deuxièmement, l'impulsion maximale associée à la grille dans l'espace des moments est donnée par $p_{max} = \pi N/L_{grid}$. Cette valeur doit être supérieure ou égale à l'impulsion maximale du problème physique définie à partir des valeurs extrémales du potentiel $E_{max} = \sqrt{2\mu(V_{max} - V_{min})}$. Cette condition sur N et L_{grid} peut s'exprimer comme

$$\frac{L_{gr}}{N} < \frac{\pi}{\sqrt{2\mu E_{max}}}. \tag{2.79}$$

La diagonalisation de la matrice Hamiltonienne donne N énergies et fonctions d'onde associées. En particulier, le continuum de dissociation de la molécule est discrétisé. Ces fonctions d'onde du continuum n'ont pas la bonne normalisation. En effet, la même condition de normalisation est appliquée à toutes les fonctions d'onde. Ainsi, les fonctions d'onde des états collisionnels sont normalisées à 1 au lieu de l'être en énergie. Il faut donc renormaliser en énergie à l'aide de la densité d'états

$$u_n^{norm_E} = \sqrt{\frac{dE}{dn}|_{E=E_n}}\; u_n^{norm_1}. \tag{2.80}$$

Ces principes de la méthode exposés pour un seul potentiel s'appliquent toujours dans le cas de potentiels couplés. Les fonctions de base sont alors constituées par le produit tensoriel des précédentes et des fonctions de base du cas de Hund considéré $|\alpha\rangle$

$$|f_{i,\alpha}\rangle = \delta(R - R_i)\,|\alpha\rangle\,. \tag{2.81}$$

Les éléments de matrice du potentiel sont désormais

$$\langle f_{i,\alpha}|\,V\,|f_{j,\beta}\rangle = V_{\alpha,\beta}(R_i)\delta_{i,j}. \tag{2.82}$$

Les éléments de matrice de l'opérateur cinétique prennent simplement la forme :

$$\begin{aligned}
\langle f_{i,\alpha}|\,\hat{T}\,|f_{i,\beta}\rangle &= \frac{h^2}{4\mu L_{gr}^2}\frac{N^2+2}{6}\delta_{\alpha,\beta} \\
\langle f_{i,\alpha}|\,\hat{T}\,|f_{j,\beta}\rangle &= (-1)^{i-j}\frac{h^2}{4\mu L_{gr}^2}\frac{1}{sin^2[(i-j)\pi/N]}\delta_{\alpha,\beta} \qquad \text{pour } i \neq j.
\end{aligned} \tag{2.83}$$

Mapping

La méthode de grille de Fourier est malheureusement peu adaptée pour calculer des états de collision à faible énergie. En effet, l'impulsion maximale $\sqrt{2\mu(V_{max} - V_{min})}$ (déterminée par la profondeur du puits de potentiel à courte distance) impose une valeur minimale pour le pas. Or pour décrire un état collisionnel à faible énergie, il faut avoir une taille de la grille conséquente. Ceci donne des matrices aux tailles importantes et une étape de diagonalisation demandeuse en temps de calcul. Afin de réduire le nombre de points, la solution est d'adapter le pas de la grille au potentiel [**?**, 118–126]. Une nouvelle grille est ainsi construite avec un pas s variable vérifiant

$$s(R) = \frac{\hbar\pi}{\sqrt{2\mu(V_{max} - V(R))}}. \tag{2.84}$$

Ainsi, le pas de grille est adapté à la forme du potentiel. La densité de points est importante lorsque la variation du potentiel est importante et inversement. Autrement dit, le nombre de

points est important à courte distance et faible près de la limite de dissociation. Néanmoins, il n'est pas possible de faire la méthode des grilles de Fourier à partir de cette grille car cette méthode demande un pas constant. Pour contourner ce problème, on fait un changement de variable $x_i = h(R_i)$ où la fonction h permet de faire la correspondance entre la grille originale et une grille à pas constant [27]

$$x = h(R) = \int_{R_0}^{R} \frac{\sqrt{2\mu(V_{max} - V(R'))}}{\hbar\pi} dR'. \tag{2.85}$$

La méthode de Fourier peut alors s'appliquer sur la nouvelle grille de points équidistants x_i. Évidemment, le changement de variable engendre un changement de l'équation de Schrödinger radiale

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} J_{ac}^{-1} \frac{d}{dx} J_{ac}^{-1} \frac{d}{dx} u(x) + V(x)u(x) = Eu(x), \tag{2.86}$$

où J_{ac} est la matrice Jacobienne définie par : $dR = J(x)dx$. Afin d'avoir une matrice Hamiltonienne symétrique, on introduit une nouvelle fonction d'onde

$$X(x) = \sqrt{J_{ac}(x)} u(x). \tag{2.87}$$

L'équation de Schrödinger devient alors

$$\left[-\frac{\hbar^2}{4\mu} \left(\frac{1}{J_{ac}^2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dx^2} \frac{1}{J_{ac}^2} \right) + \bar{V}(x) \right] X(x) = EX(x) \tag{2.88}$$

où $\bar{V}$ est le potentiel effectif [28]

$$\bar{V}(x) = V(x) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{7}{4} \frac{(J'_{ac})^2}{J_{ac}^4} - \frac{1}{2} \frac{J''_{ac}}{J_{ac}^3} \right). \tag{2.89}$$

L'élément de matrice de l'opérateur cinétique devient maintenant

$$\begin{aligned} \langle f_i | \hat{T} | f_i \rangle &= \frac{h^2}{4\mu L_{gr}^2} \frac{N^2+2}{6} \frac{1}{J_{ac_i}^2} \\ \langle f_i | \hat{T} | f_j \rangle &= (-1)^{i-j} \frac{h^2}{4\mu L_{gr}^2} \frac{1}{sin^2[(i-j)\pi/N]} \left(\frac{1}{J_{ac_i}^2} + \frac{1}{J_{ac_j}^2} \right) \qquad \text{pour } i \neq j. \end{aligned} \tag{2.90}$$

Les énergies et les fonctions d'onde $X(x)$ sont obtenues après la diagonalisation. Pour avoir la fonction d'onde $u(R)$ sur la grille de pas variable $s(R)$, il faut faire les opérations inverses de (2.85) et (2.87). La généralisation au cas de potentiels couplés se fait de la même façon qu'expliqué précédemment.

2.5.5 Cas de RbSr

Etat fondamental

Niveaux rovibrationnel

L'état électronique fondamental de RbSr (X) $^2\Sigma^+$ est caractérisé par $J_{el} = 1/2, \Omega = 1/2, S = 1/2, \Sigma = 1/2, \Lambda = 0$. En absence de couplage spin-orbite, la représentation dans le cas de Hund (a) ou de (c) est identique. Pour les états liés, les équations (2.52) et (2.43) prennent la même forme

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{J(J+1) + 1/4}{2\mu R^2} + V_{^2\Sigma^+}(R) \right] u_k(R) = Eu_k(R). \tag{2.91}$$

27. R_0 est la première position de la grille dans l'espace réel.
28. J'_{ac} et J''_{ac} sont respectivement les dérivées premières et secondes de J_{ac}

La résolution de cette équation (pour J=1/2) avec la méthode MFGH pour les isotopologues ^{87}Rb^{84}Sr, ^{87}Rb^{86}Sr, ^{87}Rb^{87}Sr et ^{87}Rb^{88}Sr conduit respectivement à 66, 66, 66 et 67 niveaux vibrationnels liés. L'augmentation du nombre d'états dans le dernier cas résulte directement de l'augmentation de la masse réduite. Il est aussi intéressant d'observer la variation de l'énergie de liaison du 66ème niveau ($v = 65$) entre les différents isotopologues : -9.9 10^{-4}, -5.3 10^{-3}, -9.2 10^{-3} et -1.4 10^{-2} u.a.. Dans ce dernier cas, l'énergie du 67ème niveau (et donc le dernier) est -1.3 10^{-3} u.a.. Ces variations de l'énergie du dernier état lié sont étroitement liées à la variation de la longueur de diffusion comme nous le verrons dans la suite.

Etats de collisions

Le problème collisionnel d'un atome de Strontium et d'un atome de Rubidium est résolu de manière préférentiel dans le cas de Hund (e). Pour l'état fondamental de RbSr, nous avons $J_{el} = 1/2$ et $M_{el} = 1/2$. Les conditions triangulaires sont alors $J = \ell \pm 1/2$ et $J = \ell' \pm 1/2$. Ce qui donne $\ell' = \ell, \ell \pm 1$. Comme $\Delta\ell$ doit être pair, nous voyons que pour $J_{el} = 1/2$, l'Hamiltonien électronique n'engendre pas de mélange d'ondes partielles.

Dans cette thèse, nous considérerons la collision ultra-froides des atomes de rubidium et de strontium dans l'onde partielle s ($\ell = 0$). Dans le chapitre 6, nous verrons que cette voie de collision dans l'onde s peut être couplée dans l'onde partielle p ($\ell = 1$). Dans cette section, nous écrivons l'équation radiale pour ces deux cas en utilisant (2.67) et(2.68). Pour l'onde partielle s, il y a une seule valeur possible pour J, $J = 1/2$. On obtient donc

$$\begin{aligned}\langle J_{el} = 1/2, l = 0, J = 1/2, M_J = 1/2| \hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO} |J_{el} = 1/2, l = 0, J = 1/2, M_J = 1/2\rangle \\ = |\langle 1/2, 1/2, 0, 0|1/2, 1/2\rangle|^2 V_{^2\Sigma^+}(R).\end{aligned} \tag{2.92}$$

Comme $\langle 1/2, 1/2, 0, 0|1/2, 1/2\rangle = 1$, on a simplement

$$\langle 1/2, 0, 1/2, 1/2| \hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO} |1/2, 0, 1/2, 1/2\rangle = V_{^2\Sigma^+}(R). \tag{2.93}$$

Pour l'onde partielle p, il y a deux valeurs possibles pour J : $J = 1/2, 3/2$:

Pour $J = 1/2$

$$\langle 1/2, 1, 1/2, 1/2| \hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO} |1/2, 1, 1/2, 1/2\rangle = 3 \langle 1/2, 1/2, 1, 0|1/2, 1/2\rangle^2 V_{^2\Sigma^+}(R). \tag{2.94}$$

La valeur du Clebsch-Gordan est : $\langle 1/2, 1/2, 1, 0|1/2, 1/2\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}$. On retrouve

$$\langle 1/2, 1, 1/2, 1/2| \hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO} |1/2, 1, 1/2, 1/2\rangle = V_{^2\Sigma^+}(R). \tag{2.95}$$

Pour $J = 3/2$

$$\langle 1/2, 1, 3/2, 1/2| \hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO} |1/2, 1, 3/2, 1/2\rangle = \frac{3}{2} \langle 1/2, 1/2, 1, 0|3/2, 1/2\rangle^2 V_{^2\Sigma^+}(R). \tag{2.96}$$

La valeur du Clebsch-Gordan est : $\langle 1/2, 1/2, 1, 0|3/2, 1/2\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}$. On retrouve de nouveau

$$\langle 1/2, 1, 1/2, 1/2| \hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO} |1/2, 1, 1/2, 1/2\rangle = V_{^2\Sigma^+}(R). \tag{2.97}$$

Pour conclure, nous obtenons les équations radiale suivantes pour la collision entre un atome alcalin et un alcalino-terreux dans leur état électronique fondamental, en ondes partielles s et p

$$\begin{aligned}\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + V_{^2\Sigma^+}(R)\right] u_{1/2,0,1/2,1/2}(R) &= E u_{1/2,0,1/2,1/2}(R) \\ \left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{\mu R^2} + V_{^2\Sigma^+}(R)\right] u_{1/2,1,1/2,1/2}(R) &= E u_{1/2,1,1/2,1/2}(R) \\ \left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{\mu R^2} + V_{^2\Sigma^+}(R)\right] u_{1/2,1,3/2,1/2}(R) &= E u_{1/2,1,3/2,1/2}(R).\end{aligned} \tag{2.98}$$

Etats électroniques excités

Pour les états électroniques excités, nous nous limitons aux niveaux vibrationnels liés [29]. Nous avons résolu les équations couplés dans le cas de Hund (a). Pour la limite de dissociation ^{87}Rb($5p\,^2P_{1/2,3/2}$) + ^{84}Sr($5s^2\,^1S_0$), la résolution MFGH donne 202 états liés vibrationnels pour (2) $\Omega = 1/2$, 153 pour (3) $\Omega = 1/2$ et 180 pour (1) $\Omega = 3/2$.
Pour l'autre limite de dissociation ^{87}Rb($5s\,^2S_{1/2}$)+^{84}Sr($5s5p\,^3P_{0,1,2}$), la résolution MFGH donne 130 états liés pour (4)$\Omega = 1/2$, 123 pour (5)$\Omega = 1/2$, 104 pour (6)$\Omega = 1/2$, 115 pour (7)$\Omega = 1/2$, 52 pour (8)$\Omega = 1/2$, 125 pour (2)$\Omega = 3/2$, 108 pour (3)$\Omega = 3/2$ et 53 pour (4)$\Omega = 3/2$.

2.6 Propriétés des collisions ultra-froides

Précédemment, nous avons vu comment écrire les équations couplées de deux atomes en collision et comment les résoudre. Nous allons maintenant explorer certaines des propriétés de ces solutions dans le domaine ultra-froid. Nous intéressons tout particulièrement à la longueur de diffusion.

2.6.1 Expressions générales pour les propriétés collisionnelles

Nous nous intéressons à un problème à une voie comme celui de l'état électronique fondamental de RbSr. L'équation (2.60) se simplifie alors [30]

$$\Psi_{coll}(\vec{R}, \{\vec{r}\}) = \sum_l \frac{u_l(R)}{R} |J_{el}, \ell, J, M_J\rangle \,. \tag{2.99}$$

Asymptotiquement, la fonction d'onde de collision doit remplir la condition limite [31]

$$\Psi_{coll}(\vec{R}, \{\vec{r}\}) \overset{R\to\infty}{\simeq} \left(e^{ikZ} + f(\theta,\phi)\frac{e^{i\vec{k}.\vec{R}}}{R} \right) |J_{el}, J, M_J\rangle \,, \tag{2.100}$$

où $f(\theta, \phi)$ est l'amplitude de diffusion. Le sens de cette condition limite est qu'avant la collision, le système dans la voie $|J_{el}, J, M_J\rangle$ est décrit par une onde plane progressive de vecteur d'onde $\vec{k}$ parallèle à l'axe fixe OZ (avec une énergie de collision $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$) et que la collision, décrite par un potentiel central pour le mouvement relatif, engendre une diffusion de l'onde plane en une onde sphérique. Afin de faire le lien avec (2.99), les termes de cette équation (2.100) sont exprimés en ondes partielles

$$\begin{aligned} e^{ikZ} &= \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) i^l j_\ell(kR) P_\ell(\cos\theta) \\ f(\theta,\phi)\frac{e^{ikR}}{R} &= \sum_{\ell=0}^{\infty} i^\ell f_\ell \frac{e^{i(kR-\ell\pi/2)}}{R} P_\ell(\cos\theta), \end{aligned} \tag{2.101}$$

où $j_l\ell$ est la fonction de Bessel sphérique du premier type dont la forme asymptotique est

$$j_\ell(kR) \overset{R\to\infty}{\simeq} \frac{\sin(kR - \ell\frac{\pi}{2})}{kR}. \tag{2.102}$$

29. Dans cette thèse, nous n'étudions pas la collision entre atomes où l'un est dans un état électronique excité.
30. Pour simplifier la notation, $u_{J_{el},\ell,J,M_J}(R) = u_l(R)$
31. $|J_{el}, \ell, J, M_J\rangle \equiv |J_{el}, J, M_J\rangle\, P_\ell(cos\theta)$

En comparant (2.99) avec (2.100), 2.101 et 2.102, la forme asymptotique des fonctions radiales $u_\ell(R)$ doivent donc prendre la forme

$$u_\ell(R) \overset{R\to\infty}{\simeq} i^\ell \left[\frac{2\ell+1}{k}\sin(kR-\ell\pi/2) + f_\ell e^{i(kR-\ell\pi/2)}\right], \tag{2.103}$$

ou

$$u_\ell(R) \overset{R\to\infty}{\simeq} i^\ell \left[\left(\frac{2\ell+1}{k} + if_\ell\right)\sin(kR-\ell\frac{\pi}{2}) + f_\ell\cos(kR-\ell\frac{\pi}{2})\right]. \tag{2.104}$$

A l'aide des identités trigonométriques, ceci peut se réecrire

$$u_\ell(R) \overset{R\to\infty}{\simeq} \frac{2\ell+1}{k} i^\ell e^{i\delta_\ell}\sin(kR-\ell\frac{\pi}{2}+\delta_\ell), \tag{2.105}$$

où $\delta_\ell = \text{arccot}(\frac{2\ell+1}{kf_\ell} + i)$ est le déphasage par rapport à la particule libre, induit par de la présence du potentiel $V(R)$.

A longue distance (où la valeur du potentiel est négligeable par rapport au terme centrifuge), la fonction d'onde oscille avec un décalage par rapport à la solution libre. Toutes les informations sur la collision sont contenues dans ce déphasage δ_ℓ. En effet, les grandeurs mesurées lors des expériences sont les sections efficaces différentielles $d\sigma/d\Omega$ et la section efficace totale σ, et sont déterminées uniquement à partir des déphasages δ_ℓ

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(E,\theta) = |f(\theta)|^2 = \frac{1}{k^2}\sum_{\ell,\ell'}(2\ell+1)(2\ell'+1)e^{i(\delta_\ell-\delta_{\ell'})}\sin\delta_\ell\ \sin\delta_{\ell'}\ P_\ell(\cos\theta)\ P_{\ell'}(\cos\theta), \tag{2.106}$$

$$\sigma(E,\theta) = \sum_{\ell=0}^{\infty}\frac{4\pi}{2\ell+1}|f_\ell|^2 = \frac{4\pi}{k^2}\sum_{\ell=0}^{\infty}(2\ell+1)\sin^2\delta_\ell. \tag{2.107}$$

La section efficace totale (2.107) peut également être reliée à la matrice S, grandeur fondamentale des problèmes de collision, $S_\ell = e^{2i\delta_\ell}$,

$$\sigma = \frac{\pi}{k^2}\sum_{\ell=0}^{\infty}(2\ell+1)\left|S_\ell - 1\right|^2. \tag{2.108}$$

La matrice S_ℓ est diagonale en ℓ pour un potentiel invariant par rotation (comme le potentiel d'interaction entre 2 atomes). En cas d'anisotropie, ce n'est plus le cas. Elle est unitaire en absence de pertes, montrant la conservation du nombre de particules. Dans le cas de l'introduction d'un terme de perte (par émission spontanée par exemple), le déphasage sera complexe et la matrice S perd cette unitarité, représentant la perte de particules.

2.6.2 Longueur de diffusion

Dans ce travail, nous considérons des très basses températures, typiquement quelques μK. A cette énergie de collision, la variation en fonction du nombre d'onde k du déphasage induit par un potentiel $V(R)$ décroissant plus vite que $1/R^3$ à grande distance tend vers une forme universelle [128,129]. Pour déterminer celle-ci, la première étape est de déterminer la dépendance en k des fonctions radiales u_l lorsqu'on fait tendre k vers zéro. Nous partons de l'équation intégrale du problème collisionnel, équation radiale de Lippmann-Schwinger

$$u_\ell(R) = u_\ell^{reg}(R) + \int dR'\mathcal{G}(R,R')V(R')u_\ell(R), \tag{2.109}$$

où $u_\ell^{reg}(R) = kRj_l(kR)$ est la solution régulière en absence de potentiel

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{d}{dR^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2\mu R^2}\right) u_\ell^{reg}(R) = E u_\ell^{reg}(R). \tag{2.110}$$

Elle est normée en énergie. Elle s'annule en $R = 0$ et a pour forme asymptotique

$$u_\ell^{reg}(R) \overset{R\to\infty}{\sim} \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2 k}}\frac{\sin(kR - l\pi/2)}{kR}. \tag{2.111}$$

$\mathcal{G}(R, R')$ est la fonction de Green de la particule libre définie par

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{d}{dR^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2\mu R^2} - E\right)\mathcal{G}(R, R') = \delta(R - R'). \tag{2.112}$$

Cette fonction de Green de la particule libre prend la forme

$$\mathcal{G}(R, R') = -\pi u_\ell^{reg}(kR_<)u_\ell^{irr}(kR_>) \tag{2.113}$$

où $R_<$ désigne la valeur la moins élevée entre R et R' et inversement pour $R_>$. $u_\ell^{irr}(kR_>) = -kR\eta_\ell(kR)$ est la solution irrégulière du problème de la particule libre. Elle est proportionnelle à la fonction de Neumann sphérique $\eta_\ell(kR)$ qui a pour forme asymptotique

$$\eta_\ell(kR) \overset{R\to\infty}{\sim} \frac{\cos(kR - l\pi/2)}{kR}. \tag{2.114}$$

En utilisant (2.113), on obtient la forme asymptotique de la fonction $u_\ell(R)$ (2.109) pour un potentiel $V(R)$ décroissant rapidement à grande distance. On en déduit l'équation implicite pour le déphasage

$$\tan(\delta_\ell) = -\frac{2\mu}{\hbar^2 k}\int_0^\infty u_\ell^{reg}(R)V(R)u_\ell(R)dR. \tag{2.115}$$

Lorsque k tend vers 0, la solution régulière varie comme $k^{\ell+1/2}$ alors que la solution irrégulière diverge comme $k^{-\ell-1/2}$. La fonction de Green de la particule libre devient ainsi indépendante de k [129]

$$\mathcal{G}(R, R') \overset{k\to 0}{\sim} -\frac{2\mu}{\hbar^2}\frac{(R_<)^{\ell+1}(R_>)^{-l}}{2\ell+1}. \tag{2.116}$$

A partir de l'équation (2.109), on peut conclure que la dépendance en k de u_ℓ lorsque k tend vers zero est la même que celle de la solution régulière $u_\ell^{reg}(R)$. Enfin, pour k tendant vers 0 et un potentiel tel que l'intégrale de $V(R)k^{2\ell+2}$ converge pour $R \to \infty$, $\tan(\delta_\ell)$ tend vers une dépendance en $k^{2\ell+1}$

$$\tan(\delta_\ell) \overset{k\to 0}{\sim} -a_\ell^{2\ell+1}k^{2\ell+1}, \tag{2.117}$$

où le coefficient de proportionnalité a_ℓ est la longueur de diffusion dans la ℓ-eme onde partielle. L'équation (2.117) traduit ce qu'on appelle les lois de seuil de Wigner. Cette dépendance en $k^{2\ell+1}$ illustre qu'à faible énergie, les contributions des ondes partielles les plus faibles sont les plus importantes à cause de la barrière centrifuge. Typiquement, si l'énergie de collision est plus faible que l'énergie du sommet de la barrière centrifuge de l'onde partielle ℓ, alors la contribution de cette onde partielle sera négligeable. Pour les températures ultra-froides que nous considérons dans ce travail, seule l'onde partielle s ($\ell = 0$) contribuera. La longueur de diffusion de l'onde partielle s (qu'on appellera simplement longueur de diffusion dans la suite sauf contre-indication) détermine ainsi toutes les propriétés collisionnelles à température ultra-froide

$$\begin{aligned}\tan(\delta_0) &= -ka \\ \sigma &= 4\pi a^2.\end{aligned} \tag{2.118}$$

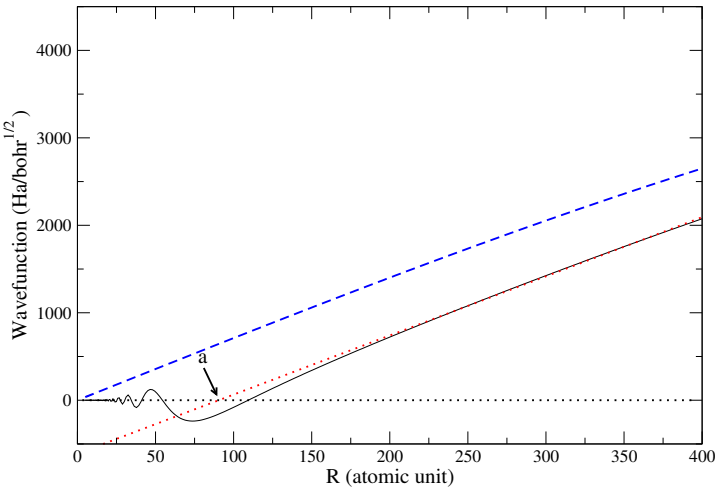

FIGURE 2.12 – Détermination de la longueur de diffusion de l'état fondamental de RbSr. La fonction d'onde est tracée en ligne noire pleine. Le prolongement de la partie variant linéairement entre 200 u.a. et 400 u.a. est tracé en pointillé rouge. La fonction d'onde d'une particule libre est tracée en pointillé bleu.

La section efficace prend donc 4 fois la valeur de celle d'une sphère dure dont le rayon serait la longueur de diffusion. Dans le cas de particules identiques, un facteur 2 est à ajouter et est une conséquence du pour du respect de la symétrie ou de l'antisymétrie de la fonction d'onde lors de la permutation des particules identiques de la collision. La fonction d'onde radiale $u_0(R)$ prend une forme linéaire à longue distance

$$u_0(R) \overset{k\to 0}{\sim} k(R-a). \tag{2.119}$$

Pour déterminer la longueur de diffusion, il suffit de prolonger le régime linéaire de la fonction d'onde et de lire l'intersection de cette droite avec l'abscisse. C'est ce qui est illustré sur la figure 2.12 pour ^{87}Rb^{84}Sr. Dans ce cas-ci, nous avons pris la première fonction d'onde du continuum obtenu dans le calcul de MFGH (avec une grille de 2000 u.a) qui a une énergie de 3.88 10^{-6} cm^{-1}. Un régime linéaire est obtenu entre 200 u.a et 400 u.a et nous l'avons prolongé afin d'obtenir la longueur de diffusion. La valeur de celle-ci est de 90.5 u.a.. Cette valeur est proche de celle expérimentale 92 a_0 . En effet, nous avons légèrement repoussé la position du mur répulsif du potentiel afin d'obtenir le meilleur accord possible avec la valeur expérimentale de la longueur de diffusion.

Dans cette section, nous avons illustré l'importance de la longueur de diffusion dans un gaz d'atomes ultra-froids. La manipulation de cette grandeur est un enjeu important et les méthodes pertinentes sont basées sur les résonances de (Fano-)Feshbach qui sont le sujet de la prochaine section.

2.7 Résonance de Fano-Feshbach

2.7.1 Approche collisionnelle

Une résonance de Feshbach [128, 130, 131] correspond à la situation (voir figure 2.13) où un niveau lié d'un potentiel 2 $V_2(R)$ a une énergie supérieure à celle du seuil de dissociation d'un potentiel $V_1(R)$ et interagit avec le continuum de fragmentation du potentiel $V_1(R)$ via un couplage $V_{12}(R)$. La nature de la résonance de Feshbach dépend des potentiels et du couplage.

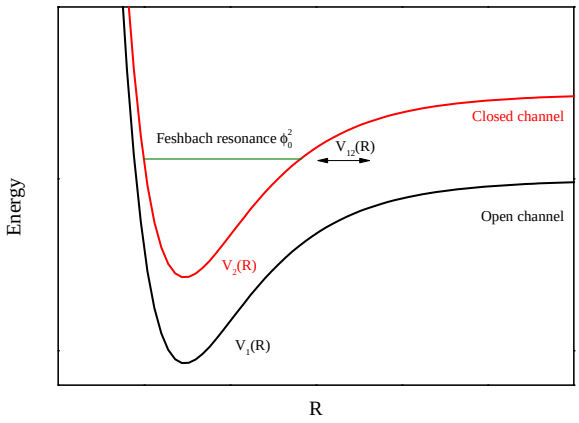

FIGURE 2.13 – Illustration d'une résonance de Feshbach.

Dans cette thèse, nous en voyons différents exemples : résonance de Feshbach magnétique, optique ou auto-induite assistée par laser.

En absence de couplage, dans la gamme d'énergie d'intérêt, le potentiel $V_2(R)$ supporte un niveau lié de fonction propre $\phi_2^{0,v}(R)$ défini par

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + V_2(R)\right]\phi_2^{0,v}(R) = E_2^{0,v}\phi_2^{0,v}(R). \tag{2.120}$$

L'équation de Schrödinger du potentiel $V_1(R)$ (toujours en absence de couplage) contient deux types de solutions, les solutions (normées en énergie) régulières [32] $\phi_1^{0,E,reg}(R)$ et irrégulières $\phi_1^{0,E,irr}(R)$. Elles sont à différencier des solutions régulières et irrégulières de la particule libre que nous avons utilisées dans la section précédente. Elles ont pour forme asymptotique

$$\begin{aligned}\phi_1^{0,E,reg}(R) &\overset{R\to\infty}{\sim} \sqrt{\frac{2\mu}{\pi\hbar^2 k}}\sin(kR+\delta_{bg}),\\ \phi_1^{0,E,irr}(R) &\overset{R\to\infty}{\sim} \sqrt{\frac{2\mu}{\pi\hbar^2 k}}\cos(kR+\delta_{bg}),\end{aligned} \tag{2.121}$$

où δ_{bg} est le déphasage par rapport à la fonction d'onde libre induite par la présence du potentiel $V_1(R)$ (index "bg" pour "background").

Lorsque le couplage est présent, la fonction d'onde totale d'énergie a une composante sur les 2 voies

$$\Psi(R) = \phi_1(R)\,|1\rangle + \phi_2(R)\,|2\rangle\,. \tag{2.122}$$

En insérant dans l'équation de Schrödinger et en multipliant par $\langle 1|$ et $\langle 2|$ et en intégrant, on obtient le système d'équations couplées

$$\begin{cases}\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + V_1(R)\right]\phi_1(R) + V_{12}(R)\phi_2(R) = E\phi_1(R)\\ \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + V_2(R)\right]\phi_2(R) + V_{21}(R)\phi_1(R) = E\phi_2(R).\end{cases} \tag{2.123}$$

La fonction d'onde ϕ_2 dans la voie fermée peut être exprimée en fonction de la fonction d'onde du niveau lié $\phi_2^{0,v}(R)$

$$\phi_2(R) = A\phi_2^{0,v}(R), \tag{2.124}$$

32. qui s'annulent en $R = 0$

où A est une constante dont l'expression est déterminée dans la suite. Insérée dans l'équation de la voie fermée de (2.123), cela donne

$$A(E - E_2^{0,v})\phi_2^{0,v}(R) = V_{21}\phi_1(R). \tag{2.125}$$

L'équation de la fonction d'onde de la voie ouverte s'écrit

$$\left[E + \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} - V_1(R)\right]\phi_1(R) = AV_{12}\phi_2^{0,v}(R). \tag{2.126}$$

Cette équation est inhomogène et peut se résoudre à l'aide d'une fonction de Green définie par

$$\left[E + \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} - V_1(R)\right]G(R,R') = \delta(R - R'). \tag{2.127}$$

Cette fonction de Green a comme expression

$$G(R,R') = -\pi\phi_1^{0,E,reg}(R_<)\phi_1^{0,E,irr}(R_>), \tag{2.128}$$

où $R_<$ désigne la valeur la moins élevée entre R et R' et inversement pour $R_>$. A l'aide de la fonction de Green, la fonction $\phi_1(R)$ de l'équation inhomogène (2.126) peut s'écrire

$$\phi_1(R) = \phi_1^{0,E,reg}(R) + A\int_0^\infty G(R,R')V_{12}(R')\phi_2^{0,v}dR'. \tag{2.129}$$

Pour $R \to \infty$, $G(R,R') = -\pi\phi_1^{0,E,reg}(R')\phi_1^{0,E,irr}(R)$. L'équation (2.129) prend la forme

$$\phi_1(R) \overset{R\to\infty}{\sim} \phi_1^{0,E,reg}(R) - \pi A V_{12}^{E,v}\phi_1^{0,E,irr}(R), \tag{2.130}$$

où $V_{12}^{E,v} = \langle\phi_1^{0,E,reg}|\, V_{12}\,|\phi_2^{0,v}\rangle$ est le couplage entre les états. Le déphasage induit par la résonance [33] est introduit et est défini

$$\tan(\delta_{res}) = -\pi A V_{12}^{E,v}. \tag{2.131}$$

En insérant (2.121) et (2.131), l'équation (2.130) devient

$$\phi_1(R) \overset{R\to\infty}{\sim} \sqrt{\frac{2\mu}{\pi k}}\left[\sin(kR + \delta_{bg}) + \tan(\delta_{res})\cos(kR + \delta_{bg})\right]. \tag{2.132}$$

Après quelques étapes de calcul, l'équation (2.132) devient

$$\phi_1(R) \overset{R\to\infty}{\sim} \frac{1}{\cos(\delta_{res})}\sqrt{\frac{2\mu}{\pi k}}\sin(kR + \delta_{bg} + \delta_{res}). \tag{2.133}$$

Il est désormais clair que δ_{res} est bien le déphasage dans la voie 1 dû à l'interaction avec le niveau lié de la voie 2. Maintenant que nous avons une expression pour $\phi_1(R)$, nous pouvons l'insérer dans (2.125) pour déterminer A

$$A = \frac{V_{12}^{E,v}}{E - E_2^{0,v} - \langle\phi_2^{0,v}|\, V_{21}\hat{G}V_{12}\,|\phi_2^{0,v}\rangle}, \tag{2.134}$$

ce qui donne pour $\tan(\delta_{res})$

$$tan(\delta_{res}) = -\frac{\pi\left|V_{12}^{E,v}\right|^2}{E - E_2^{0,v} - \langle\phi_2^{0,v}|\, V_{21}\hat{G}V_{12}\,|\phi_2^{0,v}\rangle}. \tag{2.135}$$

Généralement, on définit :

33. cette correspondance sera claire dans la suite

— le déplacement de la résonance induit par le couplage du niveau $\phi_2^{0,v}$ avec le continuum (avec $\mathcal{P}$, la partie principale de Cauchy)

$$E_{shift}^v = \langle \phi_2^{0,v} | \, V_{21} \hat{G} V_{12} \, | \phi_2^{0,v} \rangle = \mathcal{P} \int dE' \frac{\left| V_{12}^{E,v} \right|^2}{E - E'}. \tag{2.136}$$

— la largeur de la résonance

$$\Gamma_{12}^v(E) = 2\pi \left| V_{12}^{E,v} \right|^2. \tag{2.137}$$

La largeur de la résonance est reliée à sa durée de vie, $\Gamma_v = \frac{\hbar}{\tau_v}$.
L'équation (2.135) s'écrit alors

$$\tan(\delta_{res}) = \frac{-\Gamma_{12}^v/2}{E - E_R^v} \tag{2.138}$$

où $E_R^v = E_2^{0,v} + E_{shift}^v$ est la position en énergie de la résonance. $\tan(\delta_{res})$ a donc un pôle en $E = E_R^v$. Le déphasage varie de π autour de E_R^v. On a une résonance.

La dernière étape dans la dérivation est que nous imposons que la fonction d'onde de la voie ouverte $\phi_1(R)$ reste normalisée en énergie. A partir de (2.133), on peut conclure qu'il suffit de multiplier les 2 composantes par $\cos(\delta_{res})$, ce qui donne

$$\begin{cases} \phi_1(R) = \cos(\delta_{res}) \phi_1^{0,E,reg}(R) + \sin(\delta_{res}) \Delta\phi_1^{0,E,irr}(R) \\ \phi_2(R) = -\frac{\sin(\delta_{res})}{\pi V_{12}^{E,v}} \phi_2^{0,v} \end{cases} \tag{2.139}$$

où $\Delta\phi_1^{0,E,irr}(R) = \frac{-1}{\pi V_{12}^{E,v}} \int_0^\infty G(R,R') V_{12}(R') \phi_2^{0,v} dR'$. A longue distance, cette fonction se réduit à

$$\begin{cases} \phi_1(R) \overset{R\to\infty}{\sim} \sqrt{\frac{2\mu}{\pi\hbar^2 k}} \sin(kR + \delta_{bg} + \delta_{res}) \\ \phi_2(R) \overset{R\to\infty}{\sim} 0. \end{cases} \tag{2.140}$$

Comme la voie 2 est fermée, il est logique que la composante de cette voie tende vers 0 à longue distance. Pour la voie ouverte, comme déjà discuté, il y a un déphasage supplémentaire lié à la présence de la résonance.

2.7.2 Approche de Fano

Ce résultat peut être retrouvé par une tout autre approche, celle suivie par U. Fano dans son article de 1961 [132]. Dans celle-ci, on considère un état $|\phi_2^0\rangle$ qui interagit avec un continuum $|\phi_1^{0,E,reg}\rangle$. Les éléments de la matrice Hamiltonienne s'écrit

$$\begin{aligned} \langle \phi_2^{0,v} | \, \hat{H} \, | \phi_2^{0,v} \rangle &= E_2^{0,v}; \\ \langle \phi_1^{0,E,reg} | \, \hat{H} \, | \phi_2^{0,v} \rangle = \langle \phi_1^{0,E,reg} | \, V_{12} \, | \phi_2^{0,v} \rangle &= V_{12}^{E,v}; \\ \langle \phi_1^{0,E',reg} | \, \hat{H} \, | \phi_1^{0,E,reg} \rangle &= E\delta(E - E'). \end{aligned} \tag{2.141}$$

La fonction d'onde totale correspondant à une énergie E peut s'exprimer en fonction de l'état discret $|\phi_2^{0,v}\rangle$ et des états du continuum $|\phi_1^{0,E',reg}\rangle$

$$\Psi_E = a_v(E) \, |\phi_2^{0,v}\rangle + \int dE' b_{E'}(E) \, |\phi_1^{0,E',reg}\rangle \, . \tag{2.142}$$

Ceci permet d'obtenir le système d'équations

$$\begin{aligned} E_2^{0,v} a_v + \int dE' V_{12}^{E',v*} b_{E'} &= E a_v \\ V_{12}^{E',v} a_v + E' b_{E'} &= E b_{E'}. \end{aligned} \tag{2.143}$$

A partir de la 2ème équation de (2.143), les $b_{E'}$ peuvent s'exprimer en fonction de a_v

$$b_{E'} = \left(\frac{1}{E-E'} + z(E)\delta(E-E')\right) V_{12}^{E',v} a_v. \tag{2.144}$$

L'introduction du second terme a pour but d'éviter la singularité lorsque $E = E'$. Ensuite, l'équation (2.144) est introduite dans la première équation de (2.143)

$$E_2^{0,v} + E_{shift}(E) + z(E)\left|V_{12}^{E',v}\right|^2 = E. \tag{2.145}$$

A partir de (2.145), $z(E)$ prend ainsi la forme

$$z(E) = \frac{E - E_2^{0,v} - E_{shift}(E)}{\left|V_{12}^{E',v}\right|^2}, \tag{2.146}$$

où E_{shift} est de nouveau défini par (2.136). La détermination du coefficient a_2 est faite par normalisation, $\langle \Psi_{E''} | \Psi_E \rangle = \delta(E - E'')$

$$\langle \Psi_{E''} | \Psi_E \rangle = a_v^*(E'') a_v(E) + \int dE' b_{E'}^*(E'') b_{E'}(E) = \delta(E - E''). \tag{2.147}$$

La substitution des résultats précédents donne

$$a_v^*(E'')\left[1 + \int dE' V_{12}^{E',v*}\left(\frac{1}{E''-E'} + z(E'')\delta(E''-E')\right)\left(\frac{1}{E-E'} + z(E)\delta(E-E')\right) V_{12}^{E',v}\right] a_v(E) = \delta(E'' - E). \tag{2.148}$$

Après quelques étapes de calcul, on obtient

$$|a_2(E)|^2 = \frac{\left|V_{12}^{E',v}\right|^2}{\left[E - E_2^{0,v} - E_{shift}^v(E)\right]^2 + \pi^2 \left|V_{12}^{E',v}\right|^4}. \tag{2.149}$$

En introduisant le décalage en phase dû à la présence de la résonance, $\delta_{res} = -\arctan\left(\frac{\pi\left|V_{12}^{E',v}\right|^2}{E - E_2^{0,v} - E_{shift}^v(E)}\right)$, les coefficients $a_i(E)$ et $b_{E'}(E)$ s'écrivent

$$\begin{cases} a_2 = \frac{\sin(\delta_{res})}{\pi V_{12}^{E,v}} \\ b_{E'} = \frac{V_{12}^{E',v}}{\pi V_{12}^{E,v}} \frac{\sin(\delta_{res})}{E-E'} - \cos(\delta_{res})\delta(E-E'). \end{cases} \tag{2.150}$$

En faisant la correspondance $\Delta\phi_1^{0,irr,E}(R) = \int dE' \frac{V_{12}^{E',v}}{\pi V_{12}^{E,v}} \frac{\sin(\delta_{res})}{E-E'} \phi_1^{0,E',reg}$, on peut constater qu'on retrouve le même résultat qu'avec l'approche collisionnelle.

2.7.3 Influence sur les propriétés collisionnelles

La présence d'une résonance de Feshbach a une influence sur la section efficace et en général sur les propriétés collisionnelles. Pour montrer cela, nous repartons de la définition de la section efficace dans le régime de l'onde s

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2(\delta_{bg} + \delta_{res}). \tag{2.151}$$

En utilisant les relations trigonométriques : $\sin^2(\delta) = \frac{1}{1+\cot^2(\delta)}$ et $\cot(\delta_{bg}+\delta_{res}) = \frac{\cot(\delta_{bg})\cot(\delta_{res})-1}{\cot(\delta_{bg})+\cot(\delta_{res})}$, on obtient

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2}\sin^2(\delta_{bg})\frac{\left(\cot(\delta_{bg})+\cot(\delta_{res})\right)^2}{1+\cot^2(\delta_{res})}. \tag{2.152}$$

On définit :

— l'énergie réduite qui est l'énergie relative à l'énergie de résonance, normalisée par la moitié de la largeur

$$\epsilon = \frac{E-E_R^v}{\Gamma_{12}^v/2} = -\cot(\delta_{res}), \tag{2.153}$$

où $E_R = E_2^{0,v} + E_{shift}^v$.

— le paramètre q

$$q = -\cot(\delta_{bg}). \tag{2.154}$$

En insérant ϵ et q dans (2.152)

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2}\sin^2(\delta_{bg})\frac{(\epsilon+q)^2}{1+\epsilon^2} = \sigma_{bg}\frac{(\epsilon+q)^2}{1+\epsilon^2}. \tag{2.155}$$

La section efficace est donc celle en absence de la résonance de Feshbach multipliée par un profil de Fano $\frac{(\epsilon+q)^2}{1+\epsilon^2}$. Celui-ci est un profil asymétrique dont l'asymétrie est quantifiée par le paramètre q. L'asymétrie est plus importante lorsque q est plus faible. Quand $q = \infty$, le profil de Fano devient un profil lorentzien. De manière générale, l'apparition d'un profil de Fano résulte de l'interférence entre plusieurs voies faisant intervenir un continuum. Dans le cas de la section efficace, il y a interférence entre la contribution en absence de la résonance et la contribution liée à la résonance. Nous verrons plusieurs fois l'apparition d'un profil de Fano durant cette thèse.

En plus, la longueur de diffusion est influencée par la présence d'une résonance de Feshbach. Pour déterminer ceci, nous repartons de la définition de la longueur de diffusion (2.107)

$$\tan(\delta_{bg}+\delta_{res}) = -ka. \tag{2.156}$$

ù En utilisant la propriété $\tan(\delta_{bg}+\delta_{res}) = \frac{\tan(\delta_{bg})+\tan(\delta_{res})}{1-\tan(\delta_{bg})\tan(\delta_{res})}$, on obtient

$$-ka = \frac{-ka_{bg} - \frac{\Gamma_{12}^v/2}{E-E_R^v}}{1-ka_{bg}\frac{\Gamma_{12}^v/2}{E-E_R^v}}, \tag{2.157}$$

$$a = \frac{a_{bg} + \frac{1}{k}\frac{\Gamma_{12}^v/2}{E-E_R^v}}{1+ka_{bg}\frac{\Gamma_{12}^v/2}{E-E_R^v}}. \tag{2.158}$$

Pour $k \to 0$, $ka_{bg}\frac{\Gamma_{12}^v/2}{E-E_R^v} << 1$ on a

$$a = a_{bg} + \frac{1}{k}\frac{\Gamma_{12}^v/2}{E-E_R^v}. \tag{2.159}$$

ou

$$a = a_{bg}\left(1+\frac{1}{ka_{bg}}\frac{\Gamma_{12}^v/2}{E-E_R^v}\right). \tag{2.160}$$

La longueur de diffusion diverge vers $\pm\infty$ à l'énergie de résonance. La présence d'une résonance de Feshbach a donc une influence énorme sur la longueur de diffusion. La largeur de la résonance est caractéristique de l'énergie où la longueur de diffusion s'annule $E = E_R^v - \frac{1}{ka_{bg}}\frac{\Gamma_{12}^v}{2}$. Nous verrons plus tard qu'il est possible de contrôler la largeur Γ_{12}^v et la position E_R^v d'une résonance à l'aide d'un champ externe et donc in fine de contrôler la longueur de diffusion.

Chapitre 3

Théorie du contrôle à l'aide de laser

Après avoir décrit la structure du système étudié, nous voyons dans ce chapitre les bases théoriques de l'interaction avec un laser et des méthodes de contrôle utilisées durant cette thèse. Dans la première section, nous introduisons l'Hamiltonien d'interaction avec la lumière comme étant l'Hamiltonien dipolaire électrique. Dans la deuxième section, nous montrons que le couplage radiatif entre 2 états isolés par un laser monochromatique d'amplitude constante induit une oscillation dite de Rabi des populations de ces deux états. Dans la section 3, nous introduisons les états habillés par le champ dans le cadre du système à 2 états. Ceux-ci ont une importance cruciale pour le passage adiabatique que nous présentons dans la section 4 et qui est une des méthodes utilisées dans la suite pour la formation de molécules. Une alternative au passage adiabatique est l'utilisation d'impulsion-π généralisée présentée dans la section 5. Nous passons ensuite aux systèmes à trois états en présentant d'abord l'Hamiltonien et les états habillés par le champ dans la section 6. Un de ces états habillés peut être un état sombre autour duquel se base la méthode de STimulated Rapid Adiabatic Passage (STIRAP), présentée en section 7, qui est l'autre grande méthode utilisée dans ce travail pour former des molécules. Nous illustrons également comment étendre le STIRAP à plus de 3 états. Nous présentons ensuite dans la section 8 la théorie du contrôle optimal qui permet de généraliser les méthodes cohérentes vues précédemment et de trouver le meilleur champ dans des situations beaucoup plus complexes. Après avoir présenté différents transferts cohérents, nous montrons dans la section 9 comment l'émission spontanée peut détruire la cohérence de ceux-ci. Enfin, dans la section 10, nous montrons que les interférences peuvent persister en présence d'un continuum dans le cas d'un profil de Fano.

3.1 Hamiltonien d'interaction avec la lumière

Dans cette thèse, une approche semi-classique de l'interaction atomes-champ est considérée, c'est à dire que la description des atomes est quantique (comme faite dans le chapitre 2) mais que le champ est considéré comme classique. Il n'y a donc pas de quantification du champ. Une difficulté de cette approche est l'absence de l'émission spontanée. L'ajout empirique de celle-ci est discuté dans la section 3.8. La forme des termes d'interaction dépend du choix d'une jauge. Dans ce travail, nous prenons la jauge de Coulomb dans laquelle L'Hamiltonien s'écrit dans le référentiel lié au centre de masse [1] :

$$\begin{aligned}\hat{H}_{mol+champ}(t) =& \frac{\hbar^2}{2M_1}\left(-\vec{\nabla}^2_{\vec{R}_1} - Z_1\vec{A}(\vec{R}_1,t)\right)^2 + \frac{1}{2M_2}\left(-\vec{\nabla}^2_{\vec{R}_2} - Z_2\vec{A}(\vec{R}_2,t)\right)^2 \\ &+\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i\left(-\vec{\nabla}^2_i + \vec{A}(\vec{r}_i,t)\right)^2 + V(\vec{R}_1,\vec{R}_2,\{\vec{r}\}).\end{aligned} \tag{3.1}$$

1. Les conventions pour les distances et les masses sont les mêmes que pour le chapitre 2

où $\vec{A}$ est le potentiel vecteur du champ laser. $V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \{\vec{r}\})$ est le potentiel d'interaction comprenant les 3ème, 4ème et 5ème termes de l'Hamitonien moléculaire de l'équation (2.2).
La longueur d'onde du champ laser étant beaucoup plus grande que la dimension de la molécule, il est raisonnable de considérer que le champ est constant sur l'étendue de la molécule. C'est ce qu'on appelle l'approximation des grandes longueurs d'onde. Le potentiel vecteur $\vec{A}$ prend donc une valeur constante, sa valeur au centre de masse

$$\begin{aligned}\hat{H}_{mol+champ}(t) =& \frac{1}{2M_1}\left(-\vec{\nabla}^2_{\vec{R}_1} - Z_1\vec{A}(0,t)\right)^2 + \frac{1}{2M_2}\left(-\vec{\nabla}^2_{\vec{R}_2} - Z_2\vec{A}(0,t)\right)^2 \\ &+\frac{1}{2m}\sum_i\left(\vec{\nabla}^2_i + \vec{A}(0,t)\right)^2 + V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r}).\end{aligned} \tag{3.2}$$

On appelle transformation dipolaire électrique [133] la transformation unitaire (en u.a.)

$$\hat{T}(t) = exp\left(-i\vec{\mu}.\vec{A}(0,t)\right), \tag{3.3}$$

où $\vec{\mu}$ est l'opérateur moment dipolaire électrique total de la molécule qui est la somme des contributions nucléaires et électriques

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_N + \vec{\mu}_e = \sum_k Z_k\vec{R}_k - \sum_i \vec{r}_i. \tag{3.4}$$

Les éléments de matrice de cet opérateur entre les états électroniques de la molécule donnent le moment dipolaire permanent et les moments dipolaires de transition dépendant de R, discutés dans les sections 2.3.5 et 2.4.3 pour la molécule RbSr. L'application de cette transformation unitaire à l'Hamiltonien (3.2) donne

$$\hat{H}'_{mol+champ} = T(t)\hat{H}_{mol+champ}T^\dagger(t) + i\left(\frac{dT}{dt}\right)T^\dagger(t), \tag{3.5}$$

avec

$$T(t)\hat{H}_{mol+champ}T^\dagger(t) = \hat{H}_{mol}, \tag{3.6}$$

et

$$i\left(\frac{dT}{dt}\right)T^\dagger(t) = -\vec{\mu}.\dot{\vec{A}}(0,t) = -\vec{\mu}.\vec{\mathcal{E}}(t), \tag{3.7}$$

où $\vec{\mathcal{E}}$ correspond au champ électrique du champ laser au centre de masse.
L'Hamiltonien du système molécule+champ s'écrit ainsi

$$\hat{H}'_{mol+champ} = \hat{H}_{mol} - \vec{\mu}.\vec{\mathcal{E}}(t). \tag{3.8}$$

L'interaction du système moléculaire avec le champ laser peut donc être décrite par l'interaction du moment dipolaire de la molécule avec le champ électrique du laser. C'est ce qu'on appelle l'approxiation dipolaire électrique.

3.2 Oscillation de Rabi

La première situation que nous considérons est le couplage de deux états à l'aide d'une onde monochromatique d'amplitude constante. L'Hamiltonien simplifié du système $\hat{H}_0$ admet deux états propres, $|g\rangle$ et $|e\rangle$, d'énergie $E_g = \omega_g$ et $E_e = \omega_e$. Un laser monochromatique de fréquence ω est ajouté. Comme décrit dans la section précédente, l'interaction entre le système et le champ est décrite dans l'approximation dipolaire électrique

$$V(t) = -\vec{\mu}.\vec{\epsilon}\,\mathcal{E}\cos(\omega t), \tag{3.9}$$

où $\vec{\epsilon}$ est le vecteur de polarisation du laser et $\mathcal{E}$ est l'amplitude du champ. Cette situation qui peut sembler simpliste décrit en fait assez bien l'interaction radiative entre deux états d'une molécule ou d'un atome. Comme cette interaction dépend du temps, il faut résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps, écrite en u.a.

$$i\frac{d\psi(t)}{dt} = (\hat{H}_0 + V(t))\psi(t). \tag{3.10}$$

La fonction d'onde peut être exprimée dans la base des états propres de $\hat{H}_0$ en représentation d'interaction

$$\psi(t) = c_g(t)e^{-i\omega_g t}\left|g\right\rangle + c_e(t)e^{-i\omega_e t}\left|e\right\rangle. \tag{3.11}$$

En insérant (3.11) dans l'équation de Schrödinger et après quelques étapes de calcul, on obtient

$$\begin{cases} \dot{c}_g = i\mu_{ge}\mathcal{E}\cos(\omega t)e^{-i(\omega_e-\omega_g)t}c_e(t) \\ \\ \dot{c}_e = i\mu_{ge}\mathcal{E}\cos(\omega t)e^{i(\omega_e-\omega_g)t}c_g(t) \end{cases} \tag{3.12}$$

où $\mu_{ge} = \langle g|\,\vec{\mu}.\vec{\epsilon}\,|e\rangle$ est l'élément de matrice du moment dipolaire entre les deux états $|g\rangle$ et $|e\rangle$. Nous exprimons le cosinus en fonction de deux exponentielles imaginaires, $\cos(\omega t) = \frac{e^{i\omega t}+e^{-i\omega t}}{2}$ et nous l'introduisons dans le système à 2 équations

$$\begin{cases} \dot{c}_g = \frac{i\mu_{ge}\mathcal{E}}{2}\left(e^{i(\omega-\omega_0)t} + e^{-i(\omega+\omega_0)t}\right)c_e(t) \\ \\ \dot{c}_e = \frac{i\mu_{ge}\mathcal{E}}{2}\left(e^{i(\omega+\omega_0)t} + e^{-i(\omega-\omega_0)t}\right)c_g(t) \end{cases} \tag{3.13}$$

où $\omega_0 = \omega_e - \omega_g$ est la fréquence de résonance entre les deux états. Si ω est proche de ω_0, les termes en $(\omega-\omega_0)$ varient lentement alors que les termes en $(\omega+\omega_0)$ varient très rapidement. Les intégrales temporelles de ces derniers sont très faibles et elles peuvent ainsi être négligées. C'est l'approximation des ondes tournantes (RWA, pour *Rotating Wave Approximation*, en anglais). La condition de validité est que la fréquence de Rabi $\Omega_{ge} = \mu_{ge}\mathcal{E}$ soit inférieure à ω_0. On obtient alors

$$\begin{cases} \dot{c}_g = \frac{i\Omega_{ge}}{2}e^{i\Delta t}c_e(t) \\ \\ \dot{c}_e = \frac{i\Omega_{ge}}{2}e^{-i\Delta t}c_g(t) \end{cases} \tag{3.14}$$

où $\Delta = \omega - \omega_0$ est le désaccord à la résonance.

La résolution du système d'équations est simplifiée en changeant la phase des coefficients, $\tilde{c}_g = c_g$ et $\tilde{c}_e = c_e e^{i\Delta t}$. Ceci revient à passer dans un repère tournant à la fréquence ω. ce n'est pas une approximation : en effet, cette opération correspond à une transformation unitaire qui ne change pas la physique du problème. Le système d'équations devient

$$\begin{cases} \dot{c}_g(t) = \frac{i\Omega_{ge}}{2}\tilde{c}_e(t) \\ \\ \dot{\tilde{c}}_e(t) = \frac{i\Omega_{ge}}{2}c_g(t) + i\Delta\tilde{c}_e. \end{cases} \tag{3.15}$$

ou

$$i\hbar\begin{pmatrix}\dot{c}_g(t)\\ \dot{\tilde{c}}_e(t)\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0 & -\Omega_{ge}/2\\ -\Omega_{ge}/2 & -\Delta\end{pmatrix}\begin{pmatrix}c_g(t)\\ \tilde{c}_e(t)\end{pmatrix} \tag{3.16}$$

En prenant comme condition initiale que seul l'état $|g\rangle$ est peuplé ($c_g(0) = 1$ et $\tilde{c}_e(0) = 0$), les solutions sont

$$\begin{cases} c_g = e^{i\Delta t/2}\left(\cos(\frac{\tilde{\Omega}_{ge}t}{2}) - i\frac{\Delta}{\tilde{\Omega}_{ge}}\sin(\frac{\tilde{\Omega}_{ge}t}{2})\right) \\ \tilde{c}_e = -ie^{i\Delta t/2}\frac{\Omega_{ge}}{\tilde{\Omega}_{ge}}\sin(\frac{\tilde{\Omega}_{ge}t}{2}) \end{cases} \tag{3.17}$$

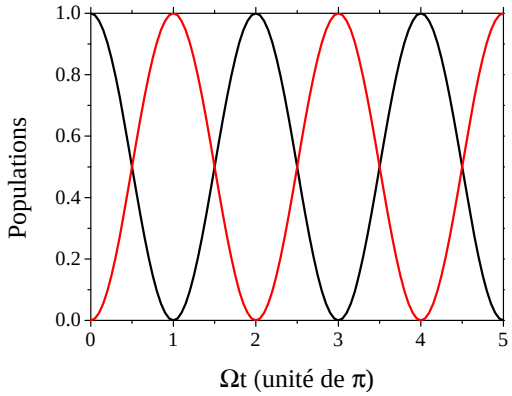

FIGURE 3.1 – Illustration des oscillations de Rabi des populations de l'état fondamental (noir) et de l'état excité (rouge) lorsqu'ils sont couplés par un laser monochromatique résonant.

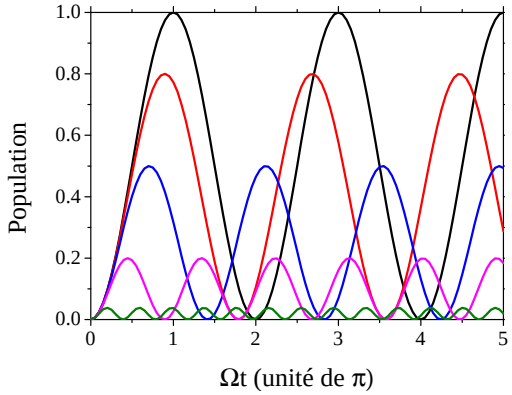

FIGURE 3.2 – Oscillations des populations de l'état excité pour différentes valeurs du désaccord ; Δ=0 (noir), 0.5 Ω (rouge), Ω (bleu), 2Ω (magenta) et 5Ω (vert foncé)

où $\tilde{\Omega}_{ge} = \sqrt{\Omega_{ge}^2 + \Delta^2}$ est la fréquence de Rabi généralisée. La probabilité d'occuper les états $|g\rangle$ et $|e\rangle$ est donnée par le carré du module des coefficients

$$\begin{cases} |c_g(t)|^2 = \cos^2(\frac{\tilde{\Omega}_{ge}t}{2}) + \frac{\Delta^2}{\tilde{\Omega}_{ge}^2}\sin^2(\frac{\tilde{\Omega}_{ge}t}{2}) \\ |\tilde{c}_e(t)|^2 = \frac{\Omega_{ge}^2}{\tilde{\Omega}_{ge}^2}\sin^2(\frac{\tilde{\Omega}_{ge}t}{2}). \end{cases} \tag{3.18}$$

Lorsque le laser est à résonance ($\Delta = 0$), les populations oscillent entre 0 et 1 à la féquence de Rabi (voir fig. (3.1)) : Ce sont les oscillations de Rabi. Au temps $\frac{\pi}{\Omega_{ge}}$, la population est intégralement dans l'état $|e\rangle$. La population retourne dans l'état $|g\rangle$ après un temps $\frac{2\pi}{\Omega_{ge}}$. Lorsque le laser n'est plus à résonance, les populations oscillent à la fréquence de Rabi généralisée, qui augmente avec le désaccord Δ. Par contre, l'amplitude des oscillations $\frac{\Omega^2}{\tilde{\Omega}_{ge}^2}$ diminue (voir fig. (3.2)). Cela exprime que le transfert de population entre les deux états est de moins en moins efficace lorsque le désaccord augmente.

3.3 Etats propres de l'Hamiltonien système+champ

Les oscillations de Rabi des populations des états $|g\rangle$ et $|e\rangle$ découlent du fait que ces états ne sont pas états propres de l'Hamiltonien total $\hat{H}$ (incluant l'interaction avec le champ). Il est possible de déterminer les états propres de celui-ci et d'étudier le problème à 2 états dans cette

base. Cette base est essentielle pour le passage adiabatique considéré dans la section suivante. Pour cela, nous repartons du système d'équations (3.16). Celui-ci peut se dériver à partir de l'Hamiltonien dans le repère tournant

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} 0 & -\Omega_{ge}/2 \\ -\Omega_{ge}/2 & -\Delta \end{pmatrix}. \tag{3.19}$$

Cet Hamiltonien est exprimé dans la base des états $|g\rangle$ et $|\tilde{e}\rangle$ obtenus après le passage dans le repère tourant, appelés également états diabatiques. Les énergies de ces états sont : $E_g = 0$ et $E_{\tilde{e}} = -\Delta$. Dans la suite de cette section, nous désignerons cette base comme la base non-couplée. La diagonalisation de cet Hamilonien donne les valeurs propres

$$E_{\pm}^{dressed} = \frac{1}{2}(-\Delta \pm \tilde{\Omega}_{ge}). \tag{3.20}$$

En présence d'un champ, l'écart entre les deux états propres n'est ainsi plus Δ mais est $\tilde{\Omega}_{ge}$. Cette différence entre $\tilde{\Omega}_{ge}$ et Δ est appelée le décalage dû au couplage lumineux. A résonance, ce décalage vaut Ω_{ge} (voir fig. 3.3)). Les états propres associés à $E_{\pm}^{dressed}$ sont appelés états habillés et s'expriment en fonction des états propres de $\hat{H}_0$

$$|+\rangle = \begin{pmatrix} \cos\theta \\ \sin\theta \end{pmatrix}, |-\rangle = \begin{pmatrix} -\sin\theta \\ \cos\theta \end{pmatrix} \tag{3.21}$$

où θ est un angle de mélange des deux états qui est défini par $\tan(2\theta) = -\frac{|\Omega_{ge}|}{\Delta}$. L'introduction de cet angle permet d'écrire la transformation unitaire entre les deux bases sous la forme d'une matrice de rotation

$$\begin{pmatrix} |+\rangle \\ |-\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |g\rangle \\ |\tilde{e}\rangle \end{pmatrix}. \tag{3.22}$$

la figure 3.3 illustre la variation de l'énergie des états $|+\rangle$ et $|-\rangle$ en fonction de Δ. Loin de la résonance, pour un désaccord positif, l'état $|+\rangle$ est principalement composé de $|g\rangle$ alors que l'état $|-\rangle$ principalement de $|\tilde{e}\rangle$. Par contre, pour un désaccord négatif, l'état $|+\rangle$ est alors composé de $|e\rangle$ alors que l'état $|-\rangle$ de $|g\rangle$. Les énergies des états non-couplés se croisent en $\Delta = 0$, alors que l'on voit apparaître un croisement évité entre les énergies propres. Ce changement de nature des états propres en variant le désaccord est la base du passage adiabatique étudié dans le prochaine section.

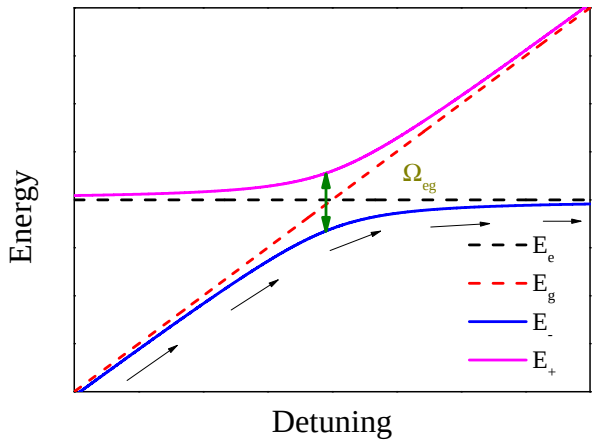

FIGURE 3.3 – Croisement évité entre les énergies des états propres $|+\rangle$ et $|-\rangle$. Les flèches noires illustrent le passage adiabatique.

3.4 Passage adiabatique

Précédemment, nous avons vu qu'avec un laser monochromatique d'amplitude constante, un transfert de populations entre deux états peut se faire à l'aide d'un demi-cycle d'oscillation de Rabi. Néanmoins, cette méthode, appelée impulsion-π, est particulièrement sensible à l'amplitude et au désaccord. Elle demande donc une stabilisation efficace du laser. Une stratégie plus efficace est de faire varier au cours du temps le désaccord Δ et/ou l'amplitude. Deux méthodes dans cette optique sont présentées dans les deux prochaines sections. La première est le passage adiabatique qui fait varier le désaccord. La deuxième est une généralisation de l'impulsion-π lors d'une impulsion laser à résonance qui fait varier l'amplitude au cours du temps. Dans cette section, nous présentons donc le passage adiabatique. Il est basé sur une variation lente de la fréquence du laser (appelée dérive de fréquence) à travers la résonance. Le champ a ainsi la forme

$$\vec{\mathcal{E}}(t) = \mathcal{E}\vec{\epsilon}\cos\left(\omega_0 t + \frac{\alpha(t - T_{pulse}/2)^2}{2}\right), \tag{3.23}$$

où α est la dérive de fréquence linéaire, ω_0 est la fréquence centrale de l'impulsion laser et T_{pulse} est sa durée. La fréquence instantanée du champ est $\omega(t) = \omega_0 + \alpha(t - T_{pulse}/2)$. L'amplitude est ici considérée constante mais dans les cas pratiques (voir chapitre 7), nous la ferons varier au cours du temps.

Si la dérive de fréquence est suffisamment lente afin que le même état propre $|+\rangle$ ou $|-\rangle$ reste toujours peuplé, un transfert de population entre les deux états est bien effectué (voir les flèches sur la fig. (3.3)). Le passage adiabatique repose donc sur la propriété que les états propres changent de nature lorsque le désaccord est varié à travers la résonance comme nous l'avons vu dans la section 3.3.

Il est utile de dériver les conditions et la probabilité pour que le système reste dans le même état propre. Pour cela, nous partons de l'équation de Schrödinger dans la base des états non-couplés

$$i\frac{d}{dt}\begin{pmatrix} c_g \\ c_e \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \Omega_{ge}/2 \\ \Omega_{ge}/2 & -\Delta(t) \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_g \\ c_e \end{pmatrix}, \tag{3.24}$$

avec $\Delta(t) = \Delta_0 + \alpha(t - \frac{T_{pulse}}{2})$. Nous voulons exprimer cette équation dans la base des états propres instantanés de l'Hamiltonien. Comme l'Hamiltonien change au cours de temps, la

transformation entre les deux bases dépend aussi du temps, faisant apparaître des nouveaux termes [127]

$$i\frac{d}{dt}\begin{pmatrix}c_+\\c_-\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}E_+(t) & 0\\0 & E_-(t)\end{pmatrix}\begin{pmatrix}c_+\\c_-\end{pmatrix} - i\begin{pmatrix}\cos\theta & -\sin\theta\\\sin\theta & \cos\theta\end{pmatrix}^{-1}\frac{d}{dt}\begin{pmatrix}\cos\theta & -\sin\theta\\\sin\theta & \cos\theta\end{pmatrix}\begin{pmatrix}c_+\\c_-\end{pmatrix}. \quad (3.25)$$

Après avoir fait la dérivée temporelle de la matrice et les produits matriciels, l'équation (3.25) se simplifie en

$$i\frac{d}{dt}\begin{pmatrix}c_+\\c_-\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}E_+(t) & 0\\0 & E_-(t)\end{pmatrix}\begin{pmatrix}c_+\\c_-\end{pmatrix} - i\frac{\dot\theta}{2}\begin{pmatrix}0 & -1\\1 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}c_+\\c_-\end{pmatrix}. \quad (3.26)$$

On peut définir un nouvel Hamiltonien

$$\hat H'(t) = \begin{pmatrix}E_+(t) & i\frac{\dot\theta}{2}\\-i\frac{\dot\theta}{2} & E_-(t)\end{pmatrix}. \quad (3.27)$$

Pour que le système reste dans le même état propre $|+\rangle$ ou $|-\rangle$, il faut que les valeurs propres de $H'(t)$ soient proches de E_+ et E_-. Celles-ci ont comme forme

$$E'_\pm(t) = \frac{E_+(t)+E_-(t)}{2} \pm \frac{\sqrt{(E_+(t)-E_-t)^2+\dot\theta^2}}{2}. \quad (3.28)$$

Pour que $E'_\pm \simeq E_\pm$, il faut que le deuxième terme dans la racine soit négligeable par rapport au premier,

$$\begin{aligned}|\dot\theta| &<< min|E_+(t)-E_-(t)|\\ |\dot\theta| &<< \Omega_{ge}.\end{aligned} \quad (3.29)$$

Cette condition que la dérivée de l'angle de mélange soit inférieure à la différence des énergies des états propres, est générale aux processus adiabatiques et ainsi des conditions comparables se retrouvent pour le STIRAP discuté plus loin. Il est préférable d'écrire la condition d'adiabaticité pour la valeur de la dérive de fréquence linéaire α qui est le paramètre expérimental. Pour cela, la dérivée de θ est calculée [2] : $\dot\theta = \frac{\alpha}{\Omega_{eg}}$. La condition d'adiabaticité sur α s'écrit donc :

$$|\alpha| << \Omega_{ge}^2. \quad (3.30)$$

Pour que le système reste dans le même état propre et que le transfert soit adiabatique, la valeur de la dérive de fréquence linéaire doit donc être inférieure au carré de la fréquence de Rabi.

En plus de la conditions pour que le transfert se fasse de manière adiabatique, il est possible de déterminer sa probabilité. Cette dernière a été déterminée de manière indépendante par Landau [134], Zener [135] et Stueckelberg [136]

$$P_e = P_{adia} = 1 - exp\left(\frac{-\pi\Omega_{ge}^2}{2\alpha}\right). \quad (3.31)$$

La probabilité pour que le système reste dans le même état diabatique est ainsi

$$P_g = P_{dia} = exp\left(\frac{-\pi\Omega_{ge}^2}{2\alpha}\right). \quad (3.32)$$

2. Cette expression de la dérivée est valable lorsque l'amplitude du champ est constante. Dans le cas contraire, des termes supplémentaires apparaissent.

On remarque que la condition d'adiabaticité (3.30) est en parfait accord avec les équations (3.31) et (3.32). En effet si $|\alpha| << \Omega_{ge}^2$ (pour un couplage fort et une faible dérive de fréquence), $P_{adia} \simeq 1$ et $P_{dia} \simeq 0$, le transfert se fait bien de manière adiabatique. A l'inverse si $|\alpha| >> \Omega_{ge}^2$ (pour un couplage faible et une dérive de fréquence importante), $P_{adia} \simeq 0$ et $P_{dia} \simeq 1$, le transfert se fait alors de manière diabatique. Un gros avantage du passage adiabatique est qu'il est robuste par rapport aux bruits expérimentaux. En effet, les dérivées de tous les ordres de (3.31) et (3.32) par rapport à Ω_{ge} et α sont proportionnelles à $exp\left(\frac{-\pi\Omega_{ge}^2}{2\alpha}\right)$ et sont ainsi faibles pour des valeurs de Ω_{ge} et de α amenant à un transfert adiabatique.

3.5 Impulsion-π généralisée

L'autre méthode efficace pour le transfert de population entre deux états est une généralisation de l'impulsion-π en utilisant une impulsion laser d'amplitude variable et dont la fréquence centrale est résonante de la transition entre les 2 états. Le champ a donc la forme suivante

$$\vec{\mathcal{E}}(t) = \mathcal{E}(t)\vec{\epsilon}\cos(\omega_0 t)\,. \tag{3.33}$$

Dans ce cas, le système d'équations des composantes dans les deux états de la fonction d'onde totale devient

$$\begin{cases} \dot{c}_g = \frac{-i\Omega_{ge}(t)}{2}\tilde{c}_e(t) \\ \\ \dot{\tilde{c}}_e = \frac{-i\Omega_{ge}(t)}{2}c_g(t). \end{cases} \tag{3.34}$$

La seule différence par rapport à (3.15) est donc une dépendance temporelle de la fréquence de Rabi. La résolution de ce système d'équations (3.34) donne

$$\begin{cases} c_g(t) = \cos\left(\frac{\int_0^t \Omega_{ge}(t')dt'}{2}\right) \\ \tilde{c}_e(t) = -i\sin\left(\frac{\int_0^t \Omega_{ge}(t')dt'}{2}\right) \end{cases} . \tag{3.35}$$

Si on considère que l'impulsion appliquée a une durée de T_{pulse}, les populations finales obtenues dans les deux états sont

$$\begin{cases} P_g = |c_g(T_{pulse})|^2 = \cos^2\left(\frac{\int_0^{T_{pulse}} \Omega_{ge}(t)dt}{2}\right) \\ P_e = |\tilde{c}_e(T_{pulse})|^2 = \sin^2\left(\frac{\int_0^{T_{pulse}} \Omega_{ge}(t)dt}{2}\right) \end{cases} . \tag{3.36}$$

Dans la section 3.1, avec un laser d'amplitude constante, nous avons vu qu'une inversion de population se déroulait lorsque $\Omega_{ge}T_{pulse} = (2n+1)\pi$ où n=0,1,2,... . L'extension au cas où l'amplitude change au cours du temps, est simplement qu'il faut que $\int_0^{T_{pulse}} \Omega_{ge}(t')dt' = (2n+1)\pi$. C'est ce qu'on appelle le théorème de l'aire des impulsions [127]. Une impulsion respectant cette condition est appelée impulsion-π généralisée.

Les considérations présentées auparavant sont générales quelle que soit la dépendance temporelle de l'amplitude du champ. Généralement, celle-ci a une forme gaussienne

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 exp\left(\frac{-(t - T_{pulse}/2)^2}{2\tau^2}\right), \tag{3.37}$$

où $\mathcal{E}_0$ est l'amplitude maximale et $\sqrt{2\ln(2)}\tau$ est la largeur temporelle à mi hauteur de l'impulsion gaussienne. L'intégrale $\int_0^{T_{pulse}} \Omega_{eg}(t)dt$ prend donc la forme

$$\int_0^{T_{pulse}} \Omega_{ge}(t)dt = \Omega_0 \int_0^{T_{pulse}} exp\left(\frac{-(t - T_{pulse}/2)^2}{2\tau^2}\right) dt, \tag{3.38}$$

où $\Omega_0 = \mu_{ge}\mathcal{E}_0$ est la valeur maximale de la fréquence de Rabi au cours de l'impulsion. Comme les valeurs de la gaussienne sont négligeables entre $[-\infty, 0]$ et entre $[T_{pulse}, \infty]$, l'intégrale peut être étendue de $-\infty$ à $+\infty$ et il est possible d'utiliser les intégrales connues des gaussiennes

$$\int_0^{T_{pulse}} \Omega_{ge}(t)dt = \Omega_0 \int_{-\infty}^{\infty} exp\left(\frac{-(t - T_{pulse}/2)^2}{2\tau^2}\right) dt = \Omega_0\sqrt{2\pi}\tau. \tag{3.39}$$

Les populations finales ont donc comme expression

$$\begin{cases} P_g = |c_g(T_{pulse})|^2 = \cos^2\left(\frac{\Omega_0\sqrt{2\pi}\tau}{2}\right) \\ P_e = |\tilde{c}_e(T_{pulse})|^2 = \sin^2\left(\frac{\Omega_0\sqrt{2\pi}\tau}{2}\right) \end{cases} . \tag{3.40}$$

Le théorème de l'aire des impulsions prend ainsi la forme

$$\mathcal{E}_0\tau = \frac{2n+1}{\mu_{ge}}\sqrt{\frac{\pi}{2}}. \tag{3.41}$$

Une étude des dérivées pour les cas où il y a une inversion de population montre que les dérivées d'ordre impair s'annulent, contrairement à celles d'ordre pair. Le transfert de population par impulsion-π généralisée est donc moins robuste que celui par passage adiabatique. Ceci peut également être compris par le fait que respecter une inégalité (3.30) est moins sensible à un bruit expérimental que respecter une égalité (3.41). Par contre, le passage adiabatique demande généralement des amplitudes plus importantes qu'une impulsion-π généralisée. Donc, en fonction de la situation et des contraintes, l'une ou l'autre méthode sera plus appropriée.

3.6 Etats propres de l'Hamiltonien du système à 3 états

Le passage adiabatique et l'impulsion-π généralisée sont des méthodes efficaces pour le cas à deux états. Néanmoins, le couplage entre l'état initial et l'état cible est parfois trop faible, voire nul. Une solution est alors de passer par un état intermédiaire et de considérer un système de trois états. Nous considérons une configuration Λ pour ces trois états, notés $|g_1\rangle$, $|g_2\rangle$ et $|e\rangle$ (voir figure 3.4) d'énergies respectives $\hbar\omega_1, \hbar\omega_2$ et $\hbar\omega_e$. Le système occupe au départ l'état $|g_1\rangle$ et nous voulons peupler l'état $|g_2\rangle$. Le champ est constitué de deux impulsions laser, appelées de pompe et de descente. L'une a une fréquence centrale ω_P proche de la résonance de la transition entre les états $|g_1\rangle$ et $|e\rangle$, l'autre a une fréquence centrale ω_D proche de la résonance de la transition entre les états $|g_2\rangle$ et $|e\rangle$. Le champ laser s'écrit donc

$$\vec{\mathcal{E}}(t) = \mathcal{E}_P(t)\vec{\epsilon}_P\cos(\omega_P t) + \mathcal{E}_D(t)\vec{\epsilon}_D\cos(\omega_D t), \tag{3.42}$$

où $\mathcal{E}_P(t)$ et $\mathcal{E}_D(t)$ sont les amplitudes des impulsions lasers de pompe et de descente. De même, $\vec{\epsilon}_P$ et $\vec{\epsilon}_D$ sont les vecteurs de polarisation de ces impulsions. Le terme d'interaction s'écrit dans ce cas

$$V = -\vec{\mu}\left(\vec{\epsilon}_P\mathcal{E}_P\cos(\omega_P t) + \vec{\epsilon}_D\mathcal{E}_D\cos(\omega_D t)\right). \tag{3.43}$$

La fonction d'onde est développée dans la base des états $|g_1\rangle$, $|e\rangle$ et $|g_2\rangle$ en représentation d'interaction,

$$\psi(t) = c_1(t)e^{-i\omega_1 t}|g_1\rangle + c_2(t)e^{-i\omega_2 t}|g_2\rangle + c_e(t)e^{-i\omega_e t}|e\rangle. \tag{3.44}$$

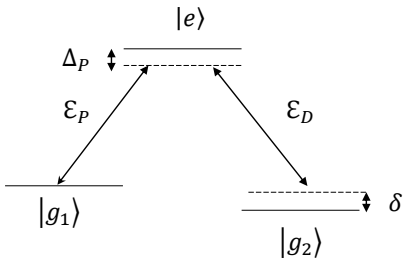

FIGURE 3.4 – Illustration du système à 3 états en schémas Λ

Après avoir introduit dans l'équation de Schrödinger, multiplié à gauche par $\langle g_1|$,$\langle e|$ et $\langle g_2|$, on obtient

$$i\begin{pmatrix}\dot{c}_1\\ \dot{c}_e\\ \dot{c}_2\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0 & -\langle g_1|\,\vec{\mu}.\vec{\mathcal{E}}(t)\,|e\rangle\, e^{-i\omega_{e1}t} & 0\\ -\langle e|\,\vec{\mu}.\vec{\mathcal{E}}(t)\,|g_1\rangle\, e^{i\omega_{e1}t} & 0 & -\langle e|\,\vec{\mu}.\vec{\mathcal{E}}(t)\,|g_2\rangle\, e^{i\omega_{e2}t}\\ 0 & -\langle g_2|\,\vec{\mu}.\vec{\mathcal{E}}(t)\,|e\rangle\, e^{-i\omega_{e2}t} & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}c_1\\ c_e\\ c_2\end{pmatrix}, \tag{3.45}$$

où $\omega_{e1} = \omega_e - \omega_1$ et $\omega_{e2} = \omega_e - \omega_2$.
Les cosinus sont développés en exponentielles complexes et l'approximation des ondes tournantes est de nouveau appliquée. Dans ce cas, les seuls termes qui varient lentement sont ceux en $\Delta_P = \omega_{e1} - \omega_P$ et $\Delta_D = \omega_{e2} - \omega_D$, où nous avons défini les désaccords des transitions de pompe et de descente. L'application de l'approximation des ondes tournantes donne ainsi

$$i\begin{pmatrix}\dot{c}_1\\ \dot{c}_e\\ \dot{c}_2\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0 & -1/2\mu_{1e}\mathcal{E}_P(t)e^{-i\Delta_P t} & 0\\ -1/2\mu_{1e}\mathcal{E}_P(t)e^{i\Delta_P t} & 0 & -1/2\mu_{2e}\mathcal{E}_D(t)e^{i\Delta_D t}\\ 0 & -1/2\mu_{2e}\mathcal{E}_D(t)e^{-i\Delta_D t} & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}c_1\\ c_e\\ c_2\end{pmatrix}. \tag{3.46}$$

où $\mu_{1e} = \langle g_1|\,\vec{\mu}.\vec{\epsilon}_P\,|e\rangle$ et $\mu_{2e} = \langle g_2|\,\vec{\mu}.\vec{\epsilon}_D\,|e\rangle$.

Comme dans le cas pour le système à deux états, une transformation du repère tournant est effectuée, définie dans le cas à trois états de la façon suivante : $\tilde{c}_1 = c_1$, $\tilde{c}_e = c_e e^{-i\Delta_P t}$ et $\tilde{c}_2 = c_2 e^{-i(\Delta_P - \Delta_D)t}$. Le système d'équations devient

$$i\begin{pmatrix}\dot{\tilde{c}}_1\\ \dot{\tilde{c}}_e\\ \dot{\tilde{c}}_2\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0 & \Omega_P(t)/2 & 0\\ \Omega_P(t)/2 & \Delta_P & \Omega_D(t)/2\\ 0 & \Omega_D(t)/2 & \delta\end{pmatrix}\begin{pmatrix}c_1\\ \tilde{c}_e\\ \tilde{c}_2\end{pmatrix}, \tag{3.47}$$

où les fréquences de Rabi de pompe et de descente ont été définies, $\Omega_P(t) = \frac{-\mu_{1e}\mathcal{E}_P}{2}$, $\Omega_D(t) = \frac{-\mu_{2e}\mathcal{E}_D}{2}$, et le désaccord à deux photons, $\delta = \Delta_P - \Delta_D$. Les fréquences de Rabi quantifient le couplage entre les états induits par les lasers correspondants. Le désaccord à deux photons représente le désaccord entre $|g_1\rangle$ et $|g_2\rangle$ dans la représentation habillée.

La matrice dans le membre de droite est la matrice Hamiltonienne totale. Comme pour le système à deux états, il est possible de diagonaliser cet Hamiltonien et de trouver les valeurs et fonctions propres. Nous considérons le cas où à chaque instant le désaccord à deux photons est nul. Le premier état propre dans cette situation est l'état sombre $|0\rangle$ qui a toujours une énergie nulle et est constitué uniquement des états $|g_1\rangle$ et $|g_2\rangle$, et pas de l'état $|e\rangle$ qui peut donner lieu à l'émission spontanée, d'où son nom de sombre

$$|0\rangle = \cos(\theta(t))\,|g_1\rangle - \sin(\theta(t))\,|g_2\rangle \tag{3.48}$$

où $\tan(\theta(t)) = \frac{\Omega_P(t)}{\Omega_D(t)}$ est le premier angle de mélange. Les valeurs des fréquences de Rabi ont donc une influence sur la composition de cet état sombre mais aucune sur son énergie. Son

existence est le pilier de la méthode STIRAP. Il existe également deux autres états propres $|+\rangle$ et $|-\rangle$ appelés états brillants puisqu'ils contiennent l'état $|e\rangle$ potentiellement radiant. Dans ce cas, leurs énergies dépendent des fréquences de Rabi

$$E_{\pm} = \frac{\Delta}{2} \pm \frac{\sqrt{\Delta^2 + \Omega_{rms}^2(t)}}{2}, \tag{3.49}$$

où $\Omega_{rms}^2(t) = \sqrt{\Omega_P^2(t) + \Omega_D^2(t)}$. Leurs fonctions propres sont composées des trois états, $|g_1\rangle$, $|e\rangle$ et $|g_2\rangle$,

$$\begin{array}{l} |+\rangle = |g_1\rangle \sin(\theta)\sin(\varphi) + |e\rangle \cos(\varphi) + |g_2\rangle \cos(\theta)\sin(\varphi) \\ |-\rangle = |g_1\rangle \sin(\theta)\cos(\varphi) - |e\rangle \sin(\varphi) + |g_2\rangle \cos(\theta)\cos(\varphi) \end{array}, \tag{3.50}$$

où $\tan(2\varphi(t)) = \frac{\Omega_{rms}(t)}{\Delta}$ est le deuxième angle de mélange. L'état sombre n'existe que pour un désaccord à deux photons nul [137]. Lorsque cette condition n'est pas remplie, tous les états propres sont composés des trois états. Cette condition est donc vitale pour le STIRAP que nous présentons dans la prochaine section.

3.7 Transfert de population par STimulated Rapid Adiabatic Passage (STIRAP) et ses extensions

3.7.1 STIRAP à 3 états

La méthode du STIRAP [138–143], repose sur l'état sombre d'un système à trois états que nous avons défini dans la section précédente. Il permet de transférer la population d'un état $|g_1\rangle$ vers un état $|g_2\rangle$ sans jamais peupler l'état $|e\rangle$ à l'aide de deux impulsions (de pompe et de descente). C'est une méthode cohérente qui évite l'émission spontanée et les problèmes associés à celle-ci. Le STIRAP est aussi une méthode adiabatique dans le sens que tout le long de la dynamique, le système reste dans le même état propre de l'hamiltonien dépendant du temps, l'état sombre dans ce cas. Contrairement au passage adiabatique à deux états vu précédemment, ce ne sont pas les désaccords mais les amplitudes des impulsions qui sont variées.

Une des conditions indispensables pour un STIRAP est donc d'avoir un décalage à deux photons nul. Pour le transfert de population, il faut qu'au départ, $|0\rangle \simeq |g_1\rangle$ et qu'à la fin, $|0\rangle \simeq |g_2\rangle$. A partir de l'expression de l'état sombre, on remarque que lorsque $\Omega_P(t) >> \Omega_D(t)$, $\theta \simeq \pi/2$, l'état sombre se réduit à l'état $|g_2\rangle$. A l'inverse, lorsque $\Omega_D(t) >> \Omega_P(t)$, $\theta \simeq 0$ l'état sombre se réduit à l'état $|g_1\rangle$. Ceci nous amène à l'ordre contre-intuitif des impulsions dans le STIRAP : l'impulsion de pompe doit être appliquée avant l'impulsion de descente. Évidemment, pour que le transfert puisse se faire, il faut que les deux impulsions se recouvrent. L'évolution au cours du temps des fréquences de Rabi, de l'angle de mélange $\theta(t)$ et les populations lors d'un STIRAP sont illustrées sur la figure 3.5. La méthode STIRAP peut ainsi être divisée en trois parties en fonction des valeurs des fréquences de Rabi :

1. $\Omega_D >> \Omega_P$:
   La fréquence de Rabi de descente est augmentée suffisamment lentement pour que le système reste dans l'état sombre qui est quasi-uniquement composé de l'état $|g_1\rangle$ (l'impulsion de descente ne couplant pas $|g_1\rangle$) ;
2. $\Omega_D \simeq \Omega_P$:
   La fréquence de Rabi de pompe est maintenant augmentée lentement amenant une augmentation de l'angle de mélange. Le système est toujours dans l'état sombre $|0\rangle$ mais celui-ci est désormais une superposition des états $|g_1\rangle$ et $|g_2\rangle$ (avec une contribution

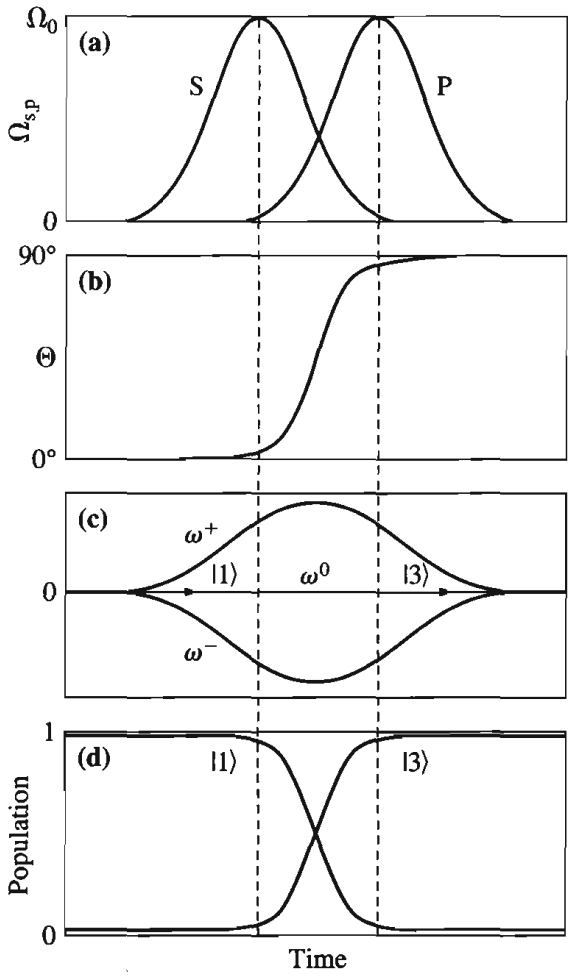

FIGURE 3.5 – Illustration du STIRAP, tirée de [141]. L'impulsion de descente est appelée impulsion Stokes et identifiée par la lettre S plutôt que D. L'encadré (a) montre l'évolution au cours du temps des fréquences de Rabi de pompe Ω_P et de descente Ω_D (Ω_S sur la figure). L'encadré (b) représente l'évolution temporelle du premier angle de mélange θ (Θ sur la figure). La variation temporelle des énergies des états propres E_0 et $E_\pm$ (ω_0 et $\omega_\pm$ respectivement sur la figure) est représentée dans l'encadré (c). Enfin, l'évolution des populations est représentée dans l'encadré (d) ; $|1\rangle = |g_1\rangle$ et $|3\rangle = |g_2\rangle$.

de plus en plus grande de ce dernier). A la fin de cette phase, l'état sombre coïncide quasiment avec l'état$|g_2\rangle$;

3. $\Omega_D << \Omega_P$:
   La fréquence de Rabi de pompe diminue progressivement afin de rester dans l'état sombre. A la fin du processus, celui-ci est composé exclusivement de l'état $|g_2\rangle$.

De cette façon, en occupant à tout instant l'état sombre et en changeant la composition de celui-ci, le STIRAP permet de transférer la population de l'état $|g_1\rangle$ à l'état $|g_2\rangle$ sans jamais peupler l'état $|e\rangle$.

Comme pour le passage adiabatique à deux états, certaines conditions d'adiabaticité sur les paramètres des lasers peuvent être dérivées et doivent être remplies. Nous retrouvons que l'adiabaticité du transfert est remplie si la variation de l'angle de mélange $\theta(t)$ est beaucoup plus faible que la séparation en énergie avec les autres états propres

$$|\dot{\theta(t)}| << min|E_\pm(t) - E_0(t)|. \tag{3.51}$$

Il est préférable d'exprimer cette condition en fonction de paramètres expérimentaux. A partir

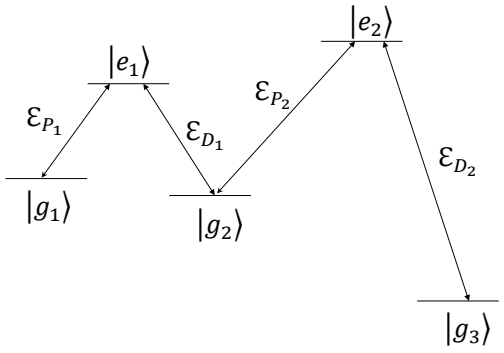

FIGURE 3.6 – Illustration du système à 5 états

de sa définition, $|\dot{\theta}|$ peut s'exprimer : $|\dot{\theta}| = \frac{|\Omega_D(t)\dot{\Omega}_P(t) - \Omega_P(t)\dot{\Omega}_D(t)|}{\Omega_P^2(t)+\Omega_D^2(t)}$. La condition devient donc

$$\frac{|\Omega_D(t)\dot{\Omega}_P(t) - \Omega_P(t)\dot{\Omega}_D(t)|}{\Omega_P^2(t) + \Omega_D^2(t)} << min\left|\frac{\Delta}{2} \pm \frac{\sqrt{\Delta^2 + \Omega_{rms}^2}}{2}\right|. \tag{3.52}$$

Si $\Omega_{rms} >> \Delta$,

$$\frac{|\Omega_D(t)\dot{\Omega}_P(t) - \Omega_P(t)\dot{\Omega}_D(t)|}{\Omega_P^2(t) + \Omega_D^2(t)} << \frac{\Omega_{rms}}{2}. \tag{3.53}$$

Cette condition doit être remplie à tout instant. Lorsque c'est le cas, l'efficacité du schéma STIRAP est robuste par rapport à des faibles variations d'intensité des lasers, de la durée des impulsions ou du délai entre celles-ci. Dans les expériences, même lorsque que cette condition est remplie, il peut y avoir une population observée dans l'état $|e\rangle$ et des pertes par émission spontanée. En fait, la principale raison est que le désaccord à deux photons n'est pas exactement nul à cause du déplacement dû à l'effet Stark en provenance d'autres états atomiques ou moléculaires [95].

3.7.2 Extension du STIRAP à plus de trois états

Dans certaines situations, il n'est pas adapté de transférer la population de l'état initial vers l'état d'intêret à l'aide d'une chaine de trois états. Il est nécessaire d'avoir une chaine de plus de trois états. Lorsque le nombre d'état est impair, il est en fait possible de trouver un schéma similaire au STIRAP [3]. Pour un désaccord à $N-1$ photons nul, un des états propres est alors composé uniquement des états impairs. Si les états impairs ont un temps de vie élevé, cet état est un état sombre. Par exemple, pour un système à cinq états (voir figure 3.6), l'état sombre prend la forme [144]

$$|0\rangle = \frac{1}{\mathcal{N}}\left[\Omega_{D_1}\Omega_{D_2}|g_1\rangle - \Omega_{P_1}\Omega_{D_2}|g_2\rangle + \Omega_{P_1}\Omega_{P_2}|g_3\rangle\right], \tag{3.54}$$

où $\mathcal{N}$ est un facteur de normalisation et les $\{\Omega\}$ sont les fréquences de Rabi des transitions représentées sur la figure 3.6.

Durant cette thèse, cette situation de cinq états sera rencontrée lorsque le premier état $|g_1\rangle$ est le premier état du piège, le deuxième $|e_1\rangle$ est un niveau vibrationnel d'un état électronique

3. Ces schémas ne dépendent pas de la disposition en énergie des états. Les principes du STIRAP et de ses extensions présentés avec le schémas Λ sont tout aussi valables pour un schéma échelle (où les énergies des états couplés sont d'ordre croissant $E_1 < E_2 < E_3 < ...$) que nous retrouvons pour la relaxation vibrationnelle dans le chapitre 7.

excité, le troisième $|g_2\rangle$ est un niveau vibrationnel de l'état fondamental électronique proche de la limite de dissociation, le quatrième $|e_2\rangle$ est un autre niveau vibrationnel d'un état électronique excité, et le cinquième $|g_3\rangle$ est le niveau fondamental rovibronique de la molécule. Pour éviter l'émission spontanée, il faut ne pas peupler les deuxième et quatrième états. Pour cela, l'état sombre (3.54) est approprié. Comme le STIRAP, le principe du transfert entre l'état initial $|1\rangle$ et l'état final $|5\rangle$ est que le système reste à tout moment dans l'état sombre $|0\rangle$. Pour l'ordre des impulsions, une des possibilités est de faire un "alternating-STIRAP" (A-STIRAP) [144], qui consiste à mettre toutes les impulsions paires (ou de descente) avant les impulsions impaires (de pompe). Dans le cas à cinq états, les impulsions lasers de descente $\mathcal{E}_{D_1}$ et $\mathcal{E}_{D_2}$ sont ainsi appliquées avant les impulsions lasers de pompe $\mathcal{E}_{P_1}$ et $\mathcal{E}_{P_2}$. Évidemment, comme pour le STIRAP, il faut que les impulsions se recouvrent.

Le désavantage du A-STIRAP est que les états intermédiaires impairs sont peuplés durant le transfert, par exemple l'état $|g_2\rangle$ dans la situation à cinq états. Si un de ces états a une faible durée de vie, tout le transfert perd en efficacité. Une alternative du A-STIRAP est le "straddle-STIRAP" (S-STIRAP) [145,146], proposé par Tannor et ses collaborateurs [145,146]. Dans le S-STIRAP, la première impulsion $\mathcal{E}_{P_1}$ et la dernière impulsion $\mathcal{E}_{D_2}$ sont disposées de manière contre-intuitive comme dans le cas du STIRAP. Ces deux impulsions sont recouvertes par les impulsions intermédiaires qui ont des intensités beaucoup plus importantes. L'avantage est que les populations de tous les états intermédiaires sont minimisées.

3.8 Théorie du contrôle optimal

3.8.1 Fonctionnelle

Dans les sections précédentes, nous avons considéré des schémas de transfert de plus en plus complexes, deux, trois, puis cinq états. Néanmoins, certaines situations encore plus complexes demandent l'utilisation de stratégies élaborées d'impulsions. Pour déterminer celles-ci, il existe une procédure théorique dite du contrôle optimal quantique [147]. Nous allons l'utiliser dans le chapitre 7 pour la relaxation vibrationnelle jusqu'au niveau fondamental rovibronique à l'aide d'impulsions infrarouges en passant par un grand nombre d'états. Le principe du contrôle optimal est de construire une fonctionnelle totale appelée Lagrangien à partir de l'objectif à remplir et des contraintes multiples. Dans notre cas, l'objectif est de maximiser la population finale dans l'état cible $|\psi_f\rangle$ en partant de l'état initial $|\psi_i\rangle$. Cet objectif est atteint en maximisant la fonctionnelle

$$J_1[\psi] = |\langle\psi(T)|\psi_f\rangle|^2 , \tag{3.55}$$

où $\psi(T)$ est la fonction d'onde obtenue à la fin de l'impulsion en $t = T$. Pour sa réalisation expérimentale, il est préférable que les amplitudes des champs ne soient pas trop élevées. On impose ainsi une première contrainte qui est le second terme du Lagrangien

$$J_2[\mathcal{E}] = -\int_0^T \alpha_{pen}\mathcal{E}^2(t)dt. \tag{3.56}$$

La constante α_{pen} est le multiplicateur de Lagrange associé à cette contrainte et pondère l'intensité du champ. Ce coefficient peut être rendu dépendant du temps $\alpha_{pen}(t)$ afin de tenir compte d'un allumage et d'un arrêt progressifs du champ laser [4] :

$$\alpha_{pen}(t) = \frac{\alpha_0}{\sin^2\left(\frac{\pi t}{T}\right)}. \tag{3.57}$$

4. et éventuellement afin de contraindre l'intensité à rester constante (ce qui n'a pas été fait dans nos applications)

Enfin, il faut que la fonction d'onde satisfasse l'équation de Schrödinger dépendante du temps à tout moment et pour cela, on introduit une seconde contrainte

$$J_3[\psi, \mathcal{E}, \chi] = -2Re\left\{\int_0^T dt\, \langle\chi(t)\left|i\hat{H}(t) + \frac{d}{dt}\right|\psi(t)\rangle\right\}, \tag{3.58}$$

où $\chi(t)$ est le multiplicateur de Langrage relié à cette contrainte. Nous verrons un peu plus tard qu'il correspond à la fonction d'onde du système, partant de l'état cible et remontant le temps. C'est pour cela qu'il est appelé fonction d'onde rétrograde. La présence du facteur 2 vient du fait que le complexe conjugué de la fonction d'onde ψ doit également respecter l'équation de Schrödinger. Il est à noter que le champ laser $\mathcal{E}(t)$ est compris dans l'Hamiltonien.

Afin de faciliter la résolution des équations résultant du problème variationnel, il est commode de multiplier l'intégrale par un facteur $\langle\psi(T)|\psi_f\rangle$. Dans le cas contraire, les conditions initiales des équations pour la fonction d'onde $\psi(t)$ et la fonction d'onde rétrograde $\chi(t)$ seraient en fait couplées. La troisième partie de la fonctionnelle totale prend donc la forme

$$J_3[\psi, \mathcal{E}, \chi] = -2Re\left\{\langle\psi(T)|\psi_f\rangle\int_0^T dt\, \langle\chi(t)\left|i\hat{H}(t) + \frac{d}{dt}\right|\psi(t)\rangle\right\}. \tag{3.59}$$

Il est possible également d'imposer d'autres contraintes que nous n'avons pas utilisées dans le cadre de ce travail. Un exemple est de minimiser tout le long de la dynamique la population dans certains états à faible temps de vie. On retrouve alors le schéma STIRAP ou une de ses extensions [145, 146].Un autre exemple de contrainte est celle de l'aire nulle. Nous n'ajouterons pas cette contrainte dans le formalisme du contrôle optimal mais nous vérifierons que les champs obtenus n'ont pas de composante Stark [148].

En conclusion, la fonctionnelle totale à maximiser est

$$J[\psi, \mathcal{E}, \chi] = |\langle\psi(T)|\psi_f\rangle|^2 - \int_0^T \alpha_{pen}\mathcal{E}^2(t)dt - 2Re\left\{\langle\psi(T)|\psi_f\rangle\int_0^T dt\, \langle\chi(t)\left|i\hat{H}(t) + \frac{d}{dt}\right|\psi(t)\rangle\right\}. \tag{3.60}$$

3.8.2 Dérivation des équations par application du principe variationnel

Pour trouver le champ laser, on applique le principe variationnel. Il consiste à trouver les formes des fonctions ψ, $\mathcal{E}$ et χ qui respectent les conditions de stationnarité suivantes [149] :

$$\begin{cases} J[\psi + \delta\psi, \mathcal{E}, \chi] - J[\psi, \mathcal{E}, \chi] = 0 \\ J[\psi, \mathcal{E} + \delta\mathcal{E}, \chi] - J[\psi, \mathcal{E}, \chi] = 0 \\ J[\psi, \mathcal{E}, \chi + \delta\chi] - J[\psi, \mathcal{E}, \chi] = 0 \end{cases}. \tag{3.61}$$

Ces conditions doivent être vraies quelle que soit la forme des variations $\delta\psi$, $\delta\mathcal{E}$ et $\delta\chi$. Chacune vont donner une équation d'évolution pour une des fonctions ψ, $\mathcal{E}$ et χ.

Equation d'évolution de la fonction d'onde

Nous commençons avec la troisième condition

$$J[\psi, \mathcal{E}, \chi + \delta\chi] - J[\psi, \mathcal{E}, \chi] = 0. \tag{3.62}$$

Seule J_3 contient la fonction d'onde rétrograde. Appliquer la condition (3.62) à (3.59) donne

$$2Re\left\{\int_0^T dt\, \langle\delta\chi\left|i\hat{H}(t) + \frac{d}{dt}\right|\psi(t)\rangle\right\} = 0. \tag{3.63}$$

Pour rappel, ceci doit être vrai quelque soit $\delta\chi$. Il faut ainsi que la fonction d'onde ψ satisfasse l'équation de Schrödinger

$$i\frac{d}{dt}\psi(t) = \hat{H}(t)\psi(t) \tag{3.64}$$

avec comme condition initiale $\psi(t=0) = \psi_i$ (ψ_i étant l'état initial du système).

Equation d'évolution de la fonction d'onde rétrograde

Ensuite, nous considérons la première condition

$$J[\psi + \delta\psi, \mathcal{E}, \chi] - J[\psi, \mathcal{E}, \chi] = 0. \tag{3.65}$$

Après quelques étapes de calcul, cette condition s'écrit

$$\begin{aligned} & 2Re\left\{\langle\psi(T)|\psi_f\rangle\langle\psi_f|\delta\psi(T)\rangle\right\} \\ & -2Re\left\{\langle\psi(T)|\psi_f\rangle\int_0^T dt\,\langle\chi(t)\left|i\hat{H}(t) + \frac{d}{dt}\right|\delta\psi(t)\rangle\right\} \\ & -2Re\left\{\langle\delta\psi(T)|\psi_f\rangle\int_0^T dt\,\langle\chi(t)\left|i\hat{H}(t) + \frac{d}{dt}\right|\psi(t)\rangle\right\} \\ & =0 \end{aligned} \tag{3.66}$$

Comme la fonction d'onde $\psi(t)$ respecte l'équation de Schrödinger, le dernier terme s'annule. Dans le second terme, on prend l'adjoint de l'opérateur $iH + \frac{d}{dt}$ afin qu'il agisse sur la fonction rétrograde :

$$\begin{aligned} & 2Re\left\{\langle\psi(T)|\psi_f\rangle\left[\langle\psi_f|\delta\psi(T)\rangle - \int_0^T dt\,\langle\left(-i\hat{H}(t) + \frac{d}{dt}\right)\chi(t)|\delta\psi(t)\rangle\right]\right\}. \\ & =0 \end{aligned} \tag{3.67}$$

La fonction d'onde rétrograde $\chi(t)$ doit ainsi satisfaire une équation de Schrödinger à condition finale plutôt qu'initiale, ce qui, en pratique, se fait en remontant le temps en partant de la cible pour la rétrogradation

$$i\frac{d}{dt}\chi(t) = \hat{H}(t)\chi(t), \tag{3.68}$$

avec $\chi(T) = \psi_f$.

Equation d'évolution du champ laser

Enfin, nous imposons la deuxième condition

$$J[\psi, \mathcal{E} + \delta\mathcal{E}, \chi] - J[\psi, \mathcal{E}, \chi] = 0. \tag{3.69}$$

Après quelques lignes de calcul, elle s'écrit

$$-\int_0^T \left[2\alpha_{pen}(t)\mathcal{E}(t) + 2Im\left\{\langle\psi(T)|\psi_f\rangle\langle\chi|\,\mu\,|\psi\rangle\right\}\right]\delta\mathcal{E}(t)dt = 0. \tag{3.70}$$

Comme cette expression doit être vraie quelle que soit la forme de $\delta\mathcal{E}(t)$, la partie entre crochets doit être nulle

$$2\alpha_{pen}(t)\mathcal{E}(t) + 2Im\left\{\langle\psi(T)|\psi_f\rangle\langle\chi(t)|\,\mu\,|\psi(t)\rangle\right\} = 0 \tag{3.71}$$

$$\mathcal{E}(t) = \frac{-1}{\alpha_{pen}(t)}Im\left\{\langle\psi(T)|\psi_f\rangle\langle\chi(t)|\,\mu\,|\psi(t)\rangle\right\}. \tag{3.72}$$

La dernière étape est de remplacer $\langle\psi(T)|\psi_f\rangle$ par $\langle\psi(t)|\chi(t)\rangle$. Ceci est possible car la dynamique des deux fonctions dépend du même Hamiltonien

$$\mathcal{E}(t) = \frac{-1}{\alpha_{pen}(t)}Im\left\{\langle\psi(t)|\chi(t)\rangle\langle\chi(t)|\,\mu\,|\psi(t)\rangle\right\}. \tag{3.73}$$

Système d'équations

Le principe variationnel nous amène donc à résoudre le système d'équations

$$\begin{cases} i\frac{d}{dt}\psi(t) = \left(\hat{H}_0 - \hat{\mu}\mathcal{E}(t)\right)\psi(t) & ,\psi(0) = \psi_i \\ i\frac{d}{dt}\chi(t) = \left(\hat{H}_0 - \hat{\mu}\mathcal{E}(t)\right)\chi(t) & ,\chi(T) = \psi_f \\ \mathcal{E}(t) = \frac{-1}{\alpha_{pen}(t)} Im\left\{\langle\psi(t)|\chi(t)\rangle\langle\chi(t)|\mu|\psi(t)\rangle\right\}. \end{cases} \quad . \tag{3.74}$$

Ces équations doivent être résolues de manière itérative. Le principe de l'algorithme utilisé, dit de Rabitz [150] est expliqué dans la section suivante.

Cette théorie du contrôle optimal a été étendu au cas dissipatif afin de tenir compte de l'émission spontannée ou de bruits aléatoires [151].

3.8.3 Algorithme de Rabitz

Champ d'essai et initiation

La résolution itérative demande d'abord de créer un champ d'essai $\mathcal{E}_0(t)$. Cette étape est essentielle dans le contrôle optimal. Si le champ d'essai est trop loin du champ optimal, il n'est pas sûr que l'algorithme converge, que cela soit parce que l'algorithme peut se diriger vers un autre minimum local moins intéressant, ou que le temps pour la convergence soit trop long. Dans ce travail, nous construisons le champ d'essai comme la somme d'impulsions laser

$$\mathcal{E}_0(t) = \sum_i A_i \sin^2\left(\frac{\pi t}{\tau_i}\right)\cos(\omega_i t), \tag{3.75}$$

où A_i est l'amplitude de l'impulsion, τ_i est sa largeur, et ω_i est sa fréquence. Ce champ d'essai est utilisé pour faire une première propagation de la fonction d'onde $\psi_0(t)$ en partant de ψ_i

$$i\frac{d}{dt}\psi_0(t) = \left(\hat{H}_0 - \hat{\mu}\mathcal{E}_0(t)\right)\psi_0(t). \tag{3.76}$$

Premières propagations arrière et avant

Ensuite, l'algorithme fait une propagation en arrière en partant de l'état final ψ_f. Au départ de cette propagation arrière, le champ [5] $\mathcal{E}_{1(1)}(T)$ est déterminé à l'aide de l'état final ψ_f et de $\psi_0(T)$ calculé lors de la 1e propagation :

$$\mathcal{E}_{1(1)}(T) = \frac{-1}{\alpha_{pen}(T)} Im\langle\psi_0(T)|\psi_f\rangle\langle\psi_f|\vec{\mu}.\vec{\epsilon}|\psi_0(T)\rangle. \tag{3.77}$$

A partir de $\mathcal{E}_{1(1)}(T)$, $\chi_1(T-dt)$ est calculé en résolvant l'équation de Schrödinger en arrière. Avec $\chi_1(T-dt)$ et $\psi_0(T-dt)$, le champ au pas prochain est par la suite calculé :

$$\mathcal{E}_{1(1)}(T-dt) = \frac{-1}{\alpha_{pen}(T-dt)} Im\left\{\langle\psi_0(T-dt)|\chi_1(T-dt)\rangle\langle\chi_1(T-dt)|\vec{\mu}.\vec{\epsilon}|\psi_0(T-dt)\rangle\right\} \tag{3.78}$$

et est utilisé pour calculer $\chi_1(T-2dt)$. Cette démarche de calcul de la fonction retrograde et du champ se poursuit jusqu'à $t = 0$.

Après avoir déterminé la fonction d'onde rétrograde χ à tous les temps, une propagation en avant est reprise. La logique est la même que pour la propagation arrière. A chaque pas de temps, le champ $\mathcal{E}_{2(1)}$ est déterminé à partir de la fonction d'onde calculée au pas précédent et de la fonction d'onde rétrograde calculée à la propagation arrière. Ceci se poursuit jusqu'à $t = T$.

5. La notation du champ est donc $\mathcal{E}_{k(n)}$ où n est le numéro d'itération et k vaut 1 pour la propagation arrière et 2 pour la propagation avant.

Itération

Cette séquence d'une propagation arrière et d'une propagation avant est le contenu de chaque itération. A la fin de l'itération n, la population dans l'état final $|\langle\psi_n(T)|\psi_f\rangle|^2$ est évaluée. Le champ est reconstruit en ajoutant $\mathcal{E}_{2(n)}$ à la valeur des champs à l'itération précédente ; $\mathcal{E}_n = \mathcal{E}_{2(n-1)} + \mathcal{E}_{2(n)}$ [152]. Ce champ $\mathcal{E}_n$ est ensuite utilisé pour la propagation arrière de l'itération (n+1). Ce processus itératif est arrêté lorsque le nombre d'itérations atteint le nombre fixé au départ ou lorsque la population atteint une certaine valeur fixée initialement. Au final, après k itérations, on obtient le champ optimal $\mathcal{E}_k(t)$.

3.9 Effets de l'émission spontanée

3.9.1 Différences entre transfert cohérent et incohérent

Jusqu'à présent, nous avons présenté des transferts cohérents. Ceux-ci sont des transferts utilisant les propriétés de la mécanique quantique, en particulier les interférences et les cohérences. Par exemple, pour le STIRAP, l'état sombre sur lequel il est basé doit son existence aux interférences des deux transitions. Le but du contrôle optimal est de pouvoir trouver le meilleur schéma d'interférences dans des situations complexes. Néanmoins, la dynamique de transfert peut être perturbée par la décohérence. Celle-ci intervient lorsqu'un système quantique interagit avec un système plus grand. Cette interaction provoque un mélange d'états qui ne peut plus être décrit par une fonction d'onde mais par une matrice densité. Les processus responsables de la décohérence font tendre vers 0 les élements non-diagonaux de la matrice densité (justement appelés cohérences).

Dans cette thèse, nous avons rencontré une cause d'incohérence : l'émission spontanée. Dans la suite, nous voyons comment les cohérences peuvent être supprimées à cause de la présence de l'émission spontanée et nous montrons le problème de sélectivité résultant de l'émission spontanée. Nous retrouverons ces problèmes au chapitre suivant sur la photoassociation.

3.9.2 Perte des cohérences

Pour illustrer la perte de cohérence induite par l'émission spontanée, nous prenons le système le plus simple : le système à deux états. Comme nous l'avons indiqué au début de ce chapitre, nous travaillons dans un formalisme semi-classique où le système d'intérêt est traité de manière quantique mais le champ est classique. Ce formalisme permet de tenir compte de l'absorption et de l'emission stimulée. L'oscillation de Rabi est une conséquence de la symétrie de ces deux phénomènes. Néanmoins, il ne décrit pas l'émission spontanée. Celle-ci apparaît naturellement dans le formalisme en quantifiant le champ électromagnétique. Dans ce formalisme, la base naturelle de travail est celle des états $|g/e, \{n\}\rangle$ venant du produit tensoriel des états propres $|g/e\rangle$ de l'Hamiltonien du système $\hat{H}_0$ et des états propres $|\{n\}\rangle$ de l'Hamiltonien du champ, où $\{n\}$ est le nombre de photons dans l'ensemble des modes du champ électromagnétique. Dans cette base, l'émission spontanée à partir d'un état excité $|e, \{0\}\rangle$ peut être vue comme la relaxation de cet état vers le continuum constitué des états $|g, 0, 0, ..., 1, ..., 0\rangle$ correspondant à l'état fondamental avec un photon dans un des modes (la fréquence du photon étant quasi-resonante avec la transition entre les états g et e). Ceci nous donne des informations sur la façon de compléter la description semi-classique en considérant le système quantique comme un système ouvert interagissant avec un bain constitué du champ quantique. Pour décrire l'émission spontanée, nous utilisons donc le formalisme des systèmes quantiques ouverts [133].

Celui-ci se base sur la matrice densité ρ plutôt que sur la fonction d'onde ψ. Plus précisément, nous considérons la matrice densité du système atomique/moléculaire obtenue après avoir pris

la trace sur tous les degrés de liberté du champ. Il faut donc dériver l'équation d'évolution de cette matrice densité.

Dans un premier temps, avant d'introduire l'émission spontanée, nous adaptons les équations obtenues pour l'absorption et l'émission stimulée dans le formalisme de la matrice densité. Dans cette situation d'état pur, le système peut être décrit soit par une fonction d'onde $\psi(t)$, soit par un operateur densité de la forme

$$\rho(t) = |\psi\rangle\langle\psi| = \rho_{gg}(t)\,|g\rangle\langle g| + \rho_{ee}(t)\,|e\rangle\langle e| + \rho_{ge}(t)\,|g\rangle\langle e| + \rho_{eg}(t)\,|e\rangle\langle g|\,. \tag{3.79}$$

Les éléments de la matrice densité peuvent être reliés aux coefficients $c_g(t)$ et $c_e(t)$

$$\begin{aligned} \rho_{gg} &= c_g c_g^* \\ \rho_{ee} &= c_e c_e^* \\ \rho_{ge} &= c_g c_e^* \\ \rho_{eg} &= c_e c_g^* \end{aligned}. \tag{3.80}$$

En utilisant (3.15), un système d'équations est obtenu pour les éléments de la matrice densité

$$\begin{cases} \dot{\rho}_{gg} = -i\frac{\Omega_{ge}}{2}(\rho_{eg} - \rho_{ge}) \\ \dot{\rho}_{ee} = i\frac{\Omega_{ge}}{2}(\rho_{eg} - \rho_{ge}) \\ \dot{\rho}_{ge} = -i\Delta\rho_{eg} - i\frac{\Omega_{ge}}{2}(\rho_{ee} - \rho_{gg}) \\ \dot{\rho}_{eg} = i\Delta\rho_{eg} + i\frac{\Omega_{ge}}{2}(\rho_{ee} - \rho_{gg}) \end{cases}. \tag{3.81}$$

La résolution de ce système d'équations redonne évidemment les oscillations de Rabi. Dans le cas d'un état pur, l'utilisation de la matrice densité ne donne pas plus d'information que celle de la fonction d'onde. Par contre, l'avantage de ce formalisme est que l'émission spontanée peut être incluse. La dérivation de la contribution de l'émission spontanée se base sur l'interaction entre le système d'intérêt et le bain constitué du champ quantique. Ces contributions sont

$$\begin{cases} \dot{\rho}_{gg}^{sp} = +\gamma\rho_{ee} \\ \dot{\rho}_{ee}^{sp} = -\gamma\rho_{ee} \\ \dot{\rho}_{ge}^{sp} = -\frac{\gamma}{2}\rho_{ge} \\ \dot{\rho}_{eg}^{sp} = -\frac{\gamma}{2}\rho_{eg} \end{cases}, \tag{3.82}$$

où $\gamma = \frac{\omega_{ge}^3|\mu_{ge}|^2}{3\pi\epsilon_0 c^3}$ est le taux d'émission spontanée [133].

Les équations (3.82) expriment que la population dans l'état excité relaxe à un taux γ, et cette relaxation peuple le fondamental. Le taux de l'émission spontanée γ correspond en fait au coefficient d'Einstein, $\gamma = A_{eg}$ et à l'inverse de la durée de vie radiative du système dans l'état $|e\rangle$, $\gamma = 1/\tau$. L'expression de γ indique que plus l'élément de matrice du moment dipolaire est important, plus le taux d'émission spontanée est important. Également, la dépendance du taux avec le cube de la fréquence a comme conséquence qu'un état électronique excité a en principe un temps de vie plus court qu'un état vibrationnel excité. Ceci sera important pour les résonances de Feshbach auto-induites assistées par la lumière, découvertes durant cette thèse. Pour les cohérences (termes non-diagonaux), il est plus difficile de donner un sens physique. Le fait de retrouver γ s'explique par le fait que la relaxation de l'état $|e\rangle$ perturbe l'oscillation, elle-même reliée aux cohérences. Le système d'équations, appelées equations de Bloch optiques, à résoudre est

$$\begin{cases} \dot{\rho}_{gg} = -i\frac{\Omega_{ge}}{2}(\rho_{eg} - \rho_{ge}) + \gamma\rho_{ee} \\ \dot{\rho}_{ee} = i\frac{\Omega_{ge}}{2}(\rho_{eg} - \rho_{ge}) - \gamma\rho_{ee} \\ \dot{\rho}_{ge} = -(\frac{\gamma}{2} + i\Delta)\rho_{ge} - i\frac{\Omega_{ge}}{2}(\rho_{ee} - \rho_{gg}) \\ \dot{\rho}_{eg} = -(\frac{\gamma}{2} - i\Delta)\rho_{eg} + i\frac{\Omega_{ge}}{2}(\rho_{ee} - \rho_{gg}) \end{cases}. \tag{3.83}$$

Les termes d'émission spontanée correspondent à des termes d'amortissement et induisent que les équations de Bloch ont des solutions stationnaires pour $t \to \infty$ de forme

$$\begin{aligned} \rho_{ee}(t \to \infty) &= \frac{\Omega_{ge}^2/\gamma^2}{1 + \left(\frac{2\Delta}{\gamma}\right)^2 + 2\frac{\Omega_{ge}^2}{\gamma^2}} \\ \rho_{eg}(t \to \infty) &= -\frac{i\Omega_{ge}}{\gamma} \frac{1 + \frac{12\Delta}{\gamma}}{1 + \left(\frac{2\Delta}{\gamma}\right)^2 + 2\frac{\Omega_{ge}^2}{\gamma^2}} \end{aligned} . \tag{3.84}$$

Les deux autres éléments s'obtiennent à partir des relations $\rho_{gg}(t \to \infty) = 1 - \rho_{ee}(t \to \infty)$ et $\rho_{ge}(t \to \infty) = \rho_{eg}^*(t \to \infty)$. Un paramètre de saturation s est généralement introduit,

$$s = \frac{2\Omega_{ge}^2/\gamma^2}{1 + (2\Delta/\gamma)^2}. \tag{3.85}$$

Ce paramètre de saturation est proportionnel à l'intensité et a un profil Lorentzien avec une largeur γ. Les solutions stationnaires (3.84) s'expriment en fonction de s comme

$$\begin{aligned} \rho_{ee}(t \to \infty) &= \frac{s/2}{1+s} \\ \rho_{eg}(t \to \infty) &= \frac{s/2}{(1+s)^2} \end{aligned} . \tag{3.86}$$

Ceci nous permet de visualiser comment la population de l'état excité dépend de l'intensité du laser. A faible intensité ($s << 1$), la population augmente linéairement avec celle-ci. En augmentant l'intensité, une saturation apparait et à large intensité ($s >> 1$), la population tend vers 1/2, c'est à dire une equipopulation entre les deux états. En présence d'émission spontanée, c'est la population maximale que l'on peut espérer transférer.

Afin de visualiser la perte de cohérence induite par l'émission spontanée, il est aussi intéressant de regarder la dynamique des populations. Nous ne donnons pas les détails de la résolution des équations de Bloch optiques et nous donnons directement les solutions pour le cas résonant ($\Delta = 0$) :

$$\rho_{ee}(t) = 1/2 \frac{\Omega_{ge}^2}{\Omega_{ge}^2 + \gamma^2/2} \left[1 - e^{-(3\gamma/4)t} \left(\cos \Omega_\gamma t + \frac{3\gamma}{4\Omega_\gamma} \sin \Omega_\gamma t\right)\right]. \tag{3.87}$$

Nous pouvons constater que l'émission spontanée a deux conséquences sur les oscillations de Rabi (voir fig. (3.7)). Premièrement, elle diminue la fréquence d'oscillation $\Omega_\gamma = \sqrt{\Omega_{ge}^2 - \left(\frac{\gamma}{4}\right)}$. Deuxièmement, elle engendre un amortissement de l'oscillation comme illustré sur la figure 3.7. Pour $\gamma > \Omega_{ge}$, l'amortissement est tellement important qu'on n'a plus d'oscillation et il y a une évolution monotone des populations vers leur valeur stationnaire. En augmentant γ, une dynamique cohérente est transformée en une dynamique incohérente. En général, l'émission spontanée gêne n'importe quel transfert cohérent. Un des avantages du STIRAP est également de pouvoir la limiter.

3.9.3 Manque de sélectivité

Dans le cas du système à deux états, nous avons considéré que l'état $|e\rangle$ se relaxait uniquement vers l'état $|g\rangle$. Or dans les systèmes moléculaires, il est très rare de pouvoir se limiter à deux états, et par le principe de Frank-Condon, un état excité peut se relaxer vers un ensemble d'états vibrationnels de plus faible énergie. Le but de cette sous-section est de montrer le manque de sélectivité de cette relaxation entre tous les états.

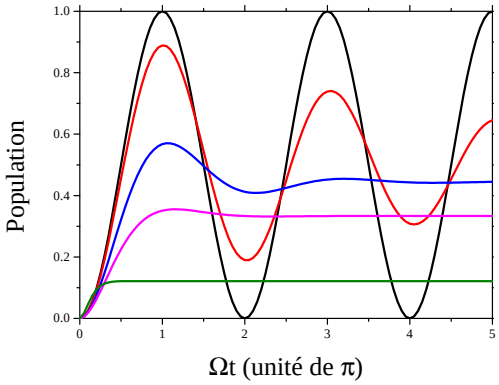

FIGURE 3.7 – Evolution de la population de l'état excité en présence d'émission spontanée pour différentes valeurs du taux ; γ=0 (noir), $0.1\Omega_{ge}$ (rouge), $0.5\Omega_{ge}$ (bleu), Ω_{ge} (magenta) et $2\Omega_{ge}$ (vert foncé).

Nous considérons donc la situation suivante : au départ le système est dans un état excité $|e\rangle$ et celui-ci peut se relaxer par émission spontanée vers un ensemble de N états que nous notons $|g_i\rangle$ (i=1,2,...,N). Pour chacun de ces états, un taux d'émission spontanée peut être défini, $\gamma_i = \frac{\omega_{ei}^3 |\mu_{ei}|^2}{3\pi\epsilon_0 c^3}$. Un terme $\pm\gamma_i\rho_{ee}$ est ainsi ajouté à l'équation d'évolution des populations de l'état $|g_i\rangle$ ou $|e\rangle$ respectivement,

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}_{ee} &= -(\sum_{i=1}^{N}\gamma_i)\rho_{ee} \\
\dot{\rho}_{11} &= \gamma_1\rho_{ee} \\
\dot{\rho}_{22} &= \gamma_2\rho_{ee} \\
&\dots \\
\dot{\rho}_{NN} &= \gamma_N\rho_{ee}
\end{aligned} \quad . \tag{3.88}$$

Nous posons $\gamma = \sum_{i=1}^{N}\gamma_i$ qui est le taux total d'émission spontanée de l'état $|e\rangle$. La résolution de l'équation pour ρ_{ee} donne

$$\rho_{ee}(t) = \rho_{ee}(0)e^{-\gamma t}, \tag{3.89}$$

où $\rho_{ee}(0)$ est la population initiale de l'état $|e\rangle$. Si nous introduisons cette solution dans les équations d'évolution des états $|g_i\rangle$, la résolution de chacune donne

$$\rho_{ii}(t) = \rho_{ii}(0) + \rho_{ee}(0)\frac{\gamma_i}{\gamma}\left(1 - e^{-\gamma t}\right), \tag{3.90}$$

où $\rho_{ii}(0)$ est la population initiale dans l'état $|g_i\rangle$. Pour $t \to \infty$, la population de l'état excité initial tend vers 0 alors que celles des états $|g_i\rangle$ sont déterminées par le rapport de branchement $\frac{\gamma_i}{\gamma}$

$$\rho_{ii}(t \to \infty) = \rho_{ii}(0) + \rho_{ee}(0)\frac{\gamma_i}{\gamma}. \tag{3.91}$$

Ce rapport de branchement dépend de la valeur des éléments de matrice du moment dipolaire de la transition entre l'état $|e\rangle$ et les états $|g_i\rangle$. Il ne peut être contrôlé à l'aide d'un champ. L'émission spontanée amène bien à un manque de sélectivité pour les populations finales des états $|g_i\rangle$.

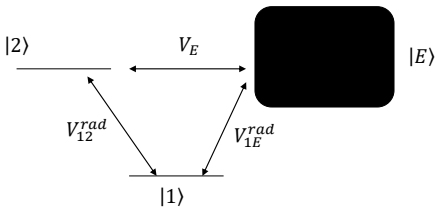

FIGURE 3.8 – Disposition des états lors de l'apparition d'un profil de Fano.

3.10 Profil de Fano

Dans certaines situations, malgré le couplage à un continuum, des effets quantiques persistent. C'est le cas lorsqu'on observe un profil de Fano que nous discutons dans cette section. Il est déjà apparu dans la section 2.7.3 et nous le rencontrerons encore au cours de cette thèse.

Pour obtenir un profil de Fano, il faut la situation suivante (voir figure 3.8) : un premier état discret $|1\rangle$ est à la fois couplé radiativement avec un autre état discret $|2\rangle$ et avec un continuum $|E\rangle$. En plus, l'état discret $|2\rangle$ est couplé au continuum (pas de manière radiative). Il y a alors une interférence entre deux chemins : $|1\rangle \to |E\rangle$ et $|1\rangle \to |2\rangle \to |E\rangle$. Cette interférence donne naissance à un profil de Fano.

Afin de montrer cela, nous repartons du résultat (2.150) où nous avions considéré l'interaction entre un état discret $|2\rangle$ et un continuum $|E\rangle$. Nous avions défini une nouvelle base $|\Psi_E\rangle$ des états propres du système discret-continu dans le cas d'une résonance isolée. Ils s'expriment en fonction de l'état $|2\rangle$ et des états $|E\rangle$ de la façon suivante :

$$|\Psi_E\rangle = \frac{\sin(\delta_{res})}{\pi V_E}|2\rangle - \cos(\delta_{res})|E\rangle + \int dE' \frac{V_{E'}}{\pi V_E}\frac{\sin(\delta_{res})}{E-E'}|E'\rangle\,. \tag{3.92}$$

Nous ajoutons maintenant le couplage radiatif entre l'état discret $|1\rangle$ et les états de cette base $|\Psi_E\rangle$. Nous considérons que ce couplage additionnel perturbe peu le continuum. Dans ce cas, la probabilité de transition dépend du carré du module de l'élement de matrice du moment dipolaire $|\langle\Psi_E|\,\mu\,|1\rangle|^2$. Cet élément de matrice prend la forme

$$\langle\Psi_E|\,\mu\,|1\rangle = \frac{\sin(\delta_{res})}{\pi V_E^*}\left[\langle 2|\,\mu\,|1\rangle + \int dE' \frac{V_{E'}}{E-E'}\langle E'|\,\mu\,|1\rangle\right] - \cos(\delta_{res})\langle E|\,\mu\,|1\rangle\,. \tag{3.93}$$

Nous introduisons $|\Phi\rangle = |2\rangle + \int dE' \frac{V_{E'}}{E-E'}|E'\rangle$, qui est l'état discret $|2\rangle$ déplacé par un mélange avec les états du continuum $|E\rangle$. L'élément de matrice prend ainsi la forme

$$\langle\Psi_E|\,\mu\,|1\rangle = \frac{\sin(\delta_{res})}{\pi V_E^*}\langle\Phi|\,\mu\,|1\rangle - \cos(\delta_{res})\langle E|\,\mu\,|1\rangle\,. \tag{3.94}$$

Après quelques étapes de calcul, le module au carré prend la forme

$$|\langle\Psi_E|\,\mu\,|1\rangle|^2 = |\langle E|\,\mu\,|1\rangle|^2\,\frac{(\epsilon+q)^2}{1+\epsilon^2}. \tag{3.95}$$

La probabilité de transition a été exprimée en fonction de celle en l'absence de l'état $|2\rangle$. Le facteur multiplicatif $\frac{(\epsilon+q)^2}{1+\epsilon}$ est ce qu'on appelle un profil de Fano. Différents profils de Fano sont illustrés sur la figure 3.9. Comme observé, c'est un profil asymétrique. Cette asymétrie est déterminée par le paramètre $q = \frac{\langle\Phi|\mu|1\rangle}{\pi V_E^*\langle E|\mu|1\rangle}$. Il est proportionnel au rapport des éléments de matrice du dipôle. Il est inversement proportionnel au couplage V_E entre le continuum et l'état $|2\rangle$. Dans le cas où celui-ci est nul, q est infini. Le profil devient alors Lorentzien. L'autre

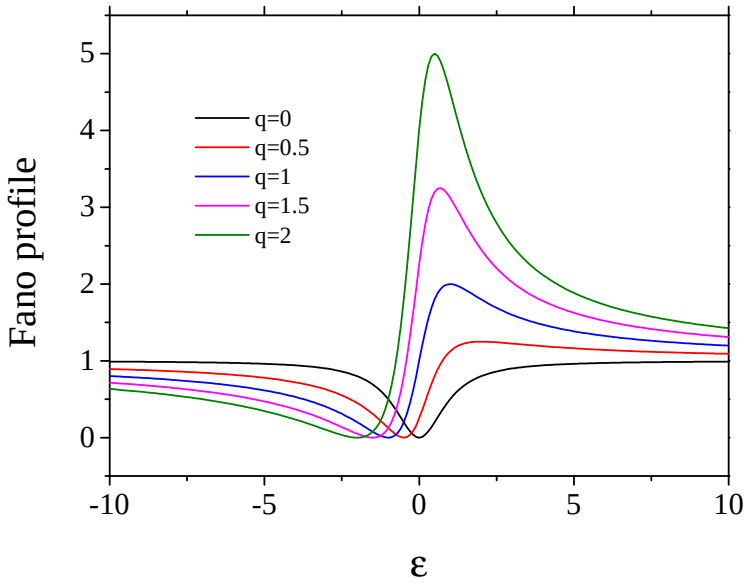

FIGURE 3.9 – Profils de Fano pour différentes valeurs du paramètre d'asymétrie q

paramètre $\epsilon = -\cot(\delta_{res}) = \frac{E-E_2-E_{shift}}{\Gamma/2}$ est une énergie définie par rapport à l'énergie de la résonance et réduite par la largeur de celle-ci.

Une autre caractéristique remarquable des profils de Fano est la présence d'un zéro où la probabilité de transition est nulle. Ceci vient de l'interférence destructrice entre les deux chemins cités plus haut. Ce zéro est situé à $\epsilon_{min} = -q$. A l'opposé, le profil a un maximum situé en $\epsilon_{max} = 1/q$ avec une valeur de $|\langle E|\,\mu\,|1\rangle|^2\,(1+q^2)$. Cette valeur maximale augmente donc quand la largeur de la résonance diminue. De manière étonnante, si on fait tendre la largeur vers une valeur nulle, le maximum tend vers une valeur infinie. En fait, comme la largeur est nulle, cette valeur infinie devient inaccessible.

Ce profil de Fano a d'abord été observé dans le cas de l'autoionisation des atomes. Nous avons vu qu'il se rencontre également pour la section efficace élastique autour d'une résonance de Feshbach. Dans la suite, nous rencontrerons plusieurs fois le profil de Fano.

Chapitre 4

Formation de molécules de RbSr à l'aide de la photoassociation

Nous passons désormais à la première méthode utilisée dans ce travail pour former des molécules de RbSr : la photoassociation. Nous expliquons le principe général de la méthode dans la première section où nous présentons les deux étapes-clés de la méthode : la photoassociation (1ère étape) en elle-même, transformant grâce à un faisceau laser une paire d'atomes froids entrant en collision en une molécule de grande élongation dans un état électronique excité, suivie d'une relaxation par émission spontanée (2ème étape) conduisant à la formation de molécules dans l'état électronique fondamental. Nous nous concentrons d'abord sur l'étape de photoassociation. Le formalisme est présenté dans la deuxième section. Dans la section 3, nous modélisons les taux de photoassocaition pour la molécule de RbSr. Dans la section 4, nous considérons l'étape d'émission spontanée. Enfin, dans la section 5, nous concluons ce chapitre en faisant un point sur la photoassociation et ses limitations. L'identification de celles-ci ouvre la voie aux chapitres suivants.

4.1 Principe général de la photoassociation

La photoassociation (PA) est un processus de création de molécules, basé sur une transition optique entre un état du continuum décrivant la paire d'atomes en collision dans l'état électronique fondamental et un niveau rovibrationnel d'un état électronique excité associé à la molécule formée. Une relaxation par émission spontanée s'ensuit (voir fig. 4.1). Au départ de la photoassociation, on a donc deux atomes ultra-froids en collision. L'énergie cinétique relative a une distribution étroite (caractéristique de la température ultra-froide) autour d'une énergie E_{th}. Un laser, légèrement décalé vers le rouge par rapport à une transition atomique, est appliqué. Plus précisément, la fréquence de ce laser est en résonance avec une transition vers un des niveaux ro-vibrationnels d'un état électronique excité. Dans une vision semi-classique, lorsque les deux atomes en collision sont à une distance R_C telle que la fréquence du laser est résonante avec l'écart des énergies potentielles de l'état électronique initial et de l'état électronique photoassocié, il y a une probabilité suffisante pour que le complexe collisionel fasse cette transition et forme une molécule excitée. L'état électronique excité ayant une durée de vie radiative limitée, la molécule nouvellement formée se relaxe par émission spontanée. Cette relaxation peut peupler un niveau rovibrationnel de l'état électronique fondamental, mais également un état du continuum avec une énergie cinétique généralement supérieure à l'énergie initiale E_{th} pouvant amener à la perte des atomes du piège. La première expérience de formation de molécules froides par une telle séquence de photassociation et d'émission spontanée a été réalisée au laboratoire Aimé-Cotton pour former des molécules de Cs_2 [68]. Cette méthode a ensuite été utilisée pour former de nombreuses autres molécules [69, 70].

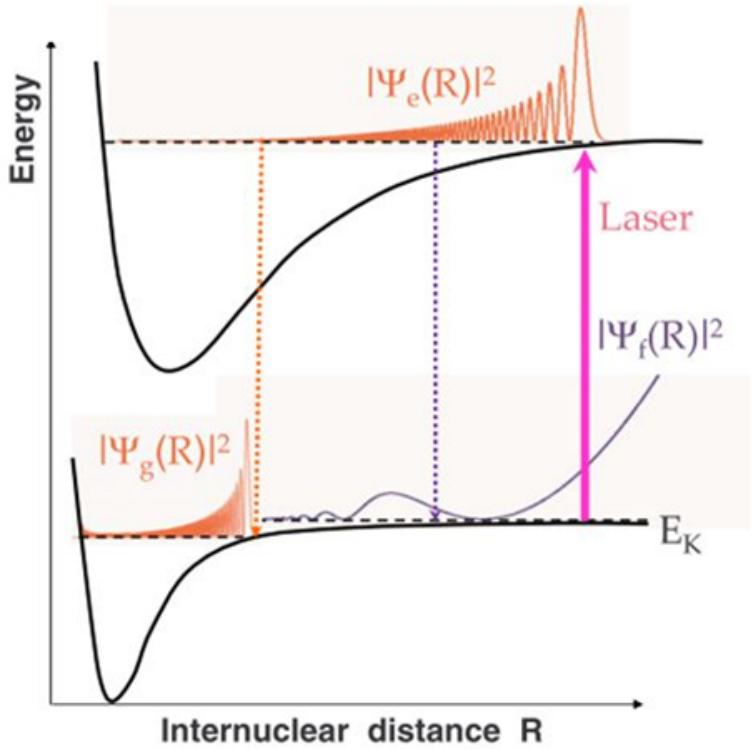

FIGURE 4.1 – Illustration du processus de photoassociation. Initialement, la paire atomique occupe un état du continuum de l'état électronique fondamentale, décrit par la fonction d'onde $\Psi_f(R)$. Un laser induit une transition (flèche violette) vers un niveau rovibrationnel d'un état électronique excité, décrit par la fonction d'onde $\Psi_e(R)$. Les molécules formées se relaxent par émission spontanée vers soit un niveau vibrationnel $\Psi_g(R)$ (flèche orange en pointillé) soit vers un un niveau du continuum (flèche bleue en pointillé) de l'état électronique fondamental.

4.2 Formalisme de la photoassociation

4.2.1 Equation dépendante du temps

Le but de cette section est de décrire la situation de deux atomes en collision en présence d'un laser. L'interaction avec le laser est dépendante du temps, induisant la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps

$$i\frac{d\Psi(\vec{R},t)}{dt} = \hat{H}\Psi(\vec{R},t), \tag{4.1}$$

où

$$\hat{H} = \frac{-1}{2\mu R^2}\frac{d}{dR}R^2\frac{d}{dR} + \hat{H}_{rot} + \hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO} - \vec{\mu}.\hat{\epsilon}_p E\cos(\omega t). \tag{4.2}$$

Comme la photoassociation est une demi-collision où les états des atomes avant la collision sont bien définis dans le repère du laboratoire, nous écrivons la fonction d'onde dans la base du cas de Hund (e) (voir section 2.5.3). A température ultra-froide, les atomes collisionnent majoritairement en onde s dans l'état électronique fondamental. Pour les atomes initialement séparés, le moment angulaire électronique total du complexe collisionnel J^g_{el} est parfaitement défini, ainsi que le moment angulaire total initial $J_g = J^g_{el}$ et sa projection sur l'axe Z M_g. L'état initial a également une parité totale ϵ_g bien définie. Le laser de polarisation p et de fréquence ω_{PA} couple la voie initiale avec un ensemble de voies qui ont en commun leur moment angulaire électronique total J^{exc}_{el}, leur moment angulaire total [1] J^{exc}, leur projection sur l'axe Z, $M^{exc}_J = M_g + p$, mais la parité est opposée à celle de l'état initial. Ces voies diffèrent par leur onde partielle ℓ_{exc}, et sont couplées entre elles par $\hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO}$. La fonction d'onde s'écrit [2]

$$\begin{aligned}\Psi(\vec{R},t) =& \frac{u_g(R,t)}{R}\left|(1)J^g_{el},\ell_g=0,J_g,M_g,\epsilon_g\right\rangle \\ &+\sum_{\ell^{exc}}\frac{u_{\ell^{exc}}(R,t)}{R}\left|(\eta)J^{exc}_{el},\ell^{exc},J^{exc},M^{exc}_J,-\epsilon_g\right\rangle\end{aligned}. \tag{4.3}$$

Pour faciliter l'écriture, nous regroupons les nombres quantiques $\alpha = J_{el}, J, M, \epsilon$ [3]. En insérant (4.3) dans l'équation de Schrödinger, on obtient un système d'équations couplées

$$\begin{cases}\left[\dfrac{-1}{2\mu}\dfrac{d^2}{dR^2} + V_g(R) - i\dfrac{d}{dt}\right]u_g(R,t) = -\displaystyle\sum_{\ell_{exc}} 2\Omega^{\ell_{exc}}_{PA}(R)cos(\omega_{PA}t)u_{l_{exc}}(R,t) \\ \left[\dfrac{-1}{2\mu}\dfrac{d^2}{dR^2} + \dfrac{\ell_{exc}(\ell_{exc}+1)}{2\mu R^2} - i\dfrac{d}{dt}\right]u_{\ell_{exc}}(R,t) + \displaystyle\sum_{\ell'_{exc}}\left\langle\alpha_{exc},\ell_{exc}\right|\hat{H}_{el}+\hat{H}_{SO}\left|\alpha_{exc},\ell'_{exc}\right\rangle u_{\ell'_{exc}}(R) \\ \qquad = -2\Omega^{\ell_{exc}}_{PA}(R)cos(\omega_{PA}t)u_g(R,t)\end{cases}, \tag{4.4}$$

où

$$\begin{aligned}\Omega^{\alpha_{exc}}_{PA}(R) &= -\left\langle\alpha_{exc},\ell_{exc}\right|\vec{\mu}.\hat{\epsilon}_p\left|\alpha_g,0\right\rangle\mathcal{E} \\ &= -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2I_{PA}}{\epsilon c}}\left\langle\alpha_{exc},\ell_{exc}\right|\vec{\mu}.\hat{\epsilon}_p\left|\alpha_g,0\right\rangle\end{aligned} \tag{4.5}$$

est la fréquence de Rabi de photoassociation qui représente l'interaction entre la voie initiale et une des voies excitées.

1. En fait, J^{exc} peut prendre plusieurs valeurs (par exemple 1/2 et 3/2 dans le cas de RbSr) mais un traitement indépendant peut être fait pour chaque valeur.

2. η permet de différencier les différents états qui ont les mêmes valeurs pour les autres nombres quantiques.

3. Nous notons donc les voies de la façon suivante $|\alpha,\ell\rangle$

Dans le cas de RbSr, la voie initiale est caractérisée par J^g_{el}=1/2=J^g et $M^g_J = \pm 1/2$. Pour les états électroniques excités couplés par le laser de photoassociation, J^{exc}_{el} peut prendre les valeurs 1/2 et 3/2 dans le cas de la limite de dissociation ^{87}Rb(5p $^2P_{1/2,3/2}$)+^{84}Sr(5s^2 $^1S_0$), et les valeurs 1/2, 3/2 et 5/2 dans le cas de la limite de dissociation ^{87}Rb(5s $^2S_{1/2}$)+^{84}Sr(5s5p $^3P_{0,1,2}$).

4.2.2 Théorie de Floquet

Le terme d'interaction avec la lumière en cos($\omega_{PA}t$) induit une périodicité de l'Hamiltonien, avec une période $T = \frac{2\pi}{\omega_{PA}}$. Lorsque c'est le cas, on peut simplifier le problème en utilisant la théorie de Floquet. Dans celle-ci, on écrit la fonction d'onde comme le produit d'une fonction périodique $\phi(t)$ et d'un facteur de phase e^{-iEt},

$$u_X(R,t) = \phi_X(R,t)e^{-iEt} \tag{4.6}$$

avec $\phi_X(R, t+T) = \phi_X(R,t)$. L'introduction dans l'équation (4.4) donne

$$\begin{cases} \left[\frac{-1}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + V_g(R) - i\frac{d}{dt} - E\right]\phi_g(R,t) = -\sum_{\ell_{exc}} 2\Omega^{\ell_{exc}}_{PA}(R)cos(\omega_{PA}t)\phi_{\ell_{exc}}(R,t) \\ \left[\frac{-1}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + \frac{\ell_{exc}(\ell_{exc}+1)}{2\mu R^2} - i\frac{d}{dt} - E\right]\phi_{\alpha_{exc}}(R,t) \\ +\sum_{\ell'_{exc}} \langle\alpha_{exc},\ell_{exc}|\, H_{el} + H_{SO}\,|\alpha_{exc},\ell'_{exc}\rangle\, u_{\ell'_{exc}}(R) = -2\Omega^{\ell_{exc}}_{PA}(R)cos(\omega_{PA}t)\phi_g(R,t) \end{cases} . \tag{4.7}$$

Les fonctions $\phi_X(R,t)$ sont périodiques et peuvent être développées en série de Fourier

$$\phi_X(R,t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \phi_{X,n}(R)e^{in\omega_{PA}t}, \tag{4.8}$$

où n représente le nombre d'excitations échangées avec le champ par le système moléculaire. Par exemple, $n=-1$ correspond à l'absorption d'un photon, et $n=+1$ correspond à l'émission d'un photon. Les fonctions $\phi_{\alpha,n}(R)$ sont appelées états habillés par le champ. L'équation (4.8) peut être vue comme la transformation entre les représentations non-habillée et habillée par les photons.

Lorsque l'équation (4.7) est développée en série de Fourier, le cos($\omega_{PA}t$) est mis sous forme $\frac{e^{i\omega_{PA}t}+e^{-i\omega_{PA}t}}{2}$. Le terme de couplage couple ainsi seulement des états avec une excitation du champ de différence. Un système d'équations indépendantes du temps est finalement obtenu :

$$\begin{cases} \left[\frac{-1}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + V_g(R) + n\omega_{PA} - E\right]\phi_{g,n}(R) + \sum_{\ell_{exc}} \Omega^{\alpha_{exc}}_{PA}(R)\left(u_{\ell_{exc},n+1}(R) + u_{\ell_{exc},n-1}(R)\right) = 0 \\ \left[\frac{-1}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + \frac{\ell_{exc}(\ell_{exc}+1)}{2\mu R^2} + n\omega_{PA.} - E\right]\phi_{\ell_{exc},n}(R) \\ +\sum_{\ell'_{exc}} \langle\alpha_{exc},\ell_{exc}|\, H_{el} + H_{SO}\,|\alpha_{exc},\ell'_{exc}\rangle\, \phi_{\ell'_{exc},n}(R) + \Omega^{\alpha_{exc}}_{PA}(R)\left(\phi_{g,n+1}(R) + \phi_{g,n-1}(R)\right) = 0 \end{cases} . \tag{4.9}$$

La théorie de Floquet permet ainsi de transformer un système d'équations dépendantes du temps et périodiques en un système d'équations indépendantes du temps. L'avantage est que l'on peut utiliser les mêmes méthodes que pour résoudre les problèmes stationnaires. Ce système d'équations est en principe infini. L'état fondamental ainsi que les états excités ont été reproduits une infinité de fois avec des énergies modifiées par celle du nombre de photons échangés avec le champ, $n\omega_{PA}$. Ces potentiels ont été habillés par le champ comme cela apparaît dans le terme d'énergie $E \pm n\omega_{PA}$. L'état fondamental habillé par n photons se couple avec les états excités habillés par $n+1$ et $n-1$ photons.

La voie initiale de la photoassociation est l'état fondamental qui n'a pas échangé de photons avec le champ $\phi_{g,n=0}(R)$. L'absorption correspond au couplage avec les états excités qui ont pris un photon au champ $\phi_{\ell_{exc},n=-1}(R)$. En principe, $\phi_{g,n=0}(R)$ peut également être couplé avec $\phi_{\ell_{el},n=+1}(R)$ et, $\phi_{\ell_{exc},n=-1}(R)$ avec $\phi_{g,n=-2}(R)$. Néanmoins, la fréquence utilisée rend ces deux couplages fortement non-résonants. Si les fréquences de Rabi sont inférieures à la fréquence du laser, $\Omega_{PA^{\ell_{exc}}} < \omega_{PA}$, on peut les négliger [4], conduisant à

$$\begin{cases} \left[\frac{-1}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + V_g(R) - E\right]\phi_{g,0}(R) + \sum_{\alpha_{exc}} \Omega_{PA}^{\ell_{exc}}(R)\phi_{\ell_{exc},-1}(R) = 0 \\ \left[\frac{-1}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + \frac{\ell_{exc}(\ell_{exc}+1)}{2\mu R^2} - \omega_{PA} - E\right]\phi_{\ell_{exc},-1}(R) \\ + \sum_{\ell'_{exc}} \langle \alpha_{exc}, \ell_{exc}| H_{el} + H_{SO} |\alpha_{exc}, \ell'_{exc}\rangle \phi_{\ell'_{exc},-1}(R) + \Omega_{PA}^{\ell_{exc}}(R)\phi_{g,0}(R) = 0 \end{cases} . \quad (4.10)$$

La situation est en fait analogue à une résonance de Feshbach que l'on appelle résonance de Feshbach optique. Elle apparaît clairement lorsqu'on passe dans la représentation des états habillés. L'importance du choix de la représentation pour visualiser la résonance de Feshbach sera encore plus explicite pour les résonances de Feshbach auto-induites assistées par la lumière dans le chapitre 6.

4.2.3 Prise en compte de l'émission spontanée et lien avec les taux de photoassociation

Les états excités ont un temps de vie limité relié à une largeur d'émission spontanée γ^{exc}. Pour l'inclure dans la modélisation de la photoassociation, la méthode la plus exacte serait d'utiliser la matrice densité. Néanmoins, celle-ci amènerait des calculs trop lourds. Nous allons plutôt inclure un terme non-hermitien prenant les pertes radiatives dans la partie de l'hamiltonien décrivant l'état excité [5] :

$$\begin{cases} \left[\frac{1}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + V_g(R) - E\right]\phi_{g,0}(R) + \sum_{\ell_{exc}} \Omega_{PA}^{\ell_{exc}}(R)\phi_{\ell_{exc},-1}(R) = 0 \\ \left[\frac{1}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + \frac{\ell_{exc}(\ell_{exc}+1)}{2\mu R^2} - \omega_{PA} - i\frac{\gamma_{\alpha_{exc}}}{2} - E\right]\phi_{\ell_{exc},-1}(R) \\ + \sum_{\ell'_{exc}} \langle \alpha_{exc}, \ell_{exc}| H_{el} + H_{SO} |\alpha_{exc}, \ell'_{exc}\rangle \phi_{\ell'_{exc},-1}(R) + \Omega_{PA}^{\ell_{exc}}(R)\phi_{g,0}(R) = 0 \end{cases} , \quad (4.11)$$

où les $\gamma_{\alpha_{exc}}$ sont les largeurs des états électroniques excités induites par l'émission spontanée. La conséquence de ce terme est que la matrice S n'est plus unitaire. La non-unitarité peut être reliée au nombre d'atomes photoassociés qui se désexcitent par émission spontanée. La section efficace de photoassociation est ainsi définie par rapport à cette non-unitarité :

$$\sigma_{PA} = \frac{\pi}{k^2}\sum_l (2l+1)(1-|S_l|^2) = \frac{\pi}{k^2}(1-|S_0|^2). \quad (4.12)$$

Le taux de photoassociation est défini comme étant la moyenne du produit de la section efficace et de la vitesse des atomes, moyenné sur leur distribution de vitesses, soit

$$K_{PA} = \left\langle \frac{\pi v}{k^2}(1-|S_0|^2) \right\rangle. \quad (4.13)$$

4. Cela correspond à l'approximation RWA déjà discutée dans le chapitre 3.

5. Une autre méthode consisterait à introduire une voie "effective" supplémentaire couplée à la voie excitée et correspondant aux états peuplés par émission spontanée.

En prenant la distribution de Maxwell-Boltzmann pour les vitesses, on obtient

$$K_{PA} = \frac{1}{hQ_T}\int_0^\infty dE e^{-E/kBT}(1-|S_0|^2) \tag{4.14}$$

où $Q_T = \left(\frac{2\pi\mu k_B T}{h^2}\right)^{3/2}$ est la fonction de partition du degrés de liberté de translation des atomes dans le gaz ultra-froid.

4.2.4 Résolution du système d'équations couplées

Il faut donc résoudre le système d'équations couplées (4.11) afin d'obtenir la matrice S. La première étape est la résolution en absence de couplage dû au laser de photoassociation dans la voie initiale

$$\left[\frac{-1}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + V_g(R) - E\right]\phi^E_{g,0}(R) = 0, \tag{4.15}$$

et dans les voies excitées couplées

$$\begin{aligned}&\left[\frac{-1}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + \frac{\ell_{exc}(\ell_{exc}+1)}{2\mu R^2} - \omega_{PA} - \Delta_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|} - i\frac{\gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}}{2}\right]\phi^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}_{\ell_{exc},-1}(R)\\ &+\sum_{\ell'_{exc}}\langle\alpha_{exc},\ell_{exc}|\,H_{el}+H_{SO}\,|\alpha_{exc},\ell'_{exc}\rangle\,\phi^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}_{\ell'_{exc},-1}(R) = 0\end{aligned}. \tag{4.16}$$

Au voisinage de l'énergie E_{th} au début de l'état collisionnel initial, l'ensemble des voies excitées couplées par les interactions $\hat{H}_{el}+\hat{H}_{SO}$ possède un état rovibrationnel d'énergie [6] $E_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}$, qui dans la représentation habillée est lié à un désaccord $\Delta_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|} = E_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|} - \omega_{PA}$, et de largeur d'émission spontanée $\frac{\gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}}{2}$. La fonction d'onde de cette solution notée $\Phi_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}$ possède une composante radiale sur chacune des voies $|\alpha_{exc},\ell_{exc},-1\rangle$

$$\Phi_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}(R) = \sum_{\ell_{exc}}\phi^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}_{\ell_{exc},-1}(R)\,|\alpha_{exc},\ell_{exc},-1\rangle\,. \tag{4.17}$$

La suite de la résolution est assez similaire à celle faite pour les résonances de Feshbach en 2.7.1. En effet, comme déjà discuté, l'état lié $\Phi_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}$ peut être vu comme une résonance de Feshbach optique. Néanmoins, une différence notable est le terme non-hermitien. Le déphasage dû à la résonance de Feshbach optique est désormais complexe et prend la forme

$$\tan(\delta^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}_{res}) = \frac{-\Gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}(E,I)/2}{E-\Delta_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}-E^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}_{shift}+i\gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}/2}, \tag{4.18}$$

où

$$\begin{aligned}\Gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}(E,I) =& 2\pi\left|\sum_{\ell_{exc}}\langle\phi^E_{g,0}|\,\langle\alpha_g,0,0|\,\vec{\mu}.\hat{\epsilon}_p\,|\alpha_{exc},\ell_{exc},-1\rangle_{el,rot}\,|\phi^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}_{\ell_{exc},-1}\rangle_R\right|^2\mathcal{E}^2\\ \equiv& 2\pi\left|\langle\Phi^E_g|\,\vec{\mu}.\hat{\epsilon}_p\,|\Phi_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}\rangle\right|^2\mathcal{E}^2\end{aligned} \tag{4.19}$$

est la largeur de la résonance due au couplage optique [7]. Elle est donc reliée à l'élément de matrice du moment dipolaire entre l'état de collision et le niveau rovibrationnel résonant.

6. L'énergie de cet état ne dépend pas de la base utilisée et du cas de Hund. Nous avons vu dans le chapitre 2 que le meilleur cas de Hund pour décrire des états rovibrationnels était le cas de Hund (c). Les nombres quantiques de ce cas de Hund sont donc des bons nombres quantiques pour décrire ces états. Ceci explique pourquoi nous les avons notés avec J_{exc} et $|\Omega_{exc}|$.

7. Nous avons posé $\Phi^E_g = \phi^E_{g,0}\,|\alpha_g,0,0\rangle$ qui est donc l'état initial de la paire atomique en collision.

Elle est également proportionnelle à l'intensité. E_{shift} est le déplacement lumineux du niveau rovibrationnel causé par le couplage radiatif [8]

$$E_{shift}^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|} = \mathcal{P}\int dE' \frac{\Gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}(E',I)}{E-E'}. \tag{4.20}$$

Le déphasage total est la somme du déphasage en absence du laser de photoassociation et de celui lié à la résonance

$$\delta = \delta_{bg} - \arctan\left(\frac{\Gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}/2}{E-\Delta_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}-E_{shift}^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}+i\gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}/2}\right). \tag{4.21}$$

En utilisant la définition de la matrice S_0, $S_0 = e^{2i\delta}$, et après quelques étapes de trigonométrie, on obtient

$$S_0 = e^{2i\delta_{bg}}\left[\frac{\left(E-\Delta_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}-E_{shift}^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}\right)+i\frac{\gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}-\Gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}}{2}}{(E-\Delta_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}-E_{shift}^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|})+i\frac{\gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}+\Gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}}{2}}\right]. \tag{4.22}$$

Le module au carré de la matrice S_0 s'exprime comme

$$|S_0|^2 = \frac{(E-\Delta_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}-E_{shift}^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|})^2+\frac{(\gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}-\Gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|})^2}{4}}{(E-\Delta_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}-E_{shift}^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|})^2+\frac{(\gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}+\Gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|})^2}{4}}. \tag{4.23}$$

La section efficace σ_{PA} et le taux de photoassociation K_{PA} pour un niveau rovibrationnel donné v peuvent désormais être calculés :

$$\sigma_{PA}^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|} = \frac{\pi}{k^2}\frac{\gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}\Gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}}{(E-\Delta_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}-E_{shift}^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|})^2+\frac{(\gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}+\Gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|})^2}{4}}, \tag{4.24}$$

$$K_{PA}^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|} = \frac{1}{hQ_T}\int_0^\infty dE e^{-E/k_BT}\frac{\gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}\Gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}}{\left(E-\Delta_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}-E_{shift}^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}\right)^2+\frac{\left(\gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}+\Gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}\right)^2}{4}}. \tag{4.25}$$

Cette expression a été dérivée par J. Bohn, P. Julienne et Napolitano [153–156].

4.2.5 Contrôle de la longueur de diffusion avec une résonance de Feshbach optique

Comme illustré précédemment, le couplage lié à la photoassociation peut être interprété comme une résonance de Feshbach optique. Il est ainsi possible de l'utiliser pour modifier la longueur de diffusion. La particularité des résonances de Feshbach optiques est le temps de vie limité de la voie excitée (ou de l'état excité). Ainsi, la définition usuelle de la longueur de diffusion $\frac{\tan(\delta)}{k}$ donne désormais une grandeur complexe que nous notons α_{scat}, telle que

$$-k\alpha_{scat} = \frac{-ka_{bg}-\frac{\Gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}/2}{\left(E-\Delta_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}-E_{shift}^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}\right)+i\gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}/2}}{1+ka_{bg}\frac{\Gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}/2}{\left(E-\Delta_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}-E_{shift}^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}\right)+i\gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}/2}}, \tag{4.26}$$

8. $\mathcal{P}$ est la valeur principale de Cauchy.

et

$$\alpha_{scat} = \frac{a_{bg} + \frac{1}{k}\frac{\Gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}/2}{(E-\Delta_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}-E_{shift}^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|})+i\gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}/2}}{1 + ka_{bg}\frac{\Gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}/2}{(E-\Delta_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}-E_{shift}^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|})+i\gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}/2}}. \tag{4.27}$$

Comme dans la section 2.7.3, la proportionnalité de Γ en k à faible température induit que le second terme du dénominateur est beaucoup plus petit que 1,

$$\alpha_{scat} = a_{bg} + \frac{1}{k}\frac{\Gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}/2}{(E - \Delta_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|} - E_{shift}^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}) + i\gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}/2}, \tag{4.28}$$

$$\alpha_{scat} = a_{bg} + \frac{1}{k}\frac{\Gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}/2\left[(E - \Delta_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|} - E_{shift}^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}) + i\gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}/2\right]}{(E - \Delta_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|} - E_{shift}^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|})^2 + \frac{\gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}^2}{4}}. \tag{4.29}$$

La longueur de diffusion mesurée expérimentalement est liée à la valeur réelle a de α_{scat}. La partie imaginaire b est liée à la perte des atomes du piège lié à l'émission spontanée

$$a = Re(\alpha_{scat}) = a_{bg} + \frac{1}{2k}\frac{(E - \Delta_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|} - E_{shift}^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|})\Gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}}{(E - \Delta_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|} - E_{shift}^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|})^2 + \frac{\gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}^2}{4}}, \tag{4.30}$$

$$b = Im(\alpha_{scat}) = -\frac{1}{4k}\frac{\Gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}\gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}}{(E - \Delta_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|} - E_{shift}^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|})^2 + \frac{\gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}^2}{4}}. \tag{4.31}$$

En faisant varier la fréquence et l'intensité du laser, il est ainsi possible de contrôler la longueur de diffusion. L'allure typique en fonction du désaccord $\Delta_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}$ est une allure de dispersion (voir figure 4.2). La première conséquence est qu'il y a une valeur minimale et maximale de la longueur de diffusion, alors que dans le cas d'états à temps de vie infini, il est en principe possible de faire varier la longueur de diffusion de -∞ à +∞. Ceci est donc un désavantage des résonances de Feshbach optiques par rapport aux résonances de Feshbach magnétiques. De plus, des pertes d'atomes importantes (par l'émission spontanée) sont observées. Cette perte d'atomes du piège est un autre frein pour les résonances de Feshbach optiques.

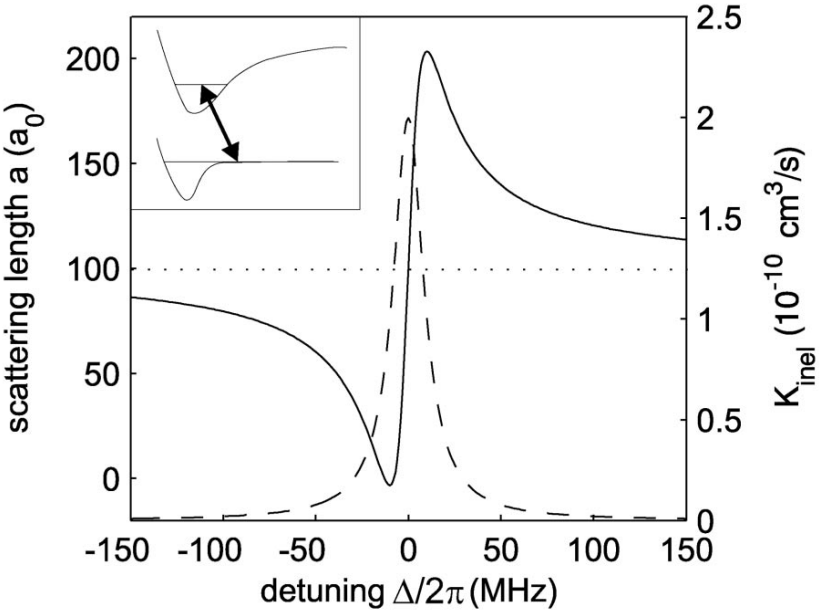

FIGURE 4.2 – Contrôle de la longueur de diffusion à l'aide d'une résonance de Feshbach optique dans un condensat d'atomes de rubidium ^{87}Rb (figure tirée de [157]). La longueur de diffusion est représentée en trait continu, et le taux de perte d'atomes du piège en pointillé.

4.3 Calcul de taux de photoassociation de ^{87}Rb^{84}Sr

4.3.1 Approximation à faible intensité

Le choix crucial dans la photoassociation est celui de l'état vibrationnel v de l'état électronique excité. Pour le déterminer, on peut faire une spectroscopie de photoassociation à faible intensité. C'est ce que nous allons faire dans cette section.

A faible intensité, c'est à dire lorsque la largeur liée au couplage radiatif est très inférieure à la largeur due à l'émission spontanée, l'équation (4.25) se simplifie en

$$K_{PA}^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|} = \frac{2\pi\Gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}}{hQ_T}. \tag{4.32}$$

Pour rappel, $\Gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}$ a comme expression

$$\Gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|} = \frac{\pi I^{PA}}{\epsilon_0 c} |\left\langle \Phi_g^{E_{th}} \right| \vec{\mu}.\hat{\epsilon}_p \left| \Phi_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|} \right\rangle|^2. \tag{4.33}$$

En développant $\Gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}$, l'équation (4.32) devient

$$K_{PA}^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|} = \frac{2\pi^2 I_{PA}}{\epsilon_0 c}\frac{1}{hQ_T} |\left\langle \Phi_g^{E_{th}} \right| \vec{\mu}.\hat{\epsilon}_p \left| \Phi_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|} \right\rangle|^2. \tag{4.34}$$

Pour des atomes initialement non polarisés, on suppose que tous les sous-niveaux dégénérés M_g (repère du laboratoire) sont également peuplés. Le taux de photoassociation est relié à la somme sur M_g

$$K_{PA}^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|} = \frac{2\pi^2 I_{PA}}{\epsilon_0 c}\frac{1}{hQ_T}\sum_{M_g} |\left\langle \Phi_g^{E_{th}} \right| \vec{\mu}.\hat{\epsilon}_p \left| \Phi_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|} \right\rangle|^2. \tag{4.35}$$

C'est cette expression que nous utilisons pour déterminer les spectres de photoassociation.

4.3.2 Calcul des éléments de matrice du moment dipolaire

Formules générales

Après la dérivation de (4.35), il semble clair que l'élément de matrice du moment dipolaire (TDME, pour "transition dipolar moment element") entre l'état initial $|\Phi_g^{E_{th}}\rangle$ et l'état photoassocié $|\Phi_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}\rangle$ sont les quantités centrales à calculer. L'état initial est un état de collision et pour le calculer, on se mettra bien dans le cas de Hund (e). Pour l'état photoassocié, nous l'avons exprimé dans le cas de Hund (e) dans la dérivation du taux de photoassociation [9]. Néanmoins, l'état photoassocié est un niveau rovibrationnel de l'état électronique excité. Or, nous avons vu dans le chapitre 2 que pour les niveaux moléculaires, il était plus approprié de les calculer dans le cas de Hund (a) ou (c).

Pour calculer l'élément de matrice, il n'est pas très commode de le faire dans le cas de Hund (e) car les moments dipolaires de transition sont connus dans le repère moléculaire, comme montré dans le chapitre 2. Nous allons donc d'abord passer du repère du laboratoire au repère moléculaire. Ceci correspond au passage du cas de Hund (c) au cas de Hund (e).

Dans le cas de Hund (c), comme $\hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO}$ est diagonal, l'état photoassocié $|\Phi_{exc}^{0,v}\rangle$ a une composante sur un seul état électronique excité [10]

$$\begin{aligned}|\Phi_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}\rangle =& \sum_{\ell_{exc}} \phi_{\ell_{exc},-1}^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}(R)\,|\eta, J_{el}^{exc}, \ell^{exc}, J_{exc}, M_{exc}, -\epsilon_g, -1\rangle \\ =& \phi_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}(R)\,|\eta, J_{el}^{exc}, |\Omega_{exc}|, J_{exc}, M_{exc}, -\epsilon_g, -1\rangle\,.\end{aligned} \tag{4.36}$$

où $\phi_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}$ est la fonction radiale de l'état photoassocié dans le cas de Hund (c). L'état initial est converti du cas de Hund (e) vers l'état de Hund (c),

$$|\Phi_g^{E_{th}}\rangle = \sum_{|\Omega_g|}(-1)^{J_{el}^g-\ell+|\Omega_g|}\sqrt{2-\delta_{0,|\Omega_g|}}\sqrt{2\ell+1}\phi_{g,0}^{E_{th}}(R)\begin{pmatrix} J_g^{el} & \ell & J_g \\ |\Omega_g| & 0 & -|\Omega_g| \end{pmatrix}|J_{el}^g, |\Omega_g|, J_g, M_g, \epsilon_g\rangle\,. \tag{4.37}$$

L'élément de matrice à calculer $\langle\Phi_g^{E_{th}}|\,\vec{\mu}.\hat{\epsilon}_p\,|\Phi_v^{exc,0}\rangle$ est donc

$$\begin{aligned}\langle\Phi_g^{E_{th}}|\,\vec{\mu}.\hat{\epsilon}_p\,|\Phi_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}\rangle =& \sum_{|\Omega_g|}\sqrt{2-\delta_{0,|\Omega_g|}}\sqrt{2\ell+1}\begin{pmatrix} J_g^{el} & \ell & J_g \\ |\Omega_g| & 0 & -|\Omega_g| \end{pmatrix} \\ & \langle\phi_{g,0}^{E_{th}}|\,\langle J_{el}^g, |\Omega_g|, J_g, M_g, \epsilon_g|\,\vec{\mu}.\hat{\epsilon}_p\,|J_{el}^{exc}, |\Omega_{exc}|, J_{exc}, M_{exc}, -\epsilon_g\rangle_{el,rot}\,|\phi_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}\rangle_R\,.\end{aligned} \tag{4.38}$$

Il faut ensuite déterminer l'élément de matrice dans le cas de Hund (c). Pour cela, le produit $\vec{\mu}.\hat{\epsilon}_p$ est exprimé en faisant apparaître les composantes μ_q dans le repère moléculaire

$$\vec{\mu}.\hat{\epsilon}_p = \sum_{q=0,\pm1}(-1)^p D_{pq}^*(\phi,\theta,0)\mu_q \tag{4.39}$$

où $D_{pq}^*(\phi,\theta,\chi=0)$ est une fonction de Wigner de rotation. q correspond aux composantes parallèle ($q=0$) et perpendiculaires ($q=\pm1$) à l'axe internucléaire. Après quelques étapes

9. Car pour celle-ci, il était nécessaire que les ondes partielles soient bien définies.

10. Des termes non-adiabatiques peuvent amener la composante de plusieurs états électronique du cas de Hund (c). Afin d'en tenir compte, il est plus approprié de résoudre les équations couplées dans le cas de Hund (a)

d'algèbre angulaire, l'élément de matrice prend finalement la forme

$$\begin{aligned}\langle \Phi_g^{E_{th}} |\, \vec{\mu}.\hat{\epsilon}_p \,| \Phi_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|} \rangle = & \sum_{\Omega_g} \sum_{q=0,\pm 1} (-1)^{M_g+\Omega_g+p} \\ & \sqrt{2\ell+1}\sqrt{2J_g+1}\sqrt{(2J_{exc}+1)} \begin{pmatrix} J_g^{el} & \ell & J_g \\ \Omega_g & 0 & -\Omega_g \end{pmatrix} \\ & \begin{pmatrix} J_g & 1 & J_{exc} \\ \Omega_g & q & -\Omega_{exc} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_g & 1 & J_{exc} \\ M_g & p & -M_{exc} \end{pmatrix} \langle \phi_{g,0}^{E_{th}} |\, \langle |\Omega_g| |\, \mu_q \,| |\Omega_{exc}| \rangle_{el} \, | \phi_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|} \rangle_R \end{aligned} \quad . \tag{4.40}$$

L'équation (4.40) permet de dériver les règles de sélection bien connues :

— $J_{exc} = J_g \pm 1$ si $|\Omega_g| = 0$ et $|\Omega_{exc}| = 0$;
$M_{ex} = M_g + p$;
$\Omega_{exc} = \Omega_g + q$;

— $J_{exc} = J_g; J_g \pm 1$ dans les autre cas ;
$M_{exc} = M_g + p$;
$\Omega_{exc} = \Omega_g + q$.

Comme expliqué précédemment, le taux de photoassociation est relié à la somme sur M_g du carré de $\langle \Phi_g^{E_{th}} |\, \vec{\mu}.\hat{\epsilon}_p \,| \Phi_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|} \rangle$

$$\sum_{M_g} |\, \langle \Phi_g^{E_{th}} |\, \vec{\mu}.\hat{\epsilon}_p \,| \Phi_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|} \rangle \,|^2 = A_p S_{trans}, \tag{4.41}$$

où

$$A_p = \sum_{M_g} \begin{pmatrix} J_g & 1 & J_{exc} \\ M_g & p & -(M_g+p) \end{pmatrix}^2 \tag{4.42}$$

est un terme contenant la contribution de la polarisation, et

$$\begin{aligned} S_{trans} = \Bigg| \sum_{\Omega_g} \sum_{q=0,\pm 1} & (-1)^{M_g+|\Omega_g|+p} \sqrt{2\ell+1}\sqrt{2J_g+1}\sqrt{2J_{exc}+1} \begin{pmatrix} J_g^{el} & \ell & J_g \\ \Omega_g & 0 & -\Omega_g \end{pmatrix} \\ & \begin{pmatrix} J_g & 1 & J_{exc} \\ \Omega_g & q & -\Omega_{exc} \end{pmatrix} \langle \phi_{g,0}^{E_{th}} |\, \langle |\Omega_g| |\, \mu_q \,| |\Omega_{exc}| \rangle_{el} \, | \phi_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|} \rangle_R \Bigg|^2 . \end{aligned} \tag{4.43}$$

Dans le chapitre 2, nous avons vu que les moments dipolaires de transition dans le cas de Hund (c) peuvent être exprimés en fonction de ceux dans le cas de Hund (a), déterminés par le calcul de chimie quantique. Dans le cas où l'état électronique fondamental est un état Σ, nous avons vu que la composante du TDM (pour "transition dipole moment", acronyme utilisée dans la suite du texte) parallèle à l'axe internucléaire est relié aux transitions $\Sigma - \Sigma$, alors les composantes perpendiculaire sont reliées aux transitions $\Sigma - \Pi$. Elles s'expriment ainsi en fonction des éléments de matrice du TDM dans le cas de Hund (a) comme

$$\begin{aligned} S_{trans} = \Bigg| \sum_{\Omega_g} & (-1)^{M_g+|\Omega_g|+p} \sqrt{2\ell+1}\sqrt{2J_g+1}\sqrt{2J_{exc}+1} \begin{pmatrix} J_g^{el} & \ell & J_g \\ \Omega_g & 0 & -\Omega_g \end{pmatrix} \\ & \Bigg(\begin{pmatrix} J_g & 1 & J_{exc} \\ \Omega_g & 0 & -\Omega_{exc} \end{pmatrix} \langle \phi_{g,0}^{E_{th}} |\, \langle (X)^{2S+1}\Sigma |\, \mu_0 \,| (m)^{2S+1}\Sigma \rangle_{el} \, | \phi_{2S+1\Sigma}^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|} \rangle_R \\ & + \begin{pmatrix} J_g & 1 & J_{exc} \\ \Omega_g & -1 & -\Omega_{exc} \end{pmatrix} \langle \phi_{g,0}^{E_{th}} |\, \langle (X)^{2S+1}\Sigma |\, \mu_{-1} \,| (m)^{2S+1}\Pi \rangle_{el} \, | \phi_{2S+1\Pi}^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|} \rangle_R \\ & + \begin{pmatrix} J_g & 1 & J_{exc} \\ \Omega_g & +1 & -\Omega_{exc} \end{pmatrix} \langle \phi_{g,0}^{E_{th}} |\, \langle (X)^{2S+1}\Sigma |\, \mu_{+1} \,| (m)^{2S+1}\Pi \rangle_{el} \, | \phi_{2S+1\Pi}^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|} \rangle_R \Bigg) \Bigg|^2 \end{aligned} \quad . \tag{4.44}$$

Comme dans les calculs de chimie quantique, nous avons des informations sur le signe des TDM à une distance donnée, mais de façon indépendant d'une distance à l'autre, nous négligeons l'interférence entre les contributions

$$
\begin{aligned}
S_{trans} = & \sum_{\Omega_g} \sum_{q=0,\pm1} (2\ell+1)(2J_g+1)(2J_{exc}+1) \begin{pmatrix} J_g^{el} & \ell & J_g \\ \Omega_g & 0 & -\Omega_g \end{pmatrix}^2 \\
& \left(\begin{pmatrix} J_g & 1 & J_{exc} \\ \Omega_g & 0 & -\Omega_{exc} \end{pmatrix}^2 | \langle \phi_{g,0}^{E_{th}} | \langle (X)^{2S+1}\Sigma | \mu_0 | (m)^{2S+1}\Sigma \rangle_{el} | \phi_{^{2S+1}\Sigma}^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|} \rangle_R |^2 \right. \\
& + \begin{pmatrix} J_g & 1 & J_{exc} \\ \Omega_g & -1 & -\Omega_{exc} \end{pmatrix}^2 | \langle \phi_{g,0}^{E_{th}} | \langle (X)^{2S+1}\Sigma | \mu_{-1} | (m)^{2S+1}\Pi \rangle_{el} | \phi_{^{2S+1}\Pi}^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|} \rangle_R |^2 \\
& \left. + \begin{pmatrix} J_g & 1 & J_{exc} \\ \Omega_g & +1 & -\Omega_{exc} \end{pmatrix}^2 | \langle \phi_{g,0}^{E_{th}} | \langle (X)^{2S+1}\Sigma | \mu_{+1} | (m)^{2S+1}\Pi \rangle_{el} | \phi_{^{2S+1}\Pi}^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|} \rangle_R |^2 \right)
\end{aligned}
\quad . \quad (4.45)
$$

Application à RbSr

Les nombres quantiques caractéristiques de l'état électronique fondamental $(X)^2\Sigma^+$ sont $|\Omega_g| = 1/2$,ℓ=0 et $J_g^{el} = J_g = 1/2$. Pour les états excités, dans le chapitre 2, nous avons vu que pour les limites de dissociation qui nous intéressent, $|\Omega_{exc}|$ pouvait prendre les valeurs $1/2, 3/2$ et $5/2$. Dans la suite, nous allons présenter la détermination de S_{trans} et de A_p pour chacune des valeurs possibles de $|\Omega_{exc}|$. Pour le moment angulaire total J_{exc} de l'état photoassocié, nous avons vu la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$. Les valeurs possibles pour J_{exc} sont donc $1/2$ ou $3/2$.

(n) $|\Omega_{exc}| = 1/2$

Pour $J_{exc} = 1/2$, S_{trans} prend la forme [11]

$$
\begin{aligned}
S_{trans} = 4 \Bigg[& \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} 1/2 & 1 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix}^2 | \langle \phi_{X^2\Sigma}^{E_{th}} | \langle X^2\Sigma | \mu_0 | (n)^2\Sigma \rangle | \phi_{^2\Sigma}^{v',1/2,1/2} \rangle |^2 \\
& + \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 1/2 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} 1/2 & 1 & 1/2 \\ -1/2 & 1 & -1/2 \end{pmatrix}^2 | \langle \phi_{X^2\Sigma}^{E_{th}} | \langle X^2\Sigma | \mu_{+1} | (n)^2\Pi \rangle | \phi_{^2\Pi}^{v',1/2,1/2} \rangle |^2 \Bigg] .
\end{aligned}
\quad (4.46)
$$

À partir des valeurs des symboles 3j, l'équation (4.46) devient

$$
S_{trans} = \frac{1}{3} | \langle \phi_{X^2\Sigma}^{E_{th}} | \langle X^2\Sigma | \mu_0 | (n)^2\Sigma \rangle | \phi_{^2\Sigma}^{v',1/2,1/2} \rangle |^2 + \frac{2}{3} | \langle \phi_{X^2\Sigma}^{E_{th}} | \langle X^2\Sigma | \mu_{+1} | (n)^2\Pi \rangle | \phi_{^2\Pi}^{v',1/2,1/2} \rangle |^2 . \quad (4.47)
$$

Pour le terme de polarisation, on trouve

— polarisation linéaire

$$
A_0 = \begin{pmatrix} 1/2 & 1 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix}^2 + \begin{pmatrix} 1/2 & 1 & 1/2 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}^2 = \frac{1}{3} \quad (4.48)
$$

— polarisation circulaire

$$
A_{+1} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1 & 1/2 \\ -1/2 & 1 & -1/2 \end{pmatrix}^2 = \frac{1}{3} \quad (4.49)
$$

$$
A_{-1} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1 & 1/2 \\ 1/2 & -1 & 1/2 \end{pmatrix}^2 = \frac{1}{3} . \quad (4.50)
$$

11. Nous avons pris $\Omega_g = 1/2$. La conséquence de ce choix est que c'est la composante μ_{+1} qui est impliquée dans la transition vers la composante $^2\Pi$ de l'état photoassocié. Pour le choix $\Omega_g = -1/2$, ce sera la composante μ_{-1} impliquée.

Pour $J_{exc} = 3/2$, on a

$$S_{trans} = 8\Bigg[\begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} 1/2 & 1 & 3/2 \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix}^2 | \langle \phi^{E_{th}}_{X^2\Sigma}| \langle X^2\Sigma| \mu_{\parallel} |(n)^2\Sigma\rangle |\phi^{v',3/2,1/2}_{^2\Sigma}\rangle |^2 + \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 1/2 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} 1/2 & 1 & 3/2 \\ -1/2 & 1 & -1/2 \end{pmatrix}^2 | \langle \phi^{E_{th}}_{X^2\Sigma}| \langle X^2\Sigma| \mu_{\perp} |(n)^2\Pi\rangle |\phi^{v',3/2,1/2}_{^2\Pi}\rangle |^2 \Bigg]. \tag{4.51}$$

À partir des valeurs des symboles 3j, l'équation (4.51) devient

$$S_{trans} = \frac{2}{3}| \langle \phi^{E_{th}}_{X^2\Sigma}| \langle X^2\Sigma| \mu_{\parallel} |(n)^2\Sigma\rangle |\phi^{v',3/2,1/2}_{^2\Sigma}\rangle |^2 + \frac{1}{3}| \langle \phi^{E_{th}}_{X^2\Sigma}| \langle X^2\Sigma| \mu_{\perp} |(n)^2\Pi\rangle |\phi^{v',3/2,1/2}_{^2\Pi}\rangle |^2. \tag{4.52}$$

Le terme de polarisation devient maintenant :

— polarisation linéaire

$$A_0 = \begin{pmatrix} 1/2 & 1 & 3/2 \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix}^2 + \begin{pmatrix} 1/2 & 1 & 1/2 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}^2 = \frac{1}{3} \tag{4.53}$$

— polarisation circulaire

$$A_{+1} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1 & 3/2 \\ -1/2 & 1 & -1/2 \end{pmatrix}^2 + \begin{pmatrix} 1/2 & 1 & 3/2 \\ 1/2 & 1 & -3/2 \end{pmatrix}^2 = \frac{1}{3} \tag{4.54}$$

$$A_{-1} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1 & 3/2 \\ 1/2 & -1 & 1/2 \end{pmatrix}^2 + \begin{pmatrix} 1/2 & 1 & 3/2 \\ -1/2 & -1 & 3/2 \end{pmatrix}^2 = \frac{1}{3} \tag{4.55}$$

(n) $|\Omega_{exc}| = 3/2$

Dans ce cas, J_{exc} prend seulement la valeur de 3/2, et

$$S_{trans} = 8 \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} 1/2 & 1 & 3/2 \\ 1/2 & 1 & -3/2 \end{pmatrix}^2 | \langle \phi^{E_{th}}_{X^2\Sigma}| \langle X^2\Sigma| \mu_{\perp} |(n)^2\Pi\rangle |\phi^{v',3/2,3/2}_{^2\Pi}\rangle |^2 \tag{4.56}$$

soit

$$S_{trans} = | \langle \phi^{E_{th}}_{X^2\Sigma}| \langle X^2\Sigma| \mu_{\perp} |(n)^2\Pi\rangle |\phi^{v',3/2,3/2}_{^2\Pi}\rangle |^2. \tag{4.57}$$

Les termes de polarisation prennent les mêmes valeurs que précédemment. L'analyse de ceux-ci nous montre qu'il n'y a pas d'intérêt d'utiliser une polarisation plutôt qu'une autre.

4.3.3 Calcul des taux de photoassociation

Nous avons calculé le taux de photoassociation en utilisant l'équation (4.35) et les formules pour les TDME dérivées précédemment. Nous considérons que la température du gaz d'atomes est à T=2 μK qui est la température obtenue dans les expériences à Amsterdam [12]. Nous choisissons une intensité de 10 W/cm^2 pour laquelle les largeurs $\Gamma_{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}$ sont beaucoup plus faibles que les largeurs dues à l'émission spontanée. Nous prenons $J_{exc} = 3/2$. Nous présentons les résultats pour les deux limites de dissociations ^{87}Rb($5s\,^2S_{1/2}$)+^{84}Sr($5s5p\,^3P_{0,1,2}$) et ^{87}Rb($5p\,^2P_{1/2,3/2}$)+^{84}Sr($5s^2\,^1S_0$).

Méthodologie pour le calcul des taux de photoassociation pour la limite de dissociation ^{87}Rb$(5s\,^2S_{1/2})$+^{84}Sr$(5s5p\,^3P_{0,1,2})$

1. Calcul MFGH sur l'état électronique fondamental (X) $^2\Sigma^+$ dans le cas de Hund (e) en résolvant la première équation de (2.98), permettant d'obtenir $\phi^{E_{th}}_{X^2\Sigma}(R)$.
2. Calcul MFGH sur les états électroniques excités (3) $^2\Sigma^+$, (2) $^2\Pi$, (1) $^4\Sigma^+$ et (1) $^4\Pi$ couplés par l'interaction spin-orbite (voir l'équation (2.34) pour $|\Omega_{exc}| = 1/2$ et l'équation (2.33) pour $|\Omega_{exc}| = 3/2$) dans le cas de Hund (a), permettant d'obtenir les composantes $\phi^{v',3/2,|\Omega_{exc}|}_{^2\Sigma}(R)$ et $\phi^{v',3/2,|\Omega_{exc}|}_{^2\Pi}(R)$ pour chaque niveau rovibrationnel de ces états électroniques excités.
3. Calcul des éléments de matrices $\langle\phi^{E_{th}}_{X^2\Sigma}|\,\langle(X)^2\Sigma^+|\,\mu_\parallel\,|(3)^2\Sigma^+\rangle_{el}\,|\phi^{v',3/2,|\Omega_{exc}|}_{^2\Sigma}\rangle_R$ et $\langle\phi^{E_{th}}_{X^2\Sigma}|\,\langle(X)^2\Sigma^+|\,\mu_\perp\,|(2)^2\Pi\rangle_{el}\,|\phi^{v',3/2,|\Omega_{exc}|}_{^2\Pi}\rangle_R$. Les TDM $\langle(X)^2\Sigma^+|\,\mu_\parallel\,|(3)^2\Sigma^+\rangle_{el}$ et $\langle(X)^2\Sigma^+|\,\mu_\perp\,|(2)^2\Pi\rangle_{el}$ sont obtenus par le calcul de chimie quantique et ont été discutés dans la section 2.3.5. L'intégration sur R est faite de manière numérique.
4. Calcul de S_{trans} en utilisant l'équation (4.52) pour les états $|\Omega| = 1/2$ et l'équation (4.57) pour les états $|\Omega| = 3/2$.
5. Faire le produit de S_{trans} avec $A_p = \frac{1}{3}$.
6. Calcul du taux de photoassociation en utilisant l'équation (4.35), avec $I_{PA} = 10$ W/cm^2.

TABLE 4.1 – Méthodologie pour le calcul des taux de photoassociation pour la limite de dissociation ^{87}Rb$(5s\,^2S_{1/2})$+^{84}Sr$(5s5p\,^3P_{0,1,2})$.

Limite de dissociation $^{87}\mathbf{Rb}(5s\,^2S_{1/2})+^{84}\mathbf{Sr}(5s5p\,^3P_{0,1,2})$

La méthodologie complète du calcul des taux de photoassociation est expliquée dans la table 4.1. Les taux de photoassociation calculés pour les niveaux vibrationnels appartenant aux cinq états électroniques excités $|\Omega|$=1/2 (voir table 2.3) sont montrés sur les figures 4.3 (a),(b) et (c). Pour chaque courbe, l'analyse de ces spectres de photoassociation peut être divisée en trois parties en fonction de l'énergie des niveaux vibrationnels dans l'état électronique excité peuplé par PA : les niveaux vibrationnels profonds, les niveaux intermédiaires et les niveaux proches des asymptotes.

— niveaux profonds (10000-11500 cm^{-1}) : les taux de photoassociation pour ces états dépendent de leur composante principale dans leur décomposition sur les états électroniques du cas de Hund (a). Les valeurs les plus importantes des taux de photoassociation ($10^{-16} - 10^{-15}$ cm^3s^{-1}) sont obtenues pour des niveaux vibrationnels appartenant aux états électroniques (4) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ (ligne noire dans l'encadré (c)) et (5) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ (ligne noire dans l'encadré (b)) qui sont composés principalement des états doublets (2) $^2\Pi$ et (3) $^2\Sigma^+$, respectivement. Les niveaux vibrationnels appartenant à l'état électronique (5) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ ont des valeurs du taux de photoassociation légèrement plus élevées que pour ceux appartenant à l'état électronique (4) $|\Omega| = \frac{1}{2}$, illustrant le fait que le TDM entre $(1)^2\Sigma^+$ et $(3)^2\Sigma^+$ est plus important à courte distance que celui entre $(1)^2\Sigma^+$ et $(2)^2\Pi^+$ (voir figure 2.5). Dans les cas de la photoassociation des dialcalins, les taux de PA vers des niveaux vibrationnels profonds étaient particulièrement faibles par rapport aux valeurs maximales [158]. Or, dans ce cas, ces taux de photoassociation ont seulement un ordre de grandeur de moins que les valeurs maximales. Pour comprendre ceci, nous avons analysé la valeur du TDME en faisant varier la borne inférieure d'intégration sur R. Cette analyse montre que la contribution principale de la valeur est au voisinage du point tournant interne de l'état fondamental. Ceci s'explique par les positions relatives des potentiels (4) $\Omega = \frac{1}{2}$ et (5) $\Omega = \frac{1}{2}$ par rapport à l'état électronique fondamental.

— Niveaux intermédiaires (11500-13500 cm^{-1})) : C'est dans cette région spectrale que les taux de photoassociation les plus importants sont observés. Grâce à leurs composantes importantes sur les états doublets (2) $^2\Pi$ et (3) $^2\Sigma^+$, les valeurs les plus importantes sont obtenues pour des niveaux vibrationnels appartenant aux états (4) $\Omega = \frac{1}{2}$ (ligne noire dans l'encadré (c) de la figure 4.3) et (5) $\Omega = \frac{1}{2}$ (ligne noire dans l'encadré (b)) : 1.4×10^{-15} cm^3s^{-1} à 12295.1 cm^{-1} ($v' = 44$), et 5.4×10^{-16} cm^3s^{-1} à 12601.3 cm^{-1} ($v' = 36$). Les valeurs de ces maxima sont plus faibles que ceux obtenus dans le cas de deux alcalins ($\approx 10^{-12}$ cm^3s^{-1}) ou proches de l'autre asymptote considérée après. Pour les niveaux vibrationnels appartenant aux états (6) $\frac{1}{2}$ (ligne rouge de l'encadré (b)),(7) $\frac{1}{2}$ (ligne noire de l'encadré (a)) et (8) $\frac{1}{2}$ (ligne rouge de l'encadré (a)), les taux de photoassociation augmentent de manière significative dans cette région spectrale en augmentant la fréquence du laser. Ceci est dû à l'augmentation de la composante des états doublets. Pour comprendre la position en énergie des valeurs maximales du taux de PA, nous avons représenté le carré de l'élément de matrice du moment dipolaire (noir), les facteurs de Franck Condon et la valeur du TDM au point tournant externe [13] (bleu) sur la figure 4.4(a) pour les états rovibrationnels de l'état électronique (4) $\Omega = \frac{1}{2}$. La position en énergie du maximum vient de la compétition entre les facteurs de Franck-Condon et les valeurs du TDM au point tournant externe.

— Niveaux proches des limites de la dissociation (13500-15000 cm^{-1})) : les taux de pho-

12. L'énergie de l'état du continuum initial dans l'état électronique fondamental est donc $E_{th} = \frac{k_B T}{2}$

13. Nous avons donc approximé : $|\langle\phi_{X^2\Sigma}|\langle X^2\Sigma|\,\mu_\perp\,|(n)^2\Pi\rangle\,|\phi^{(a)}_{^2\Pi}\rangle|^2 = |\langle\phi_{X^2\Sigma}|\phi^{(a)}_{^2\Pi}\rangle|^2 \times |\langle X^2\Sigma|\,\mu_\perp(R_C)\,|(n)^2\Pi\rangle|^2$ et $|\langle\phi_{X^2\Sigma}|\langle X^2\Sigma|\,\mu_\parallel\,|(n)^2\Sigma\rangle\,|\phi^{(a)}_{^2\Sigma}\rangle|^2 = |\langle\phi_{X^2\Sigma}|\phi^{(a)}_{^2\Sigma}\rangle|^2 \times |\langle X^2\Sigma|\,\mu_\parallel(R_C)\,|(n)^2\Sigma\rangle|^2$ où R_C est le point tournant externe.

Méthodologie pour le calcul des taux de photoassociation pour la limite de dissociation ^{87}Rb(5p $^2P_{1/2,3/2}$)+^{84}Sr($5s^2\,{}^1S_0$)

1. Calcul MFGH sur l'état électronique fondamental (X) $^2\Sigma^+$ dans le cas de Hund (e) en résolvant la première équation de (2.98), permettant d'obtenir $\phi^{E_{th}}_{X^2\Sigma}(R)$.
2. Calcul MFGH sur les états électroniques excités (2) $^2\Sigma^+$ et (1) $^2\Pi$ couplés par l'interaction spin-orbite (voir équation (2.32) pour $|\Omega = 1/2|$) dans le cas de Hund (a), permettant d'obtenir les composantes $\phi^{v',3/2,|\Omega_{exc}|}_{^2\Sigma}(R)$ et $\phi^{v',3/2,|\Omega_{exc}|}_{^2\Pi}(R)$ pour chaque niveau rovibrationnel de ces états électroniques excités.
3. Calcul des éléments de matrices $\langle\phi^{E_{th}}_{X^2\Sigma}|\,\langle(X)^2\Sigma^+|\,\mu_\parallel\,|(2)^2\Sigma^+\rangle_{el}\,|\phi^{v',3/2,|\Omega_{exc}|}_{^2\Sigma}\rangle_R$ et $\langle\phi^{E_{th}}_{X^2\Sigma}|\,\langle(X)^2\Sigma^+|\,\mu_\perp\,|(1)^2\Pi\rangle_{el}\,|\phi^{v',3/2,|\Omega_{exc}|}_{^2\Pi}\rangle_R$ Les TDM sont obtenus par le calcul de chimie quantique et ont été discutés dans la section 2.3.5. L'intégration sur R est faite de manière numérique.
4. Calcul de S_{trans} en utilisant l'équation (4.52) pour les états $|\Omega| = 1/2$ et l'équation (4.57) pour les états $|\Omega| = 3/2$.
5. Faire le produit de S_{trans} avec $A_p = \frac{1}{3}$.
6. Calcul du taux de photoassociation en utilisant l'équation (4.35), avec $I_{PA} =$ 10 W/cm^2.

TABLE 4.2 – Méthodologie pour le calcul des taux de photoassociation pour la limite de dissociation ^{87}Rb(5p $^2P_{1/2,3/2}$)+^{84}Sr($5s^2\,{}^1S_0$)).

toassociation diminuent très fortement pour tous les états lorsque le désaccord atomique diminue. Par exemple, pour un désaccord autour de -0.15 cm^{-1}, les taux ont des valeurs de 7.2×10^{-20} cm^{3}s^{-1}, et 2.7×10^{-22} cm^{3}s^{-1} pour des niveaux vibrationnels appartenant respectivement aux états électroniques (4) $\Omega = \frac{1}{2}$ et (5) $\Omega = \frac{1}{2}$. La figure 4.4 (a) illustre que cette diminution résulte de la diminution du moment dipolaire de transition au point tournant. Cette figure illustre également que l'utilisation des facteurs de Franck-Condon proche d'une excitation atomique interdite amène à des erreurs importantes. La photoassociation vers des niveaux vibrationnels proches en énergie de ces asymptotes semble donc être un défi. Ceci est en accord avec les difficultés de former des molécules de ^{87}Rb^{84}Sr dans les expériences du groupe de F. Schreck (communication privée).

Les résultats pour les états $\Omega = 3/2$ sont assez similaires (voir fig 4.3 (d)). La valeur maximale est observée pour une fréquence de PA de 13018.32 cm^{-1} et pour une valeur de 4.7×10^{-16} cm^{-3}s^{-1}. Le niveau vibrationnel photoassocié ($v' = 59$) appartient à l'état (2) $\Omega = \frac{3}{2}$. Comme pour les états $\Omega = 1/2$, les taux de PA deviennent très faibles pour les niveaux proches des asymptotes.

Limite de dissociation ^{87}Rb(5p $^2P_{1/2,3/2}$)+^{84}Sr($5s^2\,{}^1S_0$)

La méthodologie complète du calcul des taux de photoassociation est expliquée dans la table 4.2. Les taux de PA pour $|\Omega| = 1/2$ sont montrés sur la figure 4.3 (a). Deux zones spectrales sont dans ce cas intéressantes à analyser :

— Niveaux vibrationnels profonds (4000-8000 cm^{-1}) : Nous remarquons un comportement assez différent entre les états électroniques (2) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ et (3)$|\Omega| = \frac{1}{2}$. Les taux de PA sont plus importants pour les niveaux vibrationnels appartenant à l'état électronique (2)

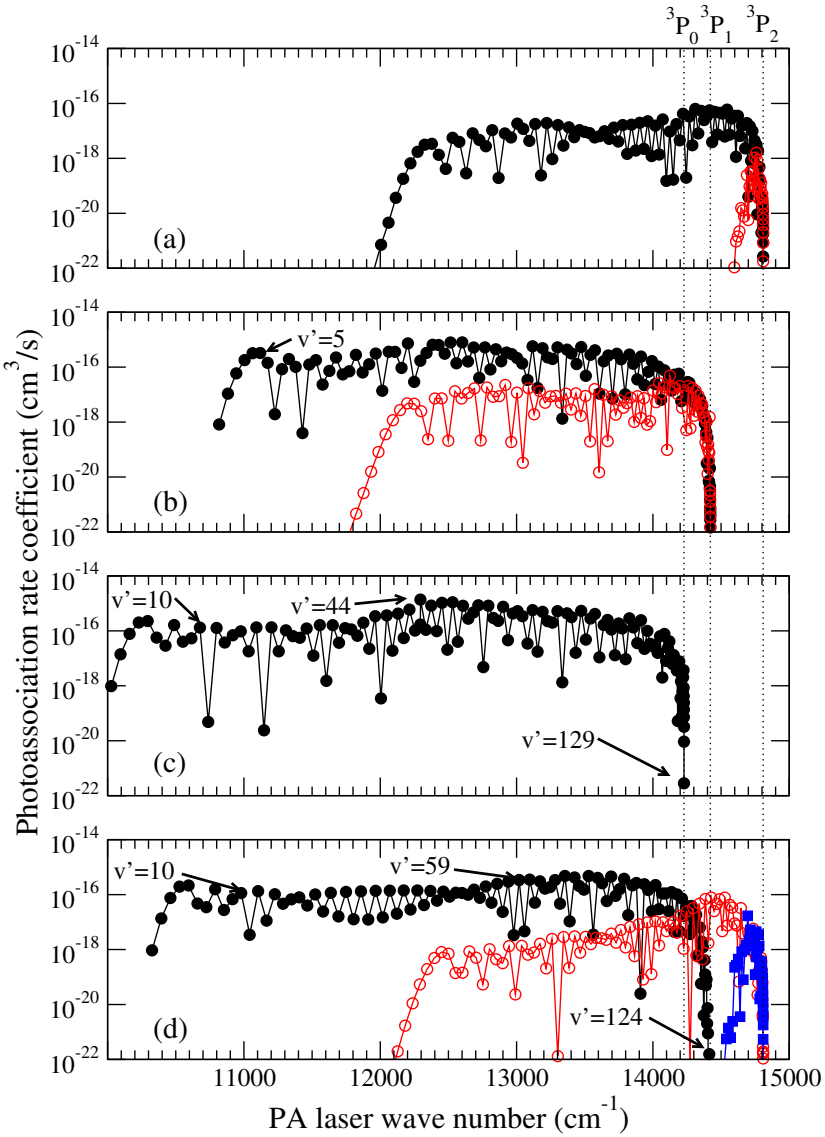

FIGURE 4.3 – Taux de photoassication vers les niveaux vibrationnels de ^{87}Rb^{84}Sr appartenant aux états électroniques excités tendant vers les limites de dissociation ^{87}Rb($5s\,^2S_{1/2}$)+^{84}Sr($5s5p\,^3P_{0,1,2}$) en fonction du nombre d'onde du laser PA. Chaque courbe représente un état électronique excité différent et chaque point de ces courbes représente un niveau vibrationnel différent appartenant à l'état électronique correspondant. Les différents seuils de dissociation sont indiqués par des lignes verticales pointillées. La correspondance entre les courbes et les états électronique est la suivante : (a) (7) $\frac{1}{2}$ en noir avec des cercles pleins, et (8) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ en rouge avec des cercles vides. (b) (5) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ en noir avec des cercles pleins, et (6) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ en rouge avec des cercles vides. (c) (4) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ en noir avec des cercles pleins. (d) (2) $|\Omega| = \frac{3}{2}$ en noir avec des cercles pleins, (3) $|\Omega| = \frac{3}{2}$ en rouge avec des cercles vides, (4) $|\Omega| = \frac{3}{2}$ en bleu avec des carrés pleins.

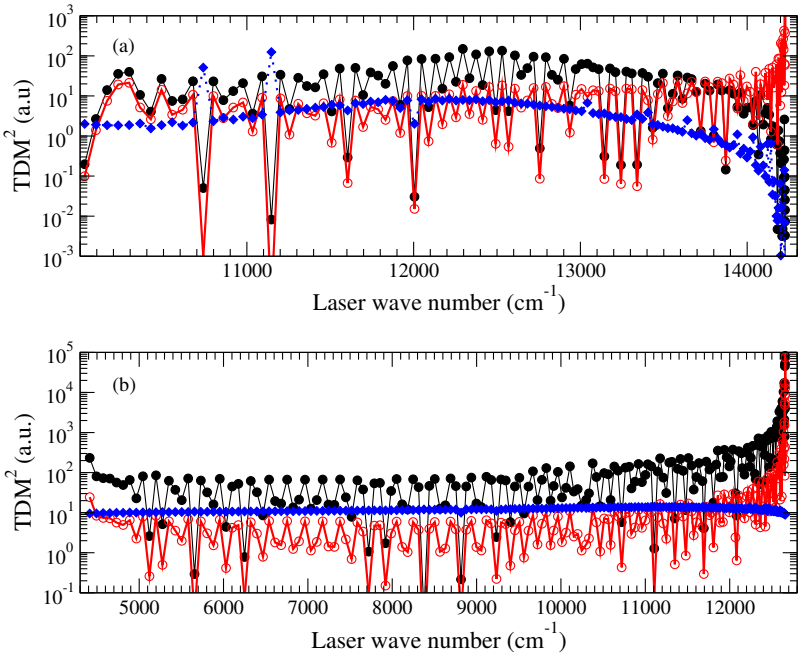

FIGURE 4.4 – Carré de l'élement de matrice du moment dipolaire entre l'état initial du continuum de l'état électronique fondamental et les niveaux vibrationnels ($J = 3/2$) appartenant à (a) l'état (4) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ tendant vers l'asymptote^{87}Rb($5s\,^2S_{1/2}$)+^{84}Sr($5s5p\,^3P_0$) et (b) l'état (2) $\frac{1}{2}$ tendant vers l'asymptote Rb($5p\,^2P_{1/2}$)+Sr($5s^2\,^1S_0$), en fonction de la fréquence du laser de photoassociation. Les lignes noires avec les cercles pleins correspondent aux carrés des TDM ; les lignes rouges correspondent aux facteurs de Franck-Condon ; les lignes bleues correspondent à la valeur du carré du TDM au point tournant externe de la fonction d'onde radiale du niveau photoassocié.

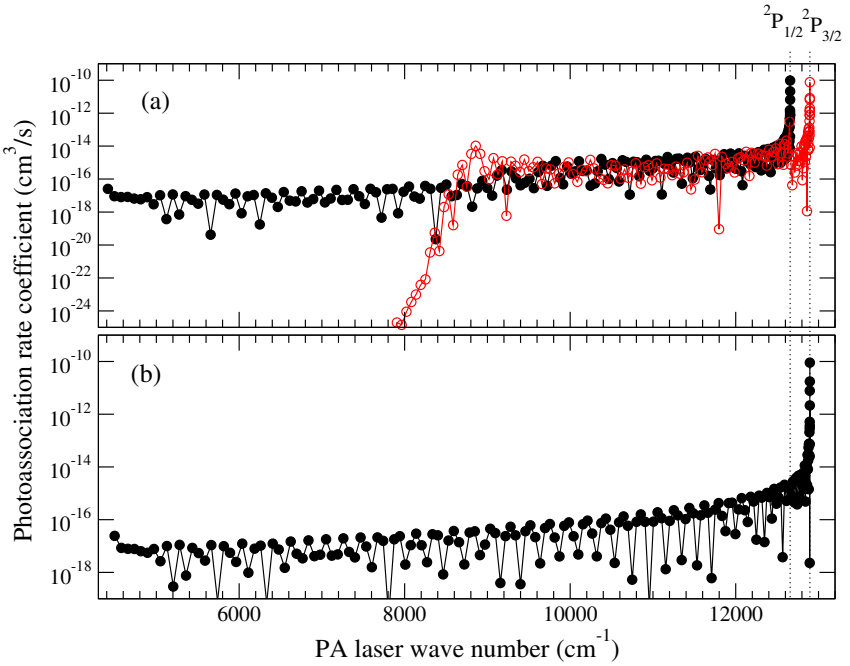

FIGURE 4.5 – Taux de photoassociation en fonction de la longueur d'onde du laser de PA pour les niveaux vibrationnels ($J = 3/3$) appartenant aux états électroniques (a) (2) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ (ligne noire avec des cercles pleins), (3)$|\Omega| = \frac{1}{2}$ (ligne rouge avec des cercles vides) et (b) (1)$|\Omega| = \frac{3}{2}$. Ces états tendent vers les limites de dissociation Rb($5p\,^2P_{1/2,3/2}$)+Sr($5s^2\,^1S_0$).

$|\Omega| = \frac{1}{2}$. Cette différence est à première vue contre-intuitive. En effet, les niveaux vibrationnels appartenant à l'état (2) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ sont composés principalement de l'état doublet $(2)^2\Pi$ alors que ceux appartenant à l'état (3) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ sont composés principalement de l'état doublet $(2)^2\Sigma$. Or à courte distance (voir figure 2.5), le TDM vers l'état $(2)^2\Sigma$ est plus important. L'explication vient en fait des facteurs de Franck-Condon qui sont particulièrement faibles pour les premiers niveaux vibrationnels de l'état électronique (3) $|\Omega| = \frac{1}{2}$.

— Niveaux proches des limites de dissociation (12000-13000 cm^{-1}) : une nette tendance apparaît avec une augmentation des taux lorsque la fréquence du laser de photoassociation se rapproche de celle de l'excitation atomique. Cette augmentation résulte de l'accroissement du recouvrement entre la fonction d'onde initiale du continuum de l'état électronique fondamental et celle du niveau vibrationnel appartenant à l'état excité. Nous retrouvons les tendances observées lors de la photoassociation des dimères alcalins. Le point commun est que la transition atomique est permise par les règles de sélection dans les deux cas. D'un point de vue semi-classique, la photoassociation se déroule principalement au point tournant externe, où le TDM électronique est important et le recouvrement des fonctions d'onde est favorable. Ceci peut être vu sur la figure 4.4 (b). Dans ce cas-ci, utiliser les facteurs de Franck-Condon plutôt que l'élément de matrice du TDM est une bonne approximation. Les ordres de grandeur ($10^{-10} - 10^{-11}$ cm^{-3}s^{-1}) des taux de PA pour les niveaux proches des limites de dissociation sont importants et prometteurs.

De nouveau, nous retrouvons la même tendance pour les niveaux vibrationnels appartenant au seul état $|\Omega| = 3/2$ (voir figure 4.3 (b)).

4.4 Formation de molécules dans l'état électronique fondamental par émission spontanée

4.4.1 Expression du taux de formation de molécules dans l'état fondamental

Le taux de photoassociation que nous avons déterminé auparavant correspond au taux de molécules photoassociées qui se relaxent après par émission spontanée. Comme expliqué en 4.1, la relaxation d'émission spontanée peut se faire soit vers un état du continuum impliquant la dissociation et généralement la perte des atomes du piège (l'énergie cinétique finale de la paire atomique étant généralement plus grande que celle initiale), soit vers un niveau rovibrationnel de l'état électronique fondamental. Des molécules ultra-froides stables sont alors formées. De manière analogue à la section 3.8.3, le taux de molécules formées dans un niveau rovibrationnel v'', J_g se relaxant d'un niveau rovibrationnel v', J_{exc} est relié au rapport de branchement

$$R_{mol,v'',J_g} = \frac{\gamma_{v',J_{exc}->v'',J_g}}{\gamma_{v',J_{exc}}} K_{PA}, \tag{4.58}$$

où $\gamma_{v',J_{exc}->v'',J_g}$ est le taux d'émission spontanée du niveau v', J_{exc} d'un état électronique excité vers le niveau v'', J_g de l'état électronique fondamental. Il peut se calculer comme

$$\gamma_{v',J_{exc}->v'',J_g} = \frac{32\pi^3 \nu^3_{v',J_{exc}->v'',J_g}}{3c^3} \mu^2_{v',J_{exc}->v'',J_g}, \tag{4.59}$$

où $\nu_{v'->v''}$ est la fréquence de la transition en question et $\mu^2_{v',J_{exc}->v'',J_g}$ est le carré du TDME qui a pour expression

$$\begin{aligned}
\mu^2_{v',J_{exc}->v'',J_g} =& (2J_g+1)(2J_{exc}+1) \\
& \Bigg| \begin{pmatrix} J_g & 1 & J_{exc} \\ \Omega_g & 0 & -\Omega_{exc} \end{pmatrix} \langle \phi_g^{v'',J_g} | \langle (X)^{2S+1}\Sigma | \mu_0 | (m)^{2S+1}\Sigma \rangle_{el} | \phi^{v',J_{exc}}_{2S+1\Sigma} \rangle_R \\
& + \begin{pmatrix} J_g & 1 & J_{exc} \\ \Omega_g & 1 & -\Omega_{exc} \end{pmatrix} \langle \phi_g^{v'',J_g} | \langle (X)^{2S+1}\Sigma | \mu_{+1} | (m)^{2S+1}\Pi \rangle_{el} | \phi^{v',J_{exc}}_{2S+1\Pi} \rangle_R \\
& + \begin{pmatrix} J_g & 1 & J_{exc} \\ \Omega_g & -1 & -\Omega_{exc} \end{pmatrix} \langle \phi_g^{v'',J_g} | \langle (X)^{2S+1}\Sigma | \mu_{-1} | (m)^{2S+1}\Pi \rangle_{el} | \phi^{v',J_{exc}}_{2S+1\Pi} \rangle_R \Bigg|^2
\end{aligned}, \tag{4.60}$$

où $\gamma_{v'}$ est le taux total d'émission spontanée vers l'état électronique fondamental. Il est la somme des contributions vers les niveaux liés et du continuum de l'état fondamental électronique,

$$\gamma_{v',J_{exc}} = \sum_{v'',J_g} \gamma_{v',J_{exc}->v'',J_g} + \int dE \gamma_{v',J_{exc}->E,J_g} = \gamma_{v',J_{exc}\to bound} + \gamma_{v',J_{exc}\to cont}. \tag{4.61}$$

Le taux de formation de molécules ultra-froides quelque soit le niveau vibrationnel final v'' est simplement la somme des taux $R_{mol,v''}$ pour chaque niveau

$$R^{v',J_{exc}}_{mol} = \frac{\sum_{v'',J_g} \gamma_{v',J_{exc}->v'',J_g}}{\gamma_{v',J_{exc}}} K_{PA} = \frac{\gamma_{v',J_{exc}\to bound}}{\gamma_{v',J_{exc}}} K_{PA}. \tag{4.62}$$

En négligeant la dépendance du TDM en R et grâce à l'unitarité des facteurs de Franck-Condon, il est possible de simplifier l'équation (4.62),

$$R^{v',J_{exc}}_{mol} = \sum_{v'',J_g} \left| \langle \phi_g^{v'',J_g} | \phi^{v',J_{exc}}_{2S+1\Sigma}(R) \rangle_R + \langle \phi_g^{v'',J_g} | \phi^{v',J_{exc}}_{2S+1\Pi}(R) \rangle_R \right|^2 K_{PA} = p^{v',J_{exc}}_{mol} K_{PA}. \tag{4.63}$$

Méthodologie de l'étude de la formation de molécules ultra-froides pour la limite de dissociation ^{87}Rb$(5s\,^2S_{1/2})$+^{84}Sr$(5s5p\,^3P_{0,1,2})$

1. Calcul MFGH sur l'état électronique fondamental (X) $^2\Sigma^+$ dans le cas de Hund (a) permettant d'obtenir les niveaux rovibrationnels ϕ_g^{v'',J_g} (R).
2. Calcul MFGH sur les états électroniques excités (3) $^2\Sigma^+$, (2) $^2\Pi$, (1) $^4\Sigma^+$ et (1) $^4\Pi$ couplés par l'interaction spin-orbite (voir l'équation (2.34) pour $|\Omega_{exc}| = 1/2$ et l'équation (2.33) pour $|\Omega_{exc}| = 3/2$) dans le cas de Hund (a), permettant d'obtenir les composantes $\phi_{^2\Sigma}^{v',3/2,|\Omega_{exc}|}(R)$ et $\phi_{^2\Pi}^{v',3/2,|\Omega_{exc}|}(R)$ pour tous les niveaux rovibrationnels de ces états électroniques excités.
3. Calcul des facteurs de Franck-Condon.
4. Calcul de la fraction de molécules créées $p_{mol}^{v',J_{exc}}$ en sommant les facteurs de Franck-Condon sur tous les niveaux rovibrationnels de l'état électronique fondamental.
5. Calcul des éléments de matrice du moment dipolaire $\mu^2_{v',J_{exc}->v'',J_g}$ en utilisant (4.60).
6. Calcul des populations niveaux rovibrationnels $pop_{v',J_{exc}->v'',J_g}$.

TABLE 4.3 – Méthodologie de l'étude de la formation de molécule pour la limite de dissociation ^{87}Rb$(5s\,^2S_{1/2})$+^{84}Sr$(5s5p\,^3P_{0,1,2})$.

Le facteur $p_{mol}^{v',J_{exc}}$ est particulièrement intéressant. Il représente la fraction de molécules formées dans l'état électronique fondamental. À l'inverse, $1 - p_{mol}^{v',J_{exc}}$ représente la probabilité de perte d'atomes du piège après l'émission spontanée. Il faut néanmoins être prudent quant à l'hypothèse de négliger la dépendance du TDM. Elle est en général très bonne pour la photoassociation proche d'une transition atomique permise, comme ce fut montré pour les molécules bialcalines. Par contre, pour les fréquences proches d'une transition atomique interdite, nous avons vu l'importance de cette dépendance et il faudra donc être prudent dans l'interprétation des résultats.

L'autre problème de la formation de molécule ultra-froide induit par l'émission spontanée est la distribution vibrationnelle des molécules formées. Cette distribution illustre que les molécules formées ne sont pas refroidies vibrationnellement. Or, pour les applications, il est nécessaire d'avoir toutes les molécules dans l'état fondamental rovibronique. La population des niveaux vibrationnels est calculée de la façon suivante :

$$pop_{v',J_{exc}->v'',J_g} = \frac{\mu^2_{v',J_{exc}->v'',J_g}}{\sum_{v''',J_g} \mu^2_{v',J_{exc}->v''',J_g}}. \tag{4.64}$$

Dans ce cas-ci, comme nous utilisons les TDME, sa dépendance en R est bien prise en compte.

4.4.2 Limite de dissociation ^{87}Rb$(5s\,^2S_{1/2})$+^{84}Sr$(5s5p\,^3P_{0,1,2})$

La méthodologie des calculs est expliquée dans la table 4.3. Pour étudier la perte des atomes du piège à cause de l'émission spontanée, nous avons reporté la fraction de molécules créées $\sum_{v''} |\langle\phi_{v'}|\phi_{v''}\rangle|^2$ dans la figure 4.6. En fonction de la fréquence du laser de PA, elle diminue pour (4) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ (ligne noire dans l'encadré (c)) et (5) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ (ligne noire dans l'encadré (b)). Cette diminution résulte de l'augmentation du recouvrement entre le niveau vibrationnel de l'état électronique excité et les états du continuum de l'état électronique fondamental. Les premiers niveaux vibrationnels (v'=0-10) des états électroniques (4) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ et (5) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ ont

ainsi l'avantage de se relaxer presque exclusivement vers des niveaux moléculaires. Les pertes des atomes du piège sont alors minimisées. Pour les états (6) $\Omega = \frac{1}{2}$ (ligne rouge dans l'encadré (b)), (7) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ (ligne noire dans l'encadré (a)) et (8) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ (ligne noire dans l'encadré (a)), une tendance moins nette apparait. On peut néanmoins remarquer une augmentation globale de la fraction de molécules formées. Celle-ci vient du mélange doublet-quadruplet comme déjà expliqué pour les taux de PA.

Ensuite afin d'étudier le problème des molécules chaudes vibrationnellement, la figure 4.7 montre les distributions vibrationnelles des niveaux du fondamental après l'émission spontanée en partant de différents niveaux photoassociés (représentés par une flèche sur la figure 4.3).

- Niveaux profonds ($v' = 5$ de (4) $|\Omega| = \frac{1}{2}$, $v' = 10$ de (5) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ et $v' = 10$ de (2)$|\Omega| = \frac{3}{2}$) : le niveau vibrationnel du fondamental le plus peuplé après relaxation des niveaux profonds est le niveau $v'' = 0$ (voir courbes rouge et bleu dans l'encadré (a) et la courbe rouge dans l'encadré (b) de la figure 4.7) et ceci est potentiellement intéressant pour la formation de molécules dans leur niveau rovibronique fondamental. Cette relaxation favorable peut s'expliquer par la position des distances d'équilibre de l'état électronique fondamental et des états électroniques excités.
- Niveaux intermédiaires ($v' = 44$ de (4) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ et $v' = 59$ de (2) $|\Omega| = \frac{3}{2}$) qui comme vu plus haut ont les taux de PA les plus importants : ces niveaux donnent des larges distributions (voir lignes noires dans les encadrés (a) et (b)), occupant un grand nombre de niveaux de l'état fondamental.
- Niveaux proches de la limite de dissociation ($v' = 129$ de (4) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ et $v' = 124$ de (2) $|\Omega| = \frac{3}{2}$) : le niveau avec le taux maximal de PA (voir lignes noires dans les encadrés (a) et (b)) donne des larges distributions, occupant un grand nombre de niveaux de l'état fondamental. Enfin, quand la photoassociation est effectuée au voisinage de l'asymptote (voir ligne verte dans l'encadré (a) et ligne bleue dans l'encadré (b)), différents niveaux avec une énergie de liaison inférieure à 200 cm^{-1} sont peuplés. Les populations des derniers niveaux du fondamental tendent vers 0 à cause de la valeur nulle du TDM à longue distance.

En conclusion, si on considère uniquement les niveaux vibrationnels appartenant aux états électroniques tendant vers les limites de dissociation $^{87}Rb(5s\,^2S_{1/2}) + {}^{84}Sr(5s5p\,^3P_{0,1,2})$, la meilleure stratégie semble en photoassociant dans un des premiers niveaux vibrationnels des états électroniques (4) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ et (5) $|\Omega| = \frac{1}{2}$.

4.4.3 Limite de dissociation $^{87}\mathbf{Rb}(5p\,^2P_{1/2,3/2})+ {}^{84}\mathbf{Sr}(5s^2\,^1S_0)$

La méthodologie des calculs est expliquée dans la table 4.4. La fraction de molécules créées est montrée sur la figure 4.8). Nous remarquons qu'en augmentant la fréquence du laser de PA, nous avons d'abord une diminution de la fraction de molécules formées, ensuite elle a tendance à réaugmenter, et enfin elle rechute brutalement lorsque l'on s'approche de la limite de dissociation. A l'approche des limites de dissociation où les taux de PA sont les plus importants, la fraction de molécules formées avoisine 30-40 %. La fraction de plus de 60 % restante donne des atomes séparés qui peuvent s'enfuir du piège optique.

L'étude de la distribution vibrationnelle après émission spontanée est plus avantageuse pour les niveaux vibrationnels photoassociés proches de l'une des deux limites de dissociation. En effet, ceux-ci se relaxent quasi-exclusivement vers un seul niveau vibrationnel du fondamental. Ceci reflète une matrice de Franck-Condon quasi-diagonale. Ce comportement est illustré pour peupler les 5 derniers niveaux du fondamental sur la figure 4.9. [14] Par exemple, pour le dernier

14. Il est important de noter que la représentation des distributions vibrationnelles est différente de celle de la figure 4.7. Dans le premier cas, chaque courbe correspond à un niveau vibrationnel photoassocié et chaque point à un niveau vibrationnel de l'état électronique, alors que dans ce cas-ci, c'est l'inverse.

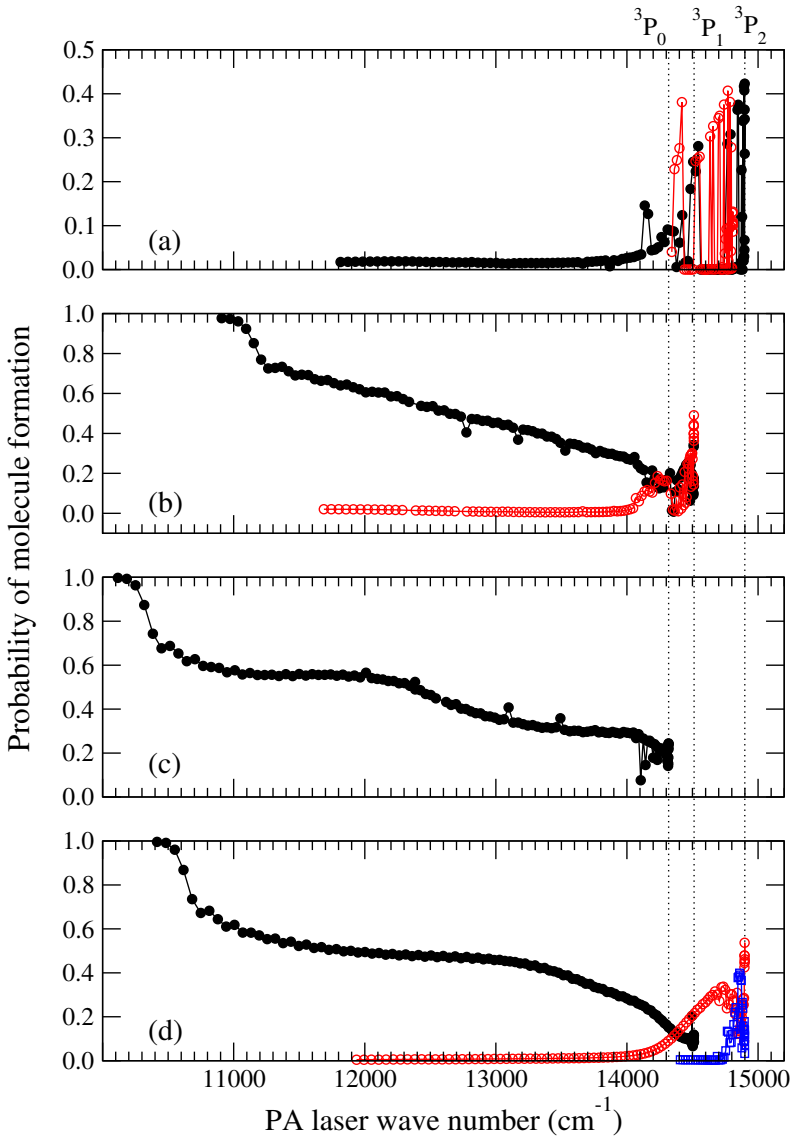

FIGURE 4.6 – Fraction de molécules ultra-froides formées après relaxation d'un niveau vibrationnel photoassocié en fonction de la longueur d'onde du laser de photoassociation. Les niveaux vibrationnels appartiennent à des états électroniques qui tendent vers les limites de dissociation ^{87}Rb$(5s\,^2S_{1/2})$+^{84}Sr$(5s5p\,^3P_{0,1,2})$ en fonction du nombre d'onde du laser PA. Chaque courbe représente un état électronique excité différent et chaque point de ces courbes représente un niveau vibrationnel différent appartenant à l'état électronique correspondant. Les différents seuils de dissociation sont indiqués par des lignes verticales pointillées. La correspondance entre les courbes et les états électroniques est la suivante : (a) (7) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ en noir avec des cercles pleins, et (8) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ en rouge avec des cercles vides. (b) (5) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ en noir avec des cercles pleins, et (6) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ en rouge avec des cercles vides. (c) (4) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ en noir avec des cercles pleins. (d) (2) $|\Omega| = \frac{3}{2}$ en noir avec des cercles pleins, (3) $|\Omega| = \frac{3}{2}$ en rouge avec des cercles vides, (4) $|\Omega| = \frac{3}{2}$ en bleu avec des carrés pleins.

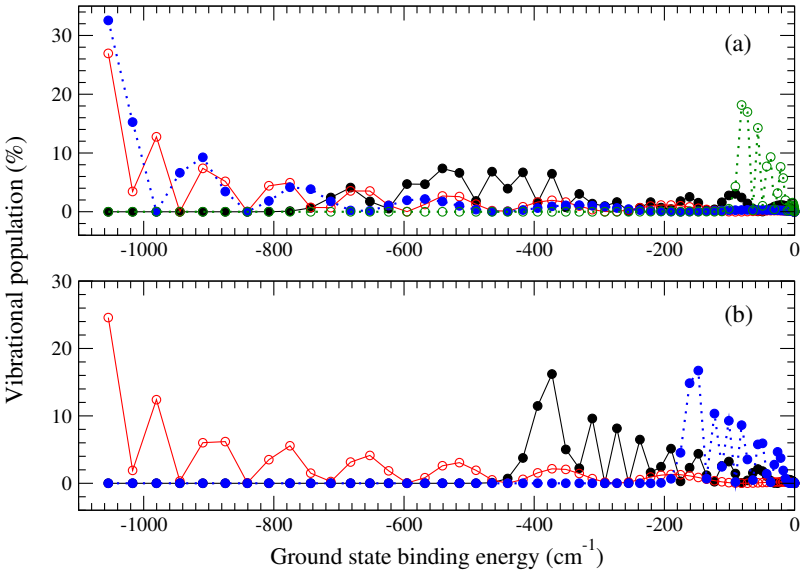

FIGURE 4.7 – Distribution des populations vibrationnelles (en pourcentage) des molécules ultra-froides de ^{87}Rb^{84}Sr créées après l'émission spontanée en partant de differents niveaux photoassociés des états (4) $|\Omega| = \frac{1}{2}$, (5)$|\Omega| = \frac{1}{2}$ and (2) $|\Omega| = \frac{3}{2}$ states. (a) les niveaux $v' = 44$ (ligne noire avec des cercles peins), $v' = 10$ (ligne rouge avec des cercles vides), et $v' = 129$ (ligne verte pointillée avec des cercles vides) de l'état (4)$|\Omega| = \frac{1}{2}$ et le niveau $v' = 5$ (ligne bleue pointillée avec des cercles pleins) de l'état (5)$|\Omega| = \frac{1}{2}$. (b) les niveaux $v' = 59$ (ligne noire avec des cercles pleins), $v' = 10$ (ligne rouge avec des cercles vides) and $v' = 124$ (ligne bleue pointillée avec des cercles pleins) de l'état (2) $|\Omega| = \frac{3}{2}$.

Méthodologie de l'étude de la formation de molécules ultra-froides pour la limite de dissociation ^{87}Rb(5p $^2P_{1/2,3/2}$)+^{84}Sr($5s^2\,{}^1S_0$)

1. Calcul MFGH sur l'état électronique fondamental (X) $^2\Sigma^+$ dans le cas de Hund (a) permettant d'obtenir les niveaux rovibrationnels ϕ_g^{v'',J_g} (R).
2. Calcul MFGH sur les états électroniques excités (m) $^2\Sigma^+$ et (m) $^2\Pi$ couplés par l'interaction spin-orbite (voir équation (2.32) pour $|\Omega = 1/2|$) dans le cas de Hund (a), permettant d'obtenir les composantes $\phi_{^2\Sigma}^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}(R)$ et $\phi_{^2\Pi}^{v',J_{exc},|\Omega_{exc}|}(R)$ pour tous les niveaux rovibrationnels de ces états électroniques excités.
3. Calcul des facteurs de Franck-Condon.
4. Calcul de la fraction de molécules créées $p_{mol}^{v',J_{exc}}$ en sommant les facteurs de Franck-Condon sur tous les niveaux rovibrationnels de l'état électronique fondamental.
5. Calcul des éléments de matrice du moment dipolaire $\mu^2_{v',J_{exc}->v'',J_g}$.
6. Calcul des populations niveaux rovibrationnels $pop_{v',J_{exc}->v'',J_g}$.

TABLE 4.4 – Méthodologie de l'étude de la formation de molécules ultra-froides pour la limite de dissociation ^{87}Rb(5p $^2P_{1/2,3/2}$)+^{84}Sr($5s^2\,{}^1S_0$).

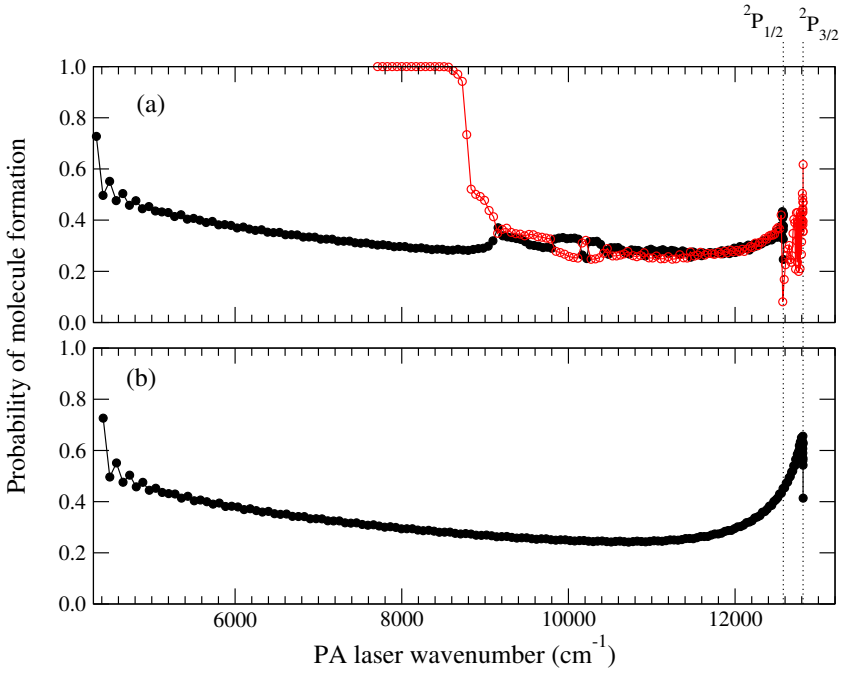

FIGURE 4.8 – Fraction de molécules formées après relaxation d'un niveau vibrationnel photoassocié en fonction du nombre d'onde du laser de photoassociation. Les niveaux vibrationnels appartiennent à des états électroniques (a) (2) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ (ligne noire avec des cercles pleins), (3)$|\Omega| = \frac{1}{2}$ (ligne rouge avec des cercles vides) et (b) (1)$|\Omega| = \frac{3}{2}$. Ces états électroniques tendent vers les limites de dissociation Rb($5p\,^2P_{1/2,3/2}$)+Sr($5s^2\,^1S_0$). Les différents seuils de dissociation sont indiqués par des lignes verticales pointillées.

niveau vibrationnel du fondamental (v"=65), il est peuplé à 97.75 %, 99.98 % et 99.94 % en partant du dernier niveau de l'état (2) $|\Omega| = \frac{1}{2}$,(3) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ et (1) $|\Omega| = \frac{3}{2}$, respectivement. La pureté de la relaxation diminue lorsque le désaccord par rapport à la transition atomique [15] augmente. Ainsi, seules des molécules faiblement liées peuvent être efficacement formées mais avec une grande pureté. Ceci est en accord avec les calculs de la référence [47] qui se basait seulement sur les facteurs de Franck-Condon [16], et qui trouvait une matrice de Franck-Condon quasi-diagonale.

Cette étude de la relaxation par émission spontanée renforce donc encore plus la stratégie d'utiliser un des états vibrationnels proche d'une des limites de dissociation ^{87}Rb($5p\,^2P_{1/2,3/2}$) + ^{84}Sr($5s^2\,^1S_0$).

15. $\Delta_{at} = \omega_{at} - \omega_{PA}$ où ω_{at} est la fréquence de la transition entre les états atomiques.
16. L'utilisation de ceux-ci est en effet bonne pour une transition atomique permise comme nous l'avons déjà illustré précédemment.

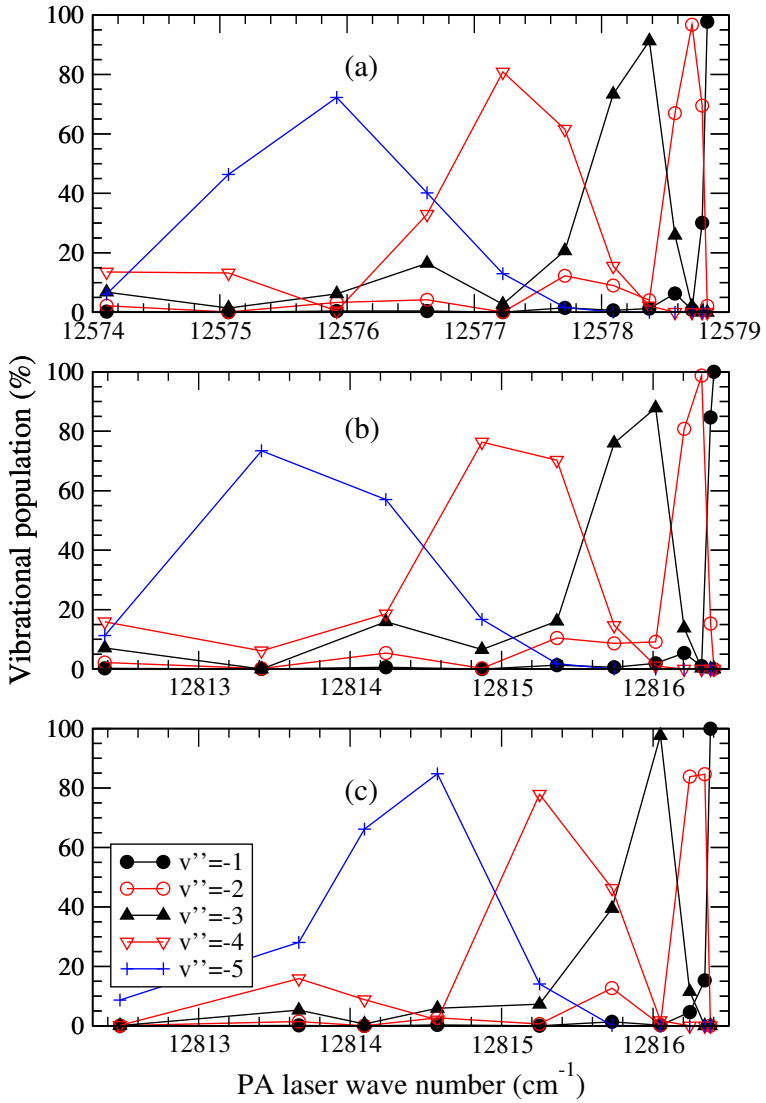

FIGURE 4.9 – Distributions des populations vibrationnelles (en pourcentage) des cinq derniers niveaux (noté $v'' = -1, -2, -3, -4, -5$) de l'état fondamental électronique de $^{87}Rb^{84}Sr$, générée après émission spontanée des niveaux photoassociés appartenant aux états électroniques (a) (2) $|\Omega| = \frac{1}{2}$, (b) (3) $|\Omega| = \frac{1}{2}$, et (c) (1) $|\Omega| = \frac{3}{2}$.

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné en détail la théorie de la photoassociation. L'équation (4.35) nous a permis de calculer des taux de photoassociation à faible intensité pour ^{87}Rb^{84}Sr. Ceci nous a permis d'identifier certaines stratégies pour la formation de molécules ultra-froides de ^{87}Rb^{84}Sr à l'aide de la photoassociation. La stratégie la plus prometteuse est d'utiliser un laser légèrement décalé vers le rouge par rapport à la transition d'excitation $5s^2\mathrm{S}_{1/2} \rightarrow 5p^2\mathrm{P}_{1/2,3/2}$ du rubidium. Dans cette région spectrale, nous avons calculé des taux de photoassociation importants de l'ordre de $10^{-12} - 10^{-11}$ cm^{3}s^{-1}. En plus, nous avons remarqué que la relaxation par émission spontanée avait certains avantages. Malgré le fait qu'elle engendre 60 % de perte d'atomes du piège, l'émission spontanée forme des molécules peuplant uniquement un seul niveau vibrationnel de l'état électronique fondamental. Les molécules formées sont donc également vibrationnellement froides en plus de l'être translationnellement. Un dernier avantage de cette stratégie est l'accessibilité de la source laser. En effet, le laser à utiliser serait simplement le même que celui pour la photoassociation de Rb_2.

Une autre stratégie serait de photoassocier les molécules dans les premiers états vibrationnels des états électroniques excités (4) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ ou (5) $|\Omega| = \frac{1}{2}$. Les taux de PA sont alors plus faibles de l'ordre de $10^{-16} - 10^{-15}$ cm^{3}s^{-1}. Par contre, l'émission spontanée engendre peu de pertes d'atomes du piège. De plus, la plus grande partie des molécules formées occupent le niveau vibrationnel fondamental (v"=0). Dans ce cas, la fréquence du laser à utiliser serait de l'ordre de 11000 cm^3s^{-1}.

Nous avons également montré qu'utiliser un laser légèrement décalé vers le rouge par rapport à la transition d'excitation $5s^2\ ^1S_0 \rightarrow 5s5p\ ^3P_{0,1,2}$ du strontium donnait des taux de PA très faibles à cause de la valeur asymptotique nulle du moment dipolaire de transition. Cette stratégie semble une impasse.

Enfin, de manière générale, dans ce chapitre, nous avons vu les faiblesses de la photoassociation. Ceci permet d'ouvrir des perspectives pour les prochains chapitres. Comme illustré plusieurs fois dans ce chapitre, un problème majeur de la formation de molécule à l'aide de la photoassociation est l'étape d'émission spontanée qui suit. Elle transforme l'ensemble en un processus incohérent avec un contrôle limité sur la formation de molécules et sur la longueur de diffusion. On obtient ainsi des pertes d'atomes importantes et des molécules formées vibrationnellement chaudes.

Dans la suite de la thèse, nous allons considérer des méthodes plus efficaces que la photoassociation et qui n'ont pas ce problème de l'émission spontanée. Comme discuté dans le chapitre 3, le problème de l'émission spontanée est qu'il induit un caractère incohérent au transfert. Une piste de solution est de plutôt utiliser des méthodes cohérentes présentées dans ce chapitre 3. Dans le chapitre suivant, la création de molécules ultra-froides est étudiée en utilisant un STIRAP.

Chapitre 5

Formation de molécules ultra-froides à l'aide d'un STIRAP dans un piège harmonique confinant

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que la limitation principale de la photoassociation était son caractère incohérent à cause de l'émission spontanée. L'élaboration de méthodes cohérentes à l'aide de lasers est donc une piste à suivre pour améliorer la méthode. Comme évoqué dans le chapitre 3, l'une des méthodes cohérentes les plus efficaces est le STIRAP, et dans ce chapitre, nous étudions l'utilisation de celui-ci pour former des molécules ultra-froides. Dans la première section, nous montrons les difficultés d'implanter un STIRAP lorsque l'état initial est un état du continuum. Dans la deuxième section, nous montrons comment la présence d'un piège confinant peut être une solution. Dans la troisième partie, nous dérivons l'hamiltonien d'une paire atomique dans un piège harmonique et dans la quatrième section, nous illustrons les différences entre les états propres d'une paire libre et ceux d'une paire piégée. Dans la cinquième section, nous prédisons une série de schémas STIRAP possibles pour former des molécules de $^{87}Rb^{84}Sr$, et nous simulons ceux-ci dans la sixième section. Cette formation de molécules peuple un niveau vibrationnel excité de la molécule. Un second STIRAP pour transférer vers le niveau fondamental absolu (électronique, vibrationnel et rotationnel) est considéré dans la section 7. Enfin, dans la section 8, nous verrons comment fusionner les 2 STIRAP en un A-STIRAP ou en un S-STIRAP.

5.1 Un STIRAP à partir d'un continuum ?

Au chapitre 3, nous avons vu les principes et l'efficacité du STIRAP. Lors de la formation d'un lien chimique, initialement, le système occupe les états d'un continuum. Plus particulièrement, l'état initial n'est pas un état pur mais est un mélange incohérent d'états du continuum de dissociation. Une première difficulté pour le transfert cohérent est que celui-ci ne change pas l'entropie d'un système. Shapiro *et al.* ont contourné ce problème en représentant les deux atomes en collision par un paquet d'ondes gaussien. Néanmoins, dans ce cas, l'état initial est écrit sous la forme d'une seule fonction d'onde, ne décrivant pas le mélange statistique d'états et l'entropie. Par contre, ce paquet d'ondes gaussien prend bien en compte la distribution en énergie. En partant de cet état initial, Shapiro *et al.* montre qu'il est possible de faire un passage adiabatique vers un état lié moléculaire [159–164]. Malgré les faiblesses de la description de l'état initial par une fonction d'onde, ce résultat est assez remarquable car un passage adiabatique en partant d'un continuum est a priori contre-intuitif. En effet, la présence du continuum s'oppose à la condition d'adiabaticité habituelle que la variation des angles de mélange soit inférieure à la différence d'énergie entre les états propres. La méthode résultante est parfois ap-

pelée photoassociation par passage adiabatique (Adiabatic Passage Photoassociation), plutôt que STIRAP.

Une deuxième difficulté est la nécessité de respecter la condition d'adiabaticité (3.53). Le recouvrement entre les fonctions d'onde d'un état du continuum et d'un niveau vibrationnel de l'état électronique excité étant faible, les intensités laser pour la transition de pompe sont de l'ordre de 10^5 W/cm^2 [162], bien plus importante que pour des STIRAP entre niveaux rovibrationnel d'une molécule. Pour les durées des impulsions dans ces travaux (de l'ordre de ns-μs), ces intensités ne sont pas possibles expérimentalement. Ce point peut être amélioré en se plaçant au voisinage d'une résonance de Feshbach, où l'amplitude de la fonction d'onde croit fortement à courte distance, ce qui augmente le recouvrement avec le niveau vibrationnel de l'état électronique excité.

Enfin, une dernière difficulté est que les impulsions ne vont agir que sur les paires d'atomes qui sont en collision. Dans une vision semi-classique, la transition de pompe se fait lorsque les 2 atomes en collisions sont à une distance R_C telle que la fréquence du laser est résonante avec l'écart des énergies potentielles de l'état électronique initial et de l'état électronique excité. Pour transférer l'ensemble du gaz atomique en un gaz moléculaire, il faut appliquer un grand nombre de séquences d'impulsions. Malheureusement, une séquence d'impulsions peut dissocier les molécules formées lors des séquences précédentes. Entre chaque séquence d'impulsions, il faut ainsi une étape afin de protéger les molécules formées. Ce qui est loin d'être évident.

Une stratégie pour résoudre ces problèmes est de partir d'un gaz dégénéré [165–168], plutôt que non-dégénéré. Dans ce cas, le système peut être décrit par une fonction d'onde macroscopique et le raisonnement du passage adiabatique de Shapiro *et al.* est valide. De plus, comme c'est sur la fonction d'onde macroscopique qu'agit la séquence d'impulsions, celle-ci va induire le transfert de l'ensemble du gaz thermique. Plus besoin d'utiliser un grand nombre de séquences d'impulsions. L'autre avantage des gaz dégénérés est l'augmentation de l'élément de matrice. C'est ce qu'on appelle l'augmentation de Bose [166]. Dans ce cas, l'élément de matrice du TDM est proportionnel à la racine de la densité du gaz. Cette formation de gaz dégénéré moléculaire à l'aide d'une séquence STIRAP a été effectuée pour Sr_2 [165].

Une autre stratégie est de discretiser le continuum de dissociation à l'aide d'un piège confinant et de retrouver le schéma à trois états du STIRAP. Nous voyons cela dans la section suivante.

5.2 Avantages de confiner les atomes

Dans la sous-section précédente, nous avons vu les difficultés de faire un STIRAP en partant d'un continuum. Une des stratégies pour résoudre celles-ci est de transformer le continuum en une série d'états discrets par quantification du mouvement translationnel. Cette quantification a pour origine le piégeage des atomes dans un réseau optique. Dans celui-ci, les atomes sont localisés sur les sites du réseau optique. Le potentiel ressenti par les atomes au niveaux des sites est de forme harmonique, caractérisé par une certaine fréquence ω_{trap}. Lorsque la barrière entre deux sites n'est pas trop importante, les atomes peuvent en plus passer d'un site à l'autre par effet tunnel. Deux paramètres sont importants : l'interaction U entre deux atomes sur un site, et l'élément de matrice J_t de l'effet tunnel entre deux sites.

En fonction du rapport U/J_t qui peut être contrôlé à partir de l'intensité des lasers créant le réseau optique, les atomes peuvent être dans deux phases : la phase superfluide ou l'isolant de Mott [169]. Lorsque ce rapport U/J_t est faible, on est dans le régime superfluide. Le nombre d'atomes par site est alors important et l'effet tunnel entre sites est assez important. De plus, la fréquence du mouvement des atomes dans chaque site est faible, et un grand nombre d'états du piège est peuplé. Si la densité d'états (nombre d'états du piège par unité d'énergie) est suffisamment grande, la situation est quasi-identique à celle d'un continuum. Lorsque l'intensité

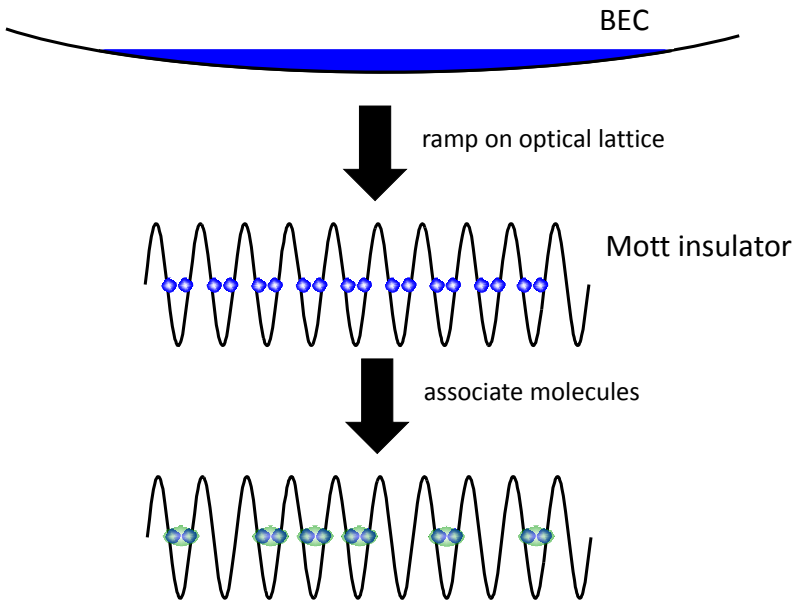

FIGURE 5.1 – Illustration du principe de la formation de molécules homonucléaires à l'aide d'un STIRAP dans un piège confinant. Initialement, les atomes sont dans une phase superfluide. Une augmentation de l'intensité du laser créant le réseau optique induit une transition vers un isolant de Mott avec 2 atomes par site. Un STIRAP peut ensuite être appliqué afin d'associer chaque paire d'atomes en molécule. Figure tirée d'une présentation de F. Schreck (communication privée).

est augmentée, une transition entre la phase superfluide et la phase d'isolant de Mott apparaît. Dans cette dernière phase, quelques atomes occupent chaque site. En jouant sur l'intensité, il est possible de contrôler le nombre d'atomes par site. Le passage par effet tunnel est alors quasi-inexistant. La situation est comparable à celle des électrons dans un isolant, d'où le nom d'isolant de Mott. Pour la formation de molécules ultra-froides, il est intéressant d'avoir une paire atomique à chaque site. Dans le cas d'une réaction homonucléaire, il faut former un isolant de Mott avec deux atomes par site (voir fig. 5.1) alors que dans le cas d'une réaction hétéronucléaire, il faut faire recouvrir deux isolants de Mott possédant chacun un atome par site. Une séquence STIRAP est ensuite appliquée pour former des molécules. L'avantage de la disposition présentée est que chaque séquence d'impulsions du STIRAP agit indépendamment sur chaque paire. Il n'y a donc pas besoin de faire plusieurs séquences d'impulsions.

Un autre avantage d'augmenter la fréquence du piège optique est que la fréquence du mouvement des atomes augmente. Ainsi, l'écart d'énergie entre les états augmente et lorsque cet écart devient plus important que l'énergie thermique, tous les atomes occupent alors l'état le plus bas. Le schéma à trois états du STIRAP peut être ainsi retrouvé.

A l'aide d'une pince optique [170, 171], le principe peut être appliqué à une seule paire atomique. Contrairement au réseau optique où des lasers de direction opposée sont appliqués, une pince optique est formée par un rayon laser focalisé. L'interaction de la polarisabilité de l'atome avec le champ électrique du laser focalisé crée un potentiel harmonique dans lequel un seul atome peut être piégé. Pour la formation de molécules, 2 atomes sont piégés dans des pinces optiques différentes et on recouvre les deux (voir fig. 5.2). Ceci permet de contrôler une seule réaction. Une seule molécule est ainsi formée. Ça n'a donc pas d'intérêt si l'objectif est la formation d'un grand ensemble de molécules. Par contre, ça pourrait en avoir pour des applications d'information quantique [171].

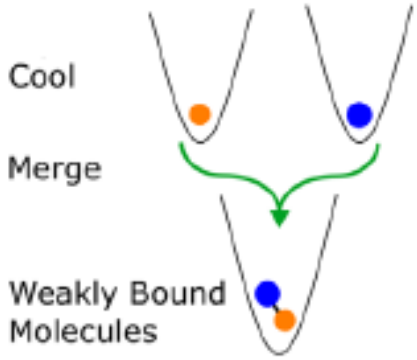

FIGURE 5.2 – Principe de la formation d'une molécule à l'aide de pinces optiques [170, 171]

5.3 Hamiltonien d'une paire atomique dans un piège harmonique

Le but de cette section est de dériver l'Hamiltonien de la paire atomique piégée dans le même site. Dans un premier temps, nous voyons comment écrire le potentiel ressenti par les deux atomes dans le piège. Dans un deuxième temps, nous voyons la séparation entre le mouvement du centre de masse et celui relatif et les approximations résultantes.

5.3.1 Potentiel harmonique ressenti par un atome piégé à un site

Le piégeage des atomes par le réseau optique se base sur l'interaction entre le dipôle induit des atomes et le champ électrique des lasers de piégeage. Le potentiel d'un réseau optique 3D ressenti par l'atome (1 ou2) s'écrit

$$V_{lat,(1,2)} = \frac{\alpha_{(1,2)}}{\epsilon_0 c}\left(I_x^{lat}\sin^2\left(\frac{2\pi}{\lambda_x^{lat}}X_{(1,2)}\right) + I_y^{lat}\sin^2\left(\frac{2\pi}{\lambda_y^{lat}}Y_{(1,2)}\right) + I_z^{lat}\sin^2\left(\frac{2\pi}{\lambda_z^{lat}}Z_{(1,2)}\right)\right), \quad (5.1)$$

où $\alpha_{1,2}$ est la polarisabilité dipolaire dynamique de l'atome 1 ou 2 à la fréquence du laser du piège, λ_i^{lat} et I_i^{lat} sont les longueurs d'onde et les intensités des lasers (créant le réseau optique) dans la direction i (x, y ou z) et X, Y et Z les déplacements de l'atome par rapport au centre du site.

Pour montrer l'approximation harmonique autour d'un site, nous allons le faire dans une direction (x). La première étape est de prendre la série de Taylor du $\sin^2$ autour de la position du site (que nous fixons à $X = 0$) :

$$\sin^2\left(\frac{2\pi}{\lambda_x^{lat}}X_{(1,2)}\right) \approx \left(\frac{2\pi}{\lambda_x^{lat}}X_{(1,2)}\right)^2. \quad (5.2)$$

Ceci donne

$$V_{lat,(1,2),x} \approx \frac{\alpha_{(1,2)}I_x^{lat}}{\epsilon_0 c}\left(\frac{2\pi}{\lambda_x^{lat}}\right)^2 X_{(1,2)}^2. \quad (5.3)$$

Ceci est à rapprocher du potentiel harmonique de type $\frac{1}{2}M_{(1,2)}\omega_{trap,(1,2),x}^2 X_{1,2}^2$. La fréquence d'oscillation de l'atome dans le piège prend ainsi comme expression

$$\omega_{trap,(1,2),x} = \frac{2\pi}{\lambda_x^{lat}}\sqrt{\frac{2\alpha_{(1,2)}I_x^{lat}}{M_{(1,2)}\epsilon_0 c}}. \quad (5.4)$$

Le même raisonnement peut être appliqué le long des directions y et z et le potentiel ressenti par chacun des atomes situé dans un site d'un piège optique 3D peut être écrit comme la somme de trois potentiels harmoniques

$$V_{lat,(1,2)} = \frac{1}{2}M_{(1,2)}\omega^2_{trap,(1,2),x}X^2_{(1,2)} + \frac{1}{2}M_{(1,2)}\omega^2_{trap,(1,2),y}Y^2_{(1,2)} + \frac{1}{2}M_{(1,2)}\omega^2_{trap,(1,2),z}Z^2_{(1,2)}. \quad (5.5)$$

Dans la suite, on va considérer que les intensités et les longueurs d'onde des lasers sont les mêmes. On a alors un réseau 3D isotrope

$$V_{lat,(1,2)} = \frac{1}{2}M_{(1,2)}\omega^2_{trap,(1,2)}\left(X^2_{(1,2)} + Y^2_{(1,2)} + Z^2_{(1,2)}\right), \quad (5.6)$$

où

$$\omega_{trap,(1,2)} = \frac{2\pi}{\lambda^{lat}}\sqrt{\frac{2\alpha_{(1,2)}I^{lat}}{M_{(1,2)}\epsilon_0 c}}. \quad (5.7)$$

Comme les polarisabilités et les masses sont données par la molécule cible [1], le paramètre principal pour ajuster la fréquence du piège est l'intensité des lasers du piège. Dans la suite, lorsqu'on parlera d'augmentation de la fréquence du piège, cela impliquera l'augmentation de cette intensité. Il est important de noter sa dépendance en $\sqrt{I}$.

5.3.2 Séparation du mouvement relatif et du centre de masse

Les termes liés aux réseau optique (5.6) sont ajoutés à l'hamiltonien total (2.2). Cet hamiltonien peut s'écrire en fonction de la position du centre de masse et de la position relative des atomes de la façon suivante [2] :

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{trap}} = &-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2_{\vec{R}_{\text{CM}}} + \frac{1}{2}M\omega^2_{\text{CM}}R^2_{\text{CM}} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2_{\vec{R}} + \frac{1}{2}\mu\omega^2_{rel}R^2 \\ &+ V_{\text{anharm}}(\vec{R}_{\text{CM}}, \vec{R}) + \mu\Delta\omega\vec{R}_{\text{CM}}.\vec{R} + \hat{H}_{rot} + \hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO}\end{aligned}. \quad (5.8)$$

Les deux premiers termes représentent le mouvement du centre de masse dans le piège, avec une fréquence $\omega_{\text{CM}} = \sqrt{\frac{M_1\omega^2_{trap,1}+M_2\omega^2_{trap,2}}{m_1+m_2}}$. Les termes suivants décrivent le mouvement relatif de la paire atomique en présence d'un piège de fréquence $\omega_{rel} = \sqrt{\frac{M_2\omega^2_{trap,1}+M_1\omega^2_{trap,2}}{M_1+M_2}}$.

Ces deux mouvements sont en principe couplés par des termes anharmoniques V_{anharm} et par un terme dynamique proportionnel à $\vec{R_{\text{CM}}}.\vec{R}$. Le terme anharmonique peut être négligé si nous supposons que les atomes sont piégés dans les états du piège les plus bas en énergie, ce qui est le cas pour les températures ultra-froides considérées. Le terme dynamique peut être négligé si la différence de fréquences ressentie par chaque espèce $\Delta\omega = |\omega_{trap,1} - \omega_{trap,2}|$ est faible. Les carrés de celles-ci sont proportionnels à leur polarisabilité et à l'inverse de leur masse (voir eq. (5.7). La condition pour négliger le terme dynamique est donc

$$\frac{\omega^2_{trap,1}}{\omega^2_{trap,2}} = \frac{\alpha_1 M_2}{\alpha_2 M_1} \approx 1. \quad (5.9)$$

Dans notre cas, nous avons pris pour les fréquences les valeurs expérimentales utilisées dans le groupe de F. Schreck : $2\pi\times65$ kHz pour ^{84}Sr et $2\pi\times110$ kHz pour ^{87}Rb. Saenz *et al.* [172–174] ont étudié l'impact du terme dynamique. Ceux-ci montrent une faible influence du terme dynamique

1. Le changement d'isotope peut faire légèrement varier la fréquence du piège. Néanmoins, la possibilité de contrôle sur la fréquence du piège est limitée.

2. Pour rappel, $\vec{R}_{CM} = \frac{M_1\vec{R}_1+M_2\vec{R}_2}{M_1+M_2}$, $M = \frac{M_1+M_2}{2}$ et $\mu = \frac{M_1M_2}{M_1+M_2}$.

lorsque le rapport $\frac{a}{a_\omega}$ est faible, où $a_\omega = \frac{1}{\sqrt{\mu\omega_{rel}}}$ est la longueur caractéristique du mouvement relatif dans le piège. Dans le cas que nous considérons, $a_\omega = 969$ a.u. est beaucoup plus grande que la longueur de diffusion (90.9 a_0). Les effets du terme dynamique doivent donc être mineurs et dans la suite, nous le négligeons. La séparation du mouvement du centre de masse et du mouvement relatif peut alors être faite. Une autre conséquence de la faible valeur du rapport de $\frac{a}{a_\omega}$ est que le piège confinant n'induit pas une modification importante des états électroniques fondamental et excités, au moins dans le domaine des courtes distances R.

5.4 États propres de deux atomes ultra-froids dans un piège harmonique isotrope 3D

Il faut donc résoudre le problème du mouvement relatif dans un piège harmonique avec l'hamiltonien

$$\hat{H}^{rel}_{trap} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2_{\vec{R}} + \frac{1}{2}\mu\omega^2_{rel}R^2 + \hat{H}_{rot} + \hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO}. \tag{5.10}$$

Les problèmes électroniques et du couplage spin-orbite sont inchangés et sont résolus comme dans la section 2. Il reste le problème du mouvement nucléaire à résoudre. Pour cela, la méthode MFGH est utilisée comme dans les chapitres précédents. La principale différence à la situation en l'absence d'un piège harmonique est que les états au-dessus de la limite de dissociation sont désormais normalisés à 1, et non plus en énergie comme pour les états de collision. Après les calculs MFGH, il n'est ainsi plus nécessaire de renormaliser à l'aide de la densité d'états. La discrétisation de ces états dans la méthode MFGH qui était artificielle dans les cas précédents est maintenant réelle et représente l'action du piège harmonique. Le modèle de l'oscillateur harmonique isotrope 3D "pur" permet de bien illustrer cette quantification. L'interaction entre les atomes est alors négligée,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2_{\vec{R}} + \frac{1}{2}\mu\omega^2_{rel}R^2\right]\chi(\vec{R}) = E\chi(\vec{R}). \tag{5.11}$$

Une méthode de résolution consiste à décomposer le problème de l'oscillateur 3D en le problème de trois oscillateurs harmoniques 1D dans chaque direction x, y et z. Une autre façon est de le considérer comme un problème à symétrie centrale en coordonnées sphériques (R,θ,ϕ). L'isotropie du potentiel permet d'écrire la fonction d'onde comme le produit d'une fonction radiale et une fonction angulaire

$$\chi(R,\theta,\phi) = u(R)Y_{\ell m_\ell}(\theta,\phi). \tag{5.12}$$

L'équation (5.11) devient

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + \frac{2}{R}\frac{d}{dR} + \frac{\ell(\ell+1)}{2\mu R^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2_{rel}R^2\right]u(R) = Eu(R). \tag{5.13}$$

Nous ne donnons pas la résolution dans cette thèse. Pour les lecteurs intéressés, nous renvoyons vers le livre de Cohen-Tanoudji [111]. Au final, les fonctions d'onde $\chi(\vec{R})$ de l'oscillateur harmonique isotropique 3D prennent la forme

$$\chi^{osc}_{N,\ell,m_\ell}(R,\theta,\phi) = \sqrt{\sqrt{\frac{\mu^3\omega^3_{rel}}{4\pi}}\frac{2^{N+2\ell+3}N!\mu^\ell\omega^\ell_{rel}}{2^\ell(2N+2\ell+1)!!}}R^\ell e^{-\frac{\mu\omega_{rel}}{2}R^2}L^{\ell+1/2}_{1/2(N)}(\mu\omega_{rel}R^2)Y_{\ell,m}(\theta,\phi), \tag{5.14}$$

où les $L^{\ell+1/2}_{N/2}(\mu\omega_{rel}R^2)$ sont les polynômes de Laguerre, et N le nombre quantique lié au mouvement radial dans le piège qui permet d'identifier les états de même valeur de ℓ. Les valeurs

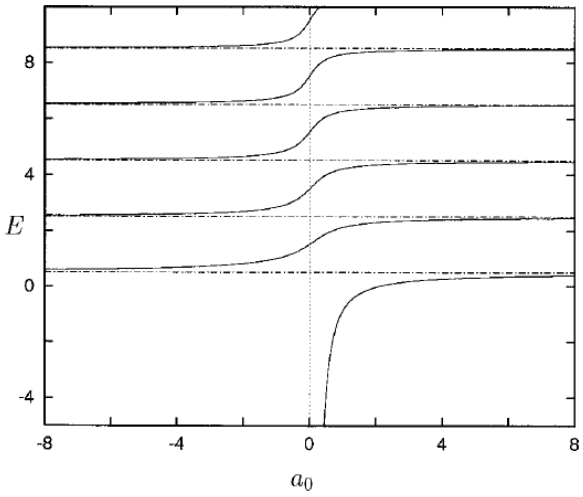

FIGURE 5.3 – Variation des énergies des états $\ell = 0$ de deux atomes dans un piège harmonique en fonction de la longueur de diffusion. L'énergie est en unité ω_{rel} et la longueur de diffusion est en unité $\sqrt{\frac{1}{\mu\omega_{rel}}}$ [175].

propres pour l'énergie sont

$$E_{\mathcal{N}} = \hbar\omega_{rel}\left(2N + \ell + \frac{3}{2}\right) = \hbar\omega_{rel}\left(\mathcal{N} + \frac{3}{2}\right), \tag{5.15}$$

où $\mathcal{N} = 2N + \ell$ est le nombre quantique qui caractérise les énergies des états motionnels du piège. Dans la suite, nous utiliserons N pour noter les états du piège et v pour les niveaux liés moléculaires. L'inclusion du piège harmonique induit donc bien une quantification des niveaux d'énergie. De manière logique pour un potentiel harmonique, ceux-ci sont espacés par $\hbar\omega_{rel}$. Pour une valeur fixe de l'onde partielle ℓ, l'écart d'énergie entre les états est de $2\hbar\omega_{rel}$. L'état de plus basse énergie du piège est celui que les atomes peuplent à basse température. L'énergie de l'état de plus basse énergie [3] est $\frac{3}{2}\hbar\omega_{rel}$. Cet état est non dégénéré et est d'onde s ($\ell = 0$). De manière générale, pour une énergie donnée et donc une valeur de $\mathcal{N}$ donnée, une dégénérescence est donnée par

$$g(\mathcal{N}) = \frac{1}{2}(\mathcal{N} + 1)(\mathcal{N} + 2). \tag{5.16}$$

Les calculs MFGH effectués en présence du potentiel $V_g(R)$ montrent un bon accord avec le modèle du potentiel harmonique isotrope 3D. En particulier, l'écart $\hbar\omega_{rel}$ entre les niveaux est toujours observé. Par contre, la présence du potentiel d'interaction entre les atomes engendre un déplacement en énergie. Pour une interaction répulsive ($a > 0$), les niveaux d'énergie subissent un déplacement d'énergie positif qui tend vers $\Delta E = \hbar\omega_{rel}$ (voir la figure 5.3). Inversement, pour une interaction attractive ($a < 0$), les niveaux d'énergie subissent un déplacement d'énergie négatif qui tend vers $\Delta E = -\hbar\omega_{rel}$. Dans le cas du niveau d'énergie le plus bas du piège, diminuer le rapport $\frac{a}{a_\omega}$ peut induire qu'il passe en dessous de la limite de dissociation et devienne un état moléculaire (c'est d'ailleurs une façon de voir la magnétoassociation) [4].. Cette influence des interactions a été étudiée et montrée par Busch et coll. [175]. Dans leur papier, ils ont modélisé l'interaction entre les deux atomes par un pseudopotentiel caractérisé uniquement par la longueur de diffusion.

3. Le facteur $\frac{3}{2}$ plutôt que $\frac{1}{2}$ vient du fait qu'on considère un oscillateur harmonique 3D isotrope.

4. Ce résultat est valable si le potentiel $V(R)$ est décrit par un potentiel de contact, qui ne possède qu'un seul état lié pour $a > 0$. Pour un potentiel réel $V(R)$, lorsque l'intensité des lasers croit, les états les moins excités peuvent successivement devenir des états moléculaires.

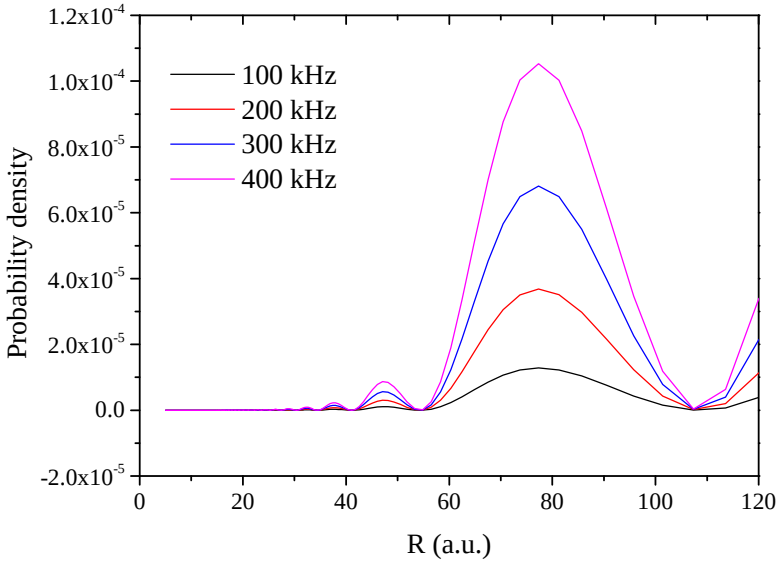

FIGURE 5.4 – Augmentation de la densité de probabilité à courte distance du premier état du piège $N = 0$ lorsque la fréquence du piège est augmentée.

Au niveau des fonctions d'onde, augmenter la fréquence du piège induit une compression (a_ω décroit). La densité de probabilité à courte distance est ainsi augmentée (voir figure 5.4). Or, le processus d'association induit par la lumière dépend fortement du recouvrement avec le niveau vibrationnel d'un état électronique excité. Comme ce dernier est localisé à courte distance, le processus est facilité.

Nous avons auparavant affirmé qu'aux températures ultra-froides, les atomes occuperaient le niveau du piège d'énergie la plus faible. Certaines conditions sur la température peuvent être dérivées pour que cela soit bien le cas. Nous le faisons en prenant les états de l'oscillateur harmonique isotrope 3D. Le déplacement engendré par l'interaction entre atomes n'a en effet pas d'incidence sur les occupations des états. L'occupation des états du piège suit une distribution boltzmanienne

$$P_{\mathcal{N}} = \frac{g(N)e^{-\beta E_{\mathcal{N}}}}{Z}, \tag{5.17}$$

où Z est la fonction de partition $Z = \sum_N g(N)e^{-\beta E_N}$. Il faut que la population dans le premier état ($N = 0$) soit plus importante que dans les autres,

$$\frac{P_0}{P_{\mathcal{N}}} = \frac{e^{\mathcal{N}\beta\hbar\omega_{rel}}}{\frac{1}{2}(\mathcal{N}+1)(\mathcal{N}+2)} >> 1. \tag{5.18}$$

Comme l'exponentielle prend le dessus sur le polynôme, on peut uniquement considérer $\frac{P_0}{P_1}$,

$$\frac{P_0}{P_1} = \frac{1}{3}e^{\beta\hbar\omega_{rel}} >> 1. \tag{5.19}$$

On obtient ainsi comme condition sur la température

$$\frac{\hbar\omega_{rel}}{k_B ln(3)} >> T. \tag{5.20}$$

Avec la fréquence de piège de $\omega_{rel} = 2\pi \times 100$ kHz utilisée dans ce travail, la température doit être inférieure à 27 μK. Dans la suite, nous considérons donc que nous avons une température inférieure à celle-ci. Dans le cas des expériences effectuées à Amsterdam. Ils partent d'un

MOT à la température $T = 1 - 2\mu$K. Un refroidissement évaporatif est ensuite appliqué pour obtenir un condensat de Bose-Einstein. L'isolant de Mott est enfin crée à partir du condensat en augmentant adiabatiquement la fréquence de piégeage. Après cette étape, tous les atomes occupent le niveau du piège de plus basse énergie.

5.5 Prédiction d'un schéma STIRAP pour la formation de molécules froides

Après avoir bien caractérisé le système sur lequel on va appliquer le transfert par STIRAP, on peut ensuite passer à l'étude de celui-ci. La première chose lors de la modélisation d'un schéma STIRAP est de déterminer les trois états : l'état initial, l'état intermédiaire et l'état final. Dans la section précédente, il a été illustré qu'en dessous d'une certaine température, il est possible d'avoir l'ensemble des paires d'atomes dans le premier état du piège $N = 0$ $\ell = 0$. Celui-ci est donc l'état initial du STIRAP, $|i\rangle \equiv \phi_g^{N=0,\ell=0}(R)\,|(X)^2\Sigma^+\rangle$. L'état final $|f\rangle$ dépend de l'état cible. L'objectif final est de peupler le niveau fondamental rovibronique $(v'' = 0, J_g = 1/2)$, et dans un premier temps, ce dernier est donc pris pour l'état final, $|f\rangle \equiv \phi_g^{v''=0,J_g=1/2}(R)\,|(X)^2\Sigma^+\rangle$. Il reste la détermination de l'état intermédiaire $|e_1\rangle$. Celui-ci est un niveau vibrationnel d'un état électronique excité, $|e_1\rangle \equiv \phi_{|\Omega_{exc}|}^{v',J_{exc}}(R)\,||\Omega_{exc}|\rangle$. Pour déterminer quel état vibrationnel, il est d'abord nécessaire de définir les critères pour ce choix. Dans les expériences, il est généralement requis d'avoir des transitions de pompe et de descente avec des fréquences de Rabi de même ordre de grandeur et d'utiliser des intensités raisonnables. Pour identifier les états intermédiaires les plus prometteurs, nous avons décidé de traiter les deux transitions sur un pied d'égalité et de considérer que les contraintes sur les intensités des deux lasers sont les mêmes. Ainsi, nos critères vont reposer sur le carré des éléments de matrice du moment dipolaire de transition (TDME) : nous considérons les transitions de pompe et de descente qui ont des TDME ($|\mu_{ie}|^2 = |\langle i|\,\vec{\mu}.\hat{\epsilon}_0\,|e_1\rangle|^2$ et $|\mu_{ef}|^2 = |\langle e_1|\,\vec{\mu}.\hat{\epsilon}_0\,|f\rangle|^2$) de même ordre de grandeur, et avec une valeur suffisamment importante, typiquement plus grande que 10^{-6} u.a., afin de limiter l'intensité nécessaire pour le passage adiabatique. Cette valeur de 10^{-6} u.a. a été fixée par convention à partir du critère d'adiabaticité. Pour remplir celui-ci, des TDME inférieurs à 10^{-6} u.a. impliquent d'utiliser des intensités supérieures à 1000 W/cm^2 pour des impulsions de durée standard (de l'ordre de la dizaine de μs), ou alors d'utiliser des impulsions d'une durée supérieure à la milliseconde. Les éléments de matrices $|\mu_{ie}|^2$ sont calculés à partir des résultats de la section 4.3.2. Les éléments de matrice $|\mu_{ef}|^2$ sont eux calculés à l'aide de l'équation (4.60). Cette différence vient du fait que l'état initial $|i\rangle \equiv \phi_g^{N=0,\ell=0}(R)\,|(X)^2\Sigma^+\rangle$ est calculé dans le cas de Hund (e) alors que l'etat final $|i\rangle \equiv \phi_g^{v''=0,J_g=1/2}(R)\,|(X)^2\Sigma^+\rangle$ est calculé dans le cas de Hund (a).

Pour le transfert vers le fondamental vibrationnel $|f\rangle$ via un état intermédiaire $|e_1\rangle$ qui est un niveau vibrationnel appartenant aux états excités électroniques tendant vers les limites de dissociation ^{87}Rb$(5s\,^2S_{1/2})$+^{84}Sr$(5s5p\,^3P_{0,1,2})$ (Fig. 5.5 (a)), les courbes des carrés des TDMEs pour les transitions de pompe et de descente se croisent deux fois. Ces croisement concernent des énergies de transitions (de pompe et de descente) respectivement de 12000 cm^{-1} et 14500 cm^{-1}. Les valeurs des carrés des TDME à ces croisements sont malheureusement très faibles ($10^{-9} - 10^{-10}$ a.u.). Une conclusion similaire tient pour le transfert avec un état intermédiaire $|e_1\rangle$ qui est un niveau vibrationnel appartenant aux états excités électroniques tendant vers les limites de dissociation ^{87}Rb$(5p\,^2P_{1/2,3/2})$+^{84}Sr$(5s^2\,^1S_0)$, où les deux courbes se croisent une fois autour de 8500 cm^{-1} (Fig. 5.5 (c)) avec une faible valeur (10^{-9} a.u.). Ces faibles valeurs aux croisements viennent de la transition de pompe. Il est assez logique que le recouvrement entre la fonction d'onde d'un état du piège et celle d'un état vibrationnel soit assez faible. A la fréquence de piège $\omega_{rel} = 2\pi \times 100kHz$, le confinement n'est pas assez important pour augmenter de manière

Méthodologie des calculs pour la prédiction des schémas STIRAP

1. Calcul MFGH sur l'état électronique fondamental (X) $^2\Sigma^+$ en présence du potentiel harmonique confinant du piège dans le cas de Hund (e) pour les états du piège en onde s, $\phi_g^{N,\ell=0}$ et dans le cas de Hund (a) pour les états rovibrationnels $\phi_g^{v'',J_g=1/2}$;
2. Calcul MFGH sur les états électroniques excités couplés par l'interaction spin-orbite en présence du potentiel harmonique confinant du piège dans le cas de Hund (a) ;
3. Calcul du carré des éléments de matrice entre l'état initial et les niveaux rovibrationnels des états excités $|\mu_{ie}|^2$;
4. Calcul du carré des éléments de matrice entre l'état final et les niveaux rovibrationnels des états excités $|\mu_{ef}|^2$;
5. Détermination de l'état intermédiaire à partir des critères : $|\mu_{ie}|^2 \approx |\mu_{ef}|^2 > 10^{-6}$ u.a. .

TABLE 5.1 – Méthodologie des calculs pour la prédiction des schémas STIRAP.

significative ce recouvrement.

Néanmoins, en étant un peu moins ambitieux, il est possible de transférer la population vers un niveau vibrationnel faiblement lié du fondamental. Les encadrés (b) et (d) de la figure Fig. 5.5 illustrent la situation où l'état final $|f\rangle$ du STIRAP est le niveau $v'' = -3$ de l'état électronique fondamental, $|f\rangle \equiv \phi_g^{v_f=-3,J_g=1/2}(R)\,|(X)^2\Sigma^+\rangle$. Les résultats sont différents en fonction de la limite de dissociation : en passant par la limite de dissociation de l'excitation de l'atome de strontium $5s^2\ ^1S_0 \rightarrow 5s5p\ ^3P_{0,1,2}$ (encadré (b)), la formation de molécule par un STIRAP semble toujours compliquée à réaliser à cause de la transition de pompe, alors que via la limite de dissociation de l'excitation de l'atome du rubidium (encadré (d)), l'augmentation importante de la transition de pompe près des limites de dissociation permet d'avoir des croisements avec des valeurs intéressantes du carré des TDME (10^{-5} u.a.). De cette façon, nous avons pu trouver des schémas STIRAP pour peupler les 5 derniers niveaux vibrationnels avec des états intermédiaires proches des limites de dissociation $^2P_{1/2}$ ou $^2P_{3/2}$ (voir Table 5.2). On peut observer que la faisabilité d'un STIRAP devient plus compliquée (avec des valeurs plus faibles des carrés des TDME aux croisements) lorsqu'on a un état final plus profond. Ceci peut s'expliquer par le fait que les fonctions d'onde vibrationnelles de l'état final sont de moins en moins localisées à longue distance et se recouvrent de moins en moins bien avec l'état intermédiaire. Nous remarquons que les énergies des transitions de pompe et de descente sont proches, moins d'$1cm^{-1}$. L'origine de ceci vient de la faible énergie de liaison des niveaux finaux ($v_f = -1, -2, -3, -4$ et -5). Cette faible différence entre les fréquences des deux lasers pourrait induire que les deux lasers pourraient exciter les deux transitions et le sens contre-intuitif du STIRAP serait perdu. Une autre difficulté dans les STIRAP prédits est que les niveaux intermédiaires étant proches de la limite de dissociation ^{87}Rb$(5p\,^2P_{1/2})$+^{84}Sr$(5s^2\,^1S_0)$, la transition atomique du rubidium d'une largeur de 6 MHz (≈0.2 cm^{-1}) peut perturber le processus. Idéalement, il faudrait utiliser un niveau intermédiaire qui a une énergie de liaison bien supérieure à cette largeur de la transition atomique. Parmi les schémas STIRAP que nous avons trouvés, seul celui formant des molécules dans le niveau $v_f = -5$ respecte cette condition. Malheureusement, c'est celui qui a les carrés de TDME les plus faibles [5].

5. Heureusement, ceci sera compensé lors de la relaxation vibrationnelle. Comme nous le voyons dans la section 5.7, le niveau $v_f = -5$ est celui dont la relaxation vers $v_f = 0$ est la plus simple.

TABLE 5.2 – Caractéristiques des transitions optimales pour le schéma STIRAP dans un piège via un niveau vibrationnel intermédiaire appartenant à un état électronique excité tendant vers la limite de dissociation Rb($5p\,^2P_{1/2}$)+Sr($5s^2\,^1S_0$). L'état initial est le premier niveau du piège avec une énergie de 5×10^{-6} cm^{-1} (ou 150 kHz) au-dessus de la limite de dissociation du fondamental Rb($5s\,^2S_{1/2}$)+Sr($5s^2\,^1S_0$). Le niveau final est indiqué avec l'indice négatif v_f en partant de cette limite de dissociation Rb($5s\,^2S_{1/2}$)+Sr($5s^2\,^1S_0$), avec une énergie de liaison E_f. L'indice vibrationnel v_e^1 et l'énergie de liaison E_e d'un certain nombre d'états intermédiaires optimaux sont indiqués. Les fréquences ω_{P_1} et ω_{D_1}, et les carrés des éléments de matrice du moment dipolaire de transition correspondant aux transitions de pompe et de descente, sont aussi spécifiés. Les nombres entre parenthèses correspondent aux puissances de 10.

v_f	-1	-2	-3	-4	-5
E_f (cm^{-1})	1.3(-3)	2.58(-2)	1.147(-1)	3.112 (-1)	6.573 (-1)
v_e^1	161	201	199	198	197
	$3(\frac{1}{2})$	$2(\frac{1}{2})$	$2(\frac{1}{2})$	$2(\frac{1}{2})$	$2(\frac{1}{2})$
E_e (cm^{-1})	2.9 (-3)	2.0(-3)	7.16(-2)	1.755 (-1)	3.494 (-1)
ω_{P_1} (cm^{-1})	12895.40	12657.80	12657.72	12657.62	12657.45
$\lvert\mu_{ie}\rvert^2$ (a.u.)	3.4 (-2)	2.5(-4)	5.2 (-5)	1.6 (-6)	1.6 (-5)
ω_{D_1} (cm^{-1})	12895.401	12657.82	12657.84	12657.94	12658.11
$\lvert\mu_{ef}\rvert^2$ (a.u.)	6.8 (0)	4.2 (-4)	1.3 (-4)	3.8 (-6)	1.6 (-5)

Après ce STIRAP, les molécules formées sont faiblement liées. Ceci est analogue à ce qui se passe pour la magnétoassociation. Il faut trouver des schémas permettant de transférer ces molécules vers l'état vibrationnel fondamental absolu $v'' = 0$. Il est possible de faire un second STIRAP comme nous le verrons dans la section 5.7 de ce chapitre. Une alternative serait d'utiliser des impulsions infrarouges comme nous le verrons dans le chapitre 7.

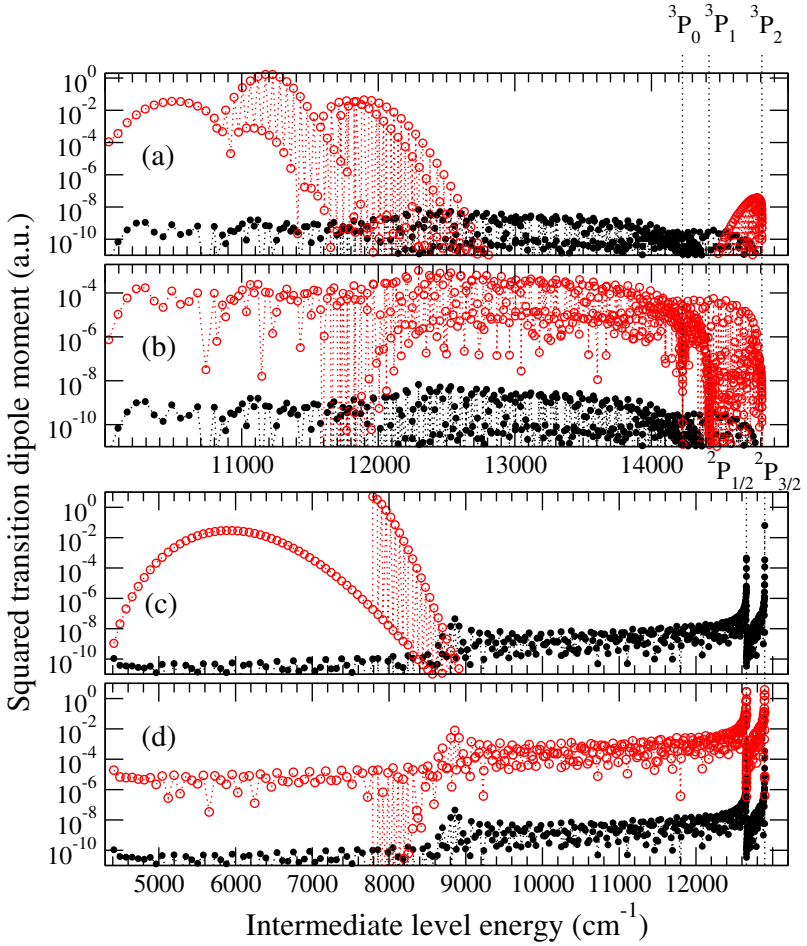

FIGURE 5.5 – Carré des éléments de matrice du moment dipolaire de transition (TDME) concernant les transitions de pompe et de descente d'un STIRAP qui vise à former des molécules ultra-froides ^{87}Rb^{84}Sr en fonction de l'énergie de l'état intermédiaire choisi $|e\rangle$ (l'origine d'énergie est fixée à la limite de dissociation de l'état électronique fondamental). Le niveau initial est le premier état du piège. Les niveaux intermédiaires appartiennent aux états électroniques se dissociant vers les limites de dissociation ^{87}Rb($5s\,^2S_{1/2}$)+^{84}Sr($5s5p\,^3P_{0,1,2}$) (encadrés (a) et (b)), et Rb($5p\,^2P_{1/2}$)+Sr($5s^2\,^1S_0$)) (encadrés (c) et (d)). Le niveau final est $v'' = 0$ pour les encadrés (a) et (c), et $v'' = -3$ pour les encadrés (b) et (d).

5.6 Simulation des schéma STIRAP pour la formation de molécules

Après avoir identifié l'état intermédiaire le plus approprié, nous modélisons le transfert de population par le STIRAP. Les simulations montrées correspondent à la formation de molécules dans le niveau $v'' = -5$. Comme dit précédemment, celui-ci permet d'éviter d'être perturbé par l'excitation du rubidium. Le champ utilisé pour le STIRAP est constitué de deux impulsions gaussiennes,

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_{P_1} \exp\left(-\frac{(t-t_{mil}^{P_1})^2}{2\tau_{P_1}^2}\right)\cos(\omega_{P_1}t) + \mathcal{E}_{D_1}\ \exp\left(-\frac{(t-t_{mil}^{D_1})^2}{2\tau_{D_1}^2}\right)\cos(\omega_{D_1}t), \tag{5.21}$$

où $\mathcal{E}_{(P,D)_1}$ sont les amplitudes, $t_{mil}^{(P,D)_1}$ sont les temps centraux des impulsions, $\tau_{(P,D)_1}$ sont les largeurs temporelles des impulsions et $\omega_{(P,D)_1}$ sont les fréquences des impulsions (données dans le tableau 5.2). Pour avoir le sens contre-intuitif du STIRAP, il faut bien entendu que $t_{mil}^{P_1} > t_{mil}^{D_1}$. Les paramètres utilisés dans les simulations sont $\mathcal{E}_{P_1} = \mathcal{E}_{D_1} = 5.0 \times 10^{-8}$ u.a. (correspondant à une intensité de 475 W/cm^2), $t_{mil}^{P_1} = 12.5\mu s$, $t_{mil}^{D_1} = 7.5\mu s$, et $\tau_{P_1} = \tau_{D_1} = 2.8\mu s$. La durée de l'impulsion T_{pulse} est de 20 μs. Le champ correspondant est représenté dans la figure 5.6 (b).

Dans ces simulations, la fonction d'onde totale se décompose sur un ensemble d'états,

$$\Psi(t) = \sum_k \tilde{C}_k(t) e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t} \left|k\right\rangle, \tag{5.22}$$

ce qui donne un système d'équations couplées

$$i\hbar\frac{d\tilde{C}_k}{dt} = -\sum_j \left\langle k\right| \mu.\hat{\epsilon}_p \left|j\right\rangle \mathcal{E}(t) e^{\frac{i}{\hbar}(E_k - E_j)t}\tilde{C}_j(t). \tag{5.23}$$

Ce système d'équations est propagé à l'aide de l'algorithme de Runge-Kutta d'ordre 4. Le pas en temps est de 24 fs (1000 u.a.).

Nous considérons d'abord une base de trois états : l'état initial $|i\rangle$, l'état intermédiaire $|e_1\rangle$ et l'état final $|f\rangle$. La dynamique des populations est montrée sur la figure 5.6 (a). Le premier point d'analyse est que l'impulsion réussit bien à transférer entièrement la population initialement dans l'état du piège de plus basse énergie vers l'état moléculaire. L'évolution monotone des populations illustre l'adiabaticité du transfert. Un élément très important du STIRAP est la population dans l'état intermédiaire qui doit être minimisée afin d'éviter l'émission spontanée. La population maximale atteinte est de 0.4 % durant la simulation. Cette population dans l'état

Méthodologie des simulations du STIRAP et de ses extensions

1. Détermination des énergies E_k des états de la base à l'aide de calculs MFGH ;
2. Détermination des éléments de matrices du moment dipolaire $\left\langle k\right| \mu.\hat{\epsilon}_p \left|j\right\rangle$ entre les états de la base ;
3. Détermination de la forme du champ ;
4. Propagation du système d'équations (5.23) avec un algorithme Runge-Kutta d'ordre 4 ;
5. Calcul des populations en prenant le module au carré des coefficients $P_k = |\tilde{C}_k|^2$.

TABLE 5.3 – Méthodologie des simulations du STIRAP et de ses extensions.

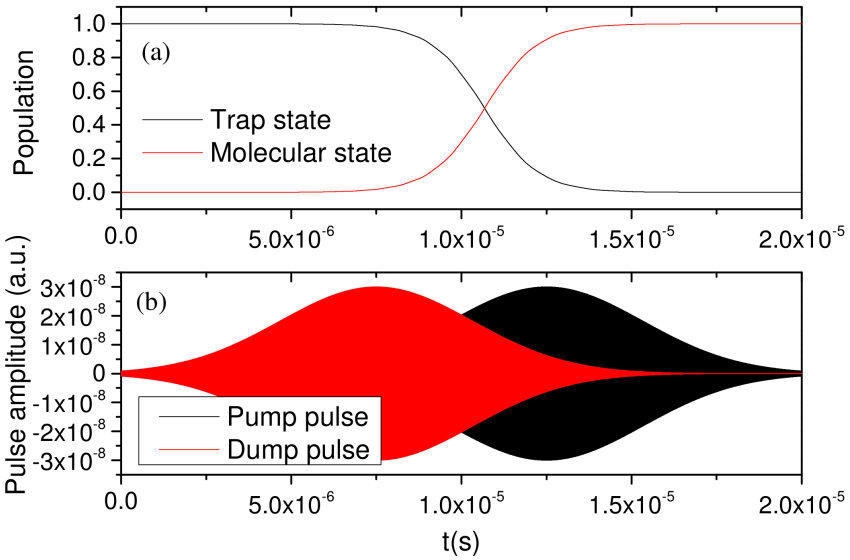

FIGURE 5.6 – Simulation de la création de molécules à l'aide d'un STIRAP. (a) Évolution des populations. (b) Impulsions de pompe et de descente du STIRAP.

Amplitude (u.a.)	Population maximale de l'état $\|v_e^1\rangle$
1×10^{-8}	14%
2×10^{-8}	2.5%
3×10^{-8}	1.1%
4×10^{-8}	0.6 %
5×10^{-8}	0.4 %
6×10^{-8}	0.2 %

TABLE 5.4 – Évolution de la population maximale de l'état intermédiaire $|v_e^1\rangle$ en fonction des amplitudes des impulsions de pompe et de descente (prises comme égales dans les simulations $\mathcal{E}_{P_1} = \mathcal{E}_{D_1}$).

intermédiaire dépend évidemment de l'amplitude des impulsions. Ceci est illustré dans la table 5.4.

En augmentant les amplitudes, l'adiabaticité du processus est augmentée. Ainsi, l'occupation du système dans l'état sombre est plus importante, impliquant une plus faible population dans l'état intermédiaire.

Pour l'instant, nous avons considéré le système à trois états et négligé les effets des autres états. Le laser de pompe pourrait pourtant coupler l'état intermédiaire avec les autres états du piège $N = 1, 2, 3, ...$ (en onde s). Ceci dépend bien sûr des désaccords Δ_N et des fréquences de Rabi Ω_N pour les transitions entre les états $N = 1, 2, 3$, etc et l'état intermédiaire. Si le laser est résonant avec la transition avec l'état $N = 0$, les désaccords de ces transitions alternatives sont un multiple de $2\omega_{rel}$, $\Delta_N = 2N\omega_{rel}$. Il est possible de de créer un système effectif de trois états lorsque $\Delta_N >> \Omega_N^2$ (élimination adiabatique) [127]. Les autres états du piège, éliminés adiabatiquement, sont inclus en induisant un décalage Stark de valeur $\frac{\Omega_N^2}{4\Delta_N}$ sur l'état intermédiaire, amenant à une diminution de l'efficacité du transfert et une valeur non-nulle du désaccord à deux photons, essentielle pour le STIRAP. En plus, il faut tenir compte de la largeur spectrale de l'impulsion laser de pompe qui peut être plus importante que $\hbar\omega$. Nous avons fait des simulations avec le même champ que précédemment mais en ajoutant progressivement des états du piège dans la base.

La figure 5.7 montre la population obtenue dans l'état final en fonction du nombre d'états du piège inclus dans le calcul. Nous remarquons une détérioration assez importante du transfert. Ceci montre que dans le cas qui nous intéresse, l'inclusion des états du piège est nécessaire. Le faible espacement des états du piège ($\hbar\omega_{rel} = 2\pi \times 100kHz$) explique cet effet important des autres états du piège. De plus, la fréquence de Rabi Ω_N augmente avec N. Un parallèle à la situation sans piège harmonique peut être fait. Dans celle-ci, le carré de la fréquence de Rabi est proportionnel au vecteur d'onde k (lois de seuil de Wigner). Cette augmentation de la fréquence de Rabi avec N implique que le nombre d'états du piège à inclure pour atteindre la convergence est significatif. Au final, nous arrivons à une convergence à partir de $N = 19$. De plus, la dynamique peuple désormais de manière importante l'état intermédiaire, passant de 0.2 % à 7.9 %. Cette occupation de l'état intermédiaire peut induire des pertes par émission spontanée (non incluse dans les simulations) et s'explique par la valeur non-nulle du désaccord à deux photons δ. Nous avons aussi inclus dans la base le dernier état lié ($v'' = 66$) de la molécule de ^{87}Rb^{84}Sr ainsi que les états entourant l'état intermédiaire. Dans ce cas, nous avons remarqué un effet négligeable sur le transfert par STIRAP. Ceci explique par le fait que le premier état lié d'énergie de liaison de 27 MHz est plus éloigné en terme d'énergie. Même si le couplage avec l'état intermédiaire est plus important, le désaccord important implique que ce dernier état lié n'a pas d'influence sur l'efficacité du transfert. De même, l'écart entre l'état intermédiaire $v' = 197$ et le niveau $v' = 198$ (de l'état électronique excité (2) $|\Omega|$=1/2) est de 5 GHz (0.17 cm^{-1}), n'impliquant pas un important déplacement Stark sur la transition de pompe.

Afin de résoudre ce problème de l'effet des autres états, il y a deux stratégies possibles : soit augmenter la durée des impulsions lasers (diminuant la largeur spectrale de l'impulsion), soit augmenter la fréquence du piège confinant ω_{rel}. Nous avons étudié ces deux stratégies. Pour la première, nous avons fait différentes simulations (avec la base étendue) pour différentes valeurs de T_{pulses} : 20 (comme précédemment), 50, 100 et 200 μs. Les valeurs des largeurs temporelles et des temps centraux sont fixées en gardant les mêmes ratio par rapport à T_{pulses}, c'est-à-dire $t_{mil}^{P_1} = 0.625T_{pulses}$, $t_{mil}^{D_1} = 0.375T_{pulses}$ et $\tau_{P_1} = \tau_{D_1} = 0.14T_{pulses}$. Les amplitudes utilisées sont toujours égales à 3×10^{-8}. Les populations finales obtenues dans les différentes simulations sont montrées dans la Table 5.5. L'amélioration de la population finale est nette, ainsi que la diminution du maximum de population dans l'état intermédiaire.

L'autre stratégie est donc de faire varier la fréquence du piège confinant. Nous l'avons changé de $2\pi \times 100$ kHz à $2\pi \times 400$ kHz et nous avons effectué une simulation avec des impulsions de 20

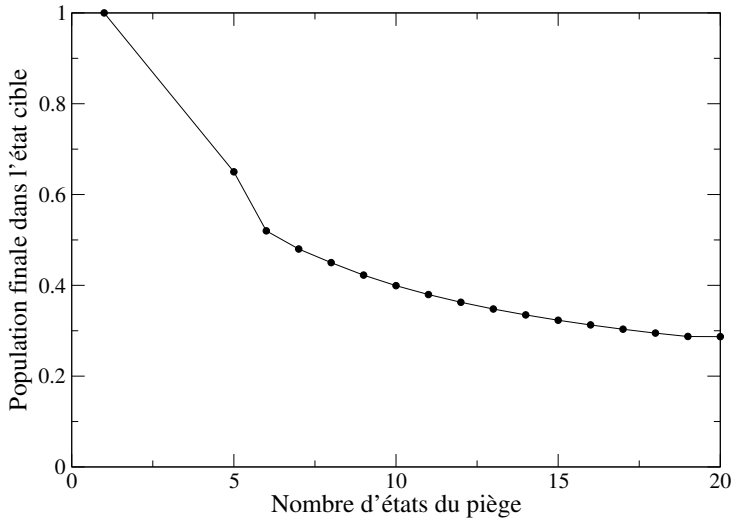

FIGURE 5.7 – Convergence de la population finale dans l'état final en fonction du nombre d'états du piège inclus dans les simulations.

Durée T_{pulse} (μs)	Population finale dans l'état $\|v_f\rangle$	Population maximale de l'état $\|e^1\rangle$
20	27.98 %	7.90 %
50	61.69%	7.12%
100	89.55 %	2.40 %
200	99 %	0.16 %

TABLE 5.5 – Influence de la durée des impulsions sur la population finale de $|f\rangle$ et la population maximale de $|e^1\rangle$. Les résultats viennent de simulations effectuées sur une base étendue comprenant 20 états du piège.

μs. Nous obtenons des populations finales de 99.5 % dans l'état final. La population maximale dans l'état intermédiaire est elle de 0.16 %. Nous constatons donc que les stratégies se valent pour réduire l'impact des autres états du piège sur le transfert par STIRAP.

Utiliser un STIRAP permet ainsi de former des molécules tout en minimisant les pertes par émission spontanée. Nous avons vu au chapitre précédent les failles que celles-ci amenaient à la photoassociation. Dans le cas de la formation avec un STIRAP, toutes les paires atomiques (localisées dans chaque site de l'isolant de Mott) forment des molécules dans un niveau vibrationnel unique. Il n'y a donc pas de pertes d'atomes du piège et les molécules formées sont froides dans leurs degrés de liberté, externe et interne. Cette méthode est donc une nette amélioration de la photoassociation pour former des molécules. Par rapport à la magnétoassociation, elle présente l'avantage de pouvoir être appliquée à toutes les molécules. C'est le cas par exemple de molécules de Sr_2, formées de cette façon par Schreck et coll. [94, 95].

5.7 Relaxation vibrationnelle à l'aide d'un STIRAP

5.7.1 Prédiction de schémas STIRAP pour la relaxation vibrationnelle

Les molécules formées par le STIRAP dans la section précédente occupent un seul état vibrationnel de l'état électronique fondamental. Néanmoins, cet état est un état vibrationnel excité, plus précisement $v'' = -5$. Ces molécules ont encore une énergie interne importante.

Des collisions inélastiques pourraient induire que cette énergie des degrés de liberté internes soit transférée vers les degrés de liberté externes ou que la molécule se dissocie [6]. Il parait donc clair qu'il faut transférer ces molécules faiblement liées vers l'état rovibrationnel le plus profond ($v'' = 0, J = 1/2$). Cette problématique est déjà présente pour la magnétoassociation, et la méthode choisie est de faire un STIRAP [84–86, 176]. C'est la voie que nous allons suivre. Le processus global contiendrait donc deux STIRAP, le premier pour former les molécules dans un état faiblement lié et le deuxième pour transférer ces molécules vers l'état fondamental absolu.

Dans cette section, nous nous concentrons donc sur ce deuxième STIRAP. Comme précédemment, la première tâche est d'identifier les trois états impliqués. L'état initial de ce second STIRAP est l'état final du premier STIRAP, dans ce cas-ci $v_i = -1, -2, -3, -4, -5$. L'état final est le niveau fondamental rovibronique $v'' = 0$. De nouveau, il faut déterminer le niveau intermédiaire. Nous nous basons sur les mêmes critères que dans le chapitre 4, c'est-à-dire l'égalité des carrés de TDME et une valeur plus grande que 10^{-6}. Nous avons identifié trois schémas STIRAP efficaces dans trois zones spectrales différentes.

Le premier schéma utilise les premiers niveaux vibrationnels de l'état $(2)\Omega = \frac{1}{2}$ tendant vers la limite de dissociation $\mathrm{Rb}(5p\,^2P_{1/2})+\mathrm{Sr}(5s^2\,^1S_0)$, correspondant à des des fréquences des transitions de pompe et de descente dans les intervales 4570-4890 cm^{-1} et 5625-5945 cm^{-1} respectivement (Table 5.6, and Fig. 5.8 (a)). Comme déjà expliqué dans le cas de la photoassociation, la possibilité d'utiliser les niveaux vibrationnels de plus basse énergie vient de la position relative des courbes d'énergie potentielle, et de la position du point tournant intérieur de la fonction d'onde vibrationnelle de l'état initial, situé près de la position d'équilibre des états excités. La difficulté de trouver des lasers dans cette gamme de fréquences rend peu intéressant ce schéma STIRAP.

Dans le deuxième schéma, l'état intermédiaire est un niveau vibrationnel du même état $(2)\Omega_{\frac{1}{2}}$ avec une fréquence de la transition de pompe ω_{P_2} dans l'intervalle 7175-7590 cm^{-1} et une fréquence de la transition de descente ω_{D_2} dans l'intervalle 8230-8640 cm^{-1} (Table 5.6, et Fig. 5.8 (a)). Ces niveaux vibrationnels sont proches du croisement évité entre les états (2) $^2\Sigma^+$ et (1) $^2\Pi$, ce qui leur rend leurs propriétés intéressantes pour le STIRAP.

Le troisième schéma implique les niveaux vibrationnels de l'état $(5)\Omega_{\frac{1}{2}}$ tendant vers $\mathrm{Rb}(5s\,^2S_{1/2})$ + $\mathrm{Sr}(5s5p\,^3P_2)$ (Table 5.6, et Fig. 5.8(b)), avec une énergie de la transition de pompe ω_{P_2} dans l'intervalle 11200-11360 cm^{-1} et une énergie de la transition de descente ω_{D_2} dans l'intervalle 12255-12415 cm^{-1}. De nouveau, les propriétés de ces états viennent de la proximité d'un croisement évité, ici entre (3) $^2\Sigma^+$ et (2) $^2\Pi$. Le premier avantage de ce schéma est que c'est celui qui a les valeurs les plus élévées pour les TDME. En plus, le deuxième avantage de ce schéma est qu'il est possible d'utiliser un laser Ti :Sa. Dans la suite, nous utiliserons cet état intermédiaire pour simuler le STIRAP [7].

Pour les trois schémas, nous trouvons que la valeur des TDME augmente lorsque le niveau initial est plus profond. Il paraît assez naturel que le transfert vers $v'' = 0$ est plus simple à partir d'un niveau plus profond. La tendance est donc inversée par rapport à la formation de molécules. Le choix de l'état $v'' = -5$ dans cette séquence de deux STIRAP paraît donc encore plus approprié.

Chen et coll. [47] ont proposé un autre schéma STIRAP utilisant le niveau vibrationnel $v_e = 21$ de l'état (2) $\frac{1}{2}$ comme état intermédiaire en se basant sur d'autres critères que les nôtres : le niveau intermédiaire est choisi comme celui qui a la plus grande valeur pour le produit des carrés des TDME (réduits aux facteurs de Franck-Condon dans leur papier) pour les transitions de pompe et de descente. Dans le cas où les carrés des TDME ont des valeurs très différentes, cette méthodologie implique des intensités fort dissemblables entre les deux

6. l'énergie de liaison du niveau $v'' = -5$ est de 6.5 cm^{-1}

7. ainsi que pour les A-STIRAP et S-STIRAP.

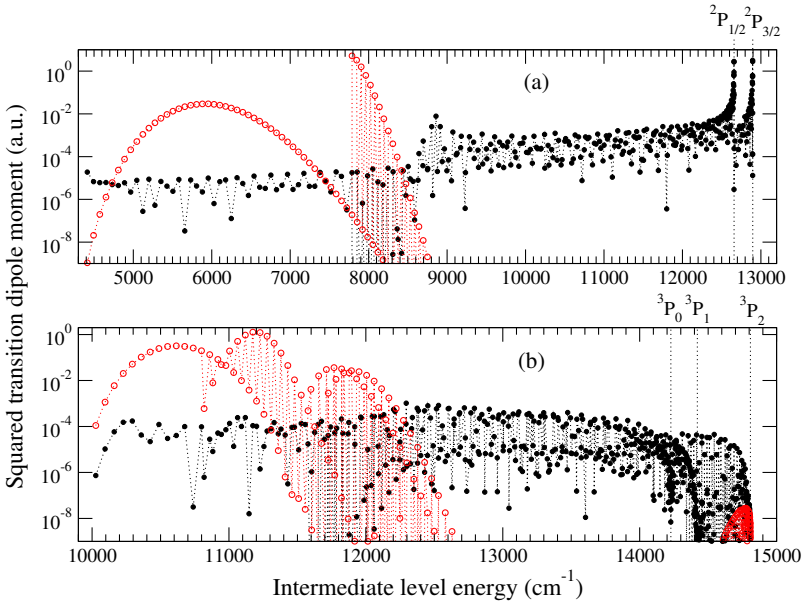

FIGURE 5.8 – Carré des éléments de matrice du moment dipolaire de transition (TDME) concernant les transitions de pompe et de descente d'un STIRAP qui vise à former des molécules ultra-froides ^{87}Rb^{84}Sr, en fonction de l'énergie d'excitation pour l'état intermédiaire choisi $|e\rangle$ (où l'origine d'énergie est la limite de dissociation de l'état fondamental électronique). Le niveau initial est $v_i = -3$. Les niveaux intermédiaires appartiennent aux états électroniques tendant vers les limites de dissociation ^{87}Rb($5s\,^2S_{1/2}$)+^{84}Sr($5s5p\,^3P_{0,1,2}$) (panels (a)), et Rb($5p\,^2P_{1/2}$)+Sr($5s^2\,^1S_0$)) (panels (b)). Le niveau final est $v'' = 0$.

lasers. Les chemins STIRAP déterminés dans notre travail sont plus intéressants si les gammes d'intensité des deux lasers sont les mêmes. Par contre, s'il est possible d'avoir une intensité beaucoup plus importante pour la transition de pompe, le schéma STIRAP de Chen et coll. peut être plus approprié.

5.7.2 Simulation des schéma STIRAP pour la relaxation vibrationnelle

Comme pour le premier STIRAP, nous simulons le transfert de population en propageant l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Nous considérons le troisième schéma présenté dans la sous-section précédente car il est plus accessible pour les expérimentateurs. Nous prenons $v'' = -5$ pour l'état initial. L'impulsion a évidemment toujours la forme (5.21). Les paramètres des impulsions sont : $\mathcal{E}_{P_2} = \mathcal{E}_{D_2} = 4.0\times10^{-8}$ u.a. (correspondant à une intensité de 306 W/cm^2), $t_{mil}^{P_2} = 12.5\mu s$, $t_{mil}^{D_2} = 7.5\mu s$ et $\tau_{P_2} = \tau_{D_2} = 2.8\mu s$. Les impulsions (a) et la dynamique des populations (b) sont représentées sur la figure. La population maximale dans l'état intermédiaire est de 0.25 %. Les amplitudes utilisées pour ce deuxième STIRAP sont plus élevées que celles pour le premier schéma. Ceci est juste le miroir des différences des carrés des TDME. Comme pour le STIRAP précédent, nous avons regardé l'impact de l'inclusion dans la base des états supplémentaires. Nous avons inclus dans la base les états $v'' = -4$ et $v'' = -6$ de l'état électronique fondamental et les états $v' = 14$ et $v' = 16$ de l'état (5) $|\Omega|$=1/2. Dans ce cas-ci, l'inclusion de nouveaux états n'engendre pas de détérioration du transfert par STIRAP.

Grâce à cette séquence de deux STIRAP, l'objectif de former des molécules de RbSr dans leur

TABLE 5.6 – Caractéristiques des transitions optimales pour les différents schémas STIRAP permettant de transférer une molécule faiblement liée vers l'état vibrationnel fondamental absolu $v'' = 0$. L'indice vibrationnel v_e et l'énergie de liaison E_e d'un certain nombre de niveaux intermédiaires optimaux sont indiqués. Les fréquences E_{pump} et E_{dump}, et les carrés des éléments de matrice du moment dipolaire de transition (TDME) correspondant aux transitions de pompe et de descente, sont aussi spécifiés. Les nombres entre parenthèses correspondent aux puissances de 10.

Niveaux initiaux					
v_i	-1	-2	-3	-4	-5
E_i (cm^{-1})	1.3(-3)	2.58(-2)	1.147(-1)	3.112 (-1)	6.573 (-1)
Niveaux finaux					
v_f	0	0	0	0	0
E_f (cm^{-1})	1054.3406	1054.3406	1054.3406	1054.3406	1054.3406
Premier schéma STIRAP					
v_e^2 ((2) $\Omega = \frac{1}{2}$)	4	4	5	6	6
E_e (cm^{-1})	7926.4524	7926.4524	7847.7908	7769.4210	7769.4210
ω_{P_2} (cm^{-1})	4731.3473	4731.3473	4810.3193	4889.0356	4889.0356
$\lvert\mu_{ie}\rvert^2$ (a.u.)	2.1 (-7)	1.7 (-6)	4.5 (-6)	1.2 (-5)	2.0 (-5)
ω_{D_2} (cm^{-1})	5785.6882	5785.6882	5864.3497	5942.7196	5942.7196
$\lvert\mu_{ef}\rvert^2$ (a.u.)	6.1 (-6)	6.1 (-6)	2.4 (-5)	7.6 (-5)	7.6 (-5)
Deuxième schéma STIRAP					
v_e^2 ((2) $\Omega = \frac{1}{2}$)	40	40	39	37	37
E_e (cm^{-1})	5275.7563	5275.7563	5344.3918	5482.5236	5482.5236
ω_{P_2} (cm^{-1})	7382.0436	7382.0687	7313.5220	7175.5865	7175.9330
$\lvert\mu_{ie}\rvert^2$ (a.u.)	2.5(-7)	2.1 (-6)	1.4 (-6)	1.1 (-5)	1.9 (-5)
ω_{D_2} (cm^{-1})	8436.3843	8436.3843	8367.7488	8229.6170	8229.6170
$\lvert\mu_{ef}\rvert^2$ (a.u.)	1.8 (-6)	1.8 (-6)	3.8 (-6)	1.6 (-5)	1.6 (-5)
Troisième schéma STIRAP					
v_e^2 ((5) $\Omega = \frac{1}{2}$)	16	15	15	15	15
E_e (cm^{-1})	2795.0	2746.0131	2746.0131	2746.0131	2746.0131
ω_{P_2} (cm^{-1})	11675.2972	11626.3119	11626.4005	11626.5954	11626.9390
$\lvert\mu_{ie}\rvert^2$ (a.u.)	7.4 (-6)	2.0 (-5)	5.5 (-5)	1.1 (-4)	1.7 (-4)
ω_{D_2} (cm^{-1})	12414.0104	12362.3483	12362.3483	12362.3483	12362.3483
$\lvert\mu_{ef}\rvert^2$ (a.u.)	1.8 (-5)	9.8 (-5)	9.8(-5)	9.8 (-5)	9.8 (-5)

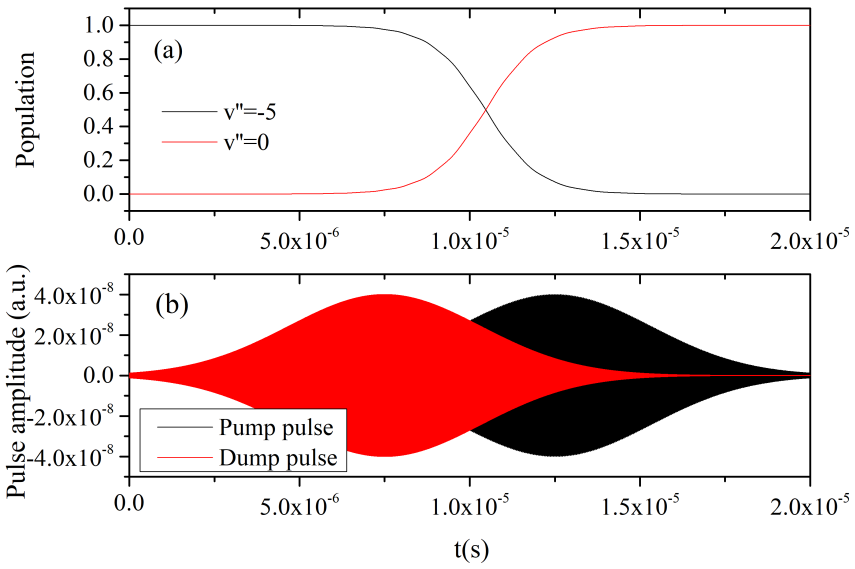

FIGURE 5.9 – Simulation du transfert de population d'un état faiblement lié $v = -5$ vers le fondamental rovibronique à l'aide d'un STIRAP. (a) Évolution des populations. (b) Représentation des impulsions de pompe et de descente du STIRAP.

fondamental rovibrationnel est atteint. Néanmoins, tous les problèmes ne sont pas forcément résolus. La difficulté de cette séquence de deux STIRAP consécutifs est que dans le temps entre ceux-ci, les molécules faiblement liées peuvent être perdues à cause d'un certain nombre de processus. Dans la prochaine section, nous donnons des pistes de solutions.

5.8 S-STIRAP et A-STIRAP pour la formation directe de molécules dans le niveau fondamental vibrationnel

La séquence de deux STIRAP consécutifs présente ainsi un risque, différents phénomènes pouvant se produire et dissocier les molécules. Une solution à ceci est de fusionner ces deux STIRAP. Dans la section 3, nous avons introduit les A-STIRAP et S-STIRAP. L'objectif de cette section est donc de voir comment implémenter ces deux méthodes pour transférer directement la population de l'état du piège vers le fondamental rovibronique.

Pour rappel, il y a cinq états : l'état du piège $|N = 0\rangle$, le premier niveau intermédiaire dans un état excité $|v_e^1\rangle$, le niveau d'une molécule faiblement lié $|v''_{weak} = -5\rangle$, le deuxième niveau intermédiaire dans un état excité $|v_e^2\rangle$ et l'état fondamental $|v'' = 0\rangle$. Quatre impulsions sont appliquées : la première impulsion de pompe entre $|N = 0\rangle$ et $|v_e^1\rangle$, la première impulsion de descente entre $|v_e^1\rangle$ et $|v''_{weak} = -5\rangle$, la deuxième impulsion de pompe entre $|v''_{weak} = -5\rangle$ et $|v_e^2\rangle$, et enfin la deuxième impulsion de descente entre $|v_e^2\rangle$ et $|v'' = 0\rangle$. De manière générale, les champs des A-STIRAP et S-STIRAP ont la forme

$$\begin{aligned}\mathcal{E}(t) =&\mathcal{E}_{P1}\exp\left(-\frac{(t-t_{mil}^{P1})^2}{2\tau_{P1}^2}\right)\cos(\omega_{P1}t) + \mathcal{E}_{D1}\exp\left(-\frac{(t-t_{mil}^{D1})^2}{2\tau_{D1}^2}\right)\cos(\omega_{D1}t)\\ &+\mathcal{E}_{P2}\exp\left(-\frac{(t-t_{mil}^{P2})^2}{2\tau_{P2}^2}\right)\cos(\omega_{P2}t) + \mathcal{E}_{D2}\exp\left(-\frac{(t-t_{mil}^{D2})^2}{2\tau_{D2}^2}\right)\cos(\omega_{D2}t).\end{aligned} \tag{5.24}$$

Afin d'éviter le problème venant des autres états du piège qui peuvent perturber le transfert de

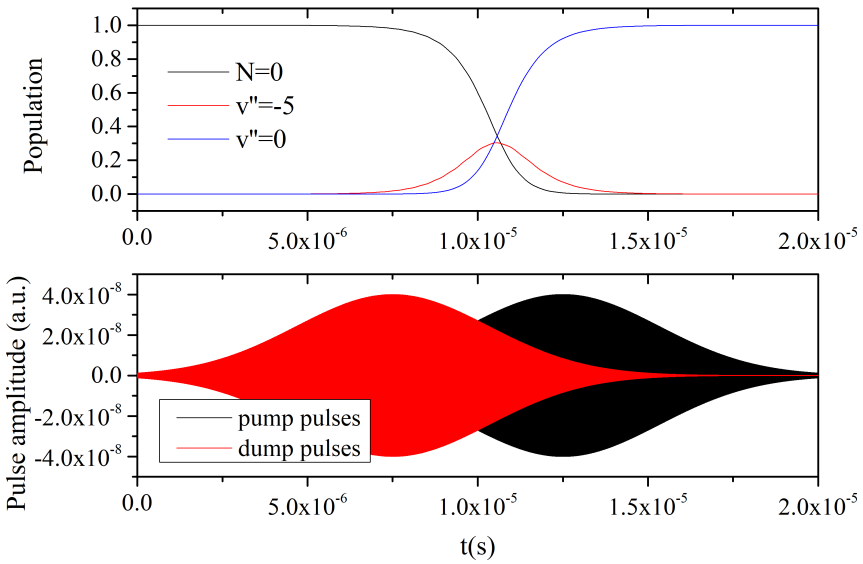

FIGURE 5.10 – Simulation de la formation de molécules dans leur état fondamental à l'aide d'un A-STIRAP. (a) Évolution des populations. (b) Représentation des impulsions de pompe et de descente du STIRAP.

population (comme nous l'avons vu pour le STIRAP), nous avons choisi la deuxième stratégie discutée dans la section 5.6, c'est-à-dire que nous avons augmenté la fréquence du piège de $2\pi \times 100$ kHz à $2\pi \times 400$ kHz. Les simulations qui suivent ont été faites dans une base contenant les cinq états impliqués dans le transfert mais également les états du piège de $N = 1$ à $N = 19$. Nous considérons d'abord le A-STIRAP. Le principe du A-STIRAP est de créer grâce aux impulsions une évolution adiabatique suivant un état sombre, combinaison linéaire des états "impairs", $|N = 0\rangle$,$|v''_{weak} = -5\rangle$ et $|v'' = 0\rangle$ qui appartiennent tous à l'état électronique fondamental, et qui ont un long temps de vie. Les deux impulsions de descente sont simultanées et précèdent les deux impulsions de pompe. Les amplitudes utilisées sont 4×10^{-8} u.a. Les autres paramètres sont les mêmes que ceux utilisés pour les STIRAP individuels : $t_{mil}^{P1} = t_{mil}^{P2} = 12.5\mu s$, $t_{mil}^{D1} = t_{mil}^{D1} = 7.5\mu s$ et $\tau_{P1} = \tau_{P2} = \tau_{D1} = \tau_{D2} = 2.8\mu s$. Les impulsions et la dynamique des populations sont représentées sur la figure 5.10. La première observation est que le transfert de population est efficace et complet. L'avantage du A-STIRAP est de minimiser les populations dans les états excités et donc l'émission spontanée. Les populations maximales dans $|v_e^1\rangle$ et $|v_e^2\rangle$ sont respectivement de 0.2 % et 0.4 %. Par contre, pour l'état $|v''_{weak} = -5\rangle$, le bilan est plus contrasté avec une population maximale de 30 %. En fait, celui-ci a une composante dans l'état sombre et il n'y a pas de raisons pour que sa population soit nulle lors du transfert. L'amélioration de l'adiabaticité n'a ainsi pas d'impact sur cette population, contrairement à celles des états $|v_e^1\rangle$ et $|v_e^2\rangle$ à courtes durées de vie. Néanmoins, ceci est quand même une amélioration par rapport aux deux STIRAP consécutifs où toutes les molécules se trouvent dans cet état et y restent pendant un temps conséquent. Évidemment, tout dépend du temps de vie de cet état $|v''_{weak} = -5\rangle$. S'il est bien plus important que la durée du A-STIRAP (20 μs dans notre cas) mais de l'ordre de celui des 2 STIRAP consécutifs, alors le A-STIRAP est clairement une option avantageuse.

Ces problèmes de la population dans l'état $|v''_{weak} = -5\rangle$ peuvent être résolus par l'autre schéma, le S-STIRAP. Dans celui-ci, la première impulsion de pompe et la deuxième impulsion de descente sont disposées comme dans un STIRAP de façon contre-intuitive. Les deux autres impulsions P_2 et D_1 de durée plus longue sont présents durant toute la durée des impulsions P_1 et D_2 et ont des intensités plus importantes. Ceux-ci servent d'échelle à la transition entre

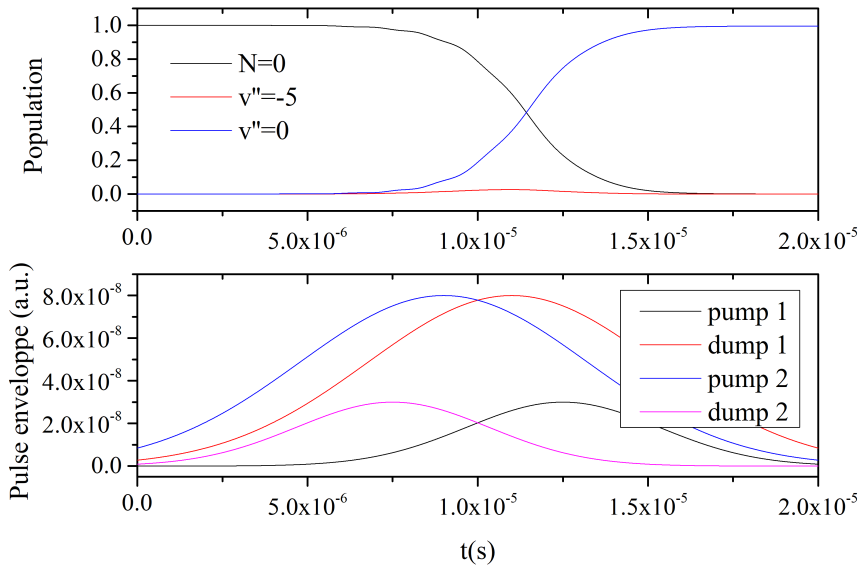

FIGURE 5.11 – Simulation de la formation de molécules dans leur état fondamental à l'aide d'un S-STIRAP. (a) Evolution des populations. (b) Représentation des impulsions de pompe et de descente du STIRAP.

l'état initial et l'état final. Les paramètres des impulsions sont les suivants : $\mathcal{E}_{P1} = 5.0 \times 10^{-8}$ u.a., $t_{mil}^{P1} = 12.5\mu s$, $\tau_{P1} = 4\mu s$; $\mathcal{E}_{D1} = 8.0 \times 10^{-8}$ u.a., $t_{mil}^{D1} = 11\mu s$, $\tau_{D1} = 6\mu s$; $\mathcal{E}_{P2} = 8.0 \times 10^{-8}$ u.a., $t_{mil}^{P2} = 9\mu s$, $\tau_{P2} = 6\mu s$; et $\mathcal{E}_{D2} = 5.0 \times 10^{-8}$ u.a., $t_{mil}^{D2} = 7.5\mu s$, $\tau_{D2} = 4\mu s$. Les impulsions (b) et la dynamique de population (a) sont représentées dans la figure 5.11. D'abord, l'état final est bien peuplé entièrement à la fin, et l'évolution de sa population est monotone. Le transfert par S-STIRAP minimise la population de tous les états intermédiaires. C'est de nouveau le cas pour les états $|v_e^1\rangle$ (0.1 %) et $|v_e^2\rangle$ (0.8 %), mais la nouveauté est que la population dans l'état $|v''_{weak} = -5\rangle$ l'est aussi à 2.7 %. Ainsi, si cet état est instable par des processus rapides, le S-STIRAP est clairement la meilleure solution par rapport aux deux STIRAP consécutifs et au A-STIRAP. Malheureusement, le S-STIRAP demande des intensités importantes pour les impulsions intermédiaires. La minimisation des populations des états intermédiaires se base en effet sur cela. Pour résoudre ce problème, une solution est d'allonger les impulsions.

5.9 Conclusion

Lors de ce chapitre, nous avons établi trois stratégies pour la formation de molécules de ^{87}Rb^{84}Sr dans leur niveau fondamental absolu (v"=0). La première est de faire séquentiellement deux STIRAP. Le premier transfère les paires atomiques du premier état du piège vers un des derniers états vibrationnels de l'état électronique fondamental. L'état intermédiaire est un niveau vibrationnel proche de la limite de dissociation ^{87}Rb$(5p\,^2P_{1/2,3/2})+\,^{84}Sr(5s^2\,^1S_0)$. Le deuxième STIRAP transfère de l'état final du premier STIRAP, c'est-à-dire un des derniers états vibrationnels de l'état électronique fondamental, vers le niveau fondamental absolu (v"=0). L'état intermédiaire est alors le niveau $v' = 15$ de l'état électronique (5) $\Omega = \frac{1}{2}$.

La deuxième stratégie est de faire un A-STIRAP. Les transitions sont les mêmes que pour les deux STIRAP.L'avantage du A-STIRAP est de pouvoir faire en une séquence le transfert direct du premier état du piège au niveau fondamental absolu ($v'' = 0$). Il permet également de diminuer la population dans un des derniers niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental. Celui-ci peut en effet être instable par différents processus. La dernière stratégie est le

S-STIRAP qui permet d'annuler cette population dans un des derniers niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental. Néanmoins, le S-STIRAP demande des amplitudes bien plus importantes et le rend plus difficile à mettre en application.

Pour finir ce chapitre, il est utile de faire un point sur l'avancée du sujet de la thèse. Par rapport au chapitre 4 sur la photoassociation, le STIRAP et ses extensions A-STIRAP et S-STIRAP résolvent le problème de l'émission spontanée. Ainsi, on ne rencontre pas les problèmes de pertes d'atomes ou de molécules vibrationnellement chaudes. Le STIRAP ne résout néanmoins pas toutes les problématiques de cette thèse. Pour la formation de molécules, une difficulté potentielle du STIRAP est qu'elle dépend des propriétés des états électroniques excités. Par exemple dans le cas de RbSr, le premier état intermédiaire $|v_e^1\rangle$ est un niveau vibrationnel très proche de la limite de dissociation Rb($5p\,^2P_{1/2}$)+Sr($5s^2\,^1S_0$). Pour limiter l'impact de la transition atomique, nous avons dû utiliser l'état $v'' = -5$ qui avait des valeurs du carré des TDME plus faibles. Deuxièmement, il reste toujours la question de la variation de la longueur de diffusion. Or le contrôle de celle-ci est un défi en l'absence de résonance de Feshbach magnétique. Dans les deux prochains chapitres, nous présentons une autre méthode qui permet de traiter ces problématiques.

Chapitre 6

Résonance de Feshbach auto-induite assistée par laser

Dans le chapitre 4, nous avons vu que la photoassociation d'atomes froids pouvait être reliée à une résonance de Feshbach optique. Malheureusement, un des canaux de celle-ci avait un temps de vie court, réduisant son efficacité pour les applications comme la formation de molécules froides ou le contrôle de la longueur de diffusion des atomes. Dans ce chapitre, nous proposons un nouveau type de résonance de Feshbach basée sur l'interaction avec un laser dont les deux voies n'émettent pas par émission spontanée. Nous l'avons nommée résonance de Feshbach auto-induite assistée par la lumière ("Laser Assisted Self-Induced Feshbach Resonance", ou LASIFR, en anglais). Dans la première section, nous illustrons les principes de la méthode et comment la notion de couplage entre deux états rovibrationnels par un laser en spectroscopie rotationnelle-vibrationnelle peut être étendue au cas d'un état de collision et un état rovibrationnel. Nous expliquons également comment ce couplage peut être relié à ce nouveau type de résonance de Feshbach. Dans la deuxième section, nous rentrons dans les détails et le formalisme est présenté. Comme pour la photoassociation, des équations couplées indépendantes du temps peuvent être obtenues à l'aide de la théorie de Floquet, et elles sont résolues. Dans la section 3, nous dérivons la variation de la longueur de diffusion à l'aide des LASIFR, qui est le résultat important de ce chapitre. Ensuite, dans la section 4, nous considérons la situation d'une LASIFR en présence d'un piège confinant. Nous illustrons l'effet des LASIFR sur les états du piège et en particulier l'augmentation de la densité de probabilité à faible distance. La variation de la longueur de diffusion est également montrée dans cette situation. Enfin, dans la section 5, nous discutons des situations où les LASIFR sont mises en présence d'une résonance de Feshbach magnétique (MFR) ou d'une résonance de Feshbach optique (OFR). Nous discutons si c'est possible d'améliorer la photoassociation. Également, nous discutons si les LASIFR peuvent permettre d'augmenter la largeur de résonance de Feshbach magnétique qui serait au sinon faible (par exemple des largeurs magnétiques de quelques mG pour les résonances de Feshbach magnétiques mesurées dans ^{87}Rb^{84}Sr).

6.1 Principe général d'une LASIFR

Le point départ du concept d'une LASIFR est la spectroscopie moléculaire de rotation-vibration. Celle-ci est basée sur des transitions radiatives entre deux états rovibrationnels de l'état électronique fondamental. Elle est en fait uniquement possible si la molécule diatomique, dans le cas présent possède un moment dipolaire électrique permanent, et si celui-ci varie avec la distance internucléaire. Seules les molécules diatomiques hétéronucléaires sont ainsi concernées. La première étape importante vers une LASIFR est l'application de ce couplage radiatif entre un niveau vibrationnel et un état du continuum de dissociation du même état électronique. Si

au départ la paire atomique occupe cet état du continuum, une association radiative stimulée peut avoir lieu vers le niveau rovibrationnel (voir Fig.6.1 (a)). Ce principe de couplage a déjà été considéré par Kotochigova [96]. La seconde étape importante est de se rendre compte que de manière surprenante, ce mécanisme peut être relié à une résonance de Feshbach, les deux niveaux couplés appartenant au même état électronique. En fait, comme pour les OFR, la LASIFR apparaît naturellement dans la représentation habillée par les photons, d'où son nom. Dans celle-ci, les canaux sont définis par les nombres quantiques du cas de Hund (e) (J_{el}, ℓ, M_J) plus le nombre de photons échangés avec le champ n

Au départ, les atomes occupent l'onde s dans l'état électronique fondamental caractérisé par la valeur J^g_{el} du moment angulaire électronique. L'association radiative stimulée peut être visualisée dans l'espace habillé comme le couplage entre deux canaux : $|J^g_{el}, \ell = 0, J, M_J, n = 0\rangle \equiv |g_1\rangle$ et $|J^g_{el}, \ell', J', M'_J = M_J + p, n = 1\rangle \equiv |g_2\rangle$ (où p est la polarisation du photon). Nous verrons dans la section suivante quelles valeurs ℓ' et J' peuvent prendre. Ces deux canaux couplés sont montrés sur la figure 6.1 (b). La différence en énergie des deux canaux est égale à l'énergie du photon échange avec le champ laser $\hbar\omega_{LASIFR}$. Le couplage entre les deux canaux est donné par $\hbar\Omega_{LASIFR}(R) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2\pi}{\epsilon_0 c} I_{LASIFR}}\mu_{g_1 g_2}(R)$, où $\mu_{g_1 g_2}(R)$ est l'élément de matrice du moment dipolaire électrique permanent incluant les facteurs angulaires (voir plus loin pour leur calcul), et I_{LASIFR} est l'intensité du laser induisant la LASIFR. La correspondance avec une résonance de Feshbach magnétique ouvre la voie à de nouvelles applications pour ce couplage comme le contrôle de la longueur de diffusion que nous explorons dans ce chapitre. La dépendance du couplage en l'intensité est un avantage des LASIFR par rapport aux MFR. De plus, contrairement aux OFR, les deux canaux couplés appartiennent à l'état fondamental électronique, et il y a pas de perte d'atomes par émission spontanée. Pour être précis, comme le niveau rovibrationnel couplé est généralement un niveau excité, il y a une émission spontanée. Néanmoins, premièrement, le taux est beaucoup plus faible de plusieurs ordres de grandeur que dans le cas d'un niveau appartenant à un état électronique excité,comme le taux dépend du cube de la fréquence de transition, et deuxièmement, la relaxation par émission spontanée ne peut peupler que des niveaux vibrationnels de plus basse énergie et pas des états du continuum, n'impliquant pas de pertes d'atomes.

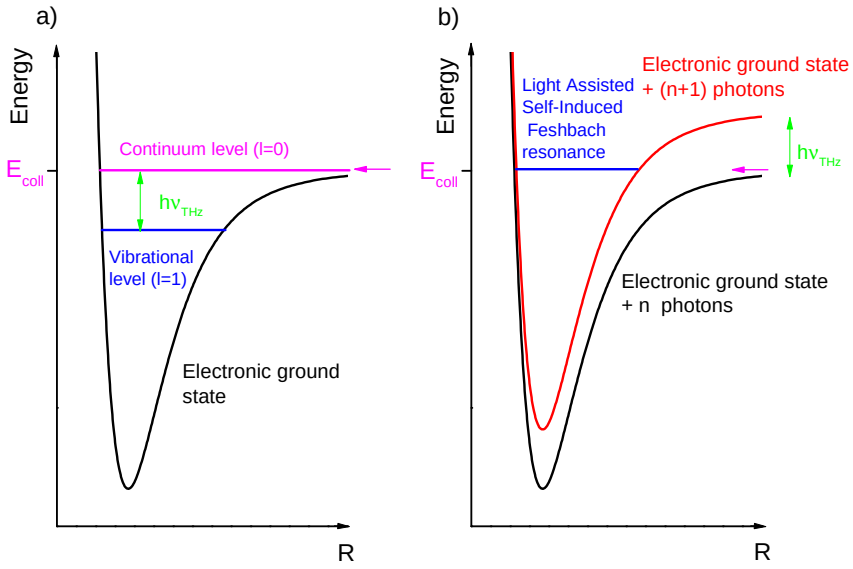

FIGURE 6.1 – Schéma d'une résonance de Feshbach auto-induite assistée par laser (LASIFR) dans la représentation (a) non-habillée et (b) habillée par les photons. Un laser couple un niveau vibrationnel (bleu) et un état de collision (violet) de l'état électronique fondamental. Dans la représentation habillée, les deux canaux $|J^g_{el}, \ell = 0, J, M_J, n = 0\rangle$ (noir) et $|J^g_{el}, \ell', J', M'_J = M_J + p, n = 1\rangle$ (rouge) sont couplés par le laser terahertz. Le niveau vibrationnel devient une LASIFR.

6.2 Formalisme pour une LASIFR

6.2.1 Equations couplées

Après avoir donné les idées globales sur la LASIFR, nous allons rentrer plus dans les détails et présenter le formalisme. Nous considérons la collision entre deux atomes dans leur état électronique fondamental caractérisé par le moment angulaire électronique J^g_{el}. La fonction d'onde collisionnelle est écrite dans la base du cas de Hund (e),

$$\Psi_{coll}(\vec{R}, t) = \sum_{\ell} \sum_{J=|J^g_{el}-l|}^{J^g_{el}+\ell} \sum_{M_j=-J}^{J} \frac{u_{\ell,J,M_J}(R,t)}{R} |J^g_{el}, \ell, J, M_J, \epsilon\rangle \,. \tag{6.1}$$

Comme le laser THz n'engendre pas un changement d'état électronique, nous n'avons pas sommé sur J_{el}. Par facilité d'écriture, nous n'explicitons pas J_{el} dans les composantes $\phi_{\ell,J,M_J}(R)$. Nous appliquons ensuite la théorie de Floquet, décrite dans le chapitre 4, où la fonction d'onde est écrite dans une base habillée par le champ,

$$\Psi_{coll}(\vec{R}, t) = \sum_{\ell} \sum_{J=|J^g_{el}-\ell|}^{J^g_{el}+\ell} \sum_{M_j=-J}^{J} \sum_{n} \frac{\phi_{\ell,J,M_J,n}(R)}{R} |J^g_{el}, \ell, J, M_J, \epsilon, n\rangle \,, \tag{6.2}$$

où $|J^g_{el}, \ell, J, M_J, \epsilon, n\rangle = |J^g_{el}, \ell, J, M_J, \epsilon\rangle \otimes |n\rangle$. En introduisant dans l'équation de Schrödinger dépendante du temps et en moyennant sur un cycle optique, le système d'équations couplées

suivant peut être dérivé :

$$\begin{aligned}&\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2}+\frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2\mu R^2}+n\hbar\omega-E\right]\phi_{\ell,J,M_J,n}(R)\\&+\sum_{\ell'}\langle J^g_{el},\ell,J,M_J,\epsilon|\,\hat{H}_{el}+\hat{H}_{SO}\,|J^g_{el},\ell',J,M_J,\epsilon'\rangle\,\phi_{\ell',J,M_J}(R)\\&=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2I}{c\epsilon_0}}\sum_{\ell',J',M'_J}\langle J^g_{el},\ell,J,M_J,\epsilon|\,\vec{\mu}.\hat{\epsilon}_p\,|J^g_{el},\ell',J',M'_J,\epsilon'\rangle\left[\phi_{\ell',J',M'_J,n-1}(R)+\phi_{\ell',J',M'_J,n+1}(R)\right]\end{aligned}\tag{6.3}$$

Les éléments de matrice pour $\hat{H}_{el}+\hat{H}_{SO}$ ont été explorés dans la section 2.5.3, et nous avons vu qu'ils étaient diagonaux dans le problème que nous considérons [1]. Initialement, les atomes sont dans l'onde s et n'ont pas échangé de photons avec le champ, soit $n=0$. Pour des intensités faibles (régime perturbatif) où les termes (de fréquence de Rabi) $\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2I}{c\epsilon_0}}\langle J^g_{el},\ell',J',M'_J,\epsilon'|\,\vec{\mu}.\hat{\epsilon}_p\,|J^g_{el},0,J,M_J,\epsilon\rangle$ sont beaucoup plus faibles que la fréquence du laser, seule la contribution de l'émission stimulée vers l'état avec $n+1$ photons est importante. Le système d'équations (6.3) devient donc

$$\begin{cases}\left[\dfrac{-\hbar^2}{2\mu}\dfrac{d^2}{dR^2}+V_g(R)-E\right]\phi_{0,J,M_J,0}(R)\\=\dfrac{1}{2}\sqrt{\dfrac{2I}{c\epsilon_0}}\displaystyle\sum_{\ell',J',M'_J}\langle J^g_{el},0,J,M_J,\epsilon|\,\vec{\mu}.\hat{\epsilon}_p\,|J^g_{el},\ell',J',M'_J,\epsilon\rangle\,\phi_{\ell',J',M'_J,1}(R)\\\left[\dfrac{-\hbar^2}{2\mu}\dfrac{d^2}{dR^2}+\dfrac{\hbar^2\ell'(\ell'+1)}{2\mu R^2}+V_g(R)+\hbar\omega-E\right]\phi_{\ell',J',M'_J,1}(R)\\=\dfrac{1}{2}\sqrt{\dfrac{2I}{c\epsilon_0}}\,\langle J^g_{el},\ell',J',M'_J,\epsilon|\,\vec{\mu}.\hat{\epsilon}_p\,|J^g_{el},0,J,M_J,\epsilon\rangle\,\phi_{0,J,M_J,0}(R)\end{cases}\tag{6.4}$$

La somme sur les $\{\ell',J',M'_J\}$ peut être simplifiée. Pour cela, il faut déterminer les éléments de matrice $\langle J^g_{el},\ell,J,M_J,\epsilon|\,\vec{\mu}.\hat{\epsilon}_p\,|J^g_{el},\ell',J',M'_J,\epsilon\rangle$. La démarche est la même que celle que nous avions suivie pour les éléments de matrice de $\hat{H}_{el}+\hat{H}_{SO}$: i) détermination dans le cas de Hund (c) (référentiel moléculaire), puis ii) transformation vers le cas de Hund (e) (référentiel du laboratoire).

La première étape est donc de calculer l'élément de matrice dans le cas de Hund (c). Comme lorsque nous avions traité la photoassociation, nous écrivons le produit $\vec{\mu}.\hat{\epsilon}_p$ comme

$$\vec{\mu}.\hat{\epsilon}_p=\sum_{q=0,\pm1}(-1)^p D^*_{pq}(\phi,\theta,0)\mu_q,\tag{6.5}$$

où $D^*_{pq}(\phi,\theta,\chi=0)$ est une fonction de Wigner de rotation, p est la polarisation du photon, et q correspond aux composantes parallèle ($q=0$) et perpendiculaires ($q=\pm1$) à l'axe internucléaire. Comme le moment dipolaire électrique permanent est aligné sur l'axe internucléaire, seule la composante $q=0$ est présente. C'est une différence par rapport à une excitation électronique comme dans la photoassociation. Introduit dans l'élément de matrice et par application de l'algèbre angulaire, cela donne

$$\begin{aligned}\langle|\Omega|^{J^g_{el}},J,M_J,\epsilon|\,\vec{\mu}.\hat{\epsilon}_p\,|J^g_{el},|\Omega'|^{J^g_{el}},J',M'_{J'},\epsilon\rangle=&(-1)^{M_J+|\Omega|+p}\sqrt{2J+1}\sqrt{(2J'+1)}\begin{pmatrix}J&1&J'\\|\Omega|&0&-|\Omega|'\end{pmatrix}\\&\begin{pmatrix}J&1&J'\\M_J&p&-M'_J\end{pmatrix}\langle|\Omega|^{J^g_{el}}|\,\mu_0\,||\Omega'|^{J^g_{el}}\rangle\end{aligned}\tag{6.6}$$

1. Le potentiel est noté V_g dans la suite

L'élément $\langle J_{el}, |\Omega|| \, \mu_0 \, |J_{el}, |\Omega|\rangle$ est le moment dipolaire électrique permanent de l'état électronique fondamental déterminé à partir du calcul de chimie quantique (voir section 2.3.5). À partir de (6.6), nous obtenons les règles de sélection suivantes pour J et M_J :

— $J' = J \pm 1$ si $|\Omega| = 0$ et $|\Omega'| = 0$;
$M'_{J'} = M_J + p$;

— $J' = J; J \pm 1$ dans les autre cas ;
$M'_{J'} = M_J + p$;

Le fait que le moment dipolaire permanent ait uniquement une composante parallèle à l'axe internucléaire implique que Ω doit être conservé. Également, le couplage radiatif agit uniquement entre états de parité différente. Comme toutes les voies $|J_{el}, \ell, J, M_J, \epsilon\rangle$ ont la même configuration électronique, la parité est donc déterminée par l'onde partielle ℓ. Le changement de parité implique donc la règle de sélection suivante sur ℓ et ℓ' : $\Delta\ell = \pm 1, \pm 3, \pm 5, ...$

La deuxième étape est la transformation vers le cas de Hund (e). Pour cela, on applique la transformation unitaire (2.64)

$$\begin{aligned}\langle J_{el}, \ell, J, M_J, \epsilon| \, \vec{\mu}.\hat{\epsilon}_p \, |J_{el}, \ell', J', M'_J, \epsilon\rangle =& \sqrt{(2\ell+1)(2\ell'+1)} \sum_{|\Omega|,|\Omega'|} \sqrt{2-\delta_{|\Omega|,0}}\sqrt{2-\delta_{|\Omega'|,0}} \\ & \begin{pmatrix} J_{el} & \ell & J \\ |\Omega| & 0 & -|\Omega| \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_{el} & l' & J' \\ |\Omega|' & 0 & -|\Omega|' \end{pmatrix} \\ & \langle |\Omega|^{J^g_{el}}, J, M_J, \epsilon| \, \vec{\mu}.\hat{\epsilon}_p \, |J^g_{el}, |\Omega'|^{J^g_{el}}, J', M'_{J'}, \epsilon\rangle \end{aligned} \quad . \tag{6.7}$$

Nous appliquons la règle de sélection sur Ω et Ω'

$$\begin{aligned}\langle J_{el}, \ell, J, M_J, \epsilon| \, \vec{\mu}.\hat{\epsilon}_p \, |J_{el}, \ell', J', M'_J, \epsilon\rangle =& \sqrt{(2\ell+1)(2\ell'+1)} \sum_{|\Omega|} (2-\delta_{|\Omega|,0}) \begin{pmatrix} J_{el} & \ell & J \\ |\Omega| & 0 & -|\Omega| \end{pmatrix} \\ & \begin{pmatrix} J_{el} & \ell' & J' \\ |\Omega| & 0 & -|\Omega| \end{pmatrix} \langle |\Omega|^{J^g_{el}}, J, M_J, \epsilon| \, \vec{\mu}.\hat{\epsilon}_p \, |J^g_{el}, |\Omega'|^{J^g_{el}}, J', M'_{J'}, \epsilon\rangle \end{aligned} \quad . \tag{6.8}$$

En introduisant (6.6), l'équation (6.8) devient

$$\begin{aligned}\langle J_{el}, l, J, M_J, \epsilon| \, \vec{\mu}.\hat{\epsilon}_p \, |J_{el}, l', J', M'_J, \epsilon\rangle =& \sqrt{(2\ell+1)(2\ell'+1)(2J+1)(2J'+1)} \sum_{|\Omega|} (2-\delta_{|\Omega|,0}) \begin{pmatrix} J_{el} & \ell & J \\ |\Omega| & 0 & -|\Omega| \end{pmatrix} \\ & \begin{pmatrix} J_{el} & \ell' & J' \\ |\Omega| & 0 & -|\Omega| \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ |\Omega| & 0 & -|\Omega| \end{pmatrix} \\ & \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ M_J & p & -M'_J \end{pmatrix} \langle |\Omega|^{J^g_{el}}| \, \mu_0 \, ||\Omega'|^{J^g_{el}}\rangle \end{aligned} \quad . \tag{6.9}$$

Les règles de sélection dérivées pour ℓ, J, M_J permettent de simplifier le système d'équations (6.4). Les atomes initialement dans l'onde partielle s ($\ell = 0$) interagissent avec l'onde p ($\ell' = 1$). Pour $\Omega = 0$, il y a deux valeurs possibles pour J', $J' = J \pm 1$. Pour $\Omega \neq 0$, trois valeurs pour J' sont alors possibles, $J' = J, J \pm 1$. Les niveaux rovibrationnels pour des valeurs de J différentes ont des énergies différentes, et le laser sous-THz est mis en résonance pour une valeur de J', permettant de réduire le problème à deux voies : $|J_{el}, \ell = 0, J, M_J, n = 0\rangle \equiv |g_1\rangle$

et $|J_{el}, \ell' = 1, J', M_J + p, n = 1\rangle \equiv |g_2\rangle$ [2]. Le système (6.4) devient donc

$$\boxed{\begin{cases} \left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + V_g(R) - E\right]\phi_{g_1}(R) = \Omega_{LASIFR}(R)\phi_{g_2}(R) \\ \left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2\ell'(\ell'+1)}{2\mu R^2} + V_g(R) + \hbar\omega - E\right]\phi_{g_2}(R) = \Omega_{LASIFR}(R)\phi_{g_1}(R), \end{cases}} \tag{6.10}$$

où nous avons posé $\Omega_{LASIFR}(R) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2I}{c\epsilon_0}}\langle g_2|\,\vec{\mu}.\hat{\epsilon}_p\,|g_1\rangle = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2I}{c\epsilon_0}}\mu_{g_1g_2}$.

Application à RbSr

Considérons le cas d'une paire d'atomes (^{87}Rb,^{84}Sr) dans son état électronique fondamental ($J^g_{el} = 1/2$). Nous prenons le cas d'une polarisation linéaire. Nous considérons donc le couplage de l'onde s avec l'onde p. J' peut avoir 2 valeurs, $J' = 1/2, 3/2$. Pour $J' = 1/2$, les deux voies sont donc $|1/2, 0, 1/2, 1/2, 0\rangle \equiv |g_1\rangle$ et $|1/2, 1, 1/2, 1/2, n = 1\rangle \equiv |g_2\rangle$. En calculant les symboles 3j, l'élément de matrice devient

$$\langle g_1|\,\vec{\mu}.\hat{\epsilon}_0\,|g_2\rangle = \frac{\sqrt{3}}{3}\langle {}^2\Sigma^+|\,\mu_0\,|{}^2\Sigma^+\rangle\,. \tag{6.11}$$

Nous obtenons dans ce cas les équations couplées

$$\boxed{\begin{cases} \left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + V_{^2\Sigma^+}(R) - E\right]\phi_{g_1}(R) = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{I}{2c\epsilon_0}}\langle {}^2\Sigma^+|\,\mu_0\,|{}^2\Sigma^+\rangle\,\phi_{g_2}(R) \\ \left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{d}{dR^2} + \frac{\hbar^2}{\mu R^2} + V_{^2\Sigma^+}(R) + \hbar\omega - E\right]\phi_{g_2}(R) = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{I}{2c\epsilon_0}}\langle {}^2\Sigma^+|\,\mu_0\,|{}^2\Sigma^+\rangle\,\phi_{g_1}(R) \end{cases}}. \tag{6.12}$$

Pour $J' = 3/2$, les deux voies sont cette fois-ci $|1/2, 0, 1/2, 1/2, 0\rangle \equiv |g_1\rangle$ et $|1/2, 1, 3/2, 1/2, n = 1\rangle \equiv |g_2\rangle$. En calculant les symboles 3j, l'élément de matrice devient

$$\langle g_1|\,\vec{\mu}.\hat{\epsilon}_0\,|g_2\rangle = \frac{\sqrt{2}}{3}\langle {}^2\Sigma^+|\,\mu_0\,|{}^2\Sigma^+\rangle\,. \tag{6.13}$$

Nous obtenons dans ce cas les équations couplées

$$\boxed{\begin{cases} \left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + V_{^2\Sigma^+}(R) - E\right]\phi_{g_1}(R) = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{I}{c\epsilon_0}}\langle {}^2\Sigma^+|\,\mu_0\,|{}^2\Sigma^+\rangle\,\phi_{g_2}(R) \\ \left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{d}{dR^2} + \frac{\hbar^2}{\mu R^2} + V_{^2\Sigma^+}(R) + \hbar\omega - E\right]\phi_{g_2}(R) = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{I}{c\epsilon_0}}\langle {}^2\Sigma^+|\,\mu_0\,|{}^2\Sigma^+\rangle\,\phi_{g_1}(R) \end{cases}}. \tag{6.14}$$

La voie $J' = 3/2$ semble donc plus intéressante que la voie $J' = 1/2$.

Pour une polarisation circulaire σ_+, un avantage est qu'il y a une seule valeur de $J' = 3/2$ qui se couple avec la voie initiale. Les deux voies sont alors $|1/2, 0, 1/2, 1/2, 0\rangle \equiv |g_1\rangle$ et $|1/2, 1, 3/2, 3/2, n = 1\rangle \equiv |g_2\rangle$. L'élément de matrice prend la valeur

$$\langle g_1|\,\vec{\mu}.\hat{\epsilon}_0\,|g_2\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}\langle {}^2\Sigma^+|\,\mu_0\,|{}^2\Sigma^+\rangle\,. \tag{6.15}$$

Les équations couplées deviennent alors

$$\boxed{\begin{cases} \left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + V_{^2\Sigma^+}(R) - E\right]\phi_{g_1}(R) = \frac{1}{\sqrt{3}}\sqrt{\frac{I}{c\epsilon_0}}\langle {}^2\Sigma^+|\,\mu_0\,|{}^2\Sigma^+\rangle\,\phi_{g_2}(R) \\ \left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2}{\mu R^2} + V_{^2\Sigma^+}(R) + \hbar\omega - E\right]\phi_{g_2}(R) = \frac{1}{\sqrt{3}}\sqrt{\frac{I}{c\epsilon_0}}\langle {}^2\Sigma^+|\,\mu_0\,|{}^2\Sigma^+\rangle\,\phi_{g_1}(R) \end{cases}}. \tag{6.16}$$

L'utilisation d'une polarisation circulaire σ_+ a donc un second avantage : un couplage plus important. Dans la suite de ce chapitre, nous allons considérer les cas linéaire et circulaire (pour $J' = 3/2$).

2. Les notations $|g_1\rangle$ et $|g_2\rangle$ ont été introduites par souci de simplification.

6.2.2 Résolution du système d'équations couplées

La résolution du système d'équations couplées (6.10) suit celle dans la section 2.7. Nous adaptons les solutions à la situation d'une LASIFR,

$$\begin{cases} \phi_{g_1}(R) = cos(\delta_{res})\phi_{g_1}^{0,E,reg}(R) + \sin(\delta_{res})\Delta\phi_{g_1}^{0,E,irr}(R) \\ \phi_{g_2}(R) = -\frac{\sin(\delta_{res})}{\pi\langle\phi_{g_1}^{0,E,reg}|\Omega_{LASIFR}|\phi_{g_2}^{0,v_{res}}\rangle_R}\phi_{g_2}^{0,v_{res}} \end{cases}, \tag{6.17}$$

où $\Delta\phi_{g_1}^{0,E,irr}(R) = \frac{-1}{\pi\langle\phi_{g_1}^{0,E,reg}|\Omega_{LASIFR}|\phi_{g_2}^{0,v_{res}}\rangle_R}\int_0^\infty G(R,R')\Omega_{LASIFR}(R')\phi_{g_2}^{0,v_{res}}dR'$. A longue distance, ces fonctions se réduisent à

$$\begin{cases} \phi_{g_1}(R) \overset{R\to\infty}{\sim} \sqrt{\frac{2\mu}{\pi\hbar^2 k}}\sin(kR + \delta_{bg} + \delta_{res}) \\ \phi_{g_2}(R) \overset{R\to\infty}{\sim} 0 \end{cases}. \tag{6.18}$$

Le décalage en phase dû à la LASIFR prend la forme connue

$$tan(\delta_{res}) = \frac{-\Gamma_{g_1,g_2}^{v_{res}}/2}{E - E_{LASIFR}^{v_{res}}}, \tag{6.19}$$

où

$$\Gamma_{g_1,g_2}^{v_{res}} = 2\pi\left|\langle\phi_{g_1}^{0,Ereg}|\,\Omega_{LASIFR}\,|\phi_{g_2}^{0,v_{res}}\rangle_R\right|^2 = \pi\frac{I_{LASIFR}}{c\epsilon_0}\left|\langle\phi_{g_1}^{0,E,reg}|\,\mu_{g_1,g_2}\,|\phi_{g_2}^{0,v_{res}}\rangle_R\right|^2 \tag{6.20}$$

est la largeur de la LASIFR. En régime perturbatif, elle est proportionnelle à l'intensité. Il est donc possible de contrôler celle-ci expérimentalement. C'est une différence fondamentale avec une MFR où la largeur est fixée et n'est pas contrôlable. Cette proportionnalité de la largeur en l'intensité est aussi présente pour une OFR. Par rapport à celle-ci, une LASIFR n'a pas de terme de perte à cause de l'émission spontanée. L'énergie de la LASIFR (dans la représentation habillée) est

$$E_{LASIFR}^{v_{res}} = E_{g_2}^{0,v_{res}} - \hbar\omega + E_{shift}^{v_{res}}, \tag{6.21}$$

où $E_2^{0,v_{res}}$ est l'énergie du niveau rovibrationnel couplé au continuum. Comme la largeur, le déplacement dû au couplage radiatif $E_{shift}^{v_{res}}$ est proportionnel à l'intensité.

Pour ^{87}Rb^{84}Sr, dans le cas d'une polarisation linéaire, les deux canaux couplés sont $|1/2,0,1/2,1/2,0\rangle \equiv |g_1\rangle$ et $|1/2,1,3/2,1/2,n=1\rangle \equiv |g_2\rangle$. À partir de calculs MFGH sur l'état électronique fondamental avec $\ell = 0$ et $\ell = 1$, nous avons obtenu les fonctions $\phi_{g_1}^{0,E,reg}$ et $\phi_{g_2}^{0,v_{res}}$. La largeur $\Gamma_{g_1,g_2}^{v_{res}}$ peut ensuite être calculée pour différentes énergies de collision E ou pour différents niveaux vibrationnels. Ce dernier point crucial permet de faire le choix du niveau rovibrationnel. Nous avons condidéré le niveau $v_{res} = 56$ (du fondamental $X^2\Sigma^+$) avec une énergie de liaison de 6.16 cm^{-1} (0.18 THz), qui est le niveau rovibrationnel qui se couple le plus efficacement avec l'état initial (voir figure 6.2(a)).

La plus faible valeur de la largeur des LASIFR pour les niveaux proches de la limite de dissociation peut s'expliquer par le fait que le moment dipolaire électrique permanent tend lentement vers 0 à longue distance. Les plus grandes valeurs de la largeur des LASIFR sont ainsi obtenues à des fréquences d'une dizaine de cm^{-1}. Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, ceci est un avantage pour la relaxation vibrationnelle après la formation des molécules. Une difficulté est de trouver des sources fiables et puissantes à ces fréquences. La largeur de la courbe de la figure 6.2(a) indique néanmoins qu'il y a une certaine flexibilité dans le choix du niveau vibrationnel résonant. Nous reviendrons sur ce point plusieurs fois dans ces deux chapitres sur les LASIFR.

À côté de la dépendance en l'état résonant, il est aussi intéressant d'étudier la dépendance de l'état de collision (voir la figure 6.2 (b)). À faible énergie, la largeur varie linéairement par rapport au vecteur d'onde $k = \sqrt{2\mu E}$. Cette caractéristique est en fait générale aux résonances de Feshbach et vient des lois de seuil de Wigner.

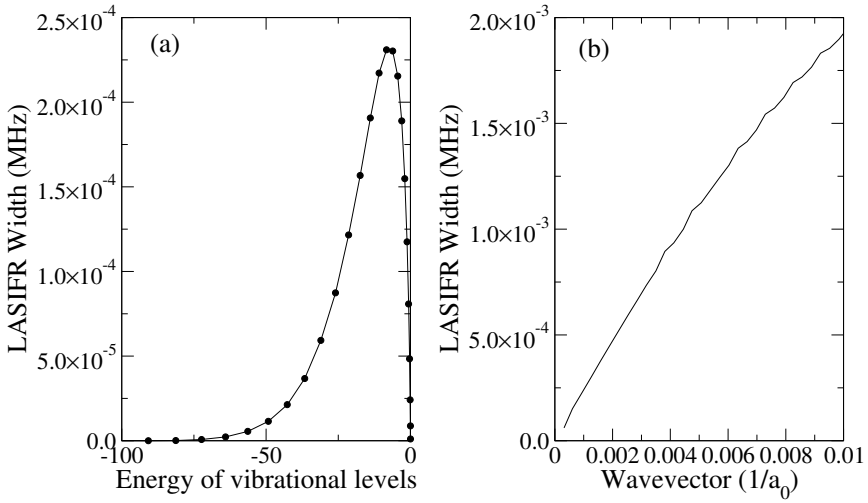

FIGURE 6.2 – Variation de la largeur d'une LASIFR (polarisation linéaire) pour I=1000 W/cm^2 en fonction de (a) l'énergie du niveau vibrationnel et (b) du vecteur d'onde caractéristique de l'état de collision.

6.3 Contrôle de la longueur de diffusion inter-espèce à l'aide d'une LASIFR

L'intérêt d'avoir une résonance de Feshbach est la possibilité de contrôler la longueur de diffusion comme nous l'avons vu dans la section 2.7.3. Le fait que les deux états ont un temps de vie infini (ou quasi-infini) est un avantage de la LASIFR dans cette optique. La longueur de diffusion suit le comportement général (2.160) proche d'une résonance de Feshbach

$$a = a_{bg}\left(1 - \frac{1}{ka_{bg}}\frac{\Gamma^{v_{res}}_{g_1,g_2}/2}{E^{v_{res}}_{LASIFR} - E}\right). \tag{6.22}$$

En faisant varier la fréquence du laser sub-THz, il est donc possible de contrôler la longueur de diffusion inter-espèce de manière similaire à la variation du champ magnétique autour d'une MFR. Comme déjà dit, une différence notable est qu'il est possible de contrôler la largeur d'une LASIFR en faisant varier l'intensité. Les LASIFR ont ainsi les avantages à la fois des MFR et des OFR. Des premières, elles ne sont pas sujettes à l'émission spontanée. Des secondes, la largeur de la résonance peut être contrôlée à l'aide de l'intensité du laser.

Précédemment (voir figure 6.2 (b)), nous avons vu que la largeur $\Gamma^{v_{res}}_{g_1,g_2}$ était linéaire en k. Le quotient $\frac{\Gamma^{v_{res}}_{g_1,g_2}}{2ka_{bg}}$, appelé également largeur réduite, est ainsi constant. La variation de la longueur de diffusion est donc la même quelle que soit la température initiale du gaz atomique. Il faut bien sûr qu'il soit dans le régime d'onde s.

Ce contrôle de la longueur de diffusion est montré dans le cas de ^{87}Rb^{84}Sr sur la figure 6.3, pour différentes intensités et pour une polarisation linéaire (a) et circulaire (b). La méthodologie suivie est expliquée dans la table 6.1. Pour rappel, la longueur de diffusion "background" est de 90.5 u.a.. Comme démontré dans la section 7.2.1, l'utilisation d'une polarisation circulaire est plus intéressante. Le contrôle de la largeur réduite à l'aide de l'intensité est clairement visible sur la figure 6.3. Comme expliqué précédemment, la largeur réduite est en effet linéaire en intensité. À 100 W/cm^2 qui est une intensité réaliste pour les expériences, les largeurs obtenues sont de 0.07 kHz et 0.20 kHz, pour une polarisation linéaire ou circulaire, respectivement. Il faudrait donc un contrôle extrêmement précis de la fréquence du laser. Le contrôle de la longueur de diffusion avec une LASIFR est donc un défi technologique, demandant soit une

Méthodologie pour l'étude du contrôle de la longueur de diffusion inter-espèce à l'aide d'une LASIFR

1. Calcul MFGH sur l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ dans le cas de Hund (e) pour $\ell = 0$ et $\ell = 1$ (equation (2.98)).
2. Détermination de $\mu_{g_1,g_2}(R)$ à l'aide des équations (6.11), (6.13) ou (6.15) .
3. Calcul des éléments de matrices du moment dipolaire $\langle \phi_{g_1}^{0,E,reg} | \, \mu_{g_1,g_2} \, | \phi_{g_2}^{0,v_{res}} \rangle_R$ par une intégration numérique.
4. Calcul de la largeur de la LASIFR en utilisant l'équation (6.20).
5. Calcul de la variation de la longueur de diffusion en utilisant l'équation (6.22 pour différentes valeurs du désaccord).

TABLE 6.1 – Méthodologie pour l'étude du contrôle de la longueur de diffusion inter-espèce à l'aide d'une LASIFR.

intensité importante, soit une précision élevée sur le désaccord Δ_{LASIFR}. Néanmoins, ceci n'est pas impossible dans les années à venir, vu le développement des sources dans ce domaine spectral.

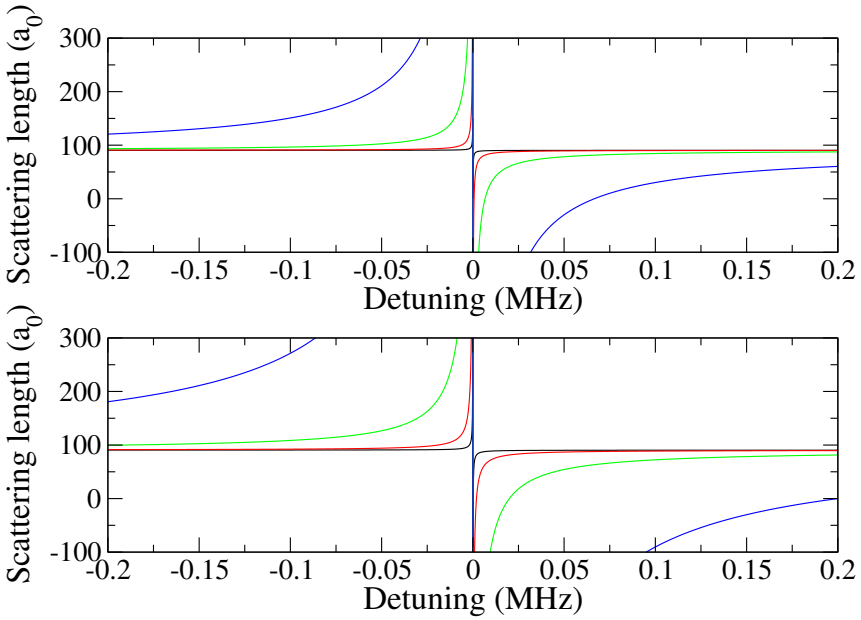

FIGURE 6.3 – Variation avec le désaccord Δ_{LASIFR} de la longueur de diffusion pour une paire de (^{87}Rb,^{84}Sr) aux intensités 100W/cm^2 (noir), 1000 W/cm^2 (rouge), 10000 W/cm^2 (vert) et 100000 W/cm^2 (bleu), en présence d'un laser de polarisation (a) linéaire ou (b) circulaire.

6.4 LASIFR dans un piège harmonique confinant

6.4.1 Inclusion du piège harmonique confinant

Après avoir étudié la LASIFR dans une situation où l'état initial de la paire atomique est dans un continuum, nous considérons la situation d'une LASIFR en présence d'un piège harmonique confinant, comme illustré sur la figure 6.4 [3]. Comme dans le chapitre 5, deux isolants de Mott se recouvrent, chacun avec un atome par site. Le premier avantage du piège est d'avoir toutes les paires atomiques occupant l'état du piège le plus bas. Deuxièmement, l'espacement entre les états du piège permet d'isoler plus facilement l'état peuplé et de se retrouver dans des situations modèles de quelques états vues dans le chapitre 3. Troisièmement, les densités de probabilité de présence des atomes sont compressées par le piège. Ceci permet d'augmenter l'élément de matrice entre l'état initial et l'état résonant (en $\omega_{rel}^{3/4}$).

Pour le contrôle de la longueur de diffusion, il faut s'assurer que cette dernière a toujours du sens. Pour cela, il faut qu'elle soit inférieure à la longueur caractéristique du piège, $a_\omega = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega_{rel}}}$. Dans le cas contraire, les états du piège ont des fonctions d'onde qui diffèrent fortement de celles de deux atomes en collision. Le comportement linéaire de la fonction d'onde caractéristique pour la détermination de la fonction d'onde n'est plus présent. Dans le cas de $^{84}Rb^{87}Sr$, la longueur caractéristique du piège est de 919 u.a pour $\omega_{rel} = 2\pi \times 100kHz$ (que nous utilisons par la suite).

Nous avons montré dans le chapitre 5 que l'inclusion du piège harmonique consiste en l'ajout d'un terme harmonique additionnel dans l'Hamiltonien du mouvement relatif. Avant que le laser LASIFR soit activé, nous supposons que les paires d'atomes (de Rb et Sr) occupent le plus bas état translationnel du piège en onde partielle s. Cette condition est remplie pour une température de quelques μK. Le sommet de la barrière centrifuge $\ell = 1$ est situé à $R_b = 172$ u.a. et a une hauteur de 92.2 μK. L'introduction du laser continu LASIFR de polarisation circulaire implique un couplage entre le premier état du piège $|1/2, 0, 1/2, 1/2, 0, N = 0\rangle \equiv |g_1, N = 0\rangle$

3. De manière exagérée pour la fréquence du piège afin de bien illustrer l'impact de celui-ci.

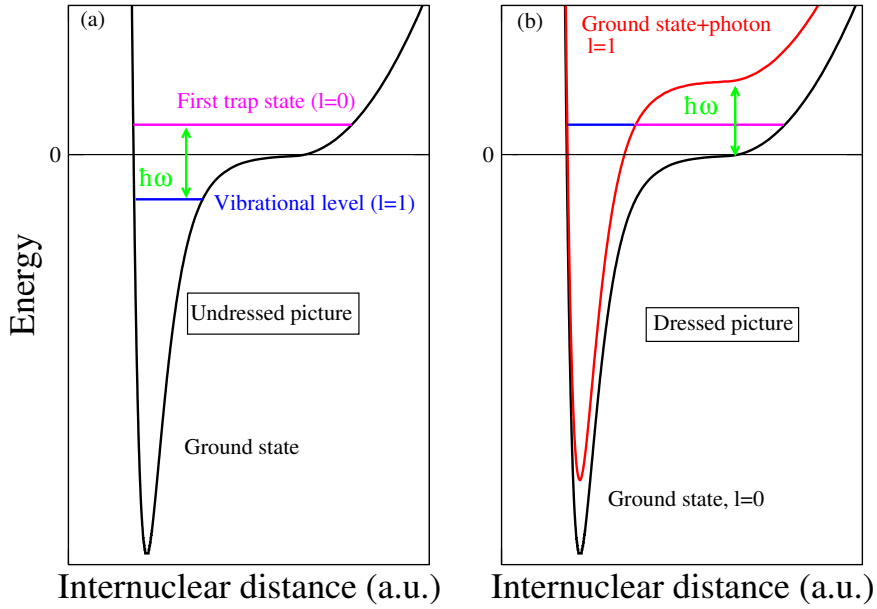

FIGURE 6.4 – LASIFR pour une paire d'atomes piégés dans un piège confinant. L'encadré (a) correspond à la représentation (a) non-habillée alors que l'encadré (b) à celle habillée par les photons. Un laser couple un niveau rovibrationnel avec le premier état du piège.

(donc initialement peuplé) et un état rovibrationnel du fondamental $|1/2, 1, 3/2, 3/2, 1, v_{res}\rangle \equiv |g_2, v_{res}\rangle$ [4]. Comme dans la section précédente, nous avons considéré le niveau $v_{res} = 56$ (du fondamental $X^2\Sigma^+$) avec une énergie de liaison de 6.16 cm^{-1} (0.18 THz), qui est toujours le niveau vibrationnel qui se couple le plus avec l'état initial (voir figure 6.5 [5]). L'allure de cette figure est équivalente à celle de 6.2. Ceci représente la similarité entre les fonctions d'onde de l'état du piège et d'un état de collision proche du seuil, permettant de définir la longueur de diffusion. Le cas de $^{39}K^{87}Rb$ est également représenté et il semble que celui-ci soit encore plus adapté pour les LASIFR. L'allure pour les deux molécules est globalement la même et fut aussi observée par Kotochigova ([96]). Ceci suggère un comportement qui serait "universel".

L'intensité du laser continu est augmentée progressivement de 0 à la valeur voulue I_{LASIFR} afin que la population des paires atomiques occupe toujours un état propre de l'Hamiltonien total. La fonction d'onde totale $\Psi_i(R)$ a deux composantes $\phi^i_{g_1}(R)$ et $\phi^i_{g_2}(R)$, solutions des équations couplées (correspondant à l'équation (6.4) où le potentiel du piège a été ajouté)

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + V_g(R) + \frac{1}{2}\mu\omega^2_{rel}R^2 - E\right]\phi^i_{g_1}(R) = -\Omega_{LASIFR}(R)\phi^i_{g_2}(R) \\ \left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2\ell'(\ell'+1)}{2\mu R^2} + V_g(R) + \frac{1}{2}\mu\omega^2_{rel}R^2 + \hbar\omega - E\right]\phi^i_{g_2}(R) = -\Omega_{LASIFR}(R)\phi^i_{g_1}(R) \end{array} \right. . \tag{6.23}$$

6.4.2 Résolution numérique et variation de la probabilité de densité

L'équation (6.23) est résolue numériquement grâce à la méthode MFGH présentée au chapitre 2. La grille utilisée est de R_{min}=5a_0 à R_{max}=5000a_0, suffisamment large pour contenir le premier état du piège $|g_1, N = 0\rangle$. Les calculs ont été effectués pour différentes valeurs d'intensité I_{LASIFR} et de désaccord Δ_{LASIFR} [6]. Les états propres $\Psi_i(R)$ obtenus à la fin du calcul ont été classés par ordre croissant en énergie. La variation des énergies propres avec le désaccord

4. Nous prenons $\Delta\ell = 1$ comme les termes angulaires étaient plus favorables, comme montré en 6.2.1.
5. Les facteurs angulaires n'ont pas été inclus dans les éléments de matrice pour cette figure.
6. Défini $\Delta_{LASIFR} = (E_{v_{res}} + \hbar\omega_{LASIFR}) - E_0^{\text{trap}}$.

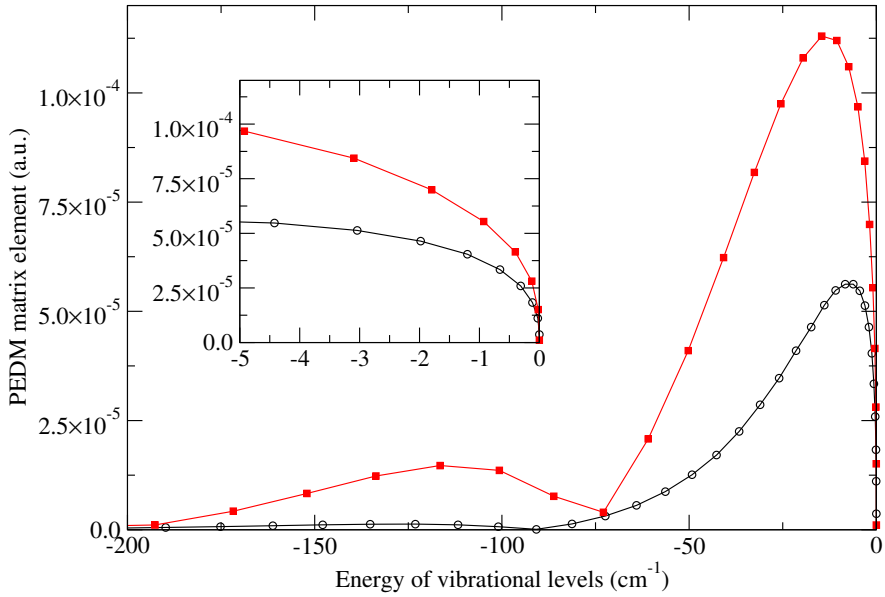

FIGURE 6.5 – Éléments de matrice du moment dipolaire $|\langle X^2\Sigma^+, v_{res}|\, \mu_{gg}\, |X^2\Sigma^+, N=0\rangle|$ entre le premier état du piège ($N = 0$) et les niveaux rovibrationnels de l'état électronique fondamental, $X^2\Sigma^+$ pour ^{87}Rb ^{84} Sr(noir) et $X^1\Sigma^+$ pour $^{39}K^{87}$Rb (rouge). Les facteurs angulaires ne sont pas inclus.

Méthodologie pour l'étude des LASIFR dans un piège harmonique confinant

1. Résolution du système d'équation avec la méthode MFGH (6.23) pour différentes valeurs d'intensité I_{LASIFR} et de désaccord Δ_{LASIFR}.
2. Les composantes sur la voie ouverte ϕ_{g_1} de la solution $|\Psi_{123}\rangle$ pour un désaccord positif ou $|\Psi_{124}\rangle$ pour un désaccord négatif sont tracées.
3. La longueur de diffusion est déterminée en prolongeant le régime linéaire entre 200 et 400 u.a.

TABLE 6.2 – Méthodologie pour l'étude des LASIFR dans un piège harmonique confinant.

(voir figure 6.6) montre que l'état propre occupé par les paires atomiques est $|\Psi_{124}\rangle$ (resp. $|\Psi_{123}\rangle$) pour un désaccord Δ_{LASIFR} négatif (resp. positif). La figure 6.7 représente la variation de la densité de probabilité $|\Psi_{123}(R)|^2$ pour différentes valeurs d'intensité et de désaccord. A courte distance, la composante $\phi^i_{g_2}(R)$ sur la voie fermée augmente de manière importante lorsque l'intensité est augmentée (à désaccord fixé $\Delta_{LASIFR} = 0.01$ MHz Fig 6.7 (a)), et lorsque le désaccord est diminué (à intensité fixée $I_{LASIFR} = 12.5$ W/cm^2 Fig 6.7 (b)). Un comportement similaire a déjà été observé au voisinage d'une résonance de Feshbach magnétique [177], et ceci est la base de la photoassociation améliorée par une résonance de Feshbach (FOPA). L'avantage d'une LASIFR est d'avoir deux paramètres de contrôle, l'intensité et le désaccord, alors que pour une MFR, il y a uniquement la force du champ magnétique.

6.4.3 Variation de la longueur de diffusion

L'augmentation de l'élément de matrice pourrait être prometteuse pour le contrôle de la longueur de diffusion. Les variations de densité de probabilité observées précédemment peuvent

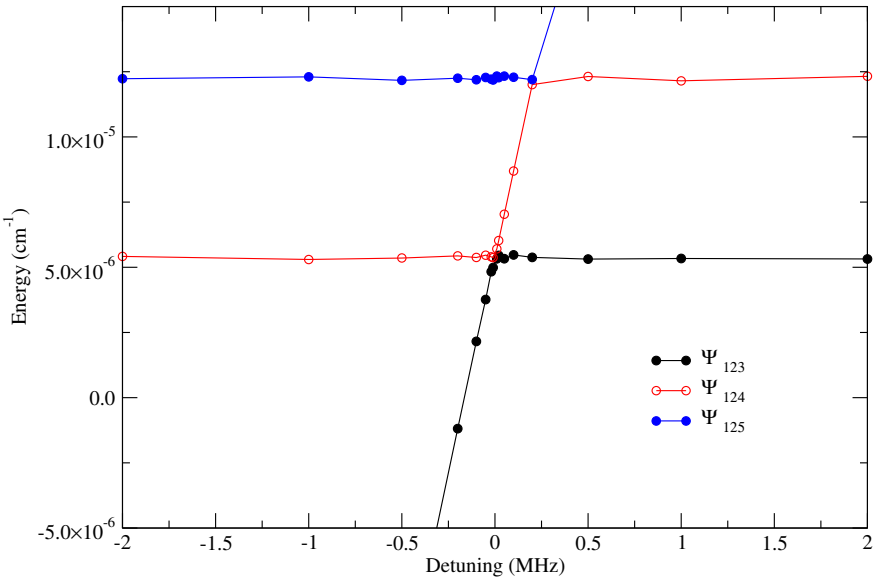

FIGURE 6.6 – Variation des énergies des premiers états du piège $|g_1, N\rangle$ (ligne horizontale) perturbés par le couplage avec le niveau rovibrationnel $|g_2, v_{res} = 56\rangle$ (ligne oblique), en fonction du désaccord Δ_{LASIFR} du laser LASIFR. L'intensité est de 100 W/cm^2. À cause de l'interaction, des croisements évités apparaissent à un désaccord nul pour le premier état du piège et à une faible valeur positive pour les autres états du piège.

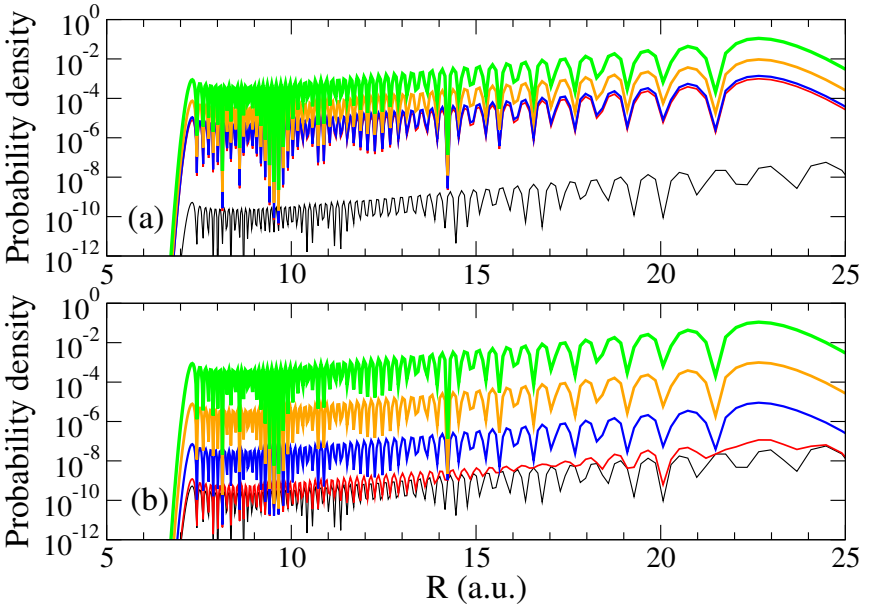

FIGURE 6.7 – Densité de probabilité totale de l'état propre $|\Psi_{123}\rangle$ calculé (a) au désaccord fixe $\Delta_{LASIFR} = 0.01$ MHz, et pour différentes intensités I_{LASIFR}=0 W/cm^2 (noir), 100 W/cm^2 (rouge), 500 W/cm^2 (bleu), 1000 W/cm^2 (orange) ; (b) à l'intensité fixe $I_{LASIFR} = 100$ W/cm^2, et pour différents désaccords Δ_{LASIFR}=10 MHz (noir), 1 MHz (rouge), 0.1 MHz (bleu), 0.01 MHz (orange). La densité de probabilité de l'état non-couplé $|g, v = 56\rangle$ est tracée en vert.

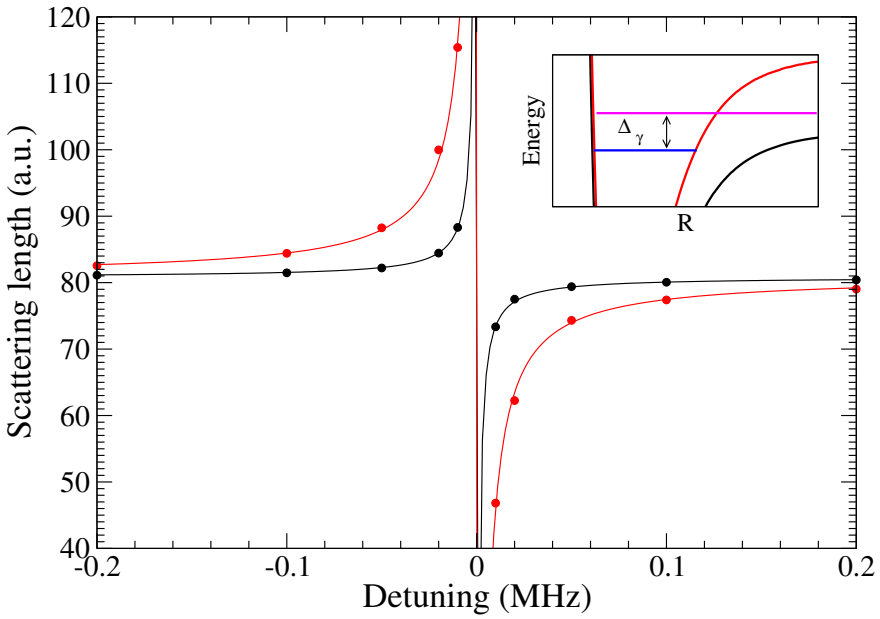

FIGURE 6.8 – Variation avec le désaccord Δ_{LASIFR} de la longueur de diffusion pour une paire de (^{87}Rb,^{84}Sr) dans un piège harmonique isotrope 3D de fréquence de $\omega_R = 2\pi \times 100$ kHz pour deux intensités différentes I_{LASIFR} =1000 W/cm^2 (noir) et I_{LASIFR} =5000 W/cm^2 (rouge). Les cercles sont les valeurs calculées alors que la ligne représente l'ajustement analytique. L'encadré représente la LASIFR liée à la variation de la longueur de diffusion.

être reliées à la variation de la longueur de diffusion. Nous avons déterminé celle-ci à partir du régime linéaire apparaissant à longue distance dans la composante $\phi_{g_1}\hat{\imath}$ du canal ouvert comme expliqué dans la section 2.6.2. La variation de la longueur de diffusion en fonction du désaccord Δ_{LASIFR} pour deux intensités différentes (I_{LASIFR}=200 W/cm^2 et I_{LASIFR}=1000 W/cm^2) est représentée sur la figure 6.8. Les largeurs réduites des résonances peuvent être déterminées à l'aide d'un ajustement de l'équation (6.22) (a_{bg} = 80.8 a.u. est la longueur de diffusion en absence de résonance [7]) : $\frac{\Gamma^{v_{res}}_{g_1,g_2}}{2ka_{bg}} = 0.9$ kHz pour I_{LASIFR}=1000 W/cm^2 et $\frac{\Gamma^{v_{res}}_{g_1,g_2}}{2ka_{bg}} = 4.5$ kHz pour I_{LASIFR}=5000 W/cm^2. La largeur de la résonance est bien linéaire en l'intensité du laser. La largeur réduite obtenue est équivalente à celle obtenue en absence du piège qui serait de 1 kHz pour 1000 W/cm^2 et 5 kHz pour 5000 W/cm^2. Ceci peut s'expliquer de la façon suivante. Dans un quasi-continuum, la largeur est proportionnelle au quotient du carré de l'élément de matrice et de l'écart entre les états [8] ; $\Gamma^{v_{res}}_{g_1,g_2} = \frac{2\pi\left|\langle\phi^{reg,E}_{g_1}|\mu_{g_1,g_2}|\phi^{0,v_{res}}_{g_2}\rangle_R\right|^2}{2\hbar\omega_{rel}}$. Comme déjà dit plus haut, le carré de l'élément de matrice est proportionnel à $\omega^{3/2}_{rel}$. La largeur $\Gamma^{v_{res}}_{g_1,g_2}$ est donc proportionnelle à $\omega^{1/2}_{rel}$. En fait, nous retrouvons que $\Gamma^{v_{res}}_{g_1,g_2}$ est linéaire en $k = \sqrt{2\mu\frac{3}{2}\hbar\omega_{rel}}$. La largeur réduite $\frac{\Gamma^{v_{res}}_{g_1,g_2}}{2ka_{bg}}$ est ainsi indépendante de la fréquence du piège ω_{rel}. Confiner les atomes dans un piège ne permet donc pas d'améliorer le contrôle sur la longueur de diffusion. Pour agrandir la largeur réduite, une piste pourrait venir de la mise en présence des LASIFR avec d'autres résonances. C'est ce que nous discutons dans la prochaine section.

7. Elle est légèrement différente de celle en absence du piège. En effet, le piège a une action sur le dernier état lié de la molécule et donc sur la longueur de diffusion.

8. En onde s, les niveaux sont espacés de 2 $\hbar\omega_{rel}$

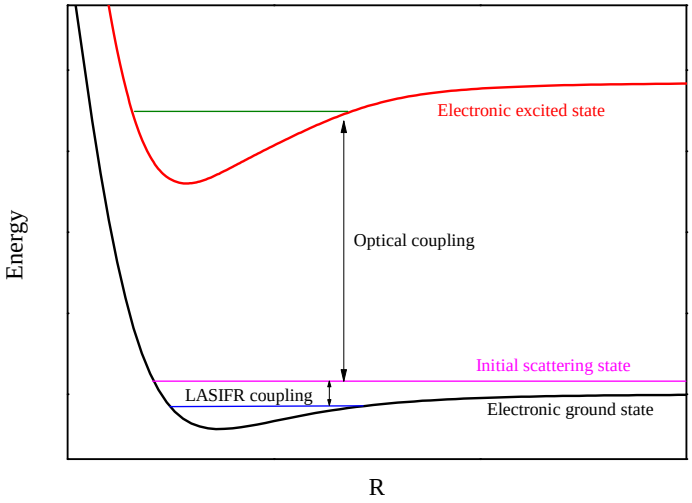

FIGURE 6.9 – Illustration de l'amélioration de la photoassociation à l'aide d'une LASIFR.

6.5 Discussion sur l'interférence d'une LASIFR avec d'autre résonances

Nous terminons ce chapitre en discutant les situations où une LASIFR est en présence d'autres résonances de Feshbach : optique, magnétique ou même une autre LASIFR. Pour cela, nous considérons de nouveau que nous avons un continuum [9]. Cette partie est une discussion sur ces aspects qui devront être examinés plus en avant dans des travaux futurs.

6.5.1 Utilisation d'une LASIFR pour améliorer la photoassociation ?

Une application des LASIFR pourrait être l'amélioration du taux de photoassociation. C'est le cas de la photoassociation en présence d'une MFR. Le phénomène est appelé "Feshbach Optimized Photo-Association" (FOPA) [177–183]. Elle résulte de l'interférence entre les résonances de Feshbach magnétique et optique. La question est de savoir si on peut retrouver la même chose en remplaçant la MFR par une LASIFR comme représenté sur la figure 6.9. Nous considérons que l'intensité du laser LASIFR est bien plus grande que celle du laser de photoassociation afin que le continuum soit essentiellement perturbé par son interaction avec la LASIFR. Comme nous avons vu dans le chapitre 4, le taux de photoassociation dépend du carré de l'élément de matrice $\left|\langle\Psi_{coll}|\,\Omega_{PA}\,|\Phi_v^{exc,0}\rangle\right|^2$. En utilisant les solutions (6.17), l'élément de matrice peut s'écrire

$$\begin{aligned}\langle\Psi_{coll}|\,\Omega_{PA}\,|\Phi_v^{exc,0}\rangle =& \frac{\sin(\delta)}{\pi V_E^{LASIFR}}\,\langle\phi_{g2}^{0,v_{res}}|\,\langle g_2|\,\Omega_{PA}\,|\Phi_v^{exc,0}\rangle \\ &+\frac{\sin(\delta)}{\pi V_E^{LASIFR}}\mathcal{P}\int dE'\frac{V_{E'}^{LASIFR}\,\langle\phi_{g_1}^{reg,E'}|\,\langle g_1|\,\Omega_{PA}\,|\Phi_v^{exc,0}\rangle}{E-E'} \\ &+cos(\delta)\,\langle\phi_{g_1}^{reg,E}|\,\langle g_1|\,\Omega_{PA}\,|\Phi_v^{exc,0}\rangle\end{aligned} \tag{6.24}$$

où nous avons posé $V_E^{LASIFR} = \langle\phi_{g_1}^{reg,E}|\,\Omega_{LASIFR}\,|\phi_{g2}^{0,v_{res}}\rangle_R$. Les deux termes en $\frac{\sin(\delta)}{\pi V_E^{LASIFR}}$ sont rassemblés en définissant une nouvelle résonance qui a été modifiée par son interaction avec le

9. Même si les effets discutés sont aussi présents dans le cas d'un piège harmonique confinant.

continuum : $\Phi_{v_{res}}^{LASIFR} = \phi_{g_2}^{v_{res}}(R)\,|g_2\rangle + \mathcal{P}\int dE' \frac{V_{E'}\phi_{g_1}^{reg,E}(R)}{E-E'}\,|g_1\rangle$. Ce qui donne

$$\begin{aligned}\langle\Psi_{coll}|\,\vec{\mu}.\hat{\epsilon}\,|\Phi_v^{exc,0}\rangle =& \frac{\sin(\delta)}{\pi V_E^{LASIFR}}\,\langle\Phi_{v_{res}}|\,\Omega_{PA}\,|\Phi_v^{exc,0}\rangle \\ &+cos(\delta)\,\langle\phi_{g_1}^{reg,E}|\,\langle g_1|\,\Omega_{PA}\,|\Phi_v^{exc,0}\rangle\end{aligned}. \tag{6.25}$$

En prenant le module au carré, ceci fait apparaître un profil de Fano

$$\left|\langle\Psi_{coll}|\,\vec{\mu}.\hat{\epsilon}_{p_{opt}}\,|\Phi_v^{exc,0}\rangle\right|^2 = \left|\langle\phi_{g_1}^{reg,E'}|\,\langle g_1|\,\Omega_{PA}\,|\Phi_v^{exc,0}\rangle\right|^2 \frac{(q+\epsilon)^2}{1+\epsilon^2}, \tag{6.26}$$

où

$$\epsilon = \frac{E - E_{v_{res}}^0 - \hbar\omega_{LASIFR} - E_{shift}}{\frac{1}{2}\Gamma_{g_1,g_2}^{v_{res}}} \tag{6.27}$$

est l'énergie reduite. Le paramètre d'asymétrie du profil de Fano s'écrit

$$q = \sqrt{\frac{2}{\pi\Gamma_{g_1,g_2}^{v_{res}}}}\,\frac{\langle\Phi_{v_{res}}|\,\Omega_{PA}\,|\Phi_v^{exc,0}\rangle}{\langle\phi_{g_1}^{reg,E'}|\,\langle g_1|\,\Omega_{PA}\,|\Phi_v^{exc,0}\rangle}. \tag{6.28}$$

La grandeur $\left|\langle\phi_{g_1}^{reg,E'}|\,\langle g_1|\,\Omega_{PA}\,|\Phi_v^{exc,0}\rangle\right|^2$ correspond à la valeur de l'élément de matrice en l'absence de LASIFR. Pour [10] $\epsilon = -q$, le taux de photoassociation pourrait s'annuler. À l'opposé, pour $\epsilon = 1/q$ un maximum du taux de photoassociation de valeur $\left|\langle\phi_{g_1}^{reg,E'}|\,\langle g_1|\,\Omega_{PA}\,|\Phi_v^{exc,0}\rangle\right|^2 (1+q^2)$ peut être atteint.

Pour avoir une amélioration conséquente du taux de photoassociation, il faut que les trois couplages radiatifs soient non-nuls. Malheureusement, en regardant de plus près, il y a une complication à cause de la parité totale. Pour rappel, un couplage radiatif change la parité et ne peut se faire qu'entre états de parité différente. Dans le cas qui nous intéresse, si initialement les atomes ont une parité "+", le laser LASIFR induit un couplage avec un état de parité "-". De même, le laser de photoassociation induit un couplage avec un état excité de parité "-". Par contre, les deux états de parités "-" ne peuvent pas être couplés entre eux par laser. L'élément de matrice $\langle\phi_{g_2}^{v_{res}}|\,\langle g_2|\,\vec{\mu}.\hat{\epsilon}_{p_{opt}}\,|\Phi_v^{exc,0}\rangle$ est donc nul. Néanmoins, il reste un couplage indirect entre les deux états à travers leur couplage avec le continuum

$$\langle\Phi_{v_{res}}|\,\vec{\mu}.\hat{\epsilon}_{p_{opt}}\,|\Phi_v^{exc,0}\rangle = \mathcal{P}\int dE' \frac{\langle\phi_{g_2}^{0,v_{res}}|\,\Omega_{LASIFR}\,|\phi_{g_1}^{reg,E}\rangle_R\,\langle\phi_{g_1}^{reg,E'}|\,\langle g_1|\,\Omega_{PA}\,|\Phi_v^{exc,0}\rangle}{E-E'}. \tag{6.29}$$

Le continuum sert alors d'intermédiaire entre les deux états. Le facteur q prend alors la forme

$$q = \sqrt{\frac{2}{\pi\Gamma_{g_1,g_2}^{v_{res}}}}\,\frac{\mathcal{P}\int dE' \frac{\langle\phi_{g_2}^{0,v_{res}}|\Omega_{LASIFR}|\phi_{g_1}^{reg,E}\rangle_R\langle\phi_{g_1}^{reg,E'}|\langle g_1|\Omega_{PA}|\Phi_v^{exc,0}\rangle}{E-E'}}{\langle\phi_{g_1}^{reg,E'}|\,\langle g_1|\,\Omega_{PA}\,|\Phi_v^{exc,0}\rangle}. \tag{6.30}$$

Dans ce cas, le facteur q est indépendant des intensités des deux lasers. En conclusion, l'amélioration du taux de photoassociation à l'aide d'une LASIFR semble limitée.

6.5.2 LASIFR en présence d'une MFR

Le problème dans l'amélioration du taux de photoassociation avec une LASIFR est que tous les couplages sont radiatifs. C'est une différence lorsque c'est fait avec une résonance de

10. Noter que le seul paramètre ajustable pour faire varier ϵ est la fréquence du laser LASIFR.

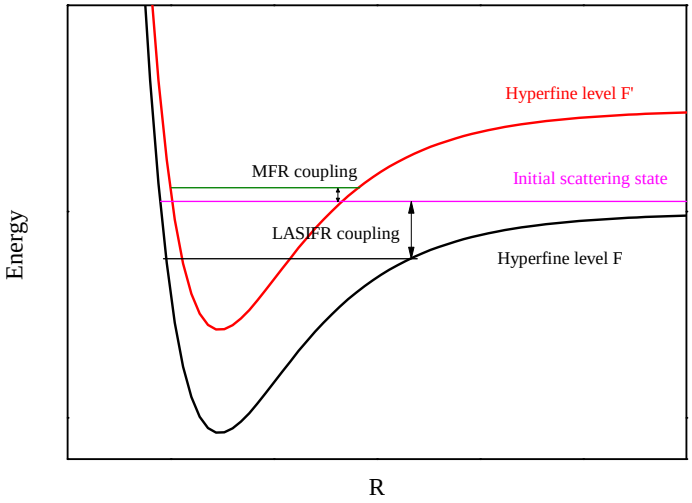

FIGURE 6.10 – Illustration d'une situation en présence d'une LASIFR et d'une MFR.

Feshbach magnétique où le couplage lié à la MFR conserve la parité. Ce schéma peut en principe se retrouver si une résonance de LASIFR et une résonance MFR sont présentes (voir la figure 6.10). Le couplage radiatif de la photoassociation est remplacé par celui de la LASIFR. Nous considérons d'abord que le continuum est couplé de manière plus importante avec la MFR qu'avec la LASIFR. Dans ce cas, nous pouvons voir si la présence d'une MFR peut améliorer le couplage avec la LASIFR.

La dérivation suit les mêmes étapes que celles faites en 6.2.3 et 6.7.1, et nous obtenons au final [11]

$$|\langle\Psi_{coll}^{MFR}|\,\Omega_{LASIFR}\,|g_2\rangle\,|\phi_{g_2}^{v_{res}}\rangle\,|^2 = |V_E^{LASIFR}|^2\frac{(q+\epsilon)^2}{1+\epsilon^2}, \tag{6.31}$$

où

$$\epsilon = \frac{E - E_R^{MFR}}{\frac{1}{2}\Gamma_{MFR}}, \tag{6.32}$$

et

$$q = \sqrt{\frac{2}{\pi\Gamma_{MFR}}}\frac{\langle\Phi_{MFR}|\,\Omega_{LASIFR}\,|g_2\rangle\,|\phi_{g_2}^{v_{res}}\rangle}{V_E^{LASIFR}}, \tag{6.33}$$

$|\Phi_{MFR}\rangle$ étant la fonction d'onde de la résonance de Feshbach magnétique. De nouveau, un profil de Fano apparaît. Comme pour le photoassociation, la présence d'une MFR peut permettre l'amélioration d'une LASIFR. Une question importante est s'il y a un couplage direct entre la MFR et la LASIFR. La parité ne l'empêche pas cette fois-ci. Une MFR appartient généralement à un autre état fin ou hyperfin que celui de la LASIFR. Il faut donc que le couplage radiatif change la structure fine/hyperfine de la molécule. Le photon ayant un moment angulaire de 1, il peut en principe induire une transition $\Delta F = \pm 1$. Ceci devra être étudié plus en détail dans le futur.

Néanmoins, il faut rappeler que la motivation initiale de l'introduction des LASIFR est pour les situations en l'absence de MFR, ou en présence de MFR avec une largeur faible. Dans ce deuxième cas de figure, on pourrait retourner l'objectif, c'est-à-dire qu'au lieu d'améliorer une

11. $|\Psi_{coll}^{MFR}\rangle$ sont les fonctions d'ondes de collisions en présence d'une MFR. Elles ont la forme donnée par l'équation (2.139)

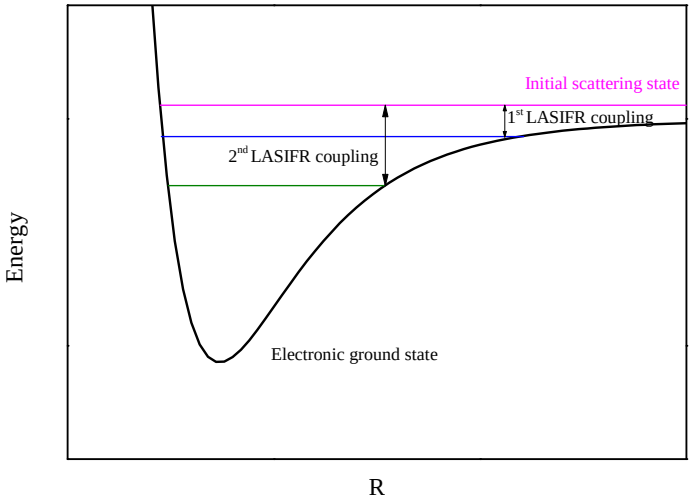

FIGURE 6.11 – Illustration d'une situation en présence de deux LASIFR.

LASIFR à l'aide de la MFR, plutôt augmenter la largeur de la MFR grâce à une LASIFR. Ceci pourrait être particulièrement intéressant pour le cas RbSr.

Enfin, pour l'instant, nous nous sommes positionnés dans une situation où la paire atomique occupait initialement le continuum. La situation opposée peut aussi être intéressante, c'est-à-dire la paire atomique occupe initialement un niveau rovibrationnel et un laser est appliqué, le couplant avec le continuum et donc le photodissociant. Si l'habillage par le laser fait que le niveau rovibrationnel est proche de la résonance de Feshbach magnétique, le spectre de photodissociation a alors un profil de Fano. Le zéro de la largeur conduit à l'existence d'un "état lié dans le continuum" ou "résonance à largeur nulle" ("Zero Width Resonance" (ZWR)) [184]. Cette valeur nulle du taux de la photodissociation est propre au niveau vibrationnel et les autres niveaux vibrationnels de plus haute énergie peuvent être photodissociés. Cette ZWR résulte de l'interférence des deux résonances. Ceci a été conceptualisé par Friedrich et al. [185]. Néanmoins, il existe d'autres stratégies pour obtenir une ZWR. Nous pouvons citer par exemple le travail de O. Atabek et R. Lefebvre [186–189] où les ZWR apparaissent en présence d'un laser à haute intensité. Ils ont proposé d'utiliser ces ZWR pour un refroidissement vibrationnel des molécules [186–189]. Il serait intéressant d'étudier la possibilité de faire ce refroidissement vibrationnel à l'aide d'une ZWR basée sur l'interférence de deux résonances. Néanmoins, nous pouvons déjà prévoir la difficulté que les deux résonances risquent d'être peuplée à la fin du processus.

6.5.3 Interférence de deux LASIFR

Enfin, la dernière possibilité est d'avoir deux LASIFR. Il y a donc deux lasers, chacun couplant le continuum avec un état rovibrationnel de l'état électronique fondamental (voir la figure 6.11). Au niveau théorique, il faut étendre la théorie de Floquet vue précédemment dans une situation bichromatique. Ceci pose des difficultés car un champ constitué de deux fréquences n'est pas périodique. Ce problème fut résolu par T. S. Ho et coll. [190]. La base est alors le produit tensoriel de la base moléculaire $|J_{el}, \ell, J, M_J, \epsilon\rangle$ et de celle du champ $|n_1, n_2\rangle$, où $n_{1(2)}$ est le nombre de photons de la fréquence $\omega_{1(2)}$ échangés avec le champ. Dans le cas qui nous intéresse, nous aurions trois canaux couplés : le canal initial $|J_{el}, \ell, J, M_J, \epsilon, 0, 0\rangle$, le canal de la 1e LASIFR $|J_{el}, \ell', J', M'_J, \epsilon, 1, 0\rangle$, et celui de la deuxième LASIFR $|J_{el}, \ell', J', M'_J, \epsilon, 0, 1\rangle$. Si la

deuxième (première) est faiblement couplée au continuum par rapport à la première (deuxième), le même raisonnement que précédemment peut être fait et l'élément de matrice de la fréquence de Rabi de cette deuxième (première) LASIFR sera un profil de Fano. Par contre, comme tous les couplages sont radiatifs, le même problème qu'avec la photoassociation sera rencontré. Les deux LASIFR ne sont pas couplées directement et seulement indirectement à travers leur couplage avec le continuum. A nouveau, le zéro de ce profil de Fano pourrait être intéressant afin de créer une ZWR et de protéger un niveau vibrationnel de la photodissociation.

6.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté un nouveau type de résonance de Feshbach, la résonances de Feshbach auto-induite assistée par laser. Elle apparait lorsqu'un niveau vibrationnel de l'état électronique fondamental est couplé par un laser aux états du continuum de ce même état électronique. Il faut passer à la représentation habillée par les photons pour visualiser cette résonance de Feshbach. Dans les LASIFR, les deux voies appartiennent à l'état électronique fondamental et ont un temps de vie assez long. De plus, la largeur de la résonance peut être contrôlée à l'aide de l'intensité du laser. Les LASIFR peuvent être utilisées pour contrôler la longueur de diffusion inter-espèce en faisant varier le désaccord de fréquence du laser. Nous avons vu que confiner les atomes dans un piège ne permet pas d'améliorer le contrôle sur la longueur de diffusion.

Pour le cas de RbSr, le meilleur couplage est obtenu pour une fréquence de 6.16 cm^{-1}. Nous avons également montré que la largeur de la résonance pour une polarisation circulaire est trois fois plus grande pour une polarisation linéaire. Pour des intensités de 100-1000 W/cm^2, les largeurs réduites sont de l'ordre de quelques kHz. Ceci pose un réel défi technologique pour l'observation et l'exploitation des LASIFR.

Chapitre 7

Formation de molécules à l'aide d'impulsions à dérive de fréquence à travers une LASIFR

Après avoir présenté de manière générale les LASIFR dans le chapitre 6, nous passons désormais à la possibilité de les exploiter pour former des molécules froides. Dans la première section, nous étudions la formation de molécules en faisant varier la fréquence du laser, utilisant une impulsion à dérive de fréquence. La formation est d'abord considérée avec un modèle Landau-Zener. Les limitations de ce modèle sont ensuite étudiées. Dans la deuxième section, nous comparaison avec l'utilisation d'impulsion-π afin de former des molécules ultra-froides. Ces deux méthodes forment des molécules dans un niveau vibrationnel excité. Dans les 2 sections suivantes, nous donnons deux stratégies possibles pour la relaxation vers l'état fondamental absolu : le STIRAP (troisième section) et la séquence d'impulsions infrarouges (quatrième section). Enfin, nous conclurons dans la cinquième section.

7.1 Formation de molécules par passage adiabatique via une LASIFR

7.1.1 Principe général de la formation de molécules à l'aide d'un impulsion à dérive de fréquence

La formation de molécules est basée sur le passage adiabatique entre deux états que nous avons vu dans la section 3.4. Comme pour le STIRAP dans le chapitre 5 et la section 6.4, nous nous plaçons dans la situation de deux isolants de Mott d'un atome par site d'un réseau optique qui se recouvrent. Chaque paire atomique est ainsi indépendante. Les deux états du passage adiabatique sont le premier état du piège et un niveau rovibrationnel de l'état fondamental électronique (représentés sur l'encadré (a) de la figure 7.1). Pour faire ce passage adiabatique, la fréquence du laser est changée au cours du temps. Une impulsion à dérive de fréquence est donc appliquée. Dans la représentation habillée, les deux états se croisent comme représenté en pointillé sur l'encadré (b) de la figure 7.1. Les états adiabatiques obtenus en introduisant le couplage radiatif induit par le laser ont un croisement évité représenté en ligne pleine sur cette même figure. Lorsque la fréquence est passée à travers la résonance, la nature de l'état adiabatique change, et si le système reste bien dans le même état adiabatique tout le long de la dynamique, des molécules sont formées dans l'état rovibrationnel. Le principe de cette formation de molécules est le même que pour la magnétoassociation. Pour cette dernière, la force du champ magnétique est variée au lieu de la fréquence d'un laser. La MFR autour de

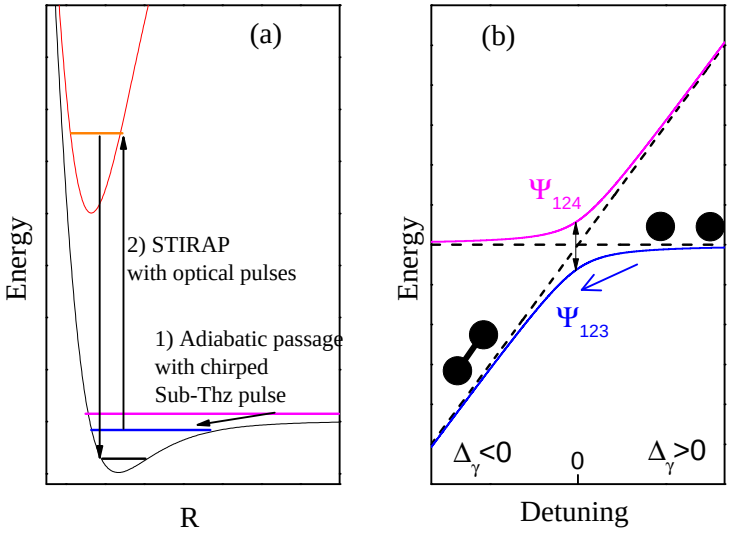

FIGURE 7.1 – Représentation schématique de (a) la formation de molécules hétéronucléaires à l'aide de deux étapes, et (b) du passage adiabatique par une une impulsion à dérive de fréquence, qui fait apparaître un croisement évité de largeur $2\hbar\Omega_{LASIFR}$.

laquelle se base la magnétoassociation est maintenant remplacée par une LASIFR que nous avons présentée dans le chapitre précédent. En principe, cette méthode pourrait être utilisée pour peupler directement le niveau fondamental rovibronique $v = 0$. Néanmoins, le couplage de celui-ci avec le premier état du piège est généralement très faible, rendant impossible le passage adiabatique. L'impulsion à dérive de fréquence forme ainsi plutôt des molécules dans un niveau rovibrationnel excité de l'état électronique fondamental. Comme dans le chapitre 5, il faut ensuite faire un transfert vers le niveau fondamental rovibronique. Une possibilité est de faire un STIRAP (voir l'encadré (a) de la figure 7.1). Une autre possibilité est d'utiliser une séquence d'impulsions infrarouges. Celle-ci couplée à la formation de molécules permet d'avoir une processus d'ensemble qui se déroulent uniquement dans l'état électronique fondamental.

7.1.2 Equation d'évolution des populations des états

Le champ laser de contrôle dépendant du temps (amplitude et phase), nous décrivons la dynamique avec l'équation de Schrödinger dépendante du temps

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\nabla + V_g(R) + \frac{1}{2}\mu\omega_{rel}^2 R^2 + V_{rad}(t)\right]\psi(\vec{R},t) = i\hbar\frac{d\psi(\vec{R},t)}{dt}. \tag{7.1}$$

Dans ce chapitre, afin d'améliorer la formation de molécules, la fréquence du piège ω_{rel} est fixée à $2\,\pi \times 400kHz$ comme dans le chapitre 5. En développant dans une base du cas de Hund (e), l'équation 7.1 devient

$$\begin{cases} \left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{d}{dR^2} + V_g(R) + \frac{1}{2}\mu\omega_{rel}^2 R^2 - i\hbar\frac{d}{dt}\right]\psi_{g_1}(R,t) = \langle g_1|\,\vec{\mu}\hat{\epsilon}_p\,|g_2\rangle\,\mathcal{E}(t)\psi_{g_2}(R,t) \\ \left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{d}{dR^2} + V_g(R) + \frac{\hbar^2}{\mu R^2} + \frac{1}{2}\mu\omega_{rel}^2 R^2 - i\hbar\frac{d}{dt}\right]\psi_{g_2}(R,t) = \langle g_2|\,\vec{\mu}\hat{\epsilon}_p\,|g_1\rangle\,\mathcal{E}(t)\psi_{g_1}(R,t) \end{cases}, \tag{7.2}$$

où $|g_1\rangle = |J_{el}^g = 1/2, l = 0, J = 1/2, M_J = 1/2\rangle$ et $|g_2\rangle = |J_{el}^g = 1/2, l = 1, J = 3/2, M_J = 1/2\rangle$ pour une polarisation linéaire, ou $|g_2\rangle = |J_{el}^g = 1/2, l = 1, J = 3/2, M_J = 3/2\rangle$ pour une polarisation circulaire. Les formules pour calculer l'élément de matrice $\mu_{g_1g_2}(R) = \langle g_1|\,\vec{\mu}\hat{\epsilon}_p\,|g_2\rangle$ ont été déterminées dans le chapitre 6. La résolution de l'équation (7.2) est faite dans la base des

états propres $\phi_{g_1/g_2,i}(R)$ de l'Hamiltonien sans le couplage LASIFR définis par

$$\begin{cases} \left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + V_g(R) + \frac{1}{2}\mu\omega_{rel}^2 R^2\right]\phi_{g_1,i}(R) = E_{g_1,i}\phi_{g_1,i}(R) \\ \left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + V_g(R) + \frac{\hbar^2}{\mu R^2} + \frac{1}{2}\mu\omega_{rel}^2 R^2\right]\phi_{g_2,i}(R) = E_{g_2,i}\phi_{g_2,i}(R) \end{cases} . \tag{7.3}$$

Cette résolution est faite avec la méthode MFGH expliquée dans le chapitre 2 en utilisant une grille allant de $R_{min} = 5a_0$ à $R_{max} = 5000a_0$, recouvrant l'extension spatiale du premier état du piège pour $\omega_{rel} = 2\pi \times 400$ kHz (la plus faible valeur utilisée). Les états propres d'énergie négative sont les niveaux rovibrationnels de la molécule identifiés par le nombre quantique v, alors que les états propres d'énergie positives sont des états du piège identifiés par le nombre quantique N. Dans le cas de $^{87}Rb^{84}Sr$, le nombre de niveaux vibrationnels est de 66. Il y a en principe une infinité d'états du piège. Évidemment, pour les simulations, nous avons dû nous limiter. Nous avons pris 15 états du piège, l'inclusion d'autres états du piège n'amenant plus des changements dans les résultats de dynamique.

La fonction d'onde totale $\psi(R,t)$ est donc développée dans la base des états propres $\phi_{v/N}(R)$

$$\psi(R,t) = \sum_i C_{g_1,i}(t)\phi_{g_1,i}(R) + C_{g_2,i}(t)\phi_{g_2,i}(R). \tag{7.4}$$

L'équation (7.2) devient un système d'équations couplées pour les coefficients $\{C\}$

$$i\hbar\frac{dC_{g_1/g_2,i}}{dt} = E_{g_1,i}C_{g_1/g_2,i}(t) - \sum_j \langle\phi_{g_1/g_2,i}|\,\mu_{g_1g_2}(R)\,|\phi_{g_2/g_1,j}\rangle\,\mathcal{E}(t)C_{g_2/g_1,j}(t). \tag{7.5}$$

Pour des raisons de stabilité numérique, nous avons passé l'équation (7.5) de la représentation Schrödinger à la représentation d'interaction

$$i\hbar\frac{d\tilde{C}_{g_1/g_2,i}}{dt} = -\sum_j \langle\phi_{g_1/g_2,i}|\,\mu_{g_1g_2}(R)\,|\phi_{g_2/g_1,j}\rangle\,\mathcal{E}(t)e^{\frac{i}{\hbar}(E_{g_1/g_2,i}-E_{g_2/g_1,j})t}\tilde{C}_{g_2/g_1,j}(t). \tag{7.6}$$

La population du niveau $\phi_{g_1/g_2,i}$ est évidemment calculée à partir du module au carré des coefficients, $P_{g_1/g_2,i} = |\tilde{C}_{g_1/g_2,i}|^2$.

Initialement, nous considérons une température pour laquelle les paires atomiques occupent le premier état du piège $\phi_{g_1,N=0}$, et ce choix fixe les conditions initiales sur les coefficients $C_{g_1,v}(0) = 0$, $C_{g_1,N=0}(0) = 1$, $C_{g_1,N\neq 0}(0) = 0$ et tous les coefficients $C_{g_2,i}(0) = 0$.

7.1.3 Impulsion sous-Thz à dérive de fréquence

L'équation (7.6) est valide quelle que soit la forme du champ, écrit comme [1]

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{A}(t)\cos\left(\omega_0 t + \varphi(t)\right), \tag{7.7}$$

où ω_0 est la fréquence centrale et dépend du choix du niveau vibrationnel pour la résonance. Elle est définie par

$$\omega_0 = \frac{1}{\hbar}\left(E_{g_2,v_{res}} - E_{g_1,N=0}\right). \tag{7.8}$$

Le choix du niveau vibrationnel est déterminé par la valeur de l'élément de matrice $\langle\phi_{g_2,v}|\,\mu_{g_1g_2}(R)\,|\phi_{g_1,N=0}\rangle_R$ qui est représenté sur la figure (6.5). Comme dans le chapitre précédent, le niveau choisi est celui avec le plus grand élément de matrice, $v_{res} = 56$. L'énergie de ce niveau est $E_{v_{res}=56} = -6.16$ cm^{-1} (184 GHz). L'élément de matrice $\langle\phi_{g_2,v_{res}}|\,\mu_{g_1g_2}(R)\,|\phi_{g_1,N=0}\rangle_R$ vaut 2.69 $\times 10^{-5}$ u.a. pour une polarisation linéaire, et 4.66 $\times 10^{-5}$ u.a pour une polarisation circulaire. Le régime

1. Nous n'avons pas fait l'approximation RWA (voir chapitre 3) et nous avons gardé le cosinus.

sous-THz de la fréquence centrale est une différence importante avec les impulsions à dérive de fréquence utilisées pour la photoassociation [87–91]. Dans notre cas, la dynamique se déroule dans l'état électronique fondamental et pas dans l'état excité.

Le contrôle est fait en variant dans le temps deux quantités : l'amplitude $\mathcal{A}(t)$ et la phase $\varphi(t)$. Différents schémas sont possibles en fonction de la variation temporelle de ces quantités. Celui considéré dans ce chapitre est le passage adiabatique, où la fréquence est variée à travers la résonance LASIFR en utilisant une impulsion à dérive de fréquence. Pour produire la dérive, la phase est le paramètre clé. Pour une dérive linéaire, la phase prend la forme [191]

$$\varphi(t) = \frac{\alpha}{2}(t - T_{pulse}/2)^2, \tag{7.9}$$

où $\alpha = \frac{\Delta\omega}{T_{pulse}}$ est le taux de dérive qui quantifie la variation de fréquence $\Delta\omega = \omega(T_{pulse}) - \omega(0)$ durant la durée de l'impulsion T_{pulse}. La frequence instantanée est définie comme ù

$$\omega(t) = \omega_0 + \alpha\left(t - \frac{T_{pulse}}{2}\right). \tag{7.10}$$

Pour l'amplitude $\mathcal{A}(t)$, une impulsion gaussienne a été considérée,

$$\mathcal{A}(t) = \mathcal{E}_0 \; exp\left(-\frac{(t - t_{mil})^2}{2\tau^2}\right), \tag{7.11}$$

où $\mathcal{E}_0$ est l'amplitude maximale, t_{mil} est le moment du milieu de l'impulsion et $\sqrt{2\ln(2)}\tau$ est la largeur temporelle à mi-hauteur de l'impulsion. Dans les simulations, ces deux derniers sont fixés à partir de la valeur voulue de la durée de l'impulsion T_{pulse} : $t_{mil} = \frac{T_{pulse}}{2}$ et $\tau = 0.2\ T_{pulse}$.

Pour un niveau vibrationnel choisi, les impulsions considérées ont trois paramètres : la durée de l'impulsion T_{pulse}, la variation de la fréquence $\Delta\omega$, et l'amplitude maximale $\mathcal{E}_0$. Dans les sous-sections suivantes, nous faisons varier ces paramètres et étudions leur impact sur le transfert de population.

7.1.4 Modèle de Landau-Zener

D'abord, nous considérons seulement le système à deux états constitué du premier état $\phi_{g_1,N=0}(R)$ du piège et du niveau vibrationnel cible $\phi_{g_2,v_{res}}(R)$, [2]

$$\begin{cases} i\hbar\frac{d\tilde{C}_0}{dt} = -\Omega_{LASIFR}(t)\cos\left(\omega_0 t + \frac{1}{2}\alpha(t - t_{mil})^2\right) e^{\frac{i}{\hbar}(E_0 - E_{res})t}\tilde{C}_{res}(t) \\ i\hbar\frac{d\tilde{C}_{res}}{dt} = -\Omega_{LASIFR}(t)\cos\left(\omega_0 t + \frac{1}{2}\alpha(t - t_{mil})^2\right) e^{\frac{i}{\hbar}(E_{res} - E_0)t}\tilde{C}_0(t) \end{cases}, \tag{7.12}$$

où $\Omega_{LASIFR}(t) = -\left\langle \phi_{g_2,v_{res}} \right| \mu_{g_1 g_2}(R) \left| \phi_{g_1,N=0} \right\rangle_R \mathcal{E}_0 e^{-\frac{(t-t_{mil})^2}{2\tau^2}}$ est la fréquence de Rabi instantanée. Elle dépend du temps et c'est une différence par rapport au passage adiabatique vu dans la section 3.4. Si l'approximation RWA et la transformation vers le repère tournant sont faites, l'équation 7.12 devient

$$\begin{cases} i\hbar\frac{d\tilde{C}_{res}}{dt} = \frac{\hbar}{2}\Omega_{LASIFR}(t)C_0 \\ i\hbar\frac{d\tilde{C}_0}{dt} = \frac{\hbar}{2}\Omega_{LASIFR}(t)C_{res} + \Delta_{LASIFR}(t)C_0 \end{cases}, \tag{7.13}$$

où $\Delta(t) = \omega(t) - \omega_0 = 2\alpha\left(t - \frac{T_{pulse}}{2}\right)$ est le désaccord instantané. Celui-ci est nul à $t = t_{mil}$, et change de signe durant la dynamique. Si cette variation du désaccord est faite suffisamment

2. Pour faciliter l'écriture, nous avons posé $C_0 = C_{g_1,N=0}$,$C_{res} = C_{g_2,v_{res}}$,$E_0 = E_{g_1,N=0}$ et $E_{res} = E_{g_2,v_{res}}$

Méthodologie pour déterminer des impulsions optimales à partir du modèle de Landau-Zener

1. Calcul MFGH sur l'état fondamental (X) $^2\Sigma^+$ dans le cas de Hund (e) pour $\ell = 0$ et $\ell = 1$ (equation (7.3)).
2. Détermination de $\mu_{g_1,g_2}(R)$ à l'aide des équations (6.13) pour la polarisation linéaire ou (6.15) pour la polarisation circulaire.
3. Calcul de l'élément de matrice du moment dipolaire $\langle \phi_{g_2,v_{res}} | \, \mu_{g_1 g_2}(R) \, | \phi_{g_1,N=0} \rangle_R$ par une intégration numérique.
4. Calcul de la probabilité de formation de molécules en utilisant le modèle de Landau Zener(7.16).
5. Pour certaines valeurs de T_{pulse} et de $|\alpha|$, la valeur de $\mathcal{E}_0$ est augmentée jusqu'à avoir $p_{res} = 0.99$ % .

TABLE 7.1 – Méthodologie pour déterminer des impulsions optimales à partir du modèle de Landau-Zener.

lentement, un passage adiabatique, vu dans la section 3.4, a bien lieu. En toute généralité, la condition d'adiabaticité est

$$\left| \frac{\alpha \Omega_{LASIFR}(t) - \dot{\Omega}_{LASIFR}(t) \Delta_{LASIFR}(t)}{\Omega^2_{LASIFR}(t)} \right| << \sqrt{\Delta^2_{LASIFR}(t) + \hbar^2 \Omega^2_{LASIFR}(t)}, \tag{7.14}$$

où $\dot{\Omega}_{LASIFR}$ est la variation de la fréquence de Rabi. Au croisement où les deux états adiabatiques sont les plus proches, la variation temporelle de la fréquence de Rabi est négligeable et la condition (7.14) s'écrit plutôt

$$|\alpha| << \Omega^2_{LASIFR,max}. \tag{7.15}$$

Le modèle de Landau-Zener vu dans la section 3.4 peut être appliqué pour déterminer la probabilité de passage adiabatique et la formation de molécules,

$$\begin{cases} p_0 = exp(-\pi \frac{\Omega^2_{LASIFR,max}}{2|\alpha|}) \\ p_{res} = 1 - exp(-\pi \frac{\Omega^2_{LASIFR,max}}{2|\alpha|}) \end{cases} . \tag{7.16}$$

Comme nous l'avions fait remarquer dans la section 3.4, les formules de Landau-Zener (7.16) contiennent la condition d'adiabaticité (7.15). Le modèle de Landau-Zener montre que la formation de molécules est plus efficace lorsque le taux de dérive diminue et l'amplitude maximale augmente. Pour la diminution du taux de dérive, il est possible de le faire soit en augmentant la durée de l'impulsion T_{pulse}, soit en diminuant la variation de fréquence $\Delta\omega$. Dans les table 7.2 (pour une polarisation linéaire) et 7.3 (pour une polarisation circulaire), les paramètres d'une série d'impulsions menant à une formation de molécules avec $p_{res} = 0.99$ sont donnés. Le critère de comparaison des différents cas de figure est l'intensité maximale nécessaire afin d'avoir ces 99 % de molécules dans l'état résonant. En comparant la ligne 1 et 2 (ou la ligne 3 et 4), il est illustré l'amélioration du processus en diminuant $\Delta\omega$. Entre la ligne 1 et 3, l'amélioration du transfert en augmentant la durée de l'impulsion est dans ce cas illustrée. Enfin, la dernière ligne montre le transfert vers un autre niveau vibrationnel, le $v = 59$, d'énergie $E_{v_{res}=59} = -1.98$ cm^{-1}, et d'élément de matrice $\langle \phi_v | \, \mu_{gg}(R) \, | \phi_{N=0} \rangle_R$ de 2.22 10^{-5} a.u. La diminution de l'élément de matrice implique naturellement une augmentation de l'intensité maximale nécessaire. Enfin, l'utilisation d'une polarisation circulaire permet de diviser par 3 les intensités.

$T_{pulse}(\mu s)$	$\|\alpha\|$ $(MHz/\mu s)$	I_0 (W/cm^2)	v_{res}
100	1.0 $\times 10^{-2}$	30000	56
100	5.0 $\times 10^{-3}$	15000	56
10000	1.0 $\times 10^{-4}$	300	56
10000	5.0 $\times 10^{-5}$	150	56
10000	5.0 $\times 10^{-5}$	225	59

TABLE 7.2 – Valeurs des paramètres permettant un transfert de 99 % de population dans l'état résonant à l'aide d'un passage adiabatique en partant du premier état du piège. τ : durée de l'impulsion ; α : taux de dérive ; I_0 : intensité maximale ; v_{res} : nombre quantique vibrationnel de la résonance. Le laser a une polarisation linéaire.

$T_{pulse}(\mu s)$	$\|\alpha\|$ $(MHz/\mu s)$	I_0 (W/cm^2)	v_{res}
100	1.0 $\times 10^{-2}$	20000	56
100	5.0 $\times 10^{-3}$	10000	56
10000	1.0 $\times 10^{-4}$	200	56
10000	5.0 $\times 10^{-5}$	100	56
10000	5.0 $\times 10^{-5}$	150	59

TABLE 7.3 – Valeurs des paramètres permettant un transfert de 99 % de population dans l'état résonant à l'aide d'un passage adiabatique en partant du premier état du piège. τ : durée de l'impulsion ; α : taux de dérive ; I_0 : intensité maximale ; v_{res} : nombre quantique vibrationnel de la résonance. Le laser a une polarisation circulaire.

7.1.5 Etude des limitations du modèle Landau-Zener à l'aide de simulations

Après avoir montré le principe de la formation de molécules à l'aide du modèle Landau-Zener, nous donnons maintenant des simulations de ce transfert. L'objectif de ces simulations est de montrer les limites du modèle Landau-Zener, induites par la forme de l'impulsion et par la présence des autres états. Nous avons propagé le système d'équations (7.6) à l'aide de l'algorithme Runge-Kutta d'ordre 4. Nous n'avons pas pris l'ensemble des états. Pour les états du piège $\phi_{g_1,N}$, comme discuté précédemment, nous avons pris jusqu'à $N = 14$. Nous avons également pris les deux derniers états liés $\phi_{g_1,v=64,65}$. Enfin, pour les états vibrationnels $\phi_{g_2,v}$, nous avons pris trois états de part et d'autre de la résonance. Nous avons donc une base de 28 états : $\phi_{g_2,v=52-60}$, $\phi_{g_1,v=64,65}$ et $\phi_{g_1,N=0-14}$. Le pas de temps de toutes les simulations effectuées dans ce travail est de 1000 u.a. (2.4 ps), afin d'avoir plus de deux points par oscillation du champ.

Durée d'impulsion

Les populations dans le niveau vibrationnel résonant $\phi_{g_2,v_{res}}$ pour différentes durées d'impulsions sont montrées sur la figure 7.2. Tous les calculs sont faits avec $\mathcal{E}_0 = 5 \times 10^{-7}$ u.a. et $\Delta\omega$=-4 MHz. D'abord, sur l'encadré (a), les populations finales sont comparées avec celles obtenues avec le modèle de Landau-Zener. La tendance d'amélioration en augmentant la durée de l'impulsion est bien retrouvée dans les simulations. Néanmoins, certaines différences quantitatives apparaissent pour les dynamiques à temps plus courts, T_{pulse} =10, 25 et 50 μs. Celles-ci peuvent être simplement expliquées par les limitations de deux hypothèses dans le modèle Landau-Zener. De un, nous avons un couplage gaussien, et donc non-constant. De deux, nous avons une base de plusieurs états et pas seulement de deux états. Le premier point est une vraie différence avec la magnétoassociation où le couplage ne dépend pas du champ appliqué, et est ainsi constant

Méthodologie des simulations de passages adiabatiques et d'impulsions-π

1. Calcul MFGH sur l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ dans le cas de Hund (e) pour $\ell = 0$ et $\ell = 1$ (equation (7.3)).
2. Détermination de $\mu_{g_1,g_2}(R)$ à l'aide des équations (6.13) pour la polarisation linéaire .
3. Détermination des énergies E_k des états de la base à l'aide du calcul MFGH.
4. Détermination des éléments de matrices du moment dipolaire $\langle\phi_{g_1/g_2,i}|\,\mu_{g_1g_2}(R)\,|\phi_{g_2/g_1,j}\rangle$.
5. Détermination des valeurs des paramètres du champ, T_{pulse},$\mathcal{E}_0$ et $\Delta\omega$.
6. Propagation du système d'équations (7.6) avec un Runge Kutta 4.
7. Calcul des populations en prenant le module au carré des coefficients $P_{g_1/g_2,i}(t) = |\tilde{C}_{g_1/g_2,i}|^2$.

TABLE 7.4 – Méthodologie des simulations de passages adiabatiques et d'impulsions-π.

durant le passage adiabatique. Dans ce cas, l'accord avec le modèle Landau-Zener est quasi-parfait [75]. Pour confirmer cette hypothèse, des simulations avec une amplitude constante ont été faites et nous retrouvons bien les populations du modèle Landau-Zener. Ceci confirme notre hypothèse que les différences observées viennent de la forme gaussienne du couplage. Sur l'encadré (b), les dynamiques des populations sont illustrées. L'augmentation de l'adiabaticité du transfert en augmentant la durée de l'impulsion est bien illustrée par la diminution des oscillations dans les dynamiques. Cette lacune du modèle de Landau-Zener peut être corrigée en utilisant le modèle d'Allen-Eberly [192] où le couplage n'est pas constant mais prend une forme en sech. Le désaccord prend lui une forme en tanh qui est quasi-linéaire au niveau du croisement.

Amplitude maximale

Les populations dans le niveau vibrationnel résonant pour différentes amplitudes maximale sont montrées sur la figure 7.3. Toutes les simulations ont été effectués avec une durée d'impulsion fixée à 100 μs et une variation de fréquence fixée à $\Delta\omega$=-4 MHz. Les populations finales pour des amplitudes inférieures à 1.0 $\times 10^{-6}$ a.u. montrent le comportement attendu du modèle Landau-Zener avec une augmentation de l'adiabaticité. Néanmoins, pour une amplitude supérieure, une diminution de la population finale est observée, en désaccord avec le modèle Landau-Zener. L'explication de ceci peut se trouver en analysant les dynamiques des populations sur l'encadré (b) de la figure. Un déplacement dû à l'effet Stark apparaît et est responsable de la diminution. Ce déplacement du croisement résulte de la présence des autres niveaux et de leur couplage radiatif avec les états $\phi_{g_1,N=0}$ et $\phi_{g_2v_{res}}$. Les premiers états du piège $\phi_{g_1,N=1-5}$ et le dernier niveau vibrationnel $\phi_{g_1,v=65}$ jouent un rôle important dans ce déplacement. Par contre, le déplacement Stark entre les deux états $\phi_{N=0}$ et $\phi_{v_{res}}$ impliqués dans la transition, n'a pas d'influence comme il ne joue pas sur la position du croisement.

En fait, pour bien comprendre la diminution, il faut tenir compte de la forme gaussienne de l'impulsion. Sans le déplacement, le croisement des énergies des deux états se déroule en $t = Tpulse/2$ où l'amplitude est maximale. Par contre, lorsque le croisement est déplacé, la transition ne se déroule à un temps supérieure à $t = Tpulse/2$ où l'amplitude maximale est plus faible induisant une moindre efficacité du transfert. En plus, la variation temporelle du couplage radiatif $\dot{\Omega}$ au croisement n'est plus négligeable, impliquant une diminution de l'adiabaticité du

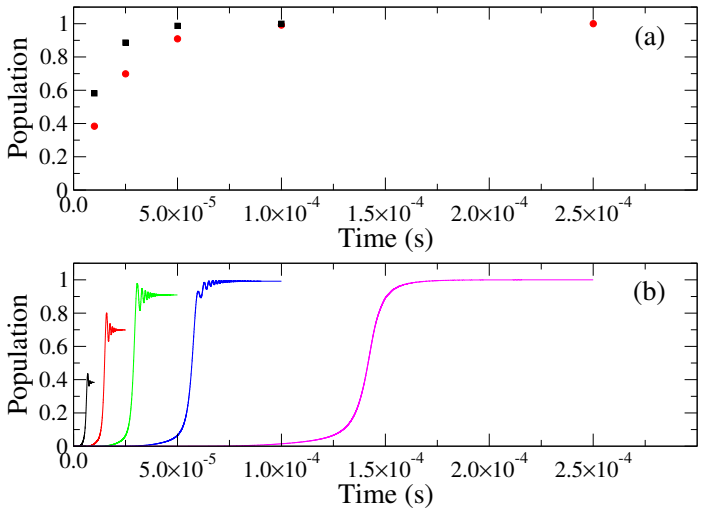

FIGURE 7.2 – Variation de la population dans le niveau vibrationnel résonant $\phi_{g_2,v_{res}}$ pour différentes durées de l'impulsion. Encadré (a) : Populations finales calculées (cercles rouges) et attendues par le modèle de Landau-Zener (carrés noirs) en fonction de la durée de l'impulsion. Encadré (b) : Dynamique de la population pour des durées de l'impulsion de 10 μs (noir), 25 μs (roug), 50 μs (vert), 100 μs (bleu) et 250 μs (violet)

transfert (voir eq. (7.14)). Pour confirmer ce rôle des autres états, des simulations gardant uniquement les deux états $\phi_{N=0}$ et $\phi_{v_{res}}$ ont été faites. Dans ce cas, aucune diminution de la population finale n'a été observée.

Variation de fréquence

D'abord, nous discutons l'impact du signe de la dérive. Les résultats pour $\Delta\omega = \pm 4$ MHz sont montrés sur la figure 7.4 (a). Les simulations ont été faites pour une durée de l'impulsion de 100μs et une amplitude maximale de $\mathcal{E}_0 = 5.0 \times 10^{-7}$ a.u.. Une différence substantielle entre les deux apparaît très clairement alors que ce n'est pas le cas dans le modèle de Landau-Zener. Une analyse de la dynamique pour $\Delta\omega = 4$ MHz montre une perte d'unitarité dans la somme des populations dans l'état initial $\phi_{N=0}$ et dans le niveau vibrationnel résonant $\phi_{v_{res}}$, indiquant que les autres états du piège sont peuplés durant la dynamique. L'encadré (b) illustre ceci avec la dynamique dans le niveau vibrationnel résonant et dans les états du piège $N = 0$ et 1. Le déroulement de la dynamique pour une dérive positive peut être schématisé de la façon suivante : au départ, la population est dans l'état du piège $\phi_{g_1,N=0}$. Le niveau vibrationnel résonant croise cet état initial et la population est transférée vers le niveau résonant. Alors que les deux niveaux interagissent toujours, ce niveau résonant croise le deuxième état du piège $\phi_{g_1,N=1}$. La population qui avait été transférée de $\phi_{g_1,N=0}$, l'est maintenant vers celui-ci. Au final, la population a été transférée du premier état du piège au second et l'application de l'impulsion à dérive de fréquence a engendré un réchauffement du gaz atomique. Ceci est également observé dans la magnétoassociation entre une rampe positive ou négative de champ magnétique [73,75]. Dans le cas où $\omega = 0.25$ MHz, il n'y a alors pas de croisement avec $\phi_{g_1,N=1}$ et la population finale dans le niveau vibrationnel est de 98 %, proche de celle donnée par le modèle Landau-Zener. L'utilisation d'une dérive positive est donc intéressante seulement lorsque la variation de fréquence est inférieure à l'espacement entre les états du piège en onde s (l=0), c'est à dire 2 $\hbar\omega_{rel}$. Ceci est une forte contrainte sur la variation de fréquence.

Une dérive négative est donc plus intéressante qu'une dérive positive. Néanmoins, des déviations par rapport au modèle Landau-Zener peuvent aussi être observées pour une dérive

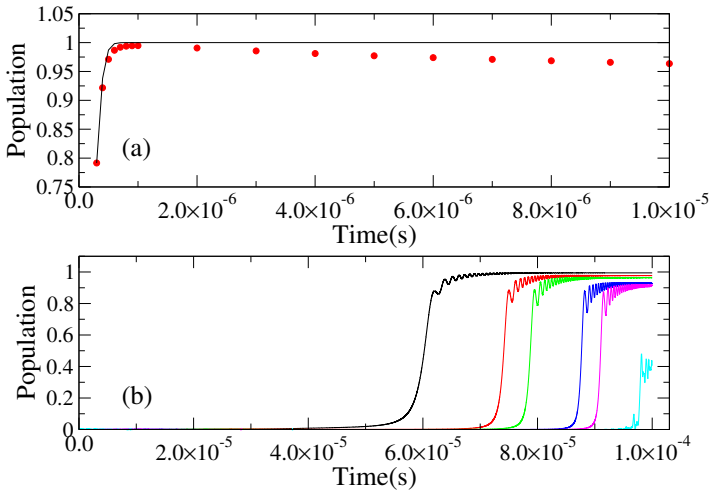

FIGURE 7.3 – Variations de la population dans le niveau vibrationel résonant $\phi_{v_{res}}$ pour différentes valeurs d'amplitudes maximales. (a) : populations finales calculées (cercle rouge) et attendues par le modèle de Landau-Zener (ligne noire) en fonction de l'intensité maximale. (b) : Dynamique des populations pour des amplitudes maximales de 1.0 $\times 10^{-6}$ a.u. (noir), 5.0 $\times 10^{-6}$ a.u. (rouge), 1.0 $\times 10^{-5}$ a.u. (vert), 5.0 $\times 10^{-5}$ a.u. (bleu), 1.0 $\times 10^{-4}$ a.u. (violet) et 5.0 $\times 10^{-4}$ a.u. (turquoise).

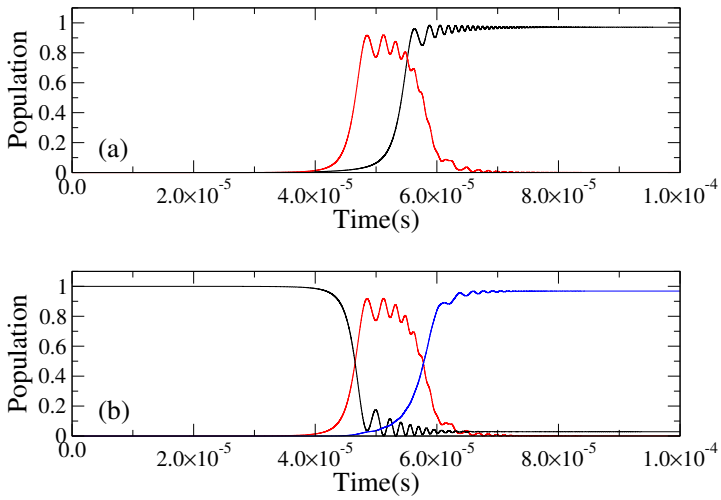

FIGURE 7.4 – Dynamique des populations pour $\Delta\omega = \pm 4$ MHz. (a) : Dynamique des niveaux vibrationnels résonants pour $\Delta\omega$ =-4 (noir) et +4 (rouge) MHz. (b) : Dynamique des populations dans le niveau vibrationnel résonant (rouge) et les états du piège N=0 (noir) et 1 (bleu) pour $\Delta\omega$ =+4 MHz.

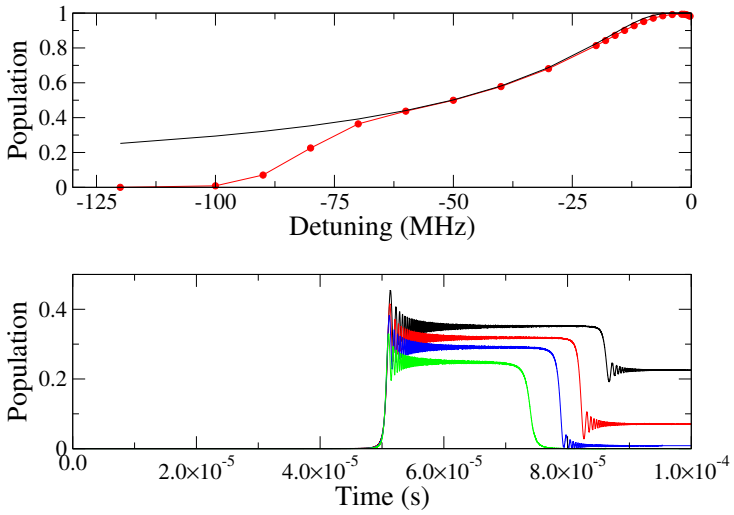

FIGURE 7.5 – Variations de la population dans le niveau vibrationnel résonant $\phi_{v_{res}}$ pour différentes valeurs de la variation de fréquence. (a) : populations finales calculées (rouge) par le modèle de Landau-Zener(ligne noire) en fonction de la variation de fréquence. (b) : Dynamique des populations pour des variations de fréquence de -80 MHz (noir), -90 MHz (rouge), -100 MHz (bleu) et -120 MHz (vert).

négative. Ceci est illustré sur la figure 7.5. Au delà de $\Delta\omega$=-60 MHz, des populations finales inférieures à celles données par le modèle Landau-Zener sont obtenues. L'origine de ceci est le dernier niveau lié $\phi_{g_1,v=65}$. Son énergie est de -27 MHz. Donc lorsque $|\Delta\omega|$ est supérieur à -54 MHz, le niveau résonant $\phi_{g_2,v=56}$ croise le dernier niveau lié $\phi_{g_1,v=65}$. La population qui d'abord est transférée du premier état du piège $\phi_{g_1,N=0}$ au niveau résonant $\phi_{g_2,v=56}$, est ensuite transférée vers le dernier niveau lié $\phi_{g_1,v=65}$, comme montré sur la figure 7.5(b). Lorsque $|\Delta\omega|$ est plus important, le croisement entre les niveaux $\phi_{g_2,v=56}$ et $\phi_{g_1,v=65}$ est à amplitude plus importante et le transfert est plus efficace. La population finale dans l'état résonant est alors plus faible, comme observé dans les simulations. En résumé, dans le cas d'une dérive négative, c'est le dernier état lié qui met une contrainte sur les valeurs possibles de la variation de fréquence.

Enfin, le dernier point est l'apparition pour une dérive négative d'un maximum pour la population finale, non prédit par le modèle de Landau-Zener (voir figure 7.6). L'explication est comme pour l'amplitude, le déplacement Stark venant de la présence des autres niveaux. Une différence avec le cas de l'amplitude est que la valeur du déplacement Stark n'est pas augmentée de manière absolue mais l'est par rapport au $|\Delta\omega|$. Quand le déplacement de Stark est négligeable par rapport à $|\Delta\omega|$, le croisement est au centre de la gaussienne alors que quand ce n'est pas le cas, le croisement n'est plus au maximum de la gaussienne et l'efficacité du transfert diminue. Sur l'encadré (b), la variation de la valeur relative du déplacement de Stark est clairement visible. On peut résumer que l'intensité fait varier la valeur absolue du déplacement de Stark alors que la variation de fréquence fait varier sa valeur relative. On peut remarquer également que pour une faible valeur de $|\Delta\omega|$, le système fait des oscillations de Rabi avant le croisement évité.

Fréquence du piège

L'efficacité du transfert dépend de l'élément de matrice du moment dipolaire permanent $\langle\phi_{g_2,v_{res}}|\,\mu_{g_1g_2}(R)\,|\phi_{g_1,N=0}\rangle_R$. C'est le seul paramètre moléculaire qui entre en jeu pour le passage adiabatique dans le modèle de landau-Zener. La première possibilité pour le faire varier est de changer la fréquence du piège. En effet, augmenter la fréquence du piège implique un

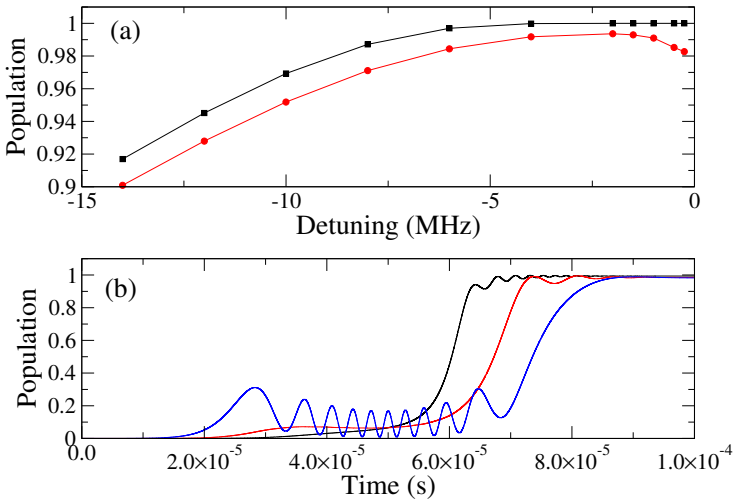

FIGURE 7.6 – Variation de population dans le niveau vibrationnel résonant $\phi_{v_{res}}$ pour des variations de fréquence différentes. Les simulations ont été faites pour une durée de l'impulsion de 100μs et une amplitude maximale de $\mathcal{E}_0 = 5\times10^{-7}$ W/cm^2. (a) : Populations finales calculées (rouge) et attendues par le modèle de Landau-Zener (ligne noire) en fonction de $\Delta\omega$. (b) : La dynamique de la population pour $\Delta\omega$=-4 (noir), -0.5 (rouge) et -0.25 (bleu) MHz.

confinement plus important de l'état du piège initial $\phi_{N=0}$, amenant une augmentation du recouvrement avec le niveau vibrationnel résonant. Comme déjà dit dans le chapitre précédent, la variation de cet élément de matrice avec la fréquence du piège est en $\omega^{3/4}$. Une augmentation de l'élément de matrice amène ainsi à une amélioration de l'adiabaticité et donc de la population finale obtenue. Ceci est montré sur la figure 7.7. Les simulations montrent qu'une impulsion peu efficace pour un piège de fréquence de 100 kHz, peut induire un transfert adiabatique quasi complet en multipliant la fréquence du piège par 4. Dans ce cas, les simulations suivent bien le modèle Landau-Zener.

Etat résonant

Au lieu de changer l'état initial du piège, la variation de l'élément de matrice peut être faite en modifiant le niveau vibrationnel résonant. Expérimentalement, ceci est fait en changeant la fréquence centrale de l'impulsion ω_0. La variation de l'élément de matrice en fonction du niveau vibrationnel a été montrée précédemment sur la figure 6.5. Les états $v = 51 - 60$ ont une valeur de cet élément de matrice supérieure à la moitié de la valeur maximale amenant une grande liberté dans le choix du niveau vibrationnel en fonction des capacités expérimentales. La comparaison de la dynamique pour $v_{res} = 56$ et $v_{res} = 59$ est montrée sur la figure 7.8. Comme attendu, le transfert de population est moins efficace pour l'état $v_{res} = 59$ pour lequel l'élement de matrice est plus faible. Néanmoins, la perte d'efficacité n'est pas trop importante et le transfert est quand même quasi-complet. Ceci illustre la flexibilité du mécanisme proposé par rapport à l'état vibrationnel final.

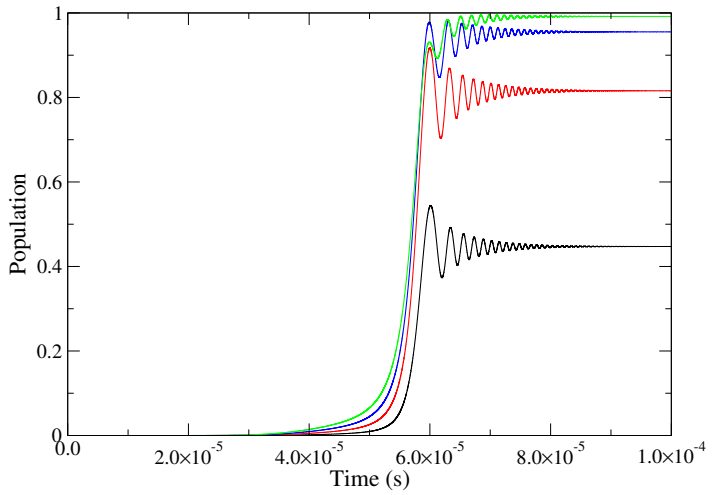

FIGURE 7.7 – Dynamique de la population dans le niveau vibrationnel résonant pour différentes valeurs de la fréquence du piège : $\omega_{rel} = 2\pi\times$ 100 (noir), 200 (rouge), 300 (bleu) et 400 (vert) kHz. Les simulations ont été faites pour une durée de l'impulsion de 100 μs, une variation de fréquence de l'impulsion laser de -4 MHz, et une amplitude maximale de 5 $\times 10^{-7}$ u.a..

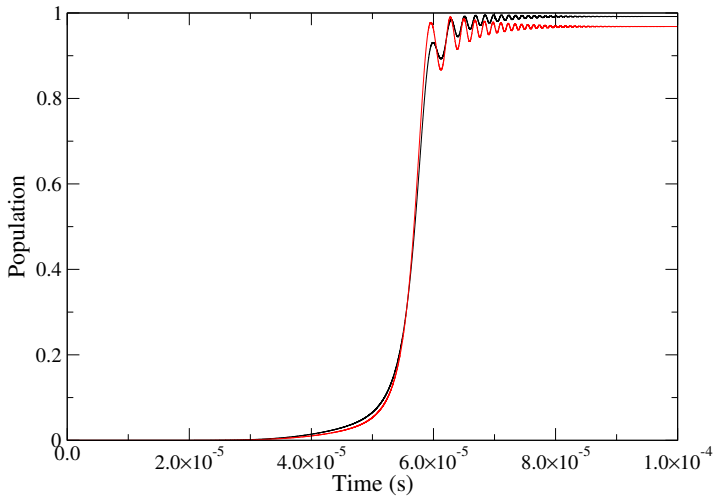

FIGURE 7.8 – Dynamique de la population dans le niveau vibrationnel résonant pour $v_{res} = 56$ (noir) and v_{res} =59 (rouge). Les calculs ont été faits pour une durée de l'impulsion de 100μs, une variation de fréquence de -4 MHz, et une amplitude maximale de $\mathcal{E}_0 = 5 \times 10^{-7}$ u.a..

7.2 Comparaison avec les impulsions π généralisées

Dans le chapitre 3, nous avons vu qu'une alternative au passage adiabatique est l'utilisation des impulsions π généralisées. Pour rappel, la fréquence centrale de l'impulsion est alors à résonance (Δ=0) à tout temps. L'amplitude a toujours une forme gaussienne

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 \; exp\left(-\frac{(t-t_{mil})^2}{2\tau^2}\right)\cos\left(\omega_0 t\right). \tag{7.17}$$

Comme précédemment, nous fixons les valeurs de t_{mil} et de τ par rapport à la valeur de la durée de l'impulsion T_{pulse} : $t_{mil} = \frac{T_{pulse}}{2}$ et $\tau = 0.14 T_{pulse}$.

Le principe de l'impulsion π est que l'intégrale temporelle de la fréquence de Rabi vaut un multiple de π. Dans le chapitre 3, pour une impulsion gaussienne, nous avons dérivé la condition pour avoir un transfert complet,

$$\mathcal{E}_0\tau = \frac{2n+1}{\langle\phi_{g_2,v_{res}}|\,\mu_{g_1g_2}(R)\,|\phi_{g_1,N=0}\rangle_R}\sqrt{\frac{\pi}{2}}. \tag{7.18}$$

Nous donnons des couples (τ, $\mathcal{E}_0$) qui respectent la condition [3] (7.18) dans la Table 7.6 pour une polarisation linéaire, et dans la Table 7.7 pour une polarisation circulaire. Comme pour le passage adiabatique, les intensités nécessaires sont trois fois moins importantes pour une polarisation circulaire. De plus, nous remarquons que les amplitudes sont inférieures à celles utilisées pour le passage adiabatique. Ceci est un avantage pour les impulsions π généralisées, alors qu'obtenir des intensités importantes restent un challenge dans la zone spectrale des THz.

Dans la section précédente, nous avons vu que la présence des autres états du piège et du dernier niveau rovibrationnel pouvait perturber le transfert de populations. Pour vérifier si ce serait également le cas pour les impulsions π, nous avons simulé le transfert de population avec les différentes impulsions π des tables 7.6 et 7.7. Nous obtenons à chaque fois un transfert complet de la population. Sur la figure 7.9, le cas une durée de l'impulsion T_{pulse} = 100 μs, d'une amplitude $\mathcal{E}_0$= 1.09 $\times 10^{-7}$ u.a., et d'une polarisation linéaire est illustré. Dans cet exemple, la population finale dans l'état rovibrationnel est de 98.8 %. Nous en concluons que les perturbations des autres états liés du piège et du dernier niveau rovibrationnel sont négligeables, et que l'utilisation de l'équation (7.18) est adaptée pour déterminer les valeurs des paramètres d'une impulsion gaussienne.

3. pour $n = 1$.

Méthodologie pour déterminer des impulsions π optimales

1. Calcul MFGH sur l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ dans le cas de Hund (e) pour $\ell = 0$ et $\ell = 1$ (equation (7.3)).
2. Détermination de $\mu_{g_1,g_2}(R)$ à l'aide des équations (6.13) pour la polarisation linéaire ou (6.15) pour la polarisation circulaire.
3. Calcul de l'élément de matrice du moment dipolaire $\langle\phi_{g_2,v_{res}}|\,\mu_{g_1g_2}(R)\,|\phi_{g_1,N=0}\rangle_R$ par une intégration numérique.
4. Calcul de l'amplitude maximale $\mathcal{E}_0$ d'impulsions π pour certaines valeurs de τ à partir de l'équation (7.18).

TABLE 7.5 – Méthodologie pour déterminer des impulsions π optimales

T_{pulse} (μs)	τ (μs)	$\mathcal{E}_0$ (u.a.)	I_0 (W/cm^2)
10	1.4	1.09 $\times 10^{-6}$	123987
20	2.4	5.44 $\times 10^{-7}$	30997
50	7.0	2.18 $\times 10^{-7}$	4959
100	14	1.09 $\times 10^{-7}$	1240
200	28	5.44 $\times 10^{-8}$	310
500	70	2.18 $\times 10^{-8}$	50
1000	140	1.09 $\times 10^{-8}$	12
10000	1400	1.09 $\times 10^{-9}$	0.12

TABLE 7.6 – Paramètres d'une impulsion gaussienne pour obtenir une impulsion π généralisée. Une polarisation linéaire est utilisée.

T_{pulse} (μs)	τ (μs)	$\mathcal{E}_0$ (u.a.)	I_0 (W/cm^2)
10	1.4	6.56 $\times 10^{-7}$	41267
20	2.4	3.28 $\times 10^{-7}$	10317
50	7.0	1.31 $\times 10^{-7}$	1651
100	14	6.56 $\times 10^{-8}$	413
200	28	3.28 $\times 10^{-8}$	103
500	70	1.31 $\times 10^{-8}$	17
1000	140	6.56 $\times 10^{-9}$	4
10000	1400	6.56 $\times 10^{-10}$	0.041

TABLE 7.7 – Paramètres d'une impulsion gaussienne pour obtenir une impulsion π généralisée. Une polarisation circulaire est utilisée.

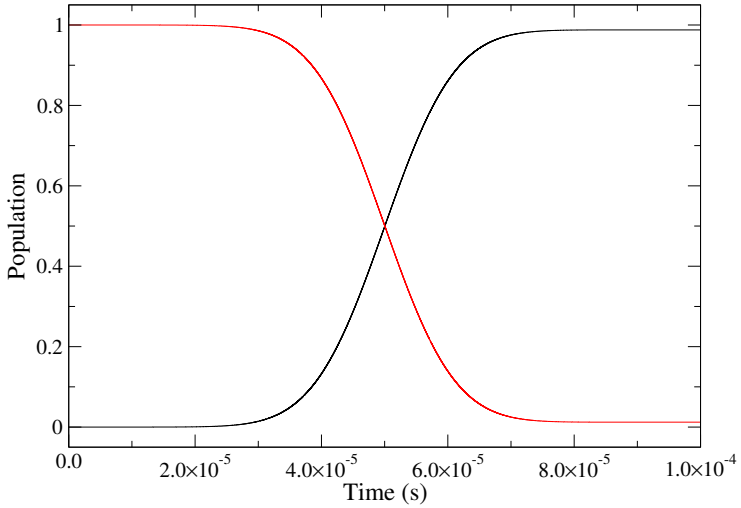

FIGURE 7.9 – Évolution des populations dans le premier état du piège $\phi_{g_1,N=0}$ (noir) et dans le niveau rovibrationnel $\phi_{g_2,v_{res}}$ (rouge). Les paramètres de l'impulsion utilisée dans la simulation sont : $T_{pulse} = 100$ μs, $\mathcal{E}_0$= 1.09 $\times 10^{-7}$ u.a., et une polarisation linéaire.

7.3 Relaxation vibrationnelle à l'aide d'un STIRAP

Les molécules formées à l'aide d'une impulsion à dérive de fréquence occupent un niveau vibrationnel excité de l'état électronique fondamental, $v = 56$ dans le cas considéré précédemment. Comme nous l'avons expliqué précédemment durant cette thèse, ceci n'est pas idéal pour les applications. Il faut donc ajouter une étape de relaxation vers le fondamental rovibronique. L'option la plus évidente pour cela est d'utiliser un STIRAP comme nous l'avions fait dans la section 5.7. Pour déterminer l'état intermédiaire, les mêmes critères que dans la section 5 sont utilisés. Sur la figure 7.10, les carrés des TDMEs pour les transitions de pompe et de descente en utilisant les premiers niveaux de l'état $(2)|\Omega| = 1/2$ sont représentés. L'amélioration de la transition de pompe lorsque l'état initial est soit le premier état du piège (noir), soit le niveau vibrationnel excité (rouge), est illustrée. Nous voyons ainsi l'intérêt de former d'abord les molécules avec l'impulsion de dérive de fréquence. Deux nouveaux croisements entre les carrés des TDMEs de pompe et de descente apparaissent avec des valeurs du carré de l'élément de matrice (voir table 7.8). En fonction des lasers disponibles, l'un ou l'autre de ces schémas STIRAP pourrait être plus adapté. Nous remarquons que les valeurs des TDMEs sont plus élevées que celles reportés dans la section 5.7. Le respect de la condition d'adiabaticité demande donc des intensités moindres. La formation des molécules à l'aide de l'impulsion de dérive de fréquence ou d'impulsions π amène donc une relaxation vibrationnelle plus simple que si les molécules sont formées par photoassociation ou par un STIRAP.

Comme dans le chapitre 5, nous avons simulé un schéma STIRAP conduisant à un transfert de population totale (voir figure 7.1 (b)). Nous avons pris l'état intermédiaire du premier croisement entre les carrés des TDMEs de pompe et de descente. Le champ prend la même forme que précédemment dans le chapitre 5, (équation (5.21)). Les valeurs des paramètres sont les suivants : $\mathcal{E}_P = \mathcal{E}_D = 3.0 \times 10^{-8}$ u.a. (correspondant à une intensité de 172 W/cm^2), $t^P_{mil} = 12.5\mu$s, $t^D_{mil} = 7.5\mu$s, et $\tau_P = \tau_D = 4\mu$s. Nous avons fait des simulations avec une base à 3 états ainsi qu'avec une base incluant plusieurs états autour des états initiaux et intermédiaires. Nous n'avons pas observé d'effet des autres états non-impliqués dans le STIRAP, et le modèle à 3 états peut suffire. La relaxation vibrationnelle à partir d'un STIRAP semble donc réalisable à des intensités accessibles expérimentalement.

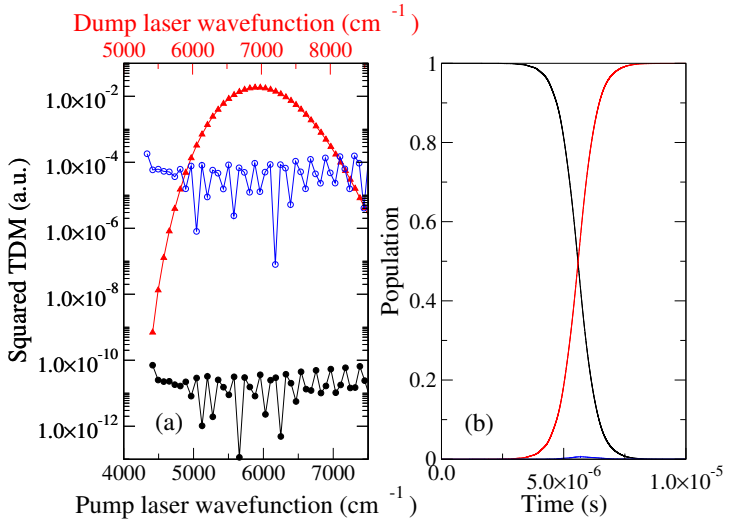

FIGURE 7.10 – Modélisation d'un schéma STIRAP pour relaxer vibrationnellement des molécules occupant initialement l'état $v = 56$ vers le fondamental rovibronique $v = 0$. (a) : Identification de l'état intermédiaire le plus adapté pour le STIRAP en traçant les éléments de matrice du moment dipolaire de transition pour la transition de pompe (rouge) et la transition de descente (bleu). Les TDMEs de la transition de pompe en partant du premier état du piège sont aussi représentés en noir. (b) : Dynamique des populations durant le processus STIRAP. Les populations de l'état initial sont en noir et celles de l'état final sont en rouge.

TABLE 7.8 – Caractéristiques des transitions optimales pour le schéma STIRAP via un niveau vibrationnel appartenant à l'état (2)$|\Omega| = 1/2$. Le niveau initial est le niveau vibrationnel $v = 56$ avec une énergie de liaison de 6.56 cm^{-1}. Le niveau final est le fondamental rovibronique avec une énergie de liaison de 1054.34 cm^{-1}. L'indice vibrationnel v_e et l'énergie de liaison E_e des deux états intermédiaires optimaux sont indiqués. Les énergies E_{pump} et E_{dump}, et les carrés des élements de matrice du moment dipolaire de transition correspondant aux transitions de pompe et de descente, sont aussi spécifiés. Les nombres entre parenthèses correspondent aux puissances de 10.

	Premier état intermédiaire	Second état intermédiaire
v_e	161	201
E_e (cm^{-1})	2.9 (-3)	2.0(-3)
E_{pump} (cm^{-1})	4971	6893
$\|\mu_{ie}\|^2$ (u.a.)	7.7 (-5)	1.3 (-4)
E_{dump} (cm^{-1})	6019	7941
$\|\mu_{ef}\|^2$ (u.a.)	3.3 (-4)	2.9 (-4)

7.4 Relaxation vibrationnelle à l'aide d'impulsions infrarouges

Après avoir considéré la descente à l'aide d'un STIRAP, nous avons étudié si pour une molécule hétéronucléaire, il ne serait pas également possible d'utiliser une séquence d'impulsions infrarouges. Ceci pourrait être intéressant dans des situations où les courbes d'énergie potentielle des états excités sont particulièrement mal positionnées par rapport à celle de l'état électronique fondamental, rendant un STIRAP compliqué. Une méthode dont la dynamique se passerait uniquement dans l'état électronique fondamental serait alors intéressante. Même si la molécule de RbSr n'est pas dans cette optique, comme on l'a vu dans la section précédente, nous allons explorer néanmoins cette méthode pour celle-ci. L'état initial ($v = 56$) et l'état final ($v = 0$) sont évidemment les mêmes que pour le STIRAP. Le transfert ne va pas se faire en couplant directement ces deux états. L'élément de matrice du moment dipolaire permanent entre eux est en effet trop faible, 4.40×10^{-9} u.a.. La descente se fera plutôt en passant par un certain nombre d'états intermédiaires. La première étape est donc de déterminer ces états. Il faut une chaîne d'états qui se couplent suffisamment mutuellement, mais il faut également limiter le nombre d'états. Par contre, contrairement au STIRAP, il n'y a pas la contrainte de limiter les populations dans l'état intermédiaire. En effet, dans ce cas, tous les états appartiennent à l'état électronique fondamental. Pour trouver cette chaîne d'états, nous nous sommes basés sur les éléments de matrice du moment dipolaire permanent entre les niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamentale. Au final, la chaîne d'états choisie est : $56 \to 48 \to 39 \to 30 \to 21 \to 16 \to 11 \to 7 \to 3 \to 0$. Il y a donc 9 transitions. La différence du nombre quantique v entre deux états d'une transition diminue le long de la chaîne. Ceci vient du fait que l'approximation harmonique a une bonne validité autour de la position d'équilibre et que les règles de sélection dans cette approximation sont $\Delta v = \pm 1$. Les caractéristiques des différentes transitions sont données dans la table 7.9.

Les fréquences des différentes transitions sont dans le regime THz. Ce régime pose un certain nombre de défis pour la génération des impulsions. Dans la littérature, il existe deux grandes possibilités [193–197] : soit des impulsions dans le domaine nanoseconde à l'aide de sources gyrotron qui permettent d'tteindre des intensités de l'ordre de $10^6 - 10^9$ W/cm^2, ou des impulsions dans le domaine femto-picoseconde à l'aide de "photoconductive switches" qui peuvent donner des plus fortes intensités $10^{11} - 10^{12}$ W/cm^2 . Dans cette thèse, nous avons exploré la première voie. Faire de même avec la deuxième voie serait une suite logique du travail fait dans cette section.

Pour faire ce transfert à travers cette chaîne d'états, une des possibilités est de considérer chaque transition indépendamment et de faire le transfert à l'aide d'une impulsion π. Nous donnons dans la Table 7.9 les amplitudes d'une impulsion π dont la largeur temporelle vaut 1.4 ns. L'inconvénient de cette stratégie est le nombre d'étapes et le temps total pour effectuer le transfert de l'état initial $v = 56$ à l'état final $v = 0$. Il est plus intéressant de rassembler un certain nombre de transitions dans des séquences d'impulsions. Nous avons considéré 4 séquences d'impulsions : $[56 \to 48 \to 39 \to 30]$, $[30 \to 21 \to 16 \to 11]$, $[11 \to 7 \to 3]$ et $[3 \to 0]$. La réduction du nombre de transitions par séquence vient de la diminution des PDMEs (voir tableau 7.9), qui elle-même vient de l'augmentation de l'harmonicité. Pour déterminer ces séquences d'impulsions, nous avons utilisé la théorie du contrôle optimal, présentée dans la section 3.7. Comme dit dans celle-ci, le champ initial est crucial. Dans les 4 cas, le champ initial a été écrit comme la somme d'impulsions $\sin^2$ centrées, une pour chaque transition :

$$\mathcal{E}_0(t) = \sum_i A_i \sin^2\left(\frac{\pi t}{\tau_i}\right) \cos(\omega_i t). \tag{7.19}$$

Les amplitudes des impulsions initiales A_i sont fixées à 1.0×10^{-5} u.a. . Les durées des impulsions

TABLE 7.9 – Caractéristiques des transitions sélectionnées dans les séquences d'impulsions infrarouges, impliquées dans la relaxation vibrationnelle de l'état $v = 56$ vers le fondamental absolu $v = 0$. Les éléments de matrice du moment dipolaire permanent (PDME) de la transition sont indiqués. Les amplitudes $\mathcal{E}_0$ d'une impulsion π (avec $\tau = 1.4$ ns) pour faire un transfert complet entre les deux états sont également mises.

	Energie de transition ($cm^{-}1$)	PDME(u.a.)	$\mathcal{E}_0$ (u.a.)
$56 \rightarrow 48$	30.5	1.4×10^{-2}	1.5×10^{-6}
$48 \rightarrow 39$	75.1	2.3×10^{-3}	9.4×10^{-6}
$39 \rightarrow 30$	125.9	1.6×10^{-3}	1.4×10^{-5}
$30 \rightarrow 21$	179.71	7.3×10^{-4}	3.0×10^{-5}
$21 \rightarrow 16$	123.7	1.8×10^{-3}	1.2×10^{-5}
$16 \rightarrow 11$	141	1.19×10^{-3}	1.8×10^{-5}
$11 \rightarrow 7$	125.5	1.1×10^{-3}	2.0×10^{-5}
$7 \rightarrow 3$	136.8	4.5×10^{-4}	4.8×10^{-5}
$3 \rightarrow 0$	109.9	2.2×10^{-4}	9.8×10^{-5}

Méthodologie de la détermination de la séquence d'impulsions infrarouges en utilisant la théorie du contrôle optimal

1. Calcul MFGH sur l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ dans le cas de Hund (e) pour $\ell = 0$ et $\ell = 1$ (equation (7.3)).
2. Détermination de $\mu_{g_1,g_2}(R)$ à l'aide des équations (6.13) pour la polarisation linéaire .
3. Détermination des énergies E_k des états de la base à l'aide du calcul MFGH.
4. Détermination des éléments de matrices du moment dipolaire $\langle \phi_{g_1/g_2,i} | \, \mu_{g_1 g_2}(R) \, | \phi_{g_2/g_1,j} \rangle$.
5. Définition du champ initial $\mathcal{E}_0(t)$.
6. Optimisation du champ par l'algorithme de Rabitz (voir section 3.8.3).
7. Dernière propagation avec le champ optimal.

TABLE 7.10 – Méthodologie de la détermination de la séquence d'impulsions infrarouges en utilisant la théorie du contrôle optimal.

τ_i sont fixées à 10 ns. Les fréquences ω_i sont celles des transitions. Par exemple pour la séquence $[56 \rightarrow 48 \rightarrow 39 \rightarrow 30]$, il y a 3 impulsions initiales de nombres d'onde 30.5, 75.1 et 125.9 cm^{-1}. La valeur de α a été optimisée afin d'avoir une contrainte suffisante sur l'amplitude du champ sans empêcher l'optimisation de la population finale. Elle prend la valeur $\alpha = 1000$. Après environ 100 itérations de l'algorithme expliqué en 3.7, les champs optimaux sont obtenus. Pour les 4 séquences d'impulsions, les populations des états et les champs optimaux sont représentés sur les encadrés (a) et (b) des figures 7.11, 7.12, 7.13 et 7.14. Pour analyser les champs finaux obtenus, nous avons fait leur transformée de Fourier et leur transformée de Gabor. Celle-ci est définie :

$$G(\tilde{t}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{E}(t) e^{\pi(t-\tilde{t})^2} e^{i\omega t} dt \tag{7.20}$$

Elle permet d'obtenir l'évolution temporelle de l'amplitude du champ à une fréquence ω. Les transformées de Fourier des champs optimaux sont représentées sur les encadrés (c) des figures alors que les transformées de Gabor pour certaines fréquences clés sont représentées sur les encadrés (d).

Le premier point d'analyse est que l'objectif est bien atteint pour chaque séquence d'impulsions. Les séquences d'impulsions permettent de transférer respectivement de $v = 56$ à $v = 30$, de $v = 30$ à $v = 11$, de $v = 11$ à $v = 3$ et enfin de $v = 3$ à $v = 0$. Au niveau de l'évolution des populations, il y a une nette différence entre la première séquence d'impulsions $[56 \rightarrow 48 \rightarrow 39 \rightarrow 30]$ et les autres. Pour ces dernières, la dynamique est progressive à l'image d'une dynamique adiabatique alors que pour la séquence $[56 \rightarrow 48 \rightarrow 39 \rightarrow 30]$, des oscillations importantes des populations de l'état $v = 39$ apparaissent. Cette complexité de la dynamique des populations se retrouve également dans la forme du champ. Une amélioration du champ initial en ne mettant pas toutes les impulsions en même temps pourrait permettre d'avoir une dynamique des populations plus simple.

Les changements du champ par l'optimisation pour la dernière séquence $[3 \rightarrow 0]$ sont particulièrement intéressants. Alors que dans le champ initial, nous avions inclus seulement une impulsion avec comme fréquence celle de la transition entre les deux états, l'optimisation du champ a ajouté une transition supplémentaire et le système passe par l'état $v = 1$. La première raison de ce changement est la valeur des PDMEs : 2.2 $\times 10^{-4}$ u.a. pour la transition $3 \rightarrow 0$, 1.7 $\times 10^{-3}$ u.a. pour la transition $3 \rightarrow 1$, et enfin 2.8 $\times 10^{-2}$ u.a. pour la transition $1 \rightarrow 0$. Ce choix est en plus avantagé par le fait que la fréquence de la transition entre les états $v = 0$ et $v = 3$ correspond à la somme des fréquences des transitions entre les états $v = 0$ et $v = 1$, et entre les états $v = 1$ et $v = 3$. Il est assez remarquable que le contrôle optimal ait pu identifier cet avantage et modifier radicalement le champ de départ.

Les transformées de Fourier [4] des champs indiquent que ceux-ci ne sont formés que par certaines fréquences, celles des transitions. Les amplitudes de chaque fréquence ne sont plus les mêmes. L'optimisation a en effet augmenté de manière plus importante les amplitudes pour les transitions qui ont un PDME plus faible. Par exemple, pour la sequence d'impulsions $[30 \rightarrow 21 \rightarrow 16 \rightarrow 11]$, l'ordre croissant des amplitudes entre les transitions est $30 \rightarrow 21$, $16 \rightarrow 11$ et $21 \rightarrow 16$, ce qui est juste l'ordre inverse des PDME. Cette tendance est observée pour chaque séquence d'impulsions. De nouveau, ce choix d'optimisation paraît assez naturel. Au niveau des valeurs maximales de ces amplitudes, des valeurs de l'ordre de 3-5 10^{-5} u.a. sont obtenues. Celles-ci sont du même ordre de grandeur. L'amélioration technologique importante dans le domaine THz devrait rendre possibles ces impulsions dans un futur proche.

Les transformées de Gabor nous donnent une information sur l'ordre des impulsions. Pour rappel, initialement, toutes les impulsions étaient centrées. Pour chaque séquence, l'optimisation déplace les impulsions afin que les transitions se fassent dans un ordre intuitif. Par exemple, dans la séquence $[11 \rightarrow 7 \rightarrow 3]$, l'impulsion de la transition $11 \rightarrow 7$ arrive légèrement avant

4. Les unités des amplitudes des transformées de Fourier et de Gabor sont mises dans une unité arbitraire

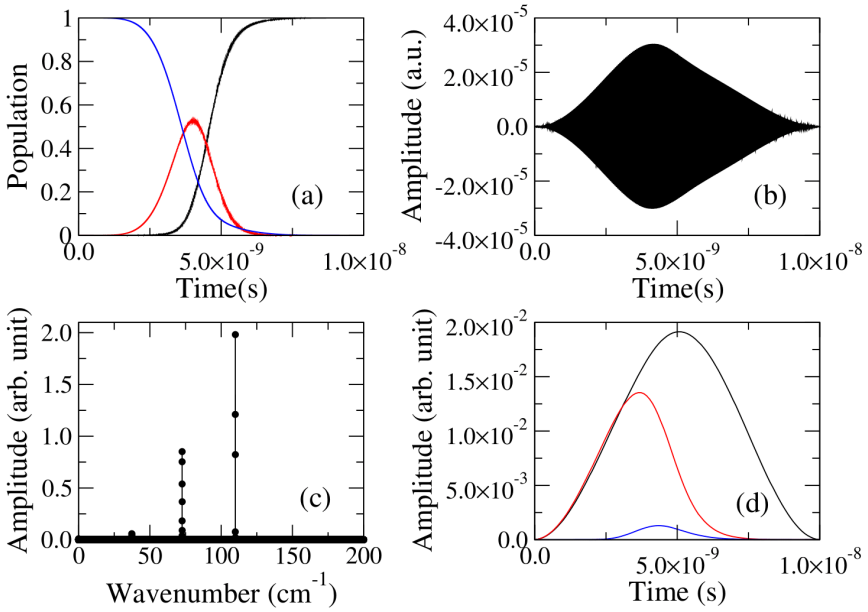

FIGURE 7.11 – Champ optimal obtenu pour la séquence $[3 \rightarrow 0]$. L'évolution des populations est représentée sur l'encadré (a) avec $v = 3$ en bleu, $v = 1$ en rouge et $v = 0$ en noir. Le champ est représenté sur l'encadré (b). La transformée de Fourier de celui-ci est représentée sur l'encadré (c). Deux pics sont clairement distincts aux nombres d'onde 110 cm^{-1} et 73 cm^{-1}. Un troisième pic plus faible apparaît à 37 cm^{-1} . Les dépendances temporelles des amplitudes du champ à ces nombres d'onde sont représentées sur l'encadré (d) avec 110 cm^{-1} en noir, 73 cm^{-1} en rouge et 37 cm^{-1} en bleu.

l'impulsion de la transition $7 \rightarrow 3$. Évidemment, les deux impulsions se recouvrent de manière importante. Dans le cas STIRAP, nous avons vu un sens contre-intuitif des impulsions. Néanmoins, cette séquence se justifiait afin de ne pas peupler l'état intermédiaire. Or ce n'est pas une contrainte que nous imposons, comme les états appartiennent à l'état fondamental. En termes d'intensité, le sens intuitif des impulsions est moins demandeur que le sens contre-intuitif. Ceci explique pourquoi l'optimisation de l'impulsion a privilégié le sens intuitif. De nouveau, la transformée de Gabor de la séquence $[56 \rightarrow 48 \rightarrow 39 \rightarrow 30]$ est plus compliquée à interpréter mais fait bien le lien avec la complexité observée pour le champ.

Enfin, il apparaît des nombres d'onde correspondant aux sommes ou aux différences des nombres d'onde des transitions. Par exemple, dans la séquence $[11 \rightarrow 7 \rightarrow 3]$, il apparaît très clairement des contributions vers 70 cm^{-1} qui correspond à la différence des nombres d'onde des transitions. Dans la séquence $[30 \rightarrow 21 \rightarrow 16 \rightarrow 11]$, il apparaît les nombres d'onde 56 cm^{-1} et 39 cm^{-1} correspondant aux différences entre la transition $30 \rightarrow 21$ et respectivement, les transitions $21 \rightarrow 16$ et $16 \rightarrow 11$. Enfin pour la séquence $[56 \rightarrow 48 \rightarrow 39 \rightarrow 30]$, il apparaît les nombres d'onde 156 cm^{-1} et 45 cm^{-1}. La première correspond à la somme des fréquences des transitions $56 \rightarrow 48$ et $39 \rightarrow 30$. La seconde correspond à la différence des nombres d'onde des transitions $48 \rightarrow 39$ et $56 \rightarrow 48$.

Nous avons donc montré qu'avec 4 séquences d'impulsions optimisées, il était possible de passer de l'état initial $v = 56$ au fondamental rovibronique $v = 0$. Nous avons ensuite regardé pour le faire en une seule séquence d'impulsions. Le champ initial est une somme d'impulsions gaussiennes

$$\mathcal{E}_0(t) = \sum_i A_i e^{-\frac{(t-t_{mil,i})^2}{2\tau_i^2}} \cos(\omega_i t). \tag{7.21}$$

Dans ce cas, la durée de l'impulsion a été élargie à 15 ns (au lieu de 10 ns). Le champ initial

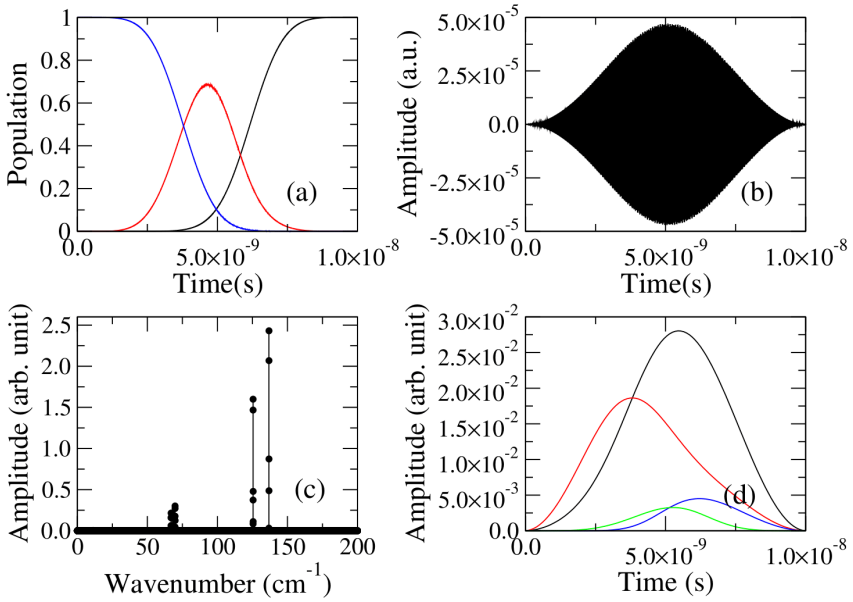

FIGURE 7.12 – Champ optimal obtenu pour la séquence $[11 \rightarrow 7 \rightarrow 3]$. L'évolution des populations est représentée sur l'encadré (a) avec $v = 11$ en bleu, $v = 7$ en rouge et $v = 3$ en noir. Le champ est représenté sur l'encadré (b). La transformée de Fourier de celui-ci est représentée sur l'encadré (c). Deux pics sont clairement distincts aux nombres d'onde 126 cm^{-1} et 137 cm^{-1}. Deux pics plus faibles apparaissent à 67 cm^{-1} et 70 cm^{-1}. Les dépendances temporelles des amplitudes du champ à ces nombres d'onde sont représentées sur l'encadré (d) avec 137 cm^{-1} en noir, 126 cm^{-1} en rouge, 70 cm^{-1} en bleu et 67 cm^{-1} en vert.

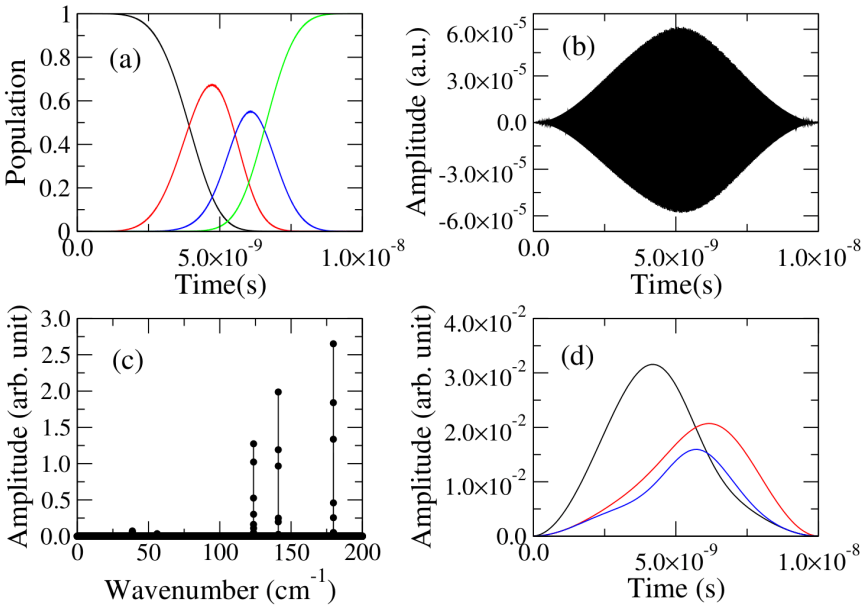

FIGURE 7.13 – Champ optimal obtenu pour la séquence [30 → 21 → 16 → 11]. L'évolution des populations est représentée sur l'encadré (a) avec v=30 en noir, v=21 en rouge, v=16 en bleu et v=11 en vert. Le champ est représenté sur l'encadré (b). La transformée de Fourier de celui-ci est représentée sur l'encadré (c). Trois pics sont clairement distincts aux nombres d'onde 123 cm^{-1},141 cm^{-1} et 180 cm^{-1}. Les dépendances temporelles des amplitudes du champ à ces nombres d'onde sont représentées sur l'encadré (d) avec 180 cm^{-1} en noir, 141 cm^{-1} en rouge et 123 cm^{-1} en bleu.

est de nouveau construit en la somme d'impulsions de plusieurs transitions. Dans celle-ci, il y a les transitions du tableau 7.9 à l'exception de la transtion 3 → 0 qui est remplacée par trois transitions 3 → 2, 2 → 1 et 1 → 0. Il y a donc au total 11 impulsions dans le champ initial. La population initiale de l'état v=56 est de 1. En plus, une faible population (10^-5) est mise dans les états (v=0,1,2,3,7,11,16,21,30,39,48) lors de l'optimisation du champ, c'est ce qu'on appelle une graine. Le champ optimal obtenu est ensuite testé en absence de graine. Pour le champ initial, nous nous sommes inspirés du processus S-STIRAP. L'impulsion de la transition 1 → 0 est mise en premier, t_{mil}=6.0 ns et τ = 2.0ns ,alors que l'impulsion de la transition 56 → 48 est mise en dernier, t_{mil}=10.8 ns et τ = 2.0ns. Les impulsions des autres transitions sont centrées, t_{mil}=7.2 ns et τ = 4.3ns. Nous avons effectué plusieurs essais qui diffèrent par les valeurs des amplitudes A_i. Dans le premier essai, toutes les amplitudes initiales ont été fixées à 1.0 $^{-4}$ u.a.. L'optimisation du champ a été faite avec $\alpha = 100$. La dynamique des populations avec le champ optimal obtenu est montrée sur la figure 7.15. Nous remarquons une dynamique complexe.

Nous avons fait une première amélioration en mettant les amplitudes de la première transition $v = 56 \rightarrow v = 48$ et la dernière transition $v = 1 \rightarrow v = 0$ à 1.0×10^{-5} u.a.. En faisant cela, nous nous rapprochons du schéma S-STIRAP. En effet, dans celui-ci, les amplitudes des impulsions intermédiaires sont plus importantes que celles de la première et de la dernière. L'optimisation a été faite pour $\alpha = 10$ afin de légèrement relâcher la contrainte sur la valeur de l'amplitude du champ. La dynamique des populations avec le champ optimisé est montré sur la figure 7.16.

Nous avons continué d'optimiser le champ initial. D'abord, nous avons mis les amplitudes des impulsions $v = 2 \rightarrow v = 1$, $v = 3 \rightarrow v = 2$, $v = 48 \rightarrow v = 39$ et $v = 30 \rightarrow v = 39$ à 1.0×10^{-5} u.a.. Après optimisation ($\alpha = 10$), la dynamique des populations est montrée sur la

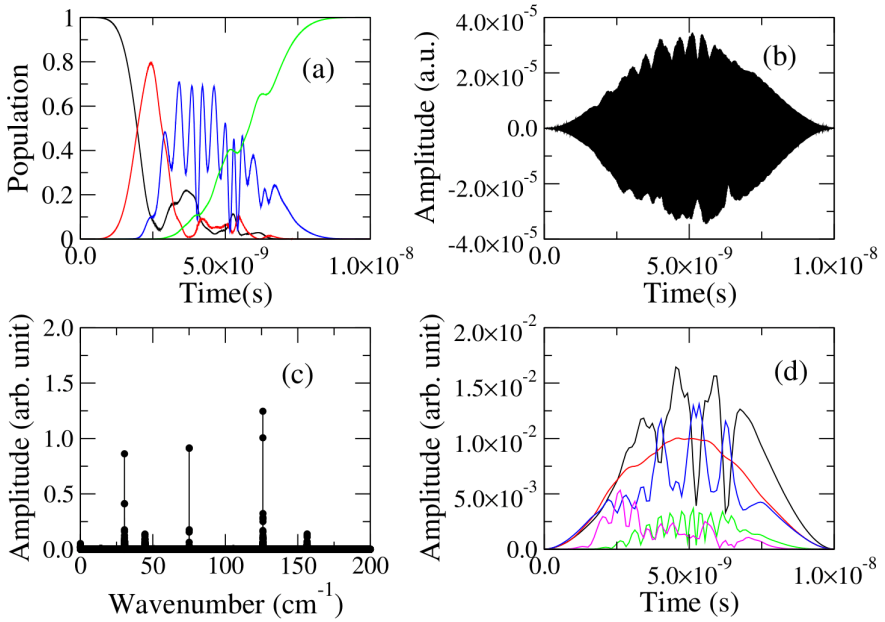

FIGURE 7.14 – Champ optimal obtenu pour la séquence [56 → 48 → 39 → 30]. L'évolution des populations est représentée sur l'encadré (a) avec $v = 56$ en noir, $v = 48$ en rouge, $v = 39$ en bleu et $v = 30$ en vert. Le champ est représenté sur l'encadré (c). La transformée de Fourier de celui-ci est représentée sur l'encadré (c). Trois pics sont clairement distincts aux nombres d'onde 30 cm^{-1},75 cm^{-1} et 126 cm^{-1}. Deux pics plus faibles apparaissent à 45 et 156 cm^{-1}. Les dépendances temporelles des amplitudes du champ à ces nombres d'onde sont représentées sur l'encadré (d) avec 126 cm^{-1} en noir, 75 cm^{-1} en rouge, 30 cm^{-1} en bleu, 156 cm^{-1} en vert et 45 cm^{-1} en violet.

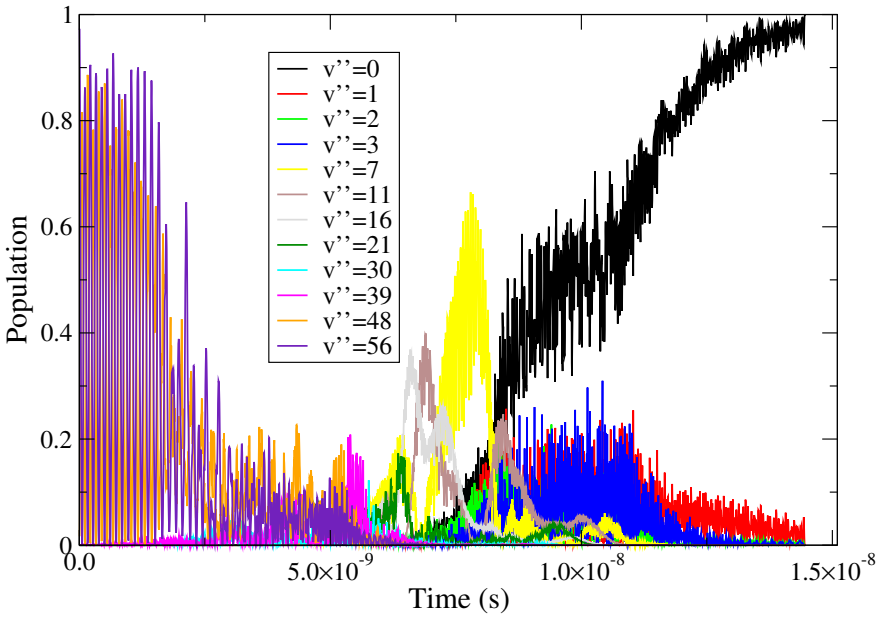

FIGURE 7.15 – Dynamique des populations en appliquant le champ optimal obtenu à partir du premier champ initial où toutes les amplitudes ont été fixées à 1.0 $^{-4}$ u.a. .

figure 7.17. Enfin, la dernière amélioration vient en mettant l'impulsion de la première transition à $1.0 \times 10^{-}6$ u.a.. En comparant les différentes dynamiques, on peut observer l'augmentation de l'adiabaticité du transfert. Une autre différence entre les champs est l'occupation des états durant la dynamique. Sur la figure 7.19, nous avons représenté la somme des populations des états impliqués dans les impulsions du champ initial, c'est à dire $v = 0, 1, 2, 3, 6, 11, 16, 21, 30, 39, 48$ et 56. Nous remarquons que pour les 2 premiers champs initiaux, la dynamique occupe de manière importante d'autres états, en particulier entre 2 ns et 7.5 ns. Une amélioration est obtenue pour le troisième et le quatrième champ initial. Nous avons analysé le dernier champ optimal avec la transformée de Fourier (7.20). Seules certains nombres d'onde apparaissent. Ceux-ci correspondent aux transitions mises dans le champ initial. Les pics à 180 cm^{-1}, 141 cm^{-1}, 137 cm^{-1}, 126 cm^{-1}, 125 cm^{-1} et 75 cm^{-1} correspondent aux transitions $30 \rightarrow 21$, $16 \rightarrow 11$, $7 \rightarrow 3$, $39 \rightarrow 30$, $21 \rightarrow 16$ et $48 \rightarrow 39$, respectivement. Enfin, dans la zone spectrale [35-37] cm^{-1}, il y a un triplet correspondant aux transitions $0 \rightarrow 1$, $1 \rightarrow 2$ et $2 \rightarrow 3$. Sur la figure 7.20, nous n'observons pas la première transition $56 \rightarrow 48$ à 30.5 cm^{-1}. En fait, elle est bien présente mais pour une amplitude bien plus faible. Ceci est une conséquence du champ initial. En général, les amplitudes du champ optimal sont cohérentes avec les amplitudes du champ initial. Les amplitudes des transitions $30 \rightarrow 21$, $16 \rightarrow 11$, $7 \rightarrow 3$ et $21 \rightarrow 16$ ont été fixées à 10^{-4} u.a. dans le champ initial, et sont les plus importantes dans le champ optimal ($\approx$ 200 unit. arb.). Les amplitudes des transitions $48 \rightarrow 39$, $0 \rightarrow 1$, $1 \rightarrow 2$ et $2 \rightarrow 3$ fixées à 10^{-5} u.a. dans le champ initial ont des amplitudes plus faibles ($\approx$ 25 unit. arb.). Par contre, l'amplitude de la transition $39 \rightarrow 30$ a été augmentée. L'analyse du champ optimal pourrait être étendue à l'aide de la transformée de Gabor.

Cette étude de relaxation vibrationnelle à l'aide de séquences d'impulsions infrarouges est encore préliminaire et devra être améliorée. Néanmoins, nos premiers résultats ont montré qu'il était possible de faire cette relaxation vibrationnelle. Nous avons étudié trois stratégies. La première est de faire chaque transition séparément à l'aide d'une impulsion π. La seconde stratégie est de faire quatre séquences d'impulsions. Dans chaque séquence, en l'absence de contrainte sur les populations intermédiaires, l'optimisation tend vers un ordre intuitif des

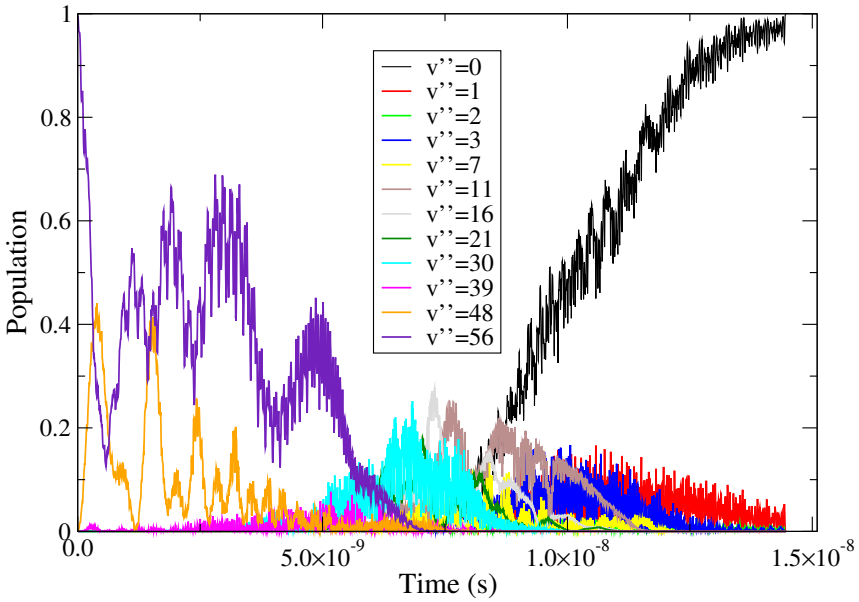

FIGURE 7.16 – Dynamique des populations en appliquant le champ optimal obtenu à partir du deuxième champ initial où les amplitudes des impulsions intermédiaires sont plus importantes que celles de la première et de la dernière. Pour les autres impulsions, les valeurs des paramètres sont les mêmes que pour le premier champ initial.

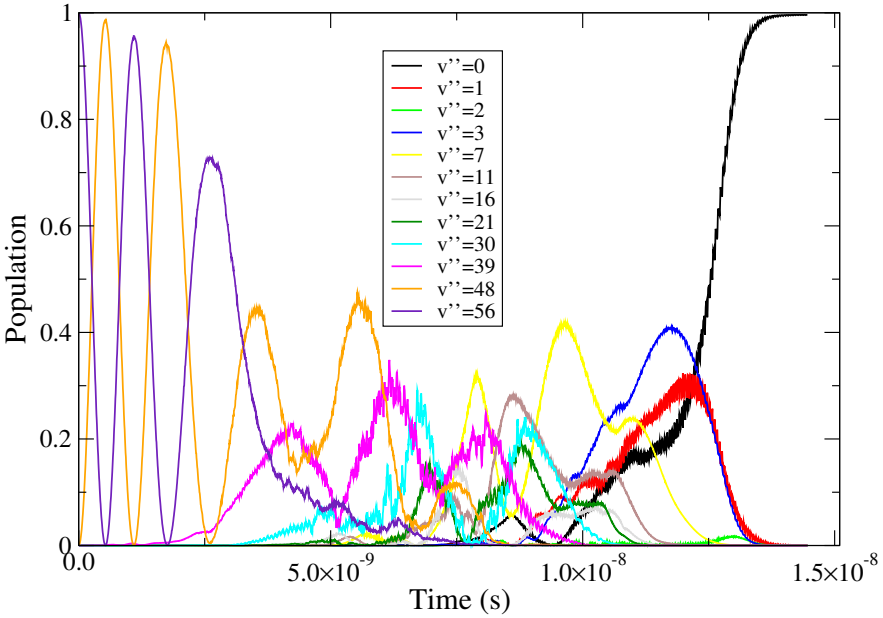

FIGURE 7.17 – Dynamique des populations en appliquant le champ optimal obtenu à partir du troisième champ initial où les amplitudes des impulsions $v = 2 \rightarrow v = 1$, $v = 3 \rightarrow v = 2$, $v = 48 \rightarrow v = 39$ et $v = 30 \rightarrow v = 39$ sont mises à 1.0×10^{-5} u.a.. Pour les autres impulsions, les valeurs des paramètres sont les mêmes que pour le deuxième champ initial.

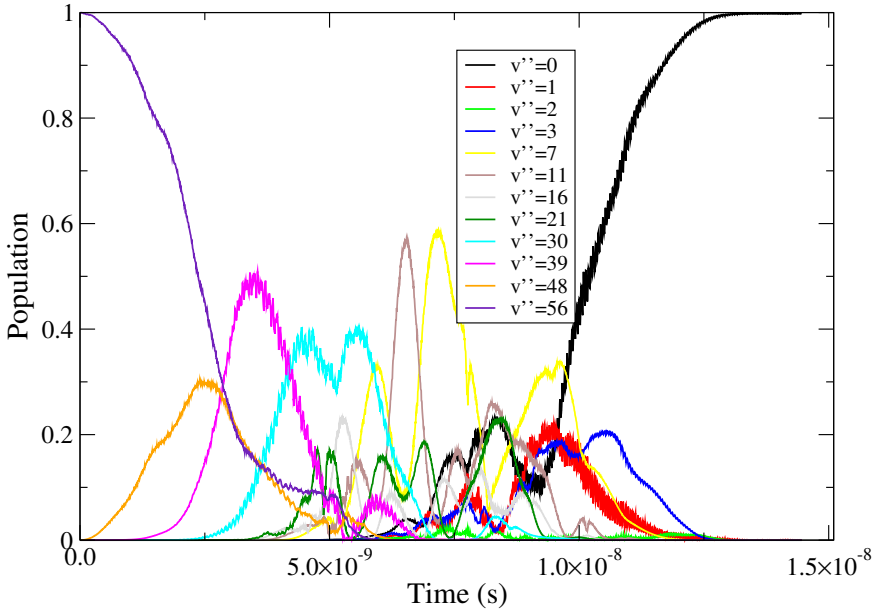

FIGURE 7.18 – Dynamique des populations en appliquant le champ optimal obtenu à partir du quatrième champ initial où l'impulsion de la première transition est mise à $1.0 \times 10^{-}6$ u.a.. Pour les autres impulsions, les valeurs des paramètres sont les mêmes que pour le troisième champ initial.

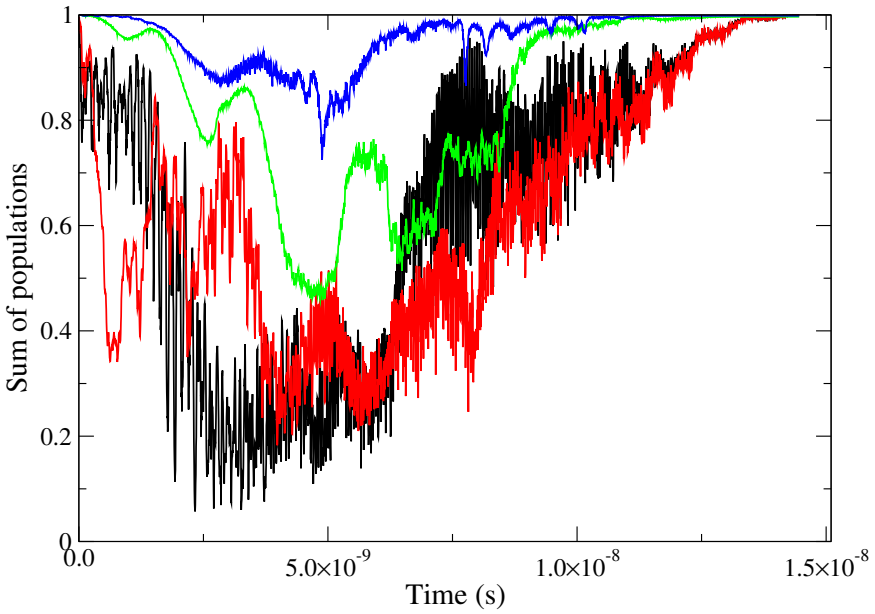

FIGURE 7.19 – Dynamique de la somme des populations des niveaux $v = 0, 1, 2, 3, 6, 11, 16, 21, 30, 39, 48$ et 56 en appliquant le champ optimal à partir des premier (noir), second (rouge), troisième (vert) et quatrième (bleu) champs initiaux.

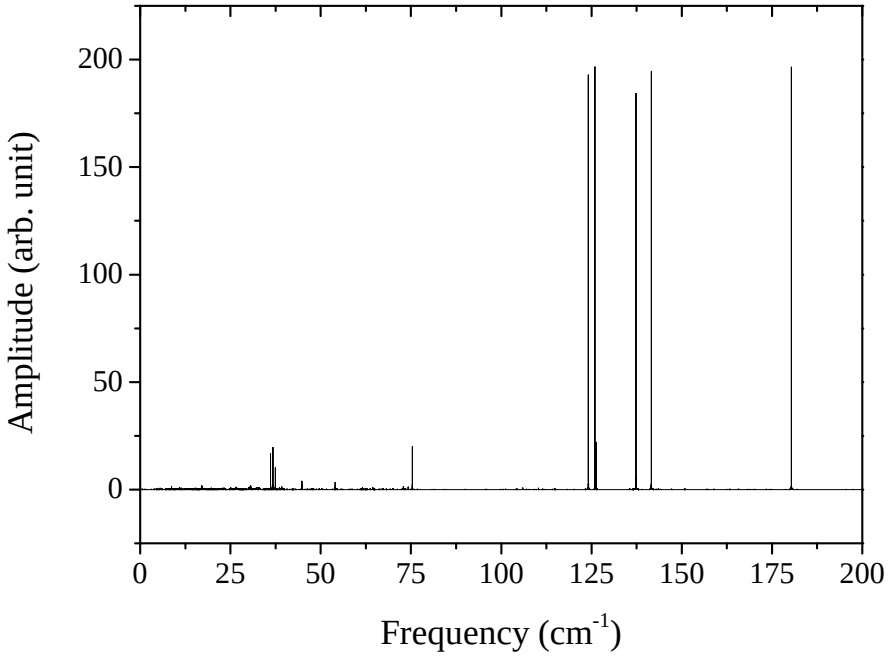

FIGURE 7.20 – (a) Transformée de Fourier du champ optimal obtenu à partir du quatrième champ initial.

impulsions. Enfin, la dernière stratégie est de faire une seule séquence d'impulsions. Dans ce cas, le schéma S-STIRAP est rapproché. Évidemment, la complexité du champ augmente en passant de la première à la troisième stratégie. Néanmoins, la seconde et la troisième stratégie permettent de faire le transfert dans un temps beaucoup plus court. Le choix entre ces stratégies dépend des capacités expérimentales de faire ces impulsions.

Par rapport à la relaxation vibrationnelle à l'aide d'un STIRAP présentée dans la section 7.3, cette méthode permet de se restreindre à une dynamique uniquement dans le fondamental électronique et ne dépend pas des caractéristiques des états excités. Cette méthode n'a pas de perte d'atomes alors que pour le STIRAP, il est toujours possible d'en avoir si le désaccord à 2 photons n'est pas exactement nul. Par contre, les intensités nécessaires pour la relaxation à l'aide des impulsions infrarouges sont plus importantes que dans le cas du STIRAP mais elles sont aussi beaucoup plus courtes. Des impulsions infrarouges de durée de la dizaine de μs pourraient avoir des intensités plus proches de celles du STIRAP. À l'opposé, explorer l'utilisation d'impulsions femto-picoseconde pourrait être aussi une piste envisageable. En effet, dans ces régimes, les intensités possibles sont bien plus importantes [193].

7.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré comment former des molécules ultra-froides à l'aide d'impulsions laser de fréquence sous-THz. Nous avons d'abord considéré le passage adiabatique entre deux niveaux en utilisant une impulsion à dérive de fréquence. Le modèle de Landau-Zener permet de déterminer la valeur des paramètres pour avoir un transfert complet. Pour le cas de RbSr, nous avons déterminé qu'il faut des longues impulsions de l'ordre de la dizaine de ms afin d'avoir des intensités dans la centaine de W/cm^2. Des simulations de la dynamique ont montré que le signe du taux de dérive de fréquence est très important. Une impulsion où la fréquence instantanée diminue durant l'impulsion (taux de dérive de fréquence négatif) permet

d'éviter de peupler les autres états du piège. Pour une impulsion où la fréquence instantanée augmente durant l'impulsion, il faut faire attention aux derniers niveaux vibrationnels. Enfin, dans ces simulations, nous avons vu que le déplacement dû à l'effet Stark induit par les autres états doit être pris en compte.

Pour former des molécules, nous avons vu que les impulsions π sont une alternative crédible au passage adiabatique. En fonction des contraintes expérimentales, l'un ou l'autre est à privilégier. Si la difficulté principale expérimentale vient des intensités à obtenir, les impulsions π sont plus appropriées que le passage adiabatique. Par contre, si la difficulté principale vient des bruits sur les paramètres expérimentaux, le passage adiabatique plus robuste est à privilégier.

Dans un deuxième temps, dans ce chapitre, nous avons étudié la relaxation vibrationnelle des molécules formées vers l'état rovibronique fondamental. Le STIRAP a d'abord été considéré. Nous avons vu que les amplitudes pour les impulsions du STIRAP sont plus faibles que celles dans le chapitre 5. Ceci est un argument pour la formation de molécules à l'aide d'impulsions laser de fréquence sous-THz. Nous avons ensuite étudié la relaxation en utilisation des impulsions infrarouges nanoseconde. Deux stratégies ont été élaborées. Premièrement, nous avons quatre séquences d'impulsions. Dans chaque séquence, les impulsions sont disposées de manière intuitive par rapport aux transitions. Deuxièmement, nous avons une seule séquence d'impulsions. La disposition des impulsions se rapproche alors de celle dans un S-STIRAP.

Chapitre 8

Etude des pertes d'atomes en présence d'un laser de photoassociation focalisé

Dans ce chapitre, nous présentons notre interprétation des expériences de photoassociation faites dans le groupe de Sadiq Rangwala, au "Raman Research Institute" à Bangalore, en Inde [198]. Le but de ces expériences est de créer un ensemble de molécules ultra-froides couplées à une cavité ou un mélange atome-molécule couplé à la cavité. Ces systèmes sont prometteurs pour l'étude de l'interaction entre molécules, ou pour élaborer une méthode non-destructrive de détection des molécules dans certains états. Pour former les molécules dans la cavité, ils ont utilisé la photoassociation à partir d'un MOT d'atomes de ^{85}Rb [1]. Néanmoins, ils ont observé des pertes d'atomes importantes et non expliquées. Nous avons collaboré avec ce groupe afin de comprendre ces pertes. Ce travail est toujours en cours et nous présentons les premiers résultats. Dans la première section, nous présentons d'abord les résultats de ces expériences. Dans la deuxième section, nous donnons un modèle cinétique qui permet d'interpréter les expériences. Nous montrons que les pertes observées d'atomes résultent de la capacité d'un laser focalisé à modifier la distribution spatiale des atomes. Dans la troisième section, nous donnons les résultats de simulation Monte-Carlo afin de modéliser cet effet. Enfin, dans la section 4 nous discuterons des améliorations de l'expérience pour éviter ces pertes et optimiser la formation de molécules par photoassociation.

8.1 Présentation des résultats expérimentaux

Le but initial de ces expériences était d'étudier la photoassociation d'atomes froids dans une cavité afin de créer des molécules [199]. L'intérêt de la cavité pour la photoassociation est qu'elle permet d'augmenter l'interaction atome-lumière. Les expériences se font sur un MOT d'atomes de ^{85}Rb dont la taille est définie par l'écart type de sa distribution de densité gaussienne, $\sigma_{MOT} = 0.0125$ cm. La première tâche des expériences fut d'observer une série de résonances de photoassociation en l'absence (fig 8.1), et en présence de la cavité (fig 8.2). Ces expériences mesurent la diminution de la fluorescence du MOT qui indique des pertes d'atomes. La comparaison de la figure (fig 8.1) (c) et (8.2) montre que des plus grandes pertes d'atomes sont observées en présence de la cavité, en accord avec l'augmentation de l'interaction atome-lumière dans la cavité.

Dans un deuxième temps, l'évolution des pertes d'atomes en fonction de l'intensité a été mesurée (en présence de la cavité) pour différentes résonances de photoassociation (voir figure 8.3). Chaque point de cette figure correspond à une expérience différente et la valeur de la fluorescence du MOT représente le nombre stationnaire d'atomes durant cette expérience. Ces

1. Pour ce dernier chapitre, nous quittons donc le cas de RbSr.

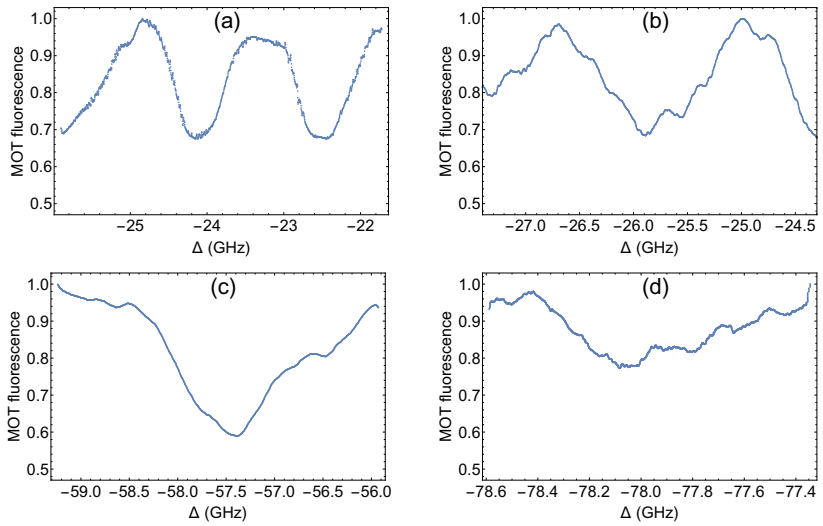

FIGURE 8.1 – Spectre expérimental qui montre les résonances de photoassociation de ^{85}Rb en l'absence de cavité. L'axe des ordonnées montre des fluorescences normalisées des atomes du MOT. Cette fluorescence est une mesure du nombre d'atomes dans le MOT. Δ est le décalage de fréquence du laser de photoassociation par rapport à la transition atomique. Les graphes (a, b, c, d) sont pour des désaccords de plus en plus grands (indiqués en abscisse). [198]

mesures indiquent que lorsque l'intensité augmente, la fluorescence de MOT diminue, puis augmente et enfin chute brutalement. Or, on s'attendrait à une diminution monotone du nombre d'atomes avec l'intensité et éventuellement une saturation. L'augmentation qui apparaît est particulièrement contre-intuitive. Ce comportement est observé pour toutes les résonances de photoassociation mais est néanmoins déplacé à plus haute intensité lorsqu'on s'éloigne de la transition atomique. Des expériences pour des désaccords atomiques positifs ont été également fait (voir fig 8.4). La fluorescence atomique a alors tendance à légèrement augmenter et puis chute brutalement. De nouveau, le changement de la valeur du désaccord ne change pas qualitativement les observations mais modifie la position de la chute brutale.

Étrangement, ce comportement est aussi observé lorsque la fréquence du laser n'est pas sur une résonance de photoassociation (voir la figure 8.5). Trois types de mesures ont été faites : en résonance de photoassociation (points noirs), hors-résonance en décalant légèrement la fréquence vers le rouge (par rapport à la résonance de photoassociation) (carrés rouges), et hors-résonance en décalant légèrement la fréquence vers le bleu (par rapport à la résonance de photoassociation) (triangles bleus). Par exemple pour la résonance de photoassociation à -57.91 GHz représentée sur l'encadré (c), des mesures ont été faites à cette fréquence (carrés noirs), à -59.81 GHZ (cercles rouges) et -56.21 GHz. Les deux dernières ne sont plus résonantes avec la transition de photoassociation comme montré dans l'encadré (c) de la figure 8.1. Des pertes d'atomes importantes sont donc observées même en dehors d'une résonance de photoassociation. La principale cause de pertes d'atomes ne vient donc pas de la photoassociation. En fait, les pertes liées à la photoassociation correspondent uniquement à la différence entre la courbe à résonance et celles hors-résonances de photoassociation.

Ce comportement pourrait venir de la présence de la cavité. Pour vérifier cela, les mêmes expériences en absence de cavité ont été effectuées. Dans le but de reproduire le profil spatial de la lumière dans une cavité, la lumière est focalisée au centre du nuage atomique. La largeur de la tâche focale du faisceau est de 78 μm, qui est donc plus petite que la taille du nuage atomique. C'est une différence notable par rapport aux expériences habituelles de photoassociation où le faisceau laser recouvrait l'ensemble du nuage atomique. Les résultats sont représentés sur la

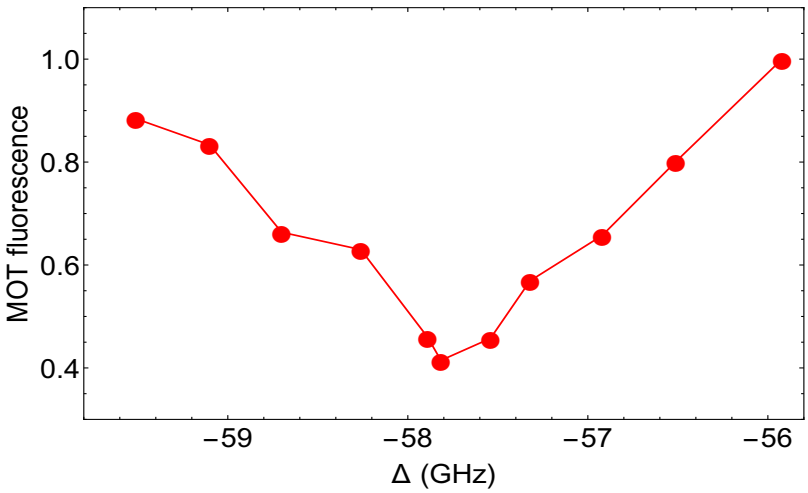

FIGURE 8.2 – Spectre expérimental qui montre la résonance de photoassociation à un désaccord de -57.5 GHz, en présence d'une cavité. L'équivalent en absence de cavité est montré sur la figure 8.1 (c). [198]

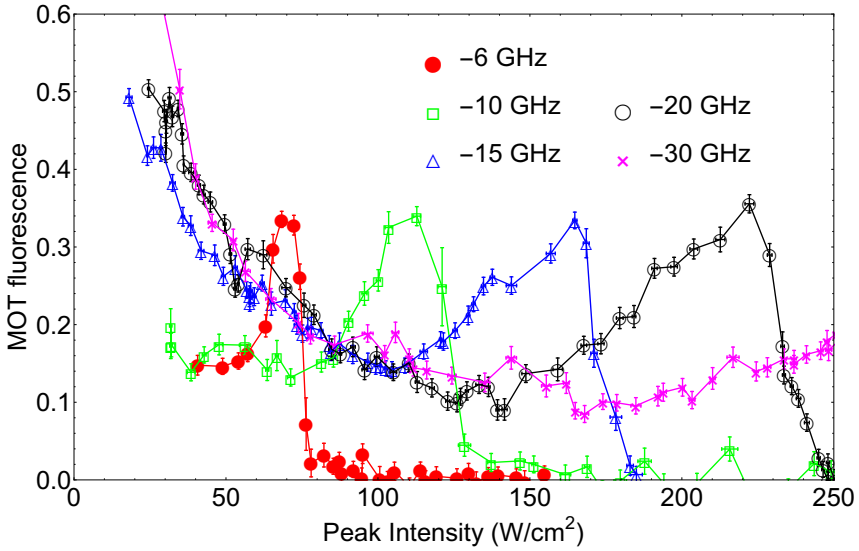

FIGURE 8.3 – Dépendance de la fluorescence du MOT en fonction de l'intensité du laser de photoassociation couplé à une cavité. Le laser est décalé vers le rouge (désaccord négatif). La fluorescence du MOT est normalisée par rapport à celle en l'absence du laser de photoassociation. [198]

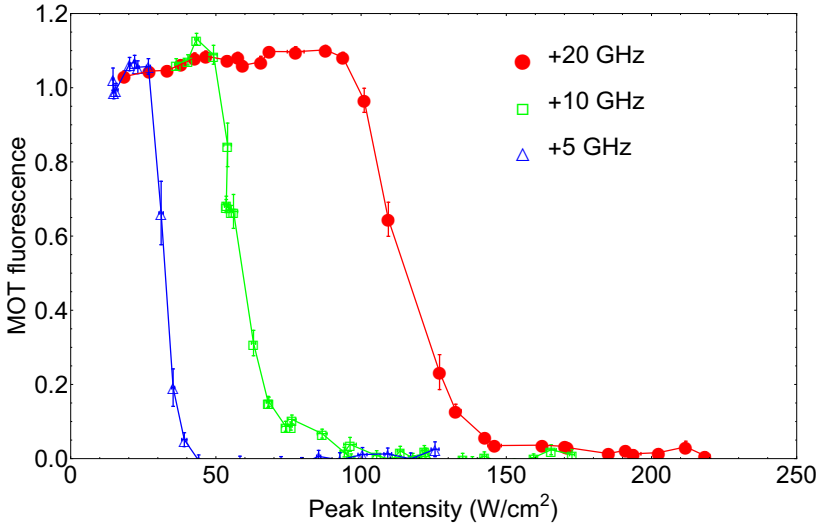

FIGURE 8.4 – Dépendance de la fluorescence du MOT en fonction de l'intensité du laser de photoassociation couplé à une cavité. Le laser est décalé vers le bleu (désaccord positif). La fluorescence du MOT est normalisée par rapport à celle en l'absence du laser de photoassociation. [198]

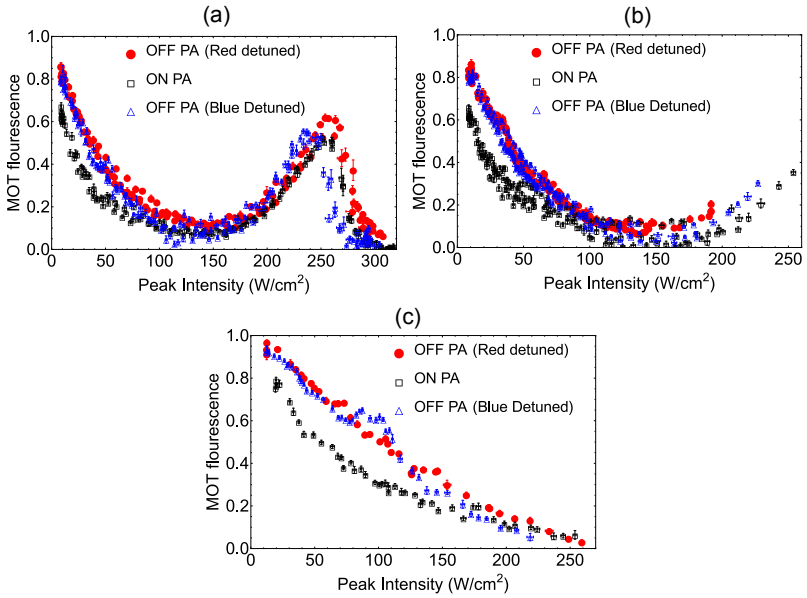

FIGURE 8.5 – Dépendance de la fluorescence du MOT avec l'intensité du laser de photoassociation au voisinage d'une résonance de photoassociation. Sur tous les graphes, les carrés noirs vides correspondent aux mesures faites à résonance, alors que les cercles rouges pleins et les triangles bleus vides correspondent aux mesures faites hors résonance, décalé respectivement vers le rouge et le bleu. Les desaccords atomiques correspondants sont (a) [-23.29 GHz, -22.49 GHz, -21.50 GHz], (b) [-24.79 GHz, -24.19 GHz, -23.49 GHz], et (c) [-59.81 GHz, -57.91 GHz, -56.21 GHz]. [198]

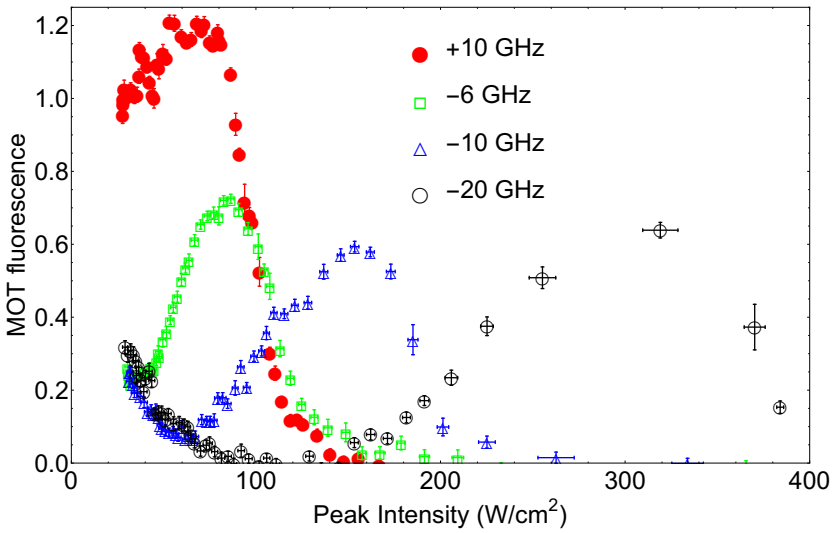

FIGURE 8.6 – Dépendance de la fluorescence du MOT avec l'intensité du laser de photoassociation en absence d'une cavité. La fluorescence du MOT est normalisée à celle en l'absence du laser de photoassociation. Le désaccord du laser de photoassociation est par rapport à la transition atomique. [198]

figure 8.6. Le même comportement est observé. Ceci semble indiquer que les pertes observées ne sont pas liées à la présence de la cavité mais plutôt au profil spatial de la lumière interagissant avec le gaz atomique. Dans la prochaine section, nous allons voir comment on peut construire un modèle qui peut interpréter ces expériences.

8.2 Interprétation des expériences à l'aide d'un modèle cinétique

8.2.1 Équation cinétique de l'évolution du nombre d'atomes dans un MOT

Initialement, les atomes de rubidium sont piégés dans un MOT. Il est donc d'abord nécessaire de poser certaines caractéristiques du refroidissement et du piégeage des atomes dans le MOT. Les atomes sont ralentis par l'interaction avec les lasers du MOT. Un coefficient de friction caractérise ce refroidissement [200],

$$\beta = \frac{8 s_{MOT} \hbar^2 k^2 \Delta_{MOT}/\gamma_{at}}{(1 + 4|\Delta_{MOT}|^2/\gamma_{at}^2 + s_{MOT})^2}, \tag{8.1}$$

où $s_{MOT} = I_{MOT}/I_{sat}$ est le paramètre de saturation pour le laser du MOT, Δ_{MOT} est le désaccord atomique du laser du MOT, γ_{at} est le taux d'émission spontanée de l'état excité atomique (il vaut 6 MHz dans ce cas).

Le champ magnétique quadrupolaire du MOT permet de piéger les atomes au centre du piège. Ce piégeage peut être approximé par un potentiel harmonique de fréquence [200]

$$\omega_{MOT} = \frac{dB}{dr} \mu_B \beta m/(\hbar k), \tag{8.2}$$

où $\frac{dB}{dr}$ est la pente de la variation linéaire du champ magnétique autour du centre du MOT et μ_B est le magnéton de Bohr. Au centre du MOT, les collisions aléatoires des atomes avec les

photons donnent une marche aléatoire des atomes à l'intérieur du MOT. Cette marche aléatoire des atomes est caractérisée par une constante de diffusion [200]

$$D_{MOT} = \hbar^2 k^2 \frac{\gamma_{at} s_{MOT}/2}{1 + 4|\Delta_{MOT}|^2/\gamma_{at}^2 + s_{MOT}}. \tag{8.3}$$

Les N_{at} atomes du piège se répartissent selon une densité d'atomes de forme gaussienne [2]

$$n_{at}(\vec{r}) = \frac{N_{at}}{(2\pi\sigma_{MOT}^2)^{3/2}} exp\left(-\frac{x^2+y^2+z^2}{2\sigma_{MOT}^2}\right) = N_{at} f_G(\vec{r}), \tag{8.4}$$

avec comme écart type (égal à 0.0125 cm dans les expériences présentées précédemment)

$$\sigma_{MOT} = \frac{D_{MOT}}{3\beta m \omega_{MOT}}. \tag{8.5}$$

La densité f_G est normalisée à 1, $\int d^3(\vec{r}) f_G(\vec{r}) = 1$, et est de forme gaussienne,

$$f_G(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\sigma_r^2)^{3/2}} exp\left(-\frac{x^2+y^2+z^2}{2\sigma_{MOT}^2}\right). \tag{8.6}$$

Les énergies cinétiques des atomes dans le MOT peuvent être augmentées par des collisions avec le gaz environnant et par des collisions entre les atomes eux-mêmes. Ces deux sources de pertes sont généralement compensées par un approvisionnement d'atomes. L'équation cinétique du nombre d'atomes ultra-froids dans le MOT s'écrit ainsi

$$\frac{dN_{at}}{dt} = L - \gamma_{back} N_{at} - \beta_{coll} \int d^3\vec{r} f_G^2(\vec{r}) N_{at}^2, \tag{8.7}$$

où L est le taux de chargement des atomes, γ_{back} est le taux de perte à cause des collisions avec le gaz environnant, et β_{coll} est le taux de perte à cause des collisions entre atomes du piège. Il est possible de calculer analytiquement l'intégrale,

$$F_G = \int d^3\vec{r} f_G^2(\vec{r}) = \frac{1}{(2\sqrt{\pi}\sigma_{MOT})^3}. \tag{8.8}$$

À partir de la valeur expérimentale de σ_{MOT}, nous trouvons que $F_G = 11494$ cm^{-3}. L'équation (8.7) devient

$$\frac{dN_{at}}{dt} = L - \gamma_{back} N_{at} - \beta_{coll} F_G N_{at}^2. \tag{8.9}$$

Après un certain temps, le nombre d'atomes atteint une valeur stationnaire donnée par

$$N_{st} = \frac{-\gamma_{back} + \sqrt{\gamma_{back}^2 + 4L\beta_{coll}F_G}}{2\beta_{coll}F_G}. \tag{8.10}$$

Les valeurs des paramètres des mécanismes de perte ont été déterminées expérimentalement : $\gamma_{back} = 0.12 s^{-1}$ and $\beta_{coll} F_G = 3 \times 10^{-7} s^{-1}$, donnant $\beta_{coll} = 2.61\ 10^{-11}$ cm^3 s^{-1}. La valeur de L est fixée afin d'avoir la valeur désirée du nombre stationnaire d'atomes. Dans les expériences qui nous intéressent, le nombre d'atomes est fixé à 2×10^5. Ceci impose que $L = 3.6 \times 10^4$ s^{-1}.

2. Le centre du piège est fixé en (0,0,0)

8.2.2 Inclusion d'un laser de photoassociation

Un laser de photoassociation de fréquence ω_{PA} est maintenant appliqué le long de la direction Z du repère fixe du laboratoire [3]. Les intensités lumineuses le long de x et y sont de forme gaussienne,

$$I_{PA}(x,y) = I_0^{PA} exp\left(\frac{-2(x^2+y^2)}{w_{PA}^2}\right), \tag{8.11}$$

où I_0^{PA} est l'intensité au centre de la gaussienne et w_{PA} est la largeur à mi-hauteur du faisceau laser au niveau du piège (qui vaut 78 μm dans ce cas-ci). La présence du laser de photoassociation induit deux effets majeurs :

— la photoassociation ;

— la modification du refroidissement et du piégeage des atomes dans le MOT.

Photoassociation à haute intensité

Le premier effet du laser de photoassociation est évidemment la photoassociation elle-même. Celle-ci est uniquement présente si la fréquence du laser est résonante avec une transition de photoassociation. Comme les expériences se font dans une cavité avec des intensités importantes, nous présentons le comportement à haute intensité du taux de photoassociation (équation 4.25). Nous rappelons que certaines contraintes ont été faites sur l'intensité pour sa dérivation. En particulier, dans la théorie de Floquet, nous n'avons considéré qu'un seul bloc de Floquet. La condition de validité sur l'intensité est $\sqrt{\frac{I}{2\epsilon c}} \langle \phi^0_{J_{el}^{exc},l^{exc},J^{exc},M_J^{exc},-1} | \mu_{trans} | \phi^{reg,E}_{J_{el}^{g},0,J^{g},M_J^{g},0} \rangle >> \omega_{PA}$. La fréquence du laser ω étant de l'ordre de plusieurs centaines de THz, la validité de cette approximation est assurée dans les expériences.

Ceci rappelé, nous analysons donc la dépendance en intensité de l'équation (4.25),

$$K_{PA} = \frac{1}{hQ_T}\int_0^\infty dE e^{-E/k_BT} \frac{\gamma_v \Gamma(E,I)}{(E-\Delta_v^0 - E_{shift}(E,I_{PA}))^2 + \frac{(\gamma_v+\Gamma(E,I_{PA}))^2}{4}}. \tag{8.12}$$

Il y a deux grandeurs qui dépendent de l'intensité : la largeur Γ et le déplacement E_{shift}. La largeur

$$\Gamma(E,I) = \frac{\pi I_{PA}}{\epsilon_0 c} | \langle \Phi_g^E | \vec{\mu}.\hat{\epsilon}_p | \Phi_v^{exc,0} \rangle |^2, \tag{8.13}$$

due au couplage radiatif est linéaire en intensité. Le déplacement E_{shift} est défini comme la transformée d'Hilbert de Γ (à un facteur π près),

$$E_{shift}(E,I_{PA}) = \mathcal{P}\int dE' \frac{\Gamma(E',I_{PA})}{E-E'} = \frac{\pi I_{PA}}{\epsilon_0 c}\mathcal{P}\int dE' \frac{| \langle \Phi_g^E | \vec{\mu}.\hat{\epsilon}_p | \Phi_v^{exc,0} \rangle |^2}{E-E'}. \tag{8.14}$$

Comme la transformation d'Hilbert agit sur la dépendance en énergie et pas sur celle en intensité, le déplacement est aussi linéaire en intensité.

A faible intensité pour laquelle $\Gamma << \gamma_v$, le taux de photoassociation est linéaire comme vu dans la section 4.3. Lorsque l'intensité est augmentée au-delà du régime linéaire, le taux tend vers une valeur maximale. Lorsque l'intensité est supérieure à celle correspondant au maximum du taux de photoassociation, le taux ne tend pas vers une valeur constante mais diminue. En effet dans le cas où $\Gamma >> \gamma_v$, on se retrouve avec

$$K_{PA} \approx \frac{\gamma_v}{\Gamma(E,I)}. \tag{8.15}$$

3. La polarisation linéaire de ce laser est donc pris le long de Z.

Le taux de photoassociation diminue donc comme $1/I$ à haute intensité. Le taux de photoassociation a donc un maximum en intensité. D'autres expériences [201] proches d'une résonance de Feshbach magnétique ont déjà observé ce maximum. Dans ce cas, au lieu de la cavité, c'est la résonance qui permet d'augmenter le couplage.

Influence du laser de photoassociation sur la distribution spatiale des atomes dans le MOT

La présence du laser de photoassociation modifie la distribution spatiale des atomes dans le MOT. Dans cette sous-section, nous allons voir les origines de cette modification.

Le premier effet du laser de photoassociation est que l'interaction avec le dipôle induit des atomes crée un potentiel dipolaire

$$U(x,y) = \frac{\hbar\Omega_{at}^2}{2\Delta_{at}}\ exp\left(\frac{-2(x^2+y^2)}{w_{PA}^2}\right), \tag{8.16}$$

où Ω_{at} est la fréquence de Rabi de la transition atomique et Δ_{at} est le désaccord par rapport à la transition atomique. En fonction du signe du désaccord par rapport à la transition atomique, le potentiel dipolaire est soit attractif (désaccord négatif), soit répulsif (désaccord positif). Le deuxième effet du laser de photoassociation est qu'il augmente la température du gaz d'atomes à cause de 2 processus :

— Les collisions avec les photons caractérisées par le coefficient de diffusion

$$D_0 = \frac{\gamma_{at}\Omega_{at}^2\hbar^2k^2}{2\Delta_{at}^2}\ exp\left(\frac{-2(x^2+y^2)}{w_{PA}^2}\right); \tag{8.17}$$

— les fluctuations de la force dipolaire dans les directions x et y [200],

$$D_d(x,y) = \frac{\hbar^2\gamma_{at}s(x,y)}{4}\left(k^2 + |\alpha(x,y)|^2\left[1 + \frac{4\Delta_{at}^2 s(x,y)^3}{\gamma_{at}^2}\right]\right), \tag{8.18}$$

où $s(x,y) = \frac{\Omega_{at}^2}{\Delta_{at}^2}\ exp\left(\frac{-2(x^2+y^2)}{w_{PA}^2}\right)$ est le paramètre de saturation du laser de photoassociation dépendant de la position, et $|\alpha(x,y)|^2 = \frac{|\nabla\Omega_{at}|^2}{\Omega_{at}^2}$

Donc, les coefficients de diffusion dans les directions x, y et z sont ainsi accrus : $D_{x/y} = D_{MOT} + D_0/3 + D_d/2$ et $D_z = D_{MOT} + D_0/3$, impliquant l'augmentation de la taille du nuage atomique (voir équation (8.5)).

Le dernier effet du laser de photoassociation est qu'il induit un décalage Stark sur la transition atomique du MOT. Le désaccord du laser MOT est ainsi modifié et devient dépendant de la position,

$$\Delta'_{MOT}(x,y) = \Delta_{MOT} + \frac{\Omega_{at}^2}{\Delta_{at}}\ exp\left(\frac{-2(x^2+y^2)}{w_{PA}^2}\right). \tag{8.19}$$

De même, le coefficient de friction $\beta(x,y)$, la fréquence de piégeage du MOT $\omega_{MOT}(x,y)$ et le coefficient de diffusion $D_{MOT}(x,y)$ dépendent désormais de la position.

Ces trois effets modifient la distribution spatiale de sa forme initiale gaussienne f_G à une nouvelle forme, notée f_{PA}. Cette modification dépend du désaccord par rapport à la transition atomique. Dans la suite, nous verrons comment déterminer les nouvelles densités spectrales à l'aide de calculs Monte-Carlo.

Modèle cinétique en présence du laser de photoassociation

L'évolution du nombre d'atomes dans le MOT en présence du laser de photoassociation inclut donc les termes de l'équation (8.9), en remplaçant f_G par f_{PA} qui a en plus un terme liée à la photoassociation,

$$\frac{dN_{at}}{dt} = L - \gamma_{back} N_{at} - \beta_{coll} \left(\int f_{PA}^2(\vec{r}, I_{PA}, \omega_{PA}) d^3\vec{r} \right) N_{at}^2 - \left(\int K_{PA}(I_{PA}(\vec{r}), \omega_{PA}) f_{PA}^2(\vec{r}, I_{PA}, \omega_{PA}) d^3\vec{r} \right) N_{at}^2. \tag{8.20}$$

Le taux de photoassociation $K_{PA}(I_{PA}(\vec{r})$ a été gardé dans l'intégrale spatiale à cause de sa dépendance spatiale venant de celle de l'intensité. Nous posons

$$F_{PA}(I_{PA}, \omega_{PA}) = \int f_{PA}^2(\vec{r}, I_{PA}, \omega_{PA}) d^3\vec{r}, \tag{8.21}$$

et

$$\beta_{PA}(I_{PA}, \omega_{PA}) = \int K_{PA}(I_{PA}, \omega_{PA}) f_{PA}^2(\vec{r}, I_{PA}, \omega_{PA}) d^3\vec{r}. \tag{8.22}$$

L'équation (8.20) devient

$$\frac{dN_{at}}{dt} = L - \gamma_{back} N_{at} - \beta_{coll} F_{PA}(I_{PA}, \omega_{PA}) N_{at}^2 - \beta_{PA}(I_{PA}, \omega_{PA}) N_{at}^2. \tag{8.23}$$

Si la fréquence du laser n'est pas sur une résonance de photoassociation ($\beta_{PA}(I_{PA}, \omega_{PA}) = 0$), le nombre stationnaire d'atomes dans le MOT est donné par

$$N_{st}^{OFFPA}(I_{PA}, \omega_{PA}) = \frac{-\gamma_{back} + \sqrt{\gamma_{back}^2 + 4L\beta_{coll} F_{PA}(I_{PA}, \omega_{PA})}}{2\beta_{coll} F_{PA}(I_{PA}, \omega_{PA})}. \tag{8.24}$$

Dans le modèle cinétique de l'équation (8.23), les pertes d'atomes observées dans les expériences viennent de l'augmentation de F_{PA}, et donc bien de la modification de la distribution spatiale des atomes. Lorsque $F_{PA} > F_G$, le nombre stationnaire d'atomes est plus faible que celui en l'absence du laser de photoassociation focalisé et une perte d'atomes est observée dans les expériences. En utilisant cette équation (8.24), et à l'aide des valeurs expérimentales mesurées pour ce nombre d'atomes $N_{st}^{OFFPA}(I_{PA}, \omega_{PA})$, on peut déterminer la valeur de F_{PA}

$$F_{PA}(I_{PA}, \omega_{PA}) = \frac{L - \gamma_{back} N_{st}^{OFF}}{\beta_{coll} \left(N_{st}^{OFF}\right)^2}. \tag{8.25}$$

Sur la figure 8.7, nous avons représenté l'évolution en fonction de l'intensité du rapport F_{PA}/F_G pour trois différents désaccords atomiques.

Si le laser focalisé est sur une résonance de photoassociation, le nombre stationnaire d'atomes est alors donné par

$$N_{st}^{ONPA}(I_{PA}, \omega_{PA}) = \frac{-\gamma_{back} + \sqrt{\gamma_{back}^2 + 4L\left(\beta_{coll} F_{PA}(I_{PA}, \omega_{PA}) + \beta_{PA}(I_{PA}, \omega_{PA})\right)}}{2\left(\beta_{coll} F_{PA}(I_{PA}, \omega_{PA}) + \beta_{PA}(I_{PA}, \omega_{PA})\right)}. \tag{8.26}$$

La présence de la photoassociation engendre de manière logique une perte d'atomes supplémentaire par rapport à l'expérience où le désaccord atomique est proche mais n'est pas résonant. En supposant que F_{PA} ne change pas entre les deux expériences, il est possible de déterminer β_{PA} à partir des valeurs de N_{st}^{PA} mesurées

$$\beta_{PA} = \frac{L - \gamma_{back} N_{st}^{PA}}{(N_{st}^{PA})^2} - \beta_{coll} F_{PA}. \tag{8.27}$$

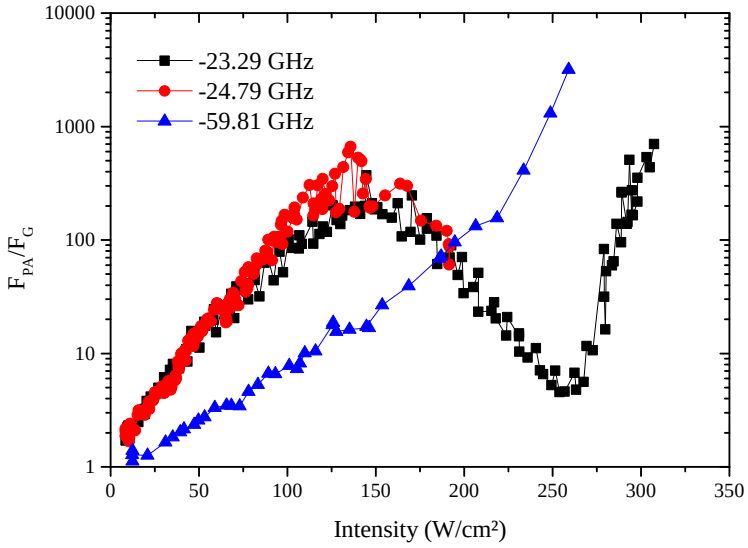

FIGURE 8.7 – Variation en fonction de l'intensité du rapport F_{PA}/F_G pour trois différents désaccords atomiques. Le laser n'est pas sur une résonance de photoassociation.

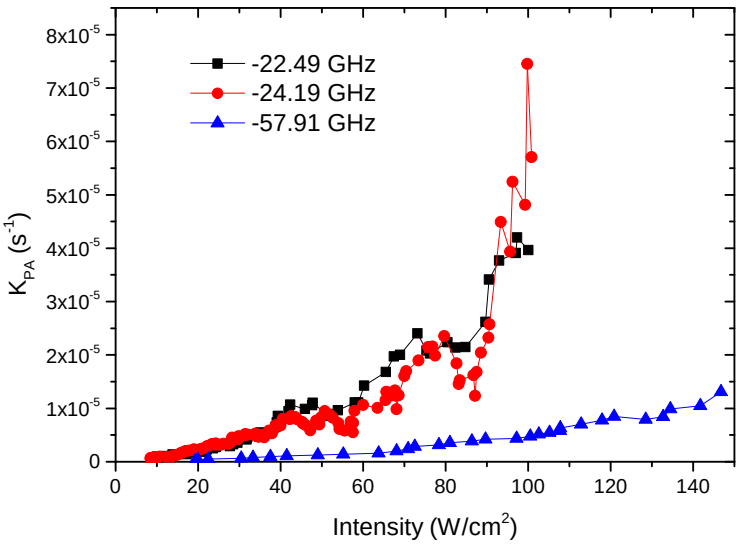

FIGURE 8.8 – Variation du taux de photoassociation β_{PA} pour trois différents désaccords atomiques.

.

Cette détermination de β_{PA} est montrée sur la figure 8.8.

Pour la résonance de photoassociation à -57.91 GHz, le taux de photoassociation a un comportement linéaire, caractéristique de la photoassociation loin de la saturation. Pour des intensités inférieures à 80 W/cm^2, ce régime linéaire est aussi observé pour les résonances de photoassociation à -22.49 GHz et -24.19 GHz. Par contre, les valeurs entre 80-100 W/cm^2 du taux de ces deux résonances ne semblent pas en accord avec le comportement attendu. Ceci est un des points à étudier dans la suite de cette thèse. Une explication possible est qu'à ces intensités, les pertes dues à la photoassociation deviennent faibles par rapport à celles dues au changement de distribution spatiale, impliquant une diminution de la précision sur le taux de photoassociation.

8.3 Simulation Monte-Carlo de la densité atomique par le laser focalisé

Nous avons vu dans la section précédente que les pertes d'atomes non attendues dans les expériences venaient de la modification de la distribution spatiale. Pour un atome bougeant dans le champ du laser du MOT et du laser de photoassociation, le problème de calculer la densité et la distribution de moment est très compliqué à résoudre de manière analytique. Ainsi, une simulation Monte-Carlo a été entreprise par Rahul Sawant du groupe du Prof. Rangwala [198]. Les équations stochastiques de ces simulations Monte-Carlo sont

$$\begin{cases} dx(t) = \frac{p_x(t)}{m}dt \\ dy(t) = \frac{p_y(t)}{m}dt \\ dz(t) = \frac{p_z(t)}{m}dt \\ dp_x(t) = -\beta(x,y,z)\frac{p_x(t)}{m}dt - \left[\omega_{MOT,m}(x,y,z) + 4\frac{U'(x,y)}{w_{PA}^2}\right]x(t)dt + dW(x,y) \\ dp_x(t) = -\beta(x,y,z)\frac{p_y(t)}{m}dt - \left[\omega_{MOT,m}(x,y,z) + 4\frac{U'(x,y)}{w_{PA}^2}\right]y(t)dt + dW(x,y) \\ dp_z(t) = -\beta(x,y,z)\frac{p_z(t)}{m}dt - \omega_{MOT,m}(x,y,z)z(t)dt + dW(x,y) \end{cases} , \tag{8.28}$$

où dW(x,y) est un processus de Wiener sans dérive (bruit blanc) et avec une déviation standard donnée par $\sqrt{2D_{tot}(x,y)}$. Les figures 8.9 et 8.10 illustrent les profils de densité obtenus après résolution de ces équations pour un désaccord négatif et positif, respectivement [202].

Dans le cas d'un désaccord négatif, les densités pour les directions x et y n'ont plus exactement une forme gaussienne. Elles ont un point point anguleux à X (ou Y)= $\pm w_{PA}$. Les densités au centre du piège augmentent puis diminuent lorsque l'intensité augmente. L'augmentation peut être expliquée par l'effet du potentiel dipolaire formé par le laser de photoassociation. La formation d'un puits de potentiel au centre du piège engendre qu'un plus grand nombre d'atomes s'y trouvent. La diminution qui apparaît à plus grande intensité peut être expliquée par l'augmentation de la constante de diffusion des atomes. Dans la direction z, la distribution des atomes garde sa forme gaussienne mais la largeur de celle-ci augmente. Ceci s'explique par l'augmentation de la constante de diffusion causée par les collisions avec les photons (voir equation(8.17)).

Pour un désaccord atomique positif, l'augmentation de l'intensité du laser de photoassociation fait apparaitre un creux au centre des distributions atomiques dans les directions x et y. Dans ce cas, le potentiel dipolaire induit la formation d'une barrière qui repousse les atomes. L'augmentation de l'intensité est aussi accompagnée par un élargissement de la distribution atomique. Ces distributions atomiques expliquent pourquoi une augmentation du nombre d'atomes est observée dans les expériences où le désaccord atomique est positif.

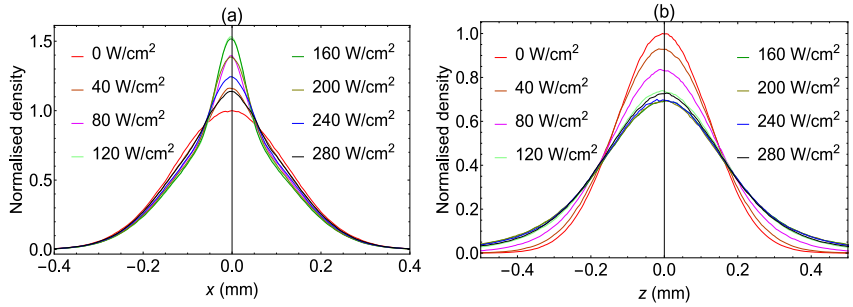

FIGURE 8.9 – Profil des densités atomiques pour différentes intensités du laser de photoassociation décalé vers le rouge (par rapport à la transition atomique), (a) pour les directions x et y, et (b) pour la direction z. Les paramètres prennent les valeurs : $s_m = 2$,$\gamma_{at} = 2\pi \times 6$ MHz, $\Delta_{MOT} = 2\pi \times 12$ MHz, $\Delta_{at} = -10$ GHz et $w_{PA} = 78\mu$m. [198]

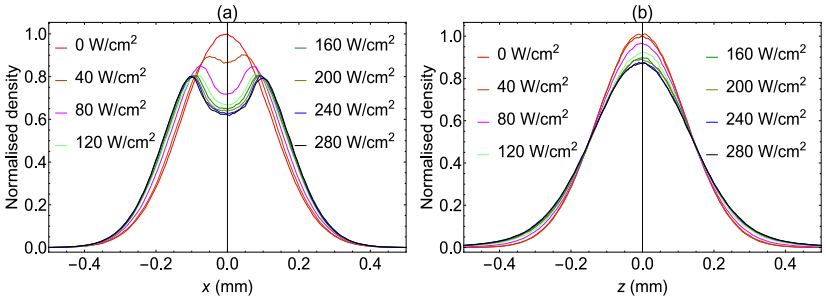

FIGURE 8.10 – Profil des densités atomiques pour différentes intensités du laser de photoassociation décalé vers le bleu (par rapport à la transition atomique), (a) pour les directions x et y, et (b) pour la direction z. Les paramètres prennent les mêmes valeurs que précédemment sauf $\Delta_{at} = +10$ GHz. [198]

Les simulations de Monte-Carlo permettent donc de reproduire la modification de la distribution atomique causée par un laser focalisé. L'étape suivante de cette étude serait de calculer F_{PA} à partir du résultat de ces simulations Monte-Carlo puis de comparer les valeurs à celles que nous avons obtenues en ajustant sur les expériences.

8.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons collaboré avec le groupe expérimental de Pr. Sadiq Rangwala afin de comprendre les importantes pertes d'atomes dans leur expérience de photoassociation en cavité. Nous avons identifié que la réponse à cette question avait pour origine que la largeur du faisceau laser ne recouvre pas tout le nuage atomique. La distribution atomique dans le MOT est ainsi modifiée par le potentiel dipolaire créé par le laser focalisé, ainsi que par l'augmentation du coefficient de diffusion des atomes. Le changement de la distribution atomique induit une modification des des taux de collisions entre atomes dans le MOT et des pertes correspondantes.

Ces pertes supplémentaires perturbent donc la formation de molécules ultra-froides dans la cavité à l'aide de la photoassociation. Afin de compenser ces pertes, une piste de modification de l'expérience serait la suivante (pour le cas de la résonance à -22.49 GHz) :

1. Se mettre hors résonance de photoassociation à -23.29 GHz et mesurer le nombre d'atomes par la fluorescence du MOT ;
2. Ajuster la valeur du taux de chargement des atomes L afin de compenser les pertes dues à la modification de la distribution spatiale ;
3. Se mettre à résonance de photoassociation à -22.49 GHz.

La diminution de la fluorescence du MOT mesurée représente alors les pertes d'atomes venant uniquement de la photoassociation. Bien entendu, la procédure complète doit être faite pour toute intensité.

Cette étude n'est pas complètement terminée. Dans la suite, il faudrait d'abord calculer F_G à partir des calculs Monte-Carlo et comparer la valeur avec celles obtenues par ajustement sur l'expérience. La chute brutale du nombre d'atomes à très haute intensité devra aussi être étudiée plus en détail, et voir ainsi si la cause est bien le déplacement Stark de la transition du MOT.

Chapitre 9

Conclusions et perspectives

9.1 Conclusions

Nous faisons d'abord un bilan plus général sur les méthodes de formation de molécules ultra-froides à l'aide de laser. Ensuite, plus spécifiquement, nous conclurons sur le potentiel de ces méthodes pour former des molécules ultra-froides de RbSr.

9.1.1 Contrôle laser de formation de molécules ultra-froides

Lors de cette thèse nous avons exploré différentes méthodes pour former des molécules à l'aide de lasers. Nous avons commencé par la photoassociation. Cette méthode est en deux étapes : d'abord la formation de molécules dans un état électronique excité puis une émission spontanée. Après ces deux étapes, des molécules dans l'état électronique fondamental sont formées. Néanmoins, ces molécules sont vibrationnellement chaudes. De plus, l'étape d'émission spontanée engendre la perte d'atomes du piège. Durant cette thèse, nous avons aussi vu qu'un laser de photoassociation focalisé pouvait engendrer une modification de la distribution atomique et ainsi une variation des pertes par collisions entre eux. L'étude de ce phénomène a été faite grâce aux expériences dans le groupe de S. Ragwala.

La deuxième méthode de formation de molécules ultra-froides considérée dans ce travail utilise un STIRAP entre un état du piège et un niveau rovibrationnel afin d'éviter l'émission spontanée. Dans cette thèse, nous avons donné un formalisme théorique à cette méthode. Un point essentiel est l'occupation initiale d'un seul état du piège. Les autres états du piège peuvent perturber le transfert par STIRAP. Pour éviter ceci, il faut utiliser de plus longues impulsions, ou augmenter la fréquence du piège. Si ce STIRAP forme des molécules faiblement liées et ne peuple pas le niveau fondamental rovibronique, un second STIRAP peut être envisagé. Afin d'éviter des problèmes venant de la fragilité des molécules faiblement liées après le premier STIRAP, les extensions à cinq états du STIRAP, le A-STIRAP et le S-STIRAP, peuvent être utilisées pour former directement des molécules dans leur niveau fondamental rovibronique.

Une difficulté pour former des molécules ultra-froides avec le STIRAP et ses extensions peut venir des caractéristiques des états électroniques excités. La troisième méthode que nous avons considérée ne dépend elle que de l'état fondamental électronique. Elle est basée sur le passage adiabatique induit par l'application d'une impulsion laser à dérive de fréquence. Nous avons montré la validité du modèle Landau-Zener pour décrire ce transfert ainsi que ses limites. En particulier, le modèle de Landau-Zener ne prédit pas l'importance du signe de la dérive de fréquence. En effet, seul un signe négatif induit la formation de molécules. Dans le cas inverse, l'impulsion à dérive de fréquence induit seulement un réchauffement du gaz atomique. Utiliser des impulsions π est une alternative au passage adiabatique. Elle est à privilégier lorsque l'intensité du laser est une contrainte expérimentale importante. Les molécules formées par ces

méthodes n'occupent pas le fondamental rovibronique mais un état vibrationnel excité. Mais celui-ci est plus profond que celui formé après les méthodes précédentes (photoassociation ou STIRAP) et n'est pas concerné par une dissociation à cause de collisions inélastiques. De plus, le transfert de la population vers le fondamental rovibronique est plus simple. Pour cette descente, nous avons en plus étudié l'utilisation de séquences d'impulsions infrarouges, afin d'avoir un processus qui se déroule totalement dans l'état fondamental électronique.

Dans son principe, cette méthode de formation de molécules a beaucoup de points communs avec la magnétoassociation. Cette ressemblance peut même être étendue à l'existence d'une résonance de Feshbach associée, nommée résonance de Feshbach auto-induite assistée par laser. Celle-ci apparait dans la représentation des molécules habillées par les photons. Elles présentent à la fois les avantages des résonances de Feshbach magnétiques (temps de vie long des états impliqués) et des résonances de Feshbach optiques (contrôle du couplage avec l'intensité du laser). Sa limitation principale est qu'elle nécessite un moment dipolaire permanent variant avec la distance internucléaire et ne peut donc s'appliquer qu'entre deux atomes différents. Elle semble néanmoins un outil puissant et prometteur au contrôle de la longueur de diffusion inter-espèce, spécialement lorsque l'utilisation de résonance de Feshbach magnétique est compliquée.

9.1.2 Formation de molécules de RbSr

Après avoir fait le bilan sur les méthodes utilisées lors de cette thèse, nous faisons maintenant le point sur leur potentiel pour former des molécules de RbSr. D'abord, pour la photoassociation, la meilleure solution est d'utiliser un laser légèrement décalé de la transition atomique du rubidium $5s^2\mathrm{S}_{1/2} \rightarrow 5p^2\mathrm{P}_{1/2,3/2}$. Les taux de photoassociation ($10^{-12} - 10^{-11}$ cm^3/s) sont alors de l'ordre de ceux obtenus pour des molécules bialcalines. De plus, l'émission spontanée en partant de ces états proches de la limite de dissociation est assez intéressante. Bien sûr, elle induit une perte d'atomes mais elle présente l'avantage de ne peupler pratiquement qu'un seul niveau vibrationnel de l'état fondamental électronique. Les molécules formées sont donc vibrationnellement froides. À l'heure actuelle, la grosse difficulté pour mettre en œuvre expérimentalement cette photoassociation proche de l'excitation atomique du rubudium est que les expériences dans le groupe de F. Schreck à Amsterdam sont basées sur les transitions du strontium. La photoassociation proche de celle-ci est malheureusement beaucoup plus compliquée. Le maximum de taux de photoassociation est trois ordres de grandeur plus faible. De plus, la relaxation par émission spontanée est très peu favorable, ayant une distribution vibrationnelle très large.

Concernant la formation à l'aide d'un STIRAP, nous n'avons pas pu trouver de schéma efficace pour transférer directement la population vers le fondamental rovibronique. Par contre, il semble possible de former des molécules dans un des derniers niveaux liés du fondamental. Comme pour la photoassociation, il faut utiliser un état intermédiaire proche de la limite de dissociation $\mathrm{Rb}(5p\,^2P_{1/2,3/2})+\mathrm{Sr}(5s^2\,^1S_0)$. Les simulations de ces schémas STIRAP indiquent que des intensités élevées mais réalistes expérimentalement (≈ 500 W/cm^2) doivent être utilisées pour avoir l'adiabaticité du transfert. Une difficulté pourrait venir de la largeur de la transition atomique du rubidium ($5s^2S_0 \rightarrow 5p\,^2P_{1/2,3/2}$. Comme expliqué précédemment, il faut ensuite faire un second STIRAP pour transférer vers le fondamental rovibronique. Nous avons simulé ce second STIRAP qui demande des intensités comparables au premier. Le STIRAP pour stabiliser les molécules formées ne serait donc pas si simple dans le cas de RbSr. En dernier lieu, nous avons également simulé la possibilité de faire un A-STIRAP et un S-STIRAP pour former directement des molécules de RbSr dans le fondamental rovibronique. Dans le cas du S-STIRAP, les intensités des impulsions intermédiaires sont importantes et son implémentation semble plus compliquée à réaliser.

Enfin, pour la formation de molécules de RbSr avec une impulsion sous-THz à dérive de

fréquence, nous avons montré avec un modèle Landau-Zener et des simulations, la faisabilité de cette approche. La fréquence de la transition considérée dans ce travail est de 180 GHz (occupant le niveau $v = 56$). La présence de source à cette fréquence n'est pas si évidente et nous avons montré une certaine flexibilité de la méthode en considérant aussi le cas d'une fréquence de 50 GHz. Pour avoir des intensités expérimentalement réalistes (quelques centaines de W/cm^2), nous avons considéré un piège avec une fréquence de piégeage importante, $\omega_{rel} = 2\pi \times 400kHz$ et le temps du transfert doit être long, de l'ordre de la dizaine de millisecondes. La fréquence balayée au cours de la dérive de fréquence est de quelques MHz afin d'avoir un transfert efficace. Nous avons montré que des impulsions π peuvent aussi être utilisées pour former des molécules de RbSr. Les molécules formées dans le niveau $v" = -10$ peuvent ensuite être transférées vers le fondamental rovibronique à l'aide d'un STIRAP ou d'une séquence d'impulsions infrarouges.

En conclusion, dans cette thèse, nous avons montré quatre différentes façons de former des molécules de RbSr. Le STIRAP, le passage adiabatique à l'aide d'une impulsion à dérive de fréquence et les impulsions π sont des méthodes plus satisfaisantes en soit que la photoassociation, évitant des pertes par émission spontanée.

9.2 Perspectives

9.2.1 Perspectives pour la formation de molécules de RbSr

La première perspective pour former des molécules de RbSr à partir des résultats de ce travail serait d'utiliser un laser légèrement décalé par rapport à la fréquence de la première excitation du rubidium. Que ça soit pour la photoassociation ou le STIRAP, nous avons vu les promesses de plutôt utiliser un laser décalé par rapport à la transition atomique $5s^2\mathrm{S}_{1/2} \rightarrow 5p^2\mathrm{P}_{1/2,3/2}$. Comme ces lasers seraient les mêmes que ceux utilisés pour Rb_2, ceci n'est pas a priori une forte contrainte.

Deuxièmement, une piste pour former des molécules de RbSr pourrait venir des résonances de Feshbach étroites observées dernièrement dans le groupe expérimental de F.Schreck [58]. Pour l'instant, ils travaillent sur la possibilité de les utiliser pour magnétoassocier ces molécules. S'ils réussissent, ils formeraient les molécules dans un des derniers niveauxs liés. Les transferts STIRAP que nous avons simulés en partant de ces états pour relaxer vers le fondamental rovibronique, pourraient être alors utilisés.

Enfin, pour l'utilisation d'impulsions à dérive de fréquence sous-THz, les contraintes technologiques actuelles pourraient dans un premier temps retarder les avancées et son utilisation.

La formation de molécules de RbSr est la première étape dans la construction d'un simulateur quantique pour l'Hamiltonien réseau-spin. L'étape suivante serait de pouvoir contrôler les collisions et les interactions entre les molécules de RbSr. Le premier objectif est de pouvoir augmenter le ratio entre la section efficace de collisions élastiques et celle de collisions inélastiques et ainsi améliorer le refroidissement évaporatif pour former un condensat de Bose-Einstein de molécules de RbSr. Pour contrôler ce ratio, une possibilité est d'utiliser un champ électrique statique [203] ou un champ laser micro-onde [204]. Le deuxième objectif est de contrôler l'interaction dipolaire entre les molécules. Ce contrôle est nécessaire dans la perspective de la conception d'un simulateur quantique.

9.2.2 Perspectives pour les LASIFR

D'un point de vue expérimental, les perspectives les plus intéressantes pour les LASIFR sont sans doute dans le contrôle de la longueur de diffusion inter-espèce. En effet en l'absence de résonance de Feshbach magnétique, il manque pour l'instant une méthode pour ce contrôle. Les LASIFR pourraient pallier cette absence. Ceci peut donc être un moteur dans le développement

de la technologie pour des lasers sous-THz avec d'importantes intensités. De ce point de vue, les sources gyrotrons utilisées en spectroscopie RMN pourraient être une piste à suivre [193–197].

D'un point de vue théorique, plusieurs points sur les LASIFR peuvent être explorés. D'abord, dans la section 6.5 nous avons discuté différentes situations où les LASIFR et d'autres résonances sont présentes. Il faudrait maintenant aller au-delà et les étudier de manière plus détaillée en particulier pour l'augmentation des largeurs de résonances de Feshbach magnétiques ou la création de résonances de largeur nulle.

Également, un point que nous n'avons pas exploré dans cette thèse est l'étude des LASIFR dans un condensat de Bose-Einstein. Comme dans le cas de la photoassociation [165, 166], on peut s'attendre à un phénomène d'amélioration de Bose de l'élément de matrice du moment dipolaire permanent. Pour une intensité donnée, des largeurs plus importantes peuvent alors être attendues.

Troisièmement, une question ouverte qui reste est l'application d'une LASIFR entre un atome et un ion. Un problème potentiel dans cette étude est le comportement à longue distance du moment dipolaire permanent obtenu par les calculs de chimie quantique sur des ions moléculaires. En effet, ceux-ci montrent un comportement linéaire avec la distance internucléaire. Une bonne compréhension de celui-ci serait donc la première étape à cette étude.

Enfin, dans le mécanisme présenté dans cette thèse, les LASIFR ne sont applicables seulement qu'entre deux atomes différents. Un moyen d'étendre les LASIFR aux molécules homonucléaires serait de considérer des transitions quadrupolaires, au lieu que dipolaires. Évidemment, les intensités nécessaires devraient être encore plus élevées.

9.2.3 Perspectives pour le contrôle de réactions chimiques bimoléculaires au-delà du cas atome-atome

Lors de cette thèse, nous avons vu comment contrôler l'association entre deux atomes. Ceci est la plus simple des réactions "bimoléculaires". La suite naturelle serait de considérer le contrôle laser de réactions atome-molécule et molécule-molécule. Une première voie de recherche serait la photoassociation atome-molécule. Une première étude [205] a été faite dans notre groupe dans ce sens. Une deuxième voie de recherche serait l'utilisation dans le domaine ultra-froid de la catalyse laser proposée par Shapiro et coll. [206–211]. Cette méthode pourrait rendre possible de faire des réactions chimiques avec barrière, inaccessible normalement à des températures ultra-froides. Également, nous avons vu l'importance des résonance de Feshbach dans le cas des collisions atome-atome. L'étude de celles-ci dans le cas des collisions atome-molécule [212] et molécule-molécule est cruciale dans l'optique de contrôler ces collisions.

Enfin, un des éléments importants de cette thèse fut de discretiser le continuum initial en un ensemble de niveaux afin de faciliter le contrôle cohérent (à l'aide d'un STIRAP ou d'un passage adiabatique ou d'une impulsion-π). La réaction devient alors le passage d'un état discret à un autre et le contrôle cohérent est alors beaucoup plus simple. Une étape suivante à cette thèse serait de voir comment étendre ce principe à des réactions atome-molécule et molécule-molécule. Une première étude dans ce sens a été faite par H. Terrier *et al.* [213].

Table des figures

1.1 (a) Illustration d'un piège magnéto-optique et (b) représentation des niveaux d'énergie impliqué dans les transitions optiques du MOT. Figure tirée de [12] . . 13
1.2 Illustration de réseaux optiques (a) 2D et (b) 3D. Figure tirée de [14] 13
1.3 Illustration du problème du refroidissement laser de molécules. (a) Courbes d'énergies potentielles de l'état électronique fondamental (en bleu) et du premier état électronique excité (en vert) pour une molécule diatomique typique (LiH dans ce cas). (b) Le recouvrement entre la fonction d'onde du premier niveau vibrationnel $v' = 0$ de l'état électronique excité (en vert) et celles des premiers niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental. Le carré de ce recouvrement détermine les probabilités de transition qui sont représentés dans l'encadré (c). Cette figure est tirée de [59] 16
1.4 Représentation d'une résonance de Feshbach magnétique. (a) Configuration des deux voies couplées. La voie fermée porte un état lié. (b) Variation à l'aide d'un champ magnétique, de l'énergie de l'état lié de la voie fermée par rapport à celle du seuil de la voie ouverte (c) Variation de la longueur de diffusion autour d'une résonance de Feshbach magnétique. 18

2.1 Illustration (a) des repères fixe du laboratoire et moléculaire, ainsi que (b) des coordonnées utilisées dans cette thèse 23
2.2 Représentation des couplages des moments angulaires dans le cas de Hund (a) . 25
2.3 Représentation des couplages des moments angulaires dans le cas de Hund (c) . 25
2.4 Représentation des couplages des moments angulaires dans le cas de Hund (e) . 26
2.5 (a) Courbes d'énergie potentielle des états électroniques tendant vers les trois premières limites de dissociation de RbSr (b) Moments dipolaires de transition entre l'état électronique fondamental et les états électroniques excités. Les transitions $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$ sont représentées par une ligne noire en trait continu alors que les transitions $^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi$ sont représentées par une ligne rouge en trait discontinu. Les résultats du calcul EOM-CCSD sont représentés en pointillé fin. 35
2.6 Comparaison des courbes d'énergie potentielle des états excités de RbSr calculées avec les méthodes FCI(ECP+CPP) (ligne continue), EOM-CC (ligne discontinue) ([46]), et MCSCF-MRCI (ligne pointillée) ([49]). 36
2.7 Moment dipolaire permanent de l'état fondamental de RbSr calculé à partir d'un calcul FCI-ECP. La position d'équilibre est indiquée à l'aide d'une flèche rouge. 38

2.8 Graphes (a) et (b) : Courbes d'énergie potentielle des états excités de RbSr incluant l'interaction spin-orbite comme décrit dans le texte pour $|\Omega| = 1/2$. Graphes (c) et (d) : Composante parallèle du moment dipolaire de transition dans le cas de Hund (c). L'encadré permet de visualiser les TDMs des états composés principalement d'états quadruplets et qui ont ainsi une faible valeur. Dans les graphes (a) et (c) : (2)$|\Omega| = \frac{1}{2}$ avec un trait noir discontinu et (3)$|\Omega| = \frac{1}{2}$ avec un trait noir continu. Dans les graphes (b) et (d) : (4)$|\Omega| = \frac{1}{2}$ avec un trait noir discontinu, (5)$|\Omega| = \frac{1}{2}$ avec un trait noir continu, (6)$|\Omega| = \frac{1}{2}$ avec un trait rouge continu, (7)$|\Omega| = \frac{1}{2}$ avec un trait noir pointillé et (8)$|\Omega| = \frac{1}{2}$ avec un trait rouge pointillé. 41
2.9 Graphes (a) et (b) : Courbes d'énergie potentielle des états excités de RbSr incluant l'interaction spin-orbite pour $|\Omega| = 1/2$. Graphes (c) et (d) : Composantes perpendiculaires du moment dipolaire de transition dans le cas de Hund (c). L'encadré permet de visualiser les TDMs des états composés principalement d'états quadruplets et qui ont ainsi une faible valeur. Dans les graphes (a) et (c) : (2)$|\Omega| = \frac{1}{2}$ avec un trait noir discontinu, et (3)$|\Omega| = \frac{1}{2}$ avec un trait noir continu. Dans les graphes (b) et (d) : (4) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ avec un trait noir discontinu, (5)$|\Omega| = \frac{1}{2}$ avec un trait noir continu, (6)$|\Omega| = \frac{1}{2}$ avec un trait rouge continu, (7)$|\Omega| = \frac{1}{2}$ avec un trait noir pointillé et (8) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ avec un trait rouge pointillé. 42
2.10 Comme dans la figure 2.8 pour $|\Omega| = 3/2$. Dans les graphes (a) et (c) : (1)$|\Omega| = \frac{3}{2}$ avec un trait noir continu. Dans les graphes (b) et (d) : (2)$|\Omega| = \frac{3}{2}$ avec un trait noir continu, (3)$|\Omega| = \frac{3}{2}$ avec un trait noir pointillé et (4)$|\Omega| = \frac{3}{2}$ avec un trait rouge pointillé. 43
2.11 Courbes d'énergie potentielle des états excités de RbSr incluant l'interaction spin-orbite comme décrit dans le texte pour $|\Omega| = 1/2$. La seule courbe représentée correspond à l'état (1)$|\Omega| = \frac{5}{2}$ 45
2.12 Détermination de la longueur de diffusion de l'état fondamental de RbSr. La fonction d'onde est tracée en ligne noire pleine. Le prolongement de la partie variant linéairement entre 200 u.a. et 400 u.a. est tracé en pointillé rouge. La fonction d'onde d'une particule libre est tracée en pointillé bleu. 58
2.13 Illustration d'une résonance de Feshbach. 59

3.1 Illustration des oscillations de Rabi des populations de l'état fondamental (noir) et de l'état excité (rouge) lorsqu'ils sont couplés par un laser monochromatique résonant. 68
3.2 Oscillations des populations de l'état excité pour différentes valeurs du désaccord ; Δ=0 (noir), 0.5 Ω (rouge), Ω (bleu), 2Ω (magenta) et 5Ω (vert foncé) . . 68
3.3 Croisement évité entre les énergies des états propres $|+\rangle$ et $|-\rangle$. Les flèches noires illustrent le passage adiabatique. 70
3.4 Illustration du système à 3 états en schémas Λ 74
3.5 Illustration du STIRAP, tirée de [141]. L'impulsion de descente est appelée impulsion Stokes et identifiée par la lettre S plutôt que D. L'encadré (a) montre l'évolution au cours du temps des fréquences de Rabi de pompe Ω_P et de descente Ω_D (Ω_S sur la figure). L'encadré (b) représente l'évolution temporelle du premier angle de mélange θ (Θ sur la figure). La variation temporelle des énergies des états propres E_0 et $E_\pm$ (ω_0 et $\omega_\pm$ respectivement sur la figure) est représentée dans l'encadré (c). Enfin, l'évolution des populations est représentée dans l'encadré (d) ; $|1\rangle = |g_1\rangle$ et $|3\rangle = |g_2\rangle$. 76
3.6 Illustration du système à 5 états 77

3.7 Evolution de la population de l'état excité en présence d'émission spontanée pour différentes valeurs du taux ; γ=0 (noir), $0.1\Omega_{ge}$ (rouge), $0.5\Omega_{ge}$ (bleu), Ω_{ge} (magenta) et $2\Omega_{ge}$ (vert foncé). 85
3.8 Disposition des états lors de l'apparition d'un profil de Fano. 86
3.9 Profils de Fano pour différentes valeurs du paramètre d'asymétrie q 87

4.1 Illustration du processus de photoassociation. Initialement, la paire atomique occupe un état du continuum de l'état électronique fondamentale, décrit par la fonction d'onde $\Psi_f(R)$. Un laser induit une transition (flèche violette) vers un niveau rovibrationnel d'un état électronique excité, décrit par la fonction d'onde $\Psi_e(R)$. Les molécules formées se relaxent par émission spontanée vers soit un niveau vibrationnel $\Psi_g(R)$ (flèche orange en pointillé) soit vers un un niveau du continuum (flèche bleue en pointillé) de l'état électronique fondamental. 90
4.2 Contrôle de la longueur de diffusion à l'aide d'une résonance de Feshbach optique dans un condensat d'atomes de rubidium ^{87}Rb (figure tirée de [157]). La longueur de diffusion est représentée en trait continu, et le taux de perte d'atomes du piège en pointillé. 97
4.3 Taux de photoassication vers les niveaux vibrationnels de ^{87}Rb^{84}Sr appartenant aux états électroniques excités tendant vers les limites de dissociation ^{87}Rb($5s\,^2S_{1/2}$)+^{84}Sr($5s5p\,^3P_{0,1,2}$) en fonction du nombre d'onde du laser PA. Chaque courbe représente un état électronique excité différent et chaque point de ces courbes représente un niveau vibrationnel différent appartenant à l'état électronique correspondant. Les différents seuils de dissociation sont indiqués par des lignes verticales pointillées. La correspondance entre les courbes et les états électronique est la suivante : (a) (7) $\frac{1}{2}$ en noir avec des cercles pleins, et (8) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ en rouge avec des cercles vides. (b) (5) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ en noir avec des cercles pleins, et (6) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ en rouge avec des cercles vides. (c) (4) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ en noir avec des cercles pleins. (d) (2) $|\Omega| = \frac{3}{2}$ en noir avec des cercles pleins, (3) $|\Omega| = \frac{3}{2}$ en rouge avec des cercles vides, (4) $|\Omega| = \frac{3}{2}$ en bleu avec des carrés pleins. 105
4.4 Carré de l'élement de matrice du moment dipolaire entre l'état initial du continuum de l'état électronique fondamental et les niveaux vibrationnels ($J = 3/2$) appartenant à (a) l'état (4) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ tendant vers l'asymptote^{87}Rb($5s\,^2S_{1/2}$)+^{84}Sr($5s5p\,^3P_0$) et (b) l'état (2) $\frac{1}{2}$ tendant vers l'asymptote Rb($5p\,^2P_{1/2}$)+Sr($5s^2\,^1S_0$), en fonction de la fréquence du laser de photoassociation. Les lignes noires avec les cercles pleins correspondent aux carrés des TDM ; les lignes rouges correspondent aux facteurs de Franck-Condon ; les lignes bleues correspondent à la valeur du carré du TDM au point tournant externe de la fonction d'onde radiale du niveau photoassocié. 106
4.5 Taux de photoassociation en fonction de la longueur d'onde du laser de PA pour les niveaux vibrationnels ($J = 3/3$) appartenant aux états électroniques (a) (2) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ (ligne noire avec des cercles pleins), (3)$|\Omega| = \frac{1}{2}$ (ligne rouge avec des cercles vides) et (b) (1)$|\Omega| = \frac{3}{2}$. Ces états tendent vers les limites de dissociation Rb($5p\,^2P_{1/2,3/2}$)+Sr($5s^2\,^1S_0$). 107

4.6 Fraction de molécules ultra-froides formées après relaxation d'un niveau vibrationnel photoassocié en fonction de la longueur d'onde du laser de photoassociation. Les niveaux vibrationnels appartiennent à des états électroniques qui tendent vers les limites de dissociation ^{87}Rb($5s\,^2S_{1/2}$)+^{84}Sr($5s5p\,^3P_{0,1,2}$) en fonction du nombre d'onde du laser PA. Chaque courbe représente un état électronique excité différent et chaque point de ces courbes représente un niveau vibrationnel différent appartenant à l'état électronique correspondant. Les différents seuils de dissociation sont indiqués par des lignes verticales pointillées. La correspondance entre les courbes et les états électroniques est la suivante : (a) (7) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ en noir avec des cercles pleins, et (8) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ en rouge avec des cercles vides. (b) (5) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ en noir avec des cercles pleins, et (6) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ en rouge avec des cercles vides. (c) (4) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ en noir avec des cercles pleins. (d) (2) $|\Omega| = \frac{3}{2}$ en noir avec des cercles pleins, (3) $|\Omega| = \frac{3}{2}$ en rouge avec des cercles vides, (4) $|\Omega| = \frac{3}{2}$ en bleu avec des carrés pleins. 111

4.7 Distribution des populations vibrationnelles (en pourcentage) des molécules ultra-froides de ^{87}Rb^{84}Sr créées après l'émission spontanée en partant de differents niveaux photoassociés des états (4) $|\Omega| = \frac{1}{2}$, (5)$|\Omega| = \frac{1}{2}$ and (2) $|\Omega| = \frac{3}{2}$ states. (a) les niveaux $v' = 44$ (ligne noire avec des cercles peins), $v' = 10$ (ligne rouge avec des cercles vides), et $v' = 129$ (ligne verte pointillée avec des cercles vides) de l'état (4)$|\Omega| = \frac{1}{2}$ et le niveau $v' = 5$ (ligne bleue pointillée avec des cercles pleins) de l'état (5)$|\Omega| = \frac{1}{2}$. (b) les niveaux $v' = 59$ (ligne noire avec des cercles pleins), $v' = 10$ (ligne rouge avec des cercles vides) and $v' = 124$ (ligne bleue pointillée avec des cercles pleins) de l'état (2) $|\Omega| = \frac{3}{2}$. 112

4.8 Fraction de molécules formées après relaxation d'un niveau vibrationnel photoassocié en fonction du nombre d'onde du laser de photoassociation. Les niveaux vibrationnels appartiennent à des états électroniques (a) (2) $|\Omega| = \frac{1}{2}$ (ligne noire avec des cercles pleins), (3)$|\Omega| = \frac{1}{2}$ (ligne rouge avec des cercles vides) et (b) (1)$|\Omega| = \frac{3}{2}$. Ces états électroniques tendent vers les limites de dissociation Rb($5p\,^2P_{1/2,3/2}$)+Sr($5s^2\,^1S_0$). Les différents seuils de dissociation sont indiqués par des lignes verticales pointillées. 113

4.9 Distributions des populations vibrationnelles (en pourcentage) des cinq derniers niveaux (noté $v'' = -1, -2, -3, -4, -5$) de l'état fondamental électronique de ^{87}Rb^{84}Sr, générée après émission spontanée des niveaux photoassociés appartenant aux états électroniques (a) (2) $|\Omega| = \frac{1}{2}$, (b) (3) $|\Omega| = \frac{1}{2}$, et (c) (1) $|\Omega| = \frac{3}{2}$. . 114

5.1 Illustration du principe de la formation de molécules homonucléaires à l'aide d'un STIRAP dans un piège confinant. Initialement, les atomes sont dans une phase superfluide. Une augmentation de l'intensité du laser créant le réseau optique induit une transition vers un isolant de Mott avec 2 atomes par site. Un STIRAP peut ensuite être appliqué afin d'associer chaque paire d'atomes en molécule. Figure tirée d'une présentation de F. Schreck (communication privée). 119

5.2 Principe de la formation d'une molécule à l'aide de pinces optiques 120

5.3 Variation des énergies des états $\ell = 0$ de deux atomes dans un piège harmonique en fonction de la longueur de diffusion. L'énergie est en unité ω_{rel} et la longueur de diffusion est en unité $\sqrt{\frac{1}{\mu\omega_{rel}}}$ [175]. 123

5.4 Augmentation de la densité de probabilité à courte distance du premier état du piège $N = 0$ lorsque la fréquence du piège est augmentée. 124

5.5 Carré des éléments de matrice du moment dipolaire de transition (TDME) concernant les transitions de pompe et de descente d'un STIRAP qui vise à former des molécules ultra-froides ^{87}Rb^{84}Sr en fonction de l'énergie de l'état intermédiaire choisi $|e\rangle$ (l'origine d'énergie est fixée à la limite de dissociation de l'état électronique fondamental). Le niveau initial est le premier état du piège. Les niveaux intermédiaires appartiennent aux états électroniques se dissociant vers les limites de dissociation ^{87}Rb$(5s\,^2S_{1/2})$+^{84}Sr$(5s5p\,^3P_{0,1,2})$ (encadrés (a) et (b)), et Rb$(5p\,^2P_{1/2})$+Sr$(5s^2\,^1S_0)$) (encadrés (c) et (d)). Le niveau final est $v''=0$ pour les encadrés (a) et (c), et $v''=-3$ pour les encadrés (b) et (d). 128
5.6 Simulation de la création de molécules à l'aide d'un STIRAP. (a) Évolution des populations. (b) Impulsions de pompe et de descente du STIRAP. 130
5.7 Convergence de la population finale dans l'état final en fonction du nombre d'états du piège inclus dans les simulations. 132
5.8 Carré des éléments de matrice du moment dipolaire de transition (TDME) concernant les transitions de pompe et de descente d'un STIRAP qui vise à former des molécules ultra-froides ^{87}Rb^{84}Sr, en fonction de l'énergie d'excitation pour l'état intermédiaire choisi $|e\rangle$ (où l'origine d'énergie est la limite de dissociation de l'état fondamental électronique). Le niveau initial est $v_i=-3$. Les niveaux intermédiaires appartiennent aux états électroniques tendant vers les limites de dissociation ^{87}Rb$(5s\,^2S_{1/2})$+^{84}Sr$(5s5p\,^3P_{0,1,2})$ (panels (a)), et Rb$(5p\,^2P_{1/2})$+Sr$(5s^2\,^1S_0)$) (panels (b)). Le niveau final est $v''=0$. 134
5.9 Simulation du transfert de population d'un état faiblement lié $v=-5$ vers le fondamental rovibronique à l'aide d'un STIRAP. (a) Évolution des populations. (b) Représentation des impulsions de pompe et de descente du STIRAP. 136
5.10 Simulation de la formation de molécules dans leur état fondamental à l'aide d'un A-STIRAP. (a) Évolution des populations. (b) Représentation des impulsions de pompe et de descente du STIRAP. 137
5.11 Simulation de la formation de molécules dans leur état fondamental à l'aide d'un S-STIRAP. (a) Evolution des populations. (b) Représentation des impulsions de pompe et de descente du STIRAP. 138

6.1 Schéma d'une résonance de Feshbach auto-induite assistée par laser (LASIFR) dans la représentation (a) non-habillée et (b) habillée par les photons. Un laser couple un niveau vibrationnel (bleu) et un état de collision (violet) de l'état électronique fondamental. Dans la représentation habillée, les deux canaux $|J^g_{el},\ell=0,J,M_J,n=0\rangle$ (noir) et $|J^g_{el},\ell',J',M'_J=M_J+p,n=1\rangle$ (rouge) sont couplés par le laser terahertz. Le niveau vibrationnel devient une LASIFR. 143
6.2 Variation de la largeur d'une LASIFR (polarisation linéaire) pour I=1000 W/cm^2 en fonction de (a) l'énergie du niveau vibrationnel et (b) du vecteur d'onde caractéristique de l'état de collision. 148
6.3 Variation avec le désaccord Δ_{LASIFR} de la longueur de diffusion pour une paire de (^{87}Rb,^{84}Sr) aux intensités 100W/cm^2 (noir), 1000 W/cm^2 (rouge), 10000 W/cm^2 (vert) et 100000 W/cm^2 (bleu), en présence d'un laser de polarisation (a) linéaire ou (b) circulaire. 150
6.4 LASIFR pour une paire d'atomes piégés dans un piège confinant. L'encadré (a) correspond à la représentation (a) non-habillée alors que l'encadré (b) à celle habillée par les photons. Un laser couple un niveau rovibrationnel avec le premier état du piège. 151

6.5 Éléments de matrice du moment dipolaire $|\langle X^2\Sigma^+, v_{res}|\,\mu_{gg}\,|X^2\Sigma^+, N=0\rangle|$ entre le premier état du piège ($N = 0$) et les niveaux rovibrationnels de l'état électronique fondamental, $X^2\Sigma^+$ pour ^{87}Rb ^{84} Sr(noir) et $X^1\Sigma^+$ pour ^{39}K^{87}Rb (rouge). Les facteurs angulaires ne sont pas inclus. 152
6.6 Variation des énergies des premiers états du piège $|g_1, N\rangle$ (ligne horizontale) perturbés par le couplage avec le niveau rovibrationnel $|g_2, v_{res} = 56\rangle$ (ligne oblique), en fonction du désaccord Δ_{LASIFR} du laser LASIFR. L'intensité est de 100 W/cm^2. À cause de l'interaction, des croisements évités apparaissent à un désaccord nul pour le premier état du piège et à une faible valeur positive pour les autres états du piège. 153
6.7 Densité de probabilité totale de l'état propre $|\Psi_{123}\rangle$ calculé (a) au désaccord fixe $\Delta_{LASIFR} = 0.01$ MHz, et pour différentes intensités I_{LASIFR}=0 W/cm^2 (noir), 100 W/cm^2 (rouge), 500 W/cm^2 (bleu), 1000 W/cm^2 (orange) ; (b) à l'intensité fixe $I_{LASIFR} = 100$ W/cm^2, et pour différents désaccords Δ_{LASIFR}=10 MHz (noir), 1 MHz (rouge), 0.1 MHz (bleu), 0.01 MHz (orange). La densité de probabilité de l'état non-couplé $|g, v = 56\rangle$ est tracée en vert. 153
6.8 Variation avec le désaccord Δ_{LASIFR} de la longueur de diffusion pour une paire de (^{87}Rb,^{84}Sr) dans un piège harmonique isotrope 3D de fréquence de $\omega_R = 2\pi \times 100$ kHz pour deux intensités différentes I_{LASIFR} =1000 W/cm^2 (noir) et I_{LASIFR} =5000 W/cm^2 (rouge). Les cercles sont les valeurs calculées alors que la ligne représente l'ajustement analytique. L'encadré représente la LASIFR liée à la variation de la longueur de diffusion. 154
6.9 Illustration de l'amélioration de la photoassociation à l'aide d'une LASIFR. . . 155
6.10 Illustration d'une situation en présence d'une LASIFR et d'une MFR. 157
6.11 Illustration d'une situation en présence de deux LASIFR. 158

7.1 Représentation schématique de (a) la formation de molécules hétéronucléaires à l'aide de deux étapes, et (b) du passage adiabatique par une une impulsion à dérive de fréquence, qui fait apparaître un croisement évité de largeur $2\hbar\Omega_{LASIFR}$.162
7.2 Variation de la population dans le niveau vibrationnel résonant $\phi_{g_2,v_{res}}$ pour différentes durées de l'impulsion. Encadré (a) : Populations finales calculées (cercles rouges) et attendues par le modèle de Landau-Zener (carrés noirs) en fonction de la durée de l'impulsion. Encadré (b) : Dynamique de la population pour des durées de l'impulsion de 10 μs (noir), 25 μs (roug), 50 μs (vert), 100 μs (bleu) et 250 μs (violet) 168
7.3 Variations de la population dans le niveau vibrationel résonant $\phi_{v_{res}}$ pour différentes valeurs d'amplitudes maximales. (a) : populations finales calculées (cercle rouge) et attendues par le modèle de Landau-Zener (ligne noire) en fonction de l'intensité maximale. (b) : Dynamique des populations pour des amplitudes maximales de 1.0 $\times 10^{-6}$ a.u. (noir), 5.0 $\times 10^{-6}$ a.u. (rouge), 1.0 $\times 10^{-5}$ a.u. (vert), 5.0 $\times 10^{-5}$ a.u. (bleu), 1.0 $\times 10^{-4}$ a.u. (violet) et 5.0 $\times 10^{-4}$ a.u. (turquoise). . . 169
7.4 Dynamique des populations pour $\Delta\omega = \pm 4$ MHz. (a) : Dynamique des niveaux vibrationnels résonants pour $\Delta\omega$ =-4 (noir) et +4 (rouge) MHz. (b) : Dynamique des populations dans le niveau vibrationnel résonant (rouge) et les états du piège N=0 (noir) et 1 (bleu) pour $\Delta\omega$ =+4 MHz. 169
7.5 Variations de la population dans le niveau vibrationnel résonant $\phi_{v_{res}}$ pour différentes valeurs de la variation de fréquence. (a) : populations finales calculées (rouge) par le modèle de Landau-Zener(ligne noire) en fonction de la variation de fréquence. (b) : Dynamique des populations pour des variations de fréquence de -80 MHz (noir), -90 MHz (rouge), -100 MHz (bleu) et -120 MHz (vert). . . . 170

7.6 Variation de population dans le niveau vibrationnel résonant $\phi_{v_{res}}$ pour des variations de fréquence différentes. Les simulations ont été faites pour une durée de l'impulsion de 100μs et une amplitude maximale de $\mathcal{E}_0 = 5 \times 10^{-7}$ W/cm^2. (a) : Populations finales calculées (rouge) et attendues par le modèle de Landau-Zener (ligne noire) en fonction de $\Delta\omega$. (b) : La dynamique de la population pour $\Delta\omega$=-4 (noir), -0.5 (rouge) et -0.25 (bleu) MHz. 171
7.7 Dynamique de la population dans le niveau vibrationnel résonant pour différentes valeurs de la fréquence du piège : $\omega_{rel} = 2\pi\times$ 100 (noir), 200 (rouge), 300 (bleu) et 400 (vert) kHz. Les simulations ont été faites pour une durée de l'impulsion de 100 μs, une variation de fréquence de l'impulsion laser de -4 MHz, et une amplitude maximale de 5 $\times 10^{-7}$ u.a.. 172
7.8 Dynamique de la population dans le niveau vibrationnel résonant pour $v_{res} = 56$ (noir) and v_{res} =59 (rouge). Les calculs ont été faits pour une durée de l'impulsion de 100μs, une variation de fréquence de -4 MHz, et une amplitude maximale de $\mathcal{E}_0 = 5 \times 10^{-7}$ u.a.. 172
7.9 Évolution des populations dans le premier état du piège $\phi_{g_1,N=0}$ (noir) et dans le niveau rovibrationnel $\phi_{g_2,v_{res}}$ (rouge). Les paramètres de l'impulsion utilisée dans la simulation sont : $T_{pulse} = 100$ μs, $\mathcal{E}_0$= 1.09 $\times 10^{-7}$ u.a., et une polarisation linéaire. 174
7.10 Modélisation d'un schéma STIRAP pour relaxer vibrationnellement des molécules occupant initialement l'état $v = 56$ vers le fondamental rovibronique $v = 0$. (a) : Identification de l'état intermédiaire le plus adapté pour le STIRAP en traçant les éléments de matrice du moment dipolaire de transition pour la transition de pompe (rouge) et la transition de descente (bleu). Les TDMEs de la transition de pompe en partant du premier état du piège sont aussi représentés en noir. (b) : Dynamique des populations durant le processus STIRAP. Les populations de l'état initial sont en noir et celles de l'état final sont en rouge. 176
7.11 Champ optimal obtenu pour la séquence $[3 \rightarrow 0]$. L'évolution des populations est représentée sur l'encadré (a) avec $v = 3$ en bleu, $v = 1$ en rouge et $v = 0$ en noir. Le champ est représenté sur l'encadré (b). La transformée de Fourier de celui-ci est représentée sur l'encadré (c). Deux pics sont clairement distincts aux nombres d'onde 110 cm^{-1} et 73 cm^{-1}. Un troisième pic plus faible apparaît à 37 cm^{-1} . Les dépendances temporelles des amplitudes du champ à ces nombres d'onde sont représentées sur l'encadré (d) avec 110 cm^{-1} en noir, 73 cm^{-1} en rouge et 37 cm^{-1} en bleu. 180
7.12 Champ optimal obtenu pour la séquence $[11 \rightarrow 7 \rightarrow 3]$. L'évolution des populations est représentée sur l'encadré (a) avec $v = 11$ en bleu, $v = 7$ en rouge et $v = 3$ en noir. Le champ est représenté sur l'encadré (b). La transformée de Fourier de celui-ci est représentée sur l'encadré (c). Deux pics sont clairement distincts aux nombres d'onde 126 cm^{-1} et 137 cm^{-1}. Deux pics plus faibles apparaissent à 67 cm^{-1} et 70 cm^{-1}. Les dépendances temporelles des amplitudes du champ à ces nombres d'onde sont représentées sur l'encadré (d) avec 137 cm^{-1} en noir, 126 cm^{-1} en rouge, 70 cm^{-1} en bleu et 67 cm^{-1} en vert. 181

7.13 Champ optimal obtenu pour la séquence [30 → 21 → 16 → 11]. L'évolution des populations est représentée sur l'encadré (a) avec v=30 en noir, v=21 en rouge, v=16 en bleu et v=11 en vert. Le champ est représenté sur l'encadré (b). La transformée de Fourier de celui-ci est représentée sur l'encadré (c). Trois pics sont clairement distincts aux nombres d'onde 123 cm^{-1},141 cm^{-1} et 180 cm^{-1}. Les dépendances temporelles des amplitudes du champ à ces nombres d'onde sont représentées sur l'encadré (d) avec 180 cm^{-1} en noir, 141 cm^{-1} en rouge et 123 cm^{-1} en bleu. 182
7.14 Champ optimal obtenu pour la séquence [56 → 48 → 39 → 30]. L'évolution des populations est représentée sur l'encadré (a) avec $v = 56$ en noir, $v = 48$ en rouge, $v = 39$ en bleu et $v = 30$ en vert. Le champ est représenté sur l'encadré (c). La transformée de Fourier de celui-ci est représentée sur l'encadré (c). Trois pics sont clairement distincts aux nombres d'onde 30 cm^{-1},75 cm^{-1} et 126 cm^{-1}. Deux pics plus faibles apparaissent à 45 et 156 cm^{-1}. Les dépendances temporelles des amplitudes du champ à ces nombres d'onde sont représentées sur l'encadré (d) avec 126 cm^{-1} en noir, 75 cm^{-1} en rouge, 30 cm^{-1} en bleu, 156 cm^{-1} en vert et 45 cm^{-1} en violet. 183
7.15 Dynamique des populations en appliquant le champ optimal obtenu à partir du premier champ initial où toutes les amplitudes ont été fixées à 1.0 $^{-4}$ u.a. 184
7.16 Dynamique des populations en appliquant le champ optimal obtenu à partir du deuxième champ initial où les amplitudes des impulsions intermédiaires sont plus importantes que celles de la première et de la dernière. Pour les autres impulsions, les valeurs des paramètres sont les mêmes que pour le premier champ initial. . . 185
7.17 Dynamique des populations en appliquant le champ optimal obtenu à partir du troisième champ initial où les amplitudes des impulsions $v = 2 \rightarrow v = 1$, $v = 3 \rightarrow v = 2$, $v = 48 \rightarrow v = 39$ et $v = 30 \rightarrow v = 39$ sont mises à 1.0×10^{-5} u.a.. Pour les autres impulsions, les valeurs des paramètres sont les mêmes que pour le deuxième champ initial. 185
7.18 Dynamique des populations en appliquant le champ optimal obtenu à partir du quatrième champ initial où l'impulsion de la première transition est mise à $1.0 \times 10^{-}6$ u.a.. Pour les autres impulsions, les valeurs des paramètres sont les mêmes que pour le troisième champ initial. 186
7.19 Dynamique de la somme des populations des niveaux $v = 0, 1, 2, 3, 6, 11, 16, 21, 30, 39, 48$ et 56 en appliquant le champ optimal à partir des premier (noir), second (rouge), troisième (vert) et quatrième (bleu) champs initiaux. 186
7.20 (a) Transformée de Fourier du champ optimal obtenu à partir du quatrième champ initial. 187

8.1 Spectre expérimental qui montre les résonances de photoassociation de ^{85}Rb en l'absence de cavité. L'axe des ordonnées montre des fluorescences normalisées des atomes du MOT. Cette fluorescence est une mesure du nombre d'atomes dans le MOT. Δ est le décalage de fréquence du laser de photoassociation par rapport à la transition atomique. Les graphes (a, b, c, d) sont pour des désaccords de plus en plus grands (indiqués en abscisse). [198] 191
8.2 Spectre expérimental qui montre la résonance de photoassociation à un désaccord de -57.5 GHz, en présence d'une cavité. L'équivalent en absence de cavité est montré sur la figure 8.1 (c). [198] 192

8.3 Dépendance de la fluorescence du MOT en fonction de l'intensité du laser de photoassociation couplé à une cavité. Le laser est décalé vers le rouge (désaccord négatif). La fluorescence du MOT est normalisée par rapport à celle en l'absence du laser de photoassociation. [198] 192
8.4 Dépendance de la fluorescence du MOT en fonction de l'intensité du laser de photoassociation couplé à une cavité. Le laser est décalé vers le bleu (désaccord positif). La fluorescence du MOT est normalisée par rapport à celle en l'absence du laser de photoassociation. [198] 193
8.5 Dépendance de la fluorescence du MOT avec l'intensité du laser de photoassociation au voisinage d'une résonance de photoassociation. Sur tous les graphes, les carrés noirs vides correspondent aux mesures faites à résonance, alors que les cercles rouges pleins et les triangles bleus vides correspondent aux mesures faites hors résonance, décalé respectivement vers le rouge et le bleu. Les desaccords atomiques correspondants sont (a) [-23.29 GHz, -22.49 GHz, -21.50 GHz], (b) [-24.79 GHz, -24.19 GHz, -23.49 GHz], et (c) [-59.81 GHz, -57.91 GHz, -56.21 GHz]. [198] 193
8.6 Dépendance de la fluorescence du MOT avec l'intensité du laser de photoassociation en absence d'une cavité. La fluorescence du MOT est normalisée à celle en l'absence du laser de photoassociation. Le désaccord du laser de photoassociation est par rapport à la transition atomique. [198] 194
8.7 Variation en fonction de l'intensité du rapport F_{PA}/F_G pour trois différents désaccords atomiques. Le laser n'est pas sur une résonance de photoassociation. 199
8.8 Variation du taux de photoassociation β_{PA} pour trois différents désaccords atomiques. 199
8.9 Profil des densités atomiques pour différentes intensités du laser de photoassociation décalé vers le rouge (par rapport à la transition atomique), (a) pour les directions x et y, et (b) pour la direction z. Les paramètres prennent les valeurs : $s_m = 2$,$\gamma_{at} = 2\pi \times 6$ MHz, $\Delta_{MOT} = 2\pi \times 12$ MHz, $\Delta_{at} = -10$ GHz et $w_{PA} = 78\mu$m. [198] 201
8.10 Profil des densités atomiques pour différentes intensités du laser de photoassociation décalé vers le bleu (par rapport à la transition atomique), (a) pour les directions x et y, et (b) pour la direction z. Les paramètres prennent les mêmes valeurs que précédemment sauf $\Delta_{at} = +10$ GHz. [198] 201

Liste des tableaux

2.1 Notations adoptées pour les différents moments angulaires d'une molécule diatomique 23
2.2 Principales constantes spectroscopiques des états électroniques de RbSr corrélés aux trois premières limites de dissociation. R_e est la distance d'équilibre, D_e est l'énergie de liaison et ω_e est la constante harmonique de vibration. 37
2.3 Constantes spectroscopiques principales des états électroniques de RbSr comprenant l'interaction spin-orbite. Les limites de dissociation correspondantes sont également indiquées. R_e est la distance d'équilibre, D_e est la profondeur du puits et ω_e est la fréquence harmonique de vibration. 44

4.1 Méthodologie pour le calcul des taux de photoassociation pour la limite de dissociation ^{87}Rb($5s\,^2S_{1/2}$)+^{84}Sr($5s5p\,^3P_{0,1,2}$). 102
4.2 Méthodologie pour le calcul des taux de photoassociation pour la limite de dissociation ^{87}Rb($5\mathrm{p}\,^2P_{1/2,3/2}$)+^{84}Sr($5s^2\,^1S_0$)). 104
4.3 Méthodologie de l'étude de la formation de molécule pour la limite de dissociation ^{87}Rb($5s\,^2S_{1/2}$)+^{84}Sr($5s5p\,^3P_{0,1,2}$). 109
4.4 Méthodologie de l'étude de la formation de molécules ultra-froides pour la limite de dissociation ^{87}Rb($5\mathrm{p}\,^2P_{1/2,3/2}$)+^{84}Sr($5s^2\,^1S_0$). 112

5.1 Méthodologie des calculs pour la prédiction des schémas STIRAP. 126
5.2 Caractéristiques des transitions optimales pour le schéma STIRAP dans un piège via un niveau vibrationnel intermédiaire appartenant à un état électronique excité tendant vers la limite de dissociation Rb($5p\,^2P_{1/2}$)+Sr($5s^2\,^1S_0$). L'état initial est le premier niveau du piège avec une énergie de 5×10^{-6} cm^{-1} (ou 150 kHz) au-dessus de la limite de dissociation du fondamental Rb($5s\,^2S_{1/2}$)+Sr($5s^2\,^1S_0$). Le niveau final est indiqué avec l'indice négatif v_f en partant de cette limite de dissociation Rb($5s\,^2S_{1/2}$)+Sr($5s^2\,^1S_0$), avec une énergie de liaison E_f. L'indice vibrationnel v_e^1 et l'énergie de liaison E_e d'un certain nombre d'états intermédiaires optimaux sont indiqués. Les fréquences ω_{P_1} et ω_{D_1}, et les carrés des éléments de matrice du moment dipolaire de transition correspondant aux transitions de pompe et de descente, sont aussi spécifiés. Les nombres entre parenthèses correspondent aux puissances de 10. 127
5.3 Méthodologie des simulations du STIRAP et de ses extensions. 129
5.4 Évolution de la population maximale de l'état intermédiaire $|v_e^1\rangle$ en fonction des amplitudes des impulsions de pompe et de descente (prises comme égales dans les simulations $\mathcal{E}_{P_1} = \mathcal{E}_{D_1}$). 130
5.5 Influence de la durée des impulsions sur la population finale de $|f\rangle$ et la population maximale de $|e^1\rangle$. Les résultats viennent de simulations effectuées sur une base étendue comprenant 20 états du piège. 132

5.6 Caractéristiques des transitions optimales pour les différents schémas STIRAP permettant de transférer une molécule faiblement liée vers l'état vibrationnel fondamental absolu $v'' = 0$. L'indice vibrationnel v_e et l'énergie de liaison E_e d'un certain nombre de niveaux intermédiaires optimaux sont indiqués. Les fréquences E_{pump} et E_{dump}, et les carrés des élements de matrice du moment dipolaire de transition (TDME) correspondant aux transitions de pompe et de descente, sont aussi spécifiés. Les nombres entre parenthèses correspondent aux puissances de 10. 135

6.1 Méthodologie pour l'étude du contrôle de la longueur de diffusion inter-espèce à l'aide d'une LASIFR. 149
6.2 Méthodologie pour l'étude des LASIFR dans un piège harmonique confinant. . . 152

7.1 Méthodologie pour déterminer des impulsions optimales à partir du modèle de Landau-Zener. 165
7.2 Valeurs des paramètres permettant un transfert de 99 % de population dans l'état résonant à l'aide d'un passage adiabatique en partant du premier état du piège. τ : durée de l'impulsion ; α : taux de dérive ; I_0 : intensité maximale ; v_{res} : nombre quantique vibrationnel de la résonance. Le laser a une polarisation linéaire. 166
7.3 Valeurs des paramètres permettant un transfert de 99 % de population dans l'état résonant à l'aide d'un passage adiabatique en partant du premier état du piège. τ : durée de l'impulsion ; α : taux de dérive ; I_0 : intensité maximale ; v_{res} : nombre quantique vibrationnel de la résonance. Le laser a une polarisation circulaire. 166
7.4 Méthodologie des simulations de passages adiabatiques et d'impulsions-π. 167
7.5 Méthodologie pour déterminer des impulsions π optimales 173
7.6 Paramètres d'une impulsion gaussienne pour obtenir une impulsion π généralisée. Une polarisation linéaire est utilisée. 174
7.7 Paramètres d'une impulsion gaussienne pour obtenir une impulsion π généralisée. Une polarisation circulaire est utilisée. 174
7.8 Caractéristiques des transitions optimales pour le schéma STIRAP via un niveau vibrationnel appartenant à l'état $(2)|\Omega| = 1/2$. Le niveau initial est le niveau vibrationnel $v = 56$ avec une énergie de liaison de 6.56 cm^{-1}. Le niveau final est le fondamental rovibronique avec une énergie de liaison de 1054.34 cm^{-1}. L'indice vibrationnel v_e et l'énergie de liaison E_e des deux états intermédiaires optimaux sont indiqués. Les énergies E_{pump} et E_{dump}, et les carrés des élements de matrice du moment dipolaire de transition correspondant aux transitions de pompe et de descente, sont aussi spécifiés. Les nombres entre parenthèses correspondent aux puissances de 10. 176
7.9 Caractéristiques des transitions sélectionnées dans les séquences d'impulsions infrarouges, impliquées dans la relaxation vibrationnelle de l'état $v = 56$ vers le fondamental absolu $v = 0$. Les éléments de matrice du moment dipolaire permanent (PDME) de la transition sont indiqués. Les amplitudes $\mathcal{E}_0$ d'une impulsion π (avec $\tau = 1.4$ ns) pour faire un transfert complet entre les deux états sont également mises. 178
7.10 Méthodologie de la détermination de la séquence d'impulsions infrarouges en utilisant la théorie du contrôle optimal. 178

Bibliographie

[1] C. N. Cohen-Tannoudji. *Rev. Mod. Phys.*, 70 :707–719, 1998.

[2] H. J. Metcalf and P. van der Straten. *J. Opt. Soc. Am. B*, 20 :887–908, 2003.

[3] W. D. Phillips and H. J. Metcalf. *Phys. Rev. Lett.*, 48 :596, 1982.

[4] J. Dalibard and W. D. Phillips. *Bull. Am. Phys. Soc.*, 30 :748, 1985.

[5] S. Chu and C. Wieman. *J. Opt. Soc. Am. B*, 6 :1961–2288, 1989.

[6] P. D. Lett, R. N. Watts, C. I. Westbrook, W. D. Phillips, P. L. Gould, and H. J. Metcalf. *Phys. Rev. Lett.*, 61 :169, 1988.

[7] J. Dalibard and C. N. Cohen-Tannoudji. *J. Opt. Soc. Am. B*, 6 :2023–2045, 1989.

[8] C. J. Pethick and H. Smith. *Bose-Einstein Condensation in Dilute Gases*. Cambridge University Press, 2008.

[9] C. S. Adams, H. J. Lee, N. Davidson, M. Kasevich, and S. Chu. *Phys. Rev. Lett.*, 74 :3577, 1995.

[10] M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman, and E. A. Cornell. *Science*, 269 :198, 1995.

[11] K. B. Davis, M. O. Mewes, M. R. Andrews, N. J. van Druten, D. S. Durfee, D. M. Kurn, and W. Ketterle. *Phys. Rev. Lett.*, 75 :3969, 1995.

[12] J. J. McClelland, A. V. Steele, B. Knuffman, K. A. Twedt, A. Schwarzkopf, and T. M. Wilson. *App. Phys. Rev.*, 3 :011302, 2016.

[13] C. Salomon, J. Dalibard, A. Aspect, H. J. Metcalf, and C. N. Cohen-Tannoudji. *Phys. Rev. Lett.*, 59 :1659, 1987.

[14] I. Bloch. *Nature Physics*, 1 :23–30, 2005.

[15] I. Ushijima and H. Katori. *Phys. Rev. Lett.*, 121 :263202, 2018.

[16] S. M. Brewer, J.-S. Chen, A. M. Hankin, E. R. Clements, C. W. Chou, D. J. Wineland, D. B. Hume, and D. R. Leibrandt. *Phys. Rev. Lett.*, 123 :033201, 2019.

[17] I. Bloch, J. Dalibard, and S. Nascimbène. *Nat. Phys.*, 8 :267–276, 2012.

[18] C. Gross and I. Bloch. *Science*, 357 :995–1001, 2017.

[19] D. Jaksch. *Cont. Phys.*, 45 :367–381, 2007.

[20] J. J. Hudson, D. M. Kara, I. J. Smallman, B. E. Sauer, M. R. Tarbutt, and E. A. Hinds. *Nature*, 473 :493–496, 2011.

[21] J. Baron ACME Collaboration, W. C. Campbell, D. DeMille, J. M. Doyle, and G. Gabrielse. *Science*, 343 :236–272, 2014.

[22] E. R. Hudson, H. J. Lewandowski, B. C. Sawyer, and J. Ye. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :143004, 2006.

[23] S. Truppe, R. J. Hendricks, S. K. Tokunaga, H. J. Lewandowski, M. G. Kovlov, C. Henkel, E. A. Hinds, and M. R. Tarbutt. *Nat. Comm.*, 4 :2600, 2013.

[24] S. K. Tokunaga, C. Stoeffer, F. Auguste, A. Shelkovnikov, C. Daussy, A. Amy-Klein, C. Chardonnet, and B. Darquié. *Mol. Phys.*, 111 :14–15, 2013.

[25] B. Yan, A. Moses, B. Gadway, J. P. Covey, K. R. A. Hazzard, A. M. Rey, D. S. Jin, and J. Ye. *Nature*, 501 :521–525, 2013.

[26] R. Barnet, D. Petrov, M. Lukin, and E. Demler. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :190401, 2006.

[27] B. Gadway and B. Yan. *J. Phys. B*, 49 :152002, 2016.

[28] T. Lahaye, C. Menotti, L. Santos, M. Lewenstein, and T. Pfau. *Rep. Prog. Phys.*, 72 :126401, 2009.

[29] S. A. Moses, J. P. Covey, M. T. Miecnikowski, D. S. Jin, and J. Ye. *Nature Physics*, 13 :13–20, 2017.

[30] D. DeMille. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :067901, 2002.

[31] S. F. Yelin, K. Kirby, and R. Côté. *Phys. Rev. A*, 74 :050301, 2006.

[32] A. André, D. DeMille, J. M. Doyle, M. D. Lukin, S. E. Maxwell, P. Rabi, R. J. Schoelkopf, and P. Zoller. *Nat. Phys.*, 2 :636–642, 2006.

[33] A. Micheli, G. K. Brennen, and P. Zoller. *Nature Physics*, 2 :341–347, 2006.

[34] S. N. Tohme and M. Korek. *Chem. Phys.*, 410 :37–44, 2013.

[35] Q. Shao, L. Deng, X. Xing, D. Gou, X. Kuang, and H. Li. *J. Phys. Chem. A*, 121 :2187–2193, 2017.

[36] M. Borkowski, P. S. Żuchowski, R. Ciurylo, P. S. Julienne, D. Kedziera, L. Mentel, P. Tecmer, F. Munchow, C. Bruni, and A. Görlitz. *Phys. Rev. A*, 88 :052708, 2013.

[37] D. A. Brue and J. M. Hutson. *Phys. Rev. A*, 87 :052709, 2013.

[38] J. Aldegunde and J. M. Hutson. *Phys. Rev. A*, 97 :042505, 2018.

[39] A. Guttridge, M. D. Frye, B. C. Yang, J. M. Hutson, and S. L. Cornish. *Phys. Rev. A*, 98 :022707, 2018.

[40] A. Guttridge, S. A. Hopkins, M. D. Frye, and J. J. McFerran. *Phys. Rev. A*, 97 :063414, 2018.

[41] R. Roy, R. Shrestha, A. Green, S. Gupta, M. Li, S. Kotochigova, A. Petrov, and C. H. Yuen. *Phys. Rev. A*, 94 :033413, 2016.

[42] T. M. Rvachov, H. Son, A. T. Sommer, S. Ebadi, J. J. Park, M. W. Zwierlein, W. Ketterle, and . O. Jamison. *Phys. Rev. Lett.*, 119 :143001, 2017.

[43] F. Schafer, N. Mizukami, P. Yu, S. Koibuchi, A. Bouscal, and Y. Takahashi. *Phys. Rev. A*, 98 :051602, 2018.

[44] D. A. Brue and J. M. Hutson. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :043201, 2012.

[45] R. Guérout, M. Aymar, and O. Dulieu. *Phys. Rev. A*, 82 :042508, 2010.

[46] P. S. Żuchowski, R. Guérout, and O. Dulieu. *Phys. Rev. A*, 90 :012507, 2014.

[47] T. Chen, S. Zin, X. Li, J. Qian, and Y. Wang. *Phys. Rev. A*, 89 :063402, 2014.

[48] J. V. Pototschnig, A. W. Hauser, and W. E. Ernst. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18 :5964, 2016.

[49] J. V. Pototschnig, G. Krois, F. Lackner, and W. E. Ernst. *J. Chem. Phys.*, 141 :234309, 2014.

[50] F. Lackner, G. Krois, T. Buchsteiner, J. V. Pototschnig, and W. E. Ernst. *Phys. Rev. Lett.*, 113 :153001, 2014.

[51] J. Jiang, Y. Cheng, and J. Mitroy. *J. Phys. B*, 46 :125004, 2013.

[52] P. S. Żuchowski, J. Aldegunde, and J. M. Hutson. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :153201, 2010.

[53] J. Mitroy and M. W. J. Bromley. *Phys. Rev. A*, 68 :052714, 2003.

[54] G. Gopakumar, M. Abe, M. Hada, and M. Kajita. *J. Chem. Phys.*, 140 :224303, 2014.

[55] B. Pasquiou, A. Bayerle, S. M. Tzanova, S. Stellmer, J. Szczepkowski, M. Parigger, R. Grimm, and F. Schreck. *Phys. Rev. A*, 88 :023601, 2013.

[56] A. Ciamei, J. Szczepkowski, A. Bayerle, V. Barbé, L. Reichsollner, S. M. Tzanova, C.-C. Chen, B. Pasquiou, A. Grochola, P. Kowalczyk, W. Jastrzebski, and F. Schreck. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20 :26221, 2018.

[57] T. Aoki, Y. Yamanaka, M. Takeuchi, Y. Torii, and Y. Sakemi. *Phys. Rev. A*, 87 :063426, 2013.

[58] V. Barbé, A. Ciamei, B. Pasquiou, L. Reichsöllner, F. Schreck, P. S. Żuchowski, and J. M. Hutson. *Nat. Phys.*, 14 :881, 2018.

[59] M. R. Tarbutt. *Cont. Phys.*, 59 :356–376, 2019.

[60] E. S. Shuman, J. F. Barry, and D. DeMille. *Nature*, 467 :820–823, 2010.

[61] J. F. Barry, D. J. MacCarron, E. B. Norrgard, M. H. Steinecker, and D. DeMille. *Nature*, 512 :286–289, 2014.

[62] V. Zhelyazkova, A. Cournol, T. E. Wall, A. Matsushima, J. J. Hudson, E. A. Hinds, M. R. Tarbutt, and B. E. Sauer. *Phys. Rev. A*, 89 :053416, 2014.

[63] B. Friedrich and J. M. Doyle. *ChemPhysChem*, 10 :604–623, 2009.

[64] H. L. Bethlem, G. Berden, and G. Meijer. *Phys. Rev. Lett.*, 83 :1558, 1999.

[65] N. Vanhaecke, U. Meier, M. Andrist, B. H. Meier, and F. Merkt. *Phys. Rev. A*, 75 :031402, 2007.

[66] E. Narevicius, C. G. Partney, A. Libson, J. Narevicius, I. Chavez, U. Even, and M. G. Raizen. *New J. Phys.*, 9 :358, 2007.

[67] H. R. Thorsheim, J. Weiner, and P. S. Julienne. *Phys. Rev. Lett.*, 58 :2420, 1987.

[68] A. Fioretti, D. Comparat, A. Crubellier, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, and P. Pillet. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :4402, 1998.

[69] J. Ulmanis, J. Deiglmayr, M. Repp, R. Wester, and M. Weidemüller. *Chem. Rev.*, 112 :4890–4927, 2012.

[70] K. M. Jones, E. Tiesinga, P. D. Lett, and P. S. Julienne. *Rev. Mod. Phys.*, 78 :483–535, 2001.

[71] Y. B. Band, I. Tikhonenkov, E. Pazy, M. Fleischhauer, and A. Vardi. *J. Mod. Phys.*, 54 :697–706, 2007.

[72] E. A. Donley, N. R. Claussen, S. T. Thompson, and C. E. Wieman. *Nature*, 417 :529–533, 2002.

[73] P. S. Julienne and E. Tiesinga. *J. Mod. Phys.*, 51 :1787–1806, 2004.

[74] K. Goral, T. Kohler, S. A. Gardiner, E. Tiesinga, and P. S. Julienne. *J. Phys. B*, 37 :3457–3500, 2004.

[75] F. H. Mies, E. Tiesinga, and P. S. Julienne. *Phys. Rev. A*, 61 :022721, 2000.

[76] I. Tikhonenkov, E. Pazy, Y. B. Band, M. Fleischhauer, and A. Vardi. *Phys. Rev. A*, 73 :043605, 2006.

[77] E. Hodby, S. T. Thompson, C. A. Regal, M. Greiner, A. C. Wilson, D. S. Jin, E. A. Cornell, and C. E. Wieman. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :120402, 2005.

[78] J. E. Williams, N. Nygaard, and C. W. Clark. *N. J. Phys.*, 8 :150, 2006.

[79] E. Timmermans, P. Tommasini, M. Hussein, and A. Kerman. *Phys. Rep.*, 315 :199–230, 1999.

[80] C. Chin, R. Grimm, P. S. Julienne, and E. Tiesinga. *Rev. Mod. Phys.*, 82 :1225, 2010.

[81] E. Tiesinga, B. J. Verhaar, and H. T. C. Stoof. *Phys. Rev. A*, 47 :4114–4122, 1993.

[82] F. Schwartz, T. O. Müller, and H. Friedrich. *Phys. Rev. A*, 85 :052703, 2012.

[83] J. Herbig, T. Kraemer, M. Mark, T. Weber, C. Chin, H.-C. Nägerl, and R. Grimm. *Science*, 301 :1510–1513, 2003.

[84] F. Seebelberg, N. Buchheim, Z.-K. Lu, T. Schneider, X.-Y. Luo, E. Tiemann, I. Bloch, and C. Gohle. *Phys. Rev. A*, 97 :013405, 2018.

[85] D. Borsalino, B. Londo no Florèz, R. Vexiau, O. Dulieu, N. Bouloufa-Maafa, and E. Luc-Koenig. *Phys. Rev. A*, 90 :033413, 2014.

[86] K. Winkler, F. Lang, G. Thalhammer, P. van der Staten, R. Grimm, and J. Hecker Denschlag. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :043201, 2007.

[87] E. Luc-Koenig, M. Vatasescu, and F. Masnou-Seeuws. *Eur. Phys. J. D*, 31 :239–262, 2004.

[88] C. P. Koch, R. Kosloff, E. Luc-Koenig, F. Masnou-Seeuws, and A. Crubellier. *J. Phys. B*, 39 :S1017–1041, 2006.

[89] C. P. Koch, M. Ndong, and R. Kosloff. *Faraday Discuss.*, 142 :389–402, 2009.

[90] C. P. Koch, E. Luc-Koenig, and F. Masnou-Seeuws. *Phys. Rev. A*, 73 :033408, 2006.

[91] E. Luc-Koenig, F. Masnou-Seeuws, and R. Kosloff. *Phys. Rev. A*, 76 :053415, 2007.

[92] J. L. Carini, S. Kallush, R. Kosloff, and P. L. Gould. *J. Phys. Chem. A*, 120 :3032–3041, 2015.

[93] J. L. Carini, S. Kallush, R. Kosloff, and P. L. Gould. *Phys. Rev. Lett.*, 115 :173003, 2015.

[94] S. Stellmer, B. Pasquiou, R. Grimm, and F. Schreck. *Phys. Rev. Lett.*, 109 :115302, 2012.

[95] A. Ciamei, A. Bayerle, C.-C. Chen, B. Pasquiou, and F. Schreck. *Phys. Rev. A*, 96 :013406, 2017.

[96] S. Kotochigova. *Phys. Rev. lett.*, 99 :073003, 2007.

[97] C. Brif, R. Chakrabarti, and H. Rabitz. *New J. Phys.*, 12 :075008, 2010.

[98] T. Brixner and G. Gerber. *Chemphyschem*, 4 :418–438, 2003.

[99] M. Dantus and V. V. Lozovoy. *Chem. Rev.*, 104 :1813–1859, 2004.

[100] P. von den Hoff, S. Thallmair, M. Kowalewski, R. Siemering, and R. de Vivie-Riedle. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 :14460–14485, 2012.

[101] L. Rybak, S. Amaran, L. Levin, M. Tomza, R. Moszynski, R. Kosloff, C. P. Koch, and Z. Amitay. *Phys. Rev. Lett.*, 107 :273001, 2011.

[102] L. Levin, W. Skomorowski, L. Rybak, R. Kosloff, C. P. Koch, and Z. Amitay. *Phys. Rev. Lett.*, 114 :233003, 2015.

[103] J. Brown and A. Carrington. *Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules*. Cambridge University Press, 2003.

[104] H. Lefebvre-Brion and R. W. Field. *The Spectra and Dynamics of Diatomics Molecules*. Academic Press Inc, 2004.

[105] M. Aymar, O. Dulieu, and F. Spiegelman. *J. Phys. B*, 39 :S905–S927, 2006.

[106] R. Vexiau, D. Borsalino, M. Lepers, A. Orban, M. Aymar, O. Dulieu, and N. Bouloufa-Maafa. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 36 :709, 2017.

[107] P. Durand and J. C. Barthelat. *Chem. Phys. Lett.*, 27 :191, 1974.

[108] P. Durand and J. C. Barthelat. *Theor. Chim. Acta*, 38 :283, 1975.

[109] M. Foucrault, P. Millié, and J. P. Daudey. *J. Chem. Phys.*, 96 :1257, 1992.

[110] O. Dulieu and A. OSterwalder. *Cold CHemistry, Molecular Scattering and Reactivity Near Absolute Zero.* Royal Society of Chemistry, 2018.

[111] C. N. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique quantique 1.* Editions Hermann, 1997.

[112] C. N. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique quantique 2.* Editions Hermann, 1997.

[113] J. Jiang, Y. Cheng, and J. Mitroy. *J. Phys. B*, 46 :125004, 2013.

[114] I. K. Sorensen, S. Knecht, T. Fleig, and C. M. Marian. *J. Phys. Chem. A*, 113 :12607, 2009.

[115] M. Aymar, O. Dulieu, and F. Spiegelman. *J. Phys. B*, 39 :S905, 2006.

[116] C. Bahrim, H. Kucal, and F. Masnou-Seeuws. *Phys. Rev. A*, 56 :1305–1320, 1997.

[117] V. Kokoouline, O. Dulieu, R. Kosloff, and F. Masnou-Seeuws. *J. Chem. Phys.*, 110 :9865, 1999.

[118] K. Willner, O. Dulieu, and F. Masnou-Seeuws. *J. Chem. Phys.*, 120 :548, 2004.

[119] S. Kallush and R. Kosloff. *Chem. Phys. Lett.*, 433 :221–227, 2006.

[120] O. A. Rubtsova, V. I. Kukulin, and V. N. Pomerantsev. *Ann. Phys.*, 360 :613–654, 2015.

[121] O. Dulieu and P. S. Julienne. *J. Chem. Phys.*, 103 :60, 1995.

[122] O. Dulieu, R. Kosloff, F. Masnou-Seeuws, and G. Pichler. *J. Chem. Phys.*, 107 :10633, 1997.

[123] S. Kallush, R. Kosloff, and F. Masnou-Seeuws. *Phys. Rev. A*, 75 :043404, 2007.

[124] V. Kokoouline, O. Dulieu, R. Kosloff, and F. Masnou-Seeuws. *Phys. Rev. A*, 62 :032716, 2000.

[125] V. Kokoouline, O. Dulieu, and F. Masnou-Seeuws. *Phys. Rev. A*, 62 :022504, 2000.

[126] P. Pellegrini, O. Dulieu, and F. Masnou-Seeuws. *Eur. Phys. J. D*, 20 :77–86, 2002.

[127] D.J. Tannor. *Introduction to Quantum Mechanics : A Time Dependent Perspective.* University Science Book, 2007.

[128] H. Friedrich. *Scattering Theory.* Springer, 2016.

[129] J. R. Taylor. *Scattering Theory : The Quantum Theory on Nonrelativistic Collisions.* Wiley, 1972.

[130] H. Feshbach. *Ann. Physics*, 5 :357–390, 1958.

[131] H. Feshbach. *Ann. Physics*, 19 :287–313, 1962.

[132] U. Fano. *Phys. Rev.*, 124 :1866–1878, 1961.

[133] C. N. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg. *Processus d'interaction entre photons et atomes.* EDP Sciences, 2001.

[134] L. Landau. *Physics of the Soviet Union*, 2 :46–51, 1932.

[135] C. Zener. *Proceeding of the Royal Society of London*, 137 :692–702, 1932.

[136] E. C. G. Stueckelberg. *Helvetica Physica Acta*, 5 :369, 1932.

[137] G. G. Grigoryan and Y. T. Pashayan. *Opt. Comm.*, 198 :107–113, 2001.

[138] U. Gaubatz, P. Rudecki, S. Schiemann, and K. Bergmann. *J. Chem. Phys.*, 92 :5363, 1990.

[139] N. V. Vitanov, T. Halfmann, B. W. Shore, and K. Bergmann. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 52 :763–809, 2001.

[140] M. P. Fewell, B. W. Shore, and K. Bergmann. *Aust. J. Phys.*, 50 :281–308, 1997.

[141] K. Bergmann, N. V. Vitanov, and B. W. Shore. *J. Chem. Phys.*, 142 :170901, 2015.

[142] K. Bergmann, T. Theuer, and B. W. Shore. *Rev. Mod. Phys.*, 70 :1003–1025, 1998.

[143] N. V. Vitanov, A. A. Rangelov, B. W. Shore, and K. Bergmann. *Rev. Mod. Phys.*, 89 :015006, 2017.

[144] B. W. Shore, K. Bergmann, J. Oreg, and S. Rosenwaks. *Phys. Rev. A*, 44 :7442–7447, 1991.

[145] V. S. Malinovsky and D. J. Tannor. *Phys. Rev. A*, 56 :4929–4937, 1997.

[146] I. R. Sola, V. S. Malinovsky, and D. J. Tannor. *Phys. Rev. A*, 60 :3081–3090, 1999.

[147] J. Werschnik and E. K. U. Gross. *J. Phys. B*, 40 :R175, 2007.

[148] D. Sugny, S. Vranckx, M. Ndong, N. Vaeck, O. Atabek, and M. Desouter-Lecomte. *Phys. Rev. A*, 90 :053404, 2014.

[149] K. Sundermann and R. de Vivie-Riedle. *J. Chem. Phys.*, 110 :1896, 1999.

[150] W. Zhu, J. Botina, and H. Rabitz. *J. Chem. Phys.*, 108 :1953, 1998.

[151] Y. Ohtsuki, W. Zhu, and H. Rabitz. *J. Chem. Phys.*, 110 :9825, 1999.

[152] J. P. Palao and R. Kosloff. *Phys. Rev. A*, 68 :062308, 2003.

[153] J. L. Bohn and P. S. Julienne. *Phys. Rev. A*, 60 :414–425, 1999.

[154] R. Napolitano. *Bra. J. Phys.*, 27 :162–177, 1997.

[155] R. Napolitano, J. Weiner, C. J. Williams, and P. S. Julienne. *Phys. Rev. Lett.*, 73 :1352–1355, 1994.

[156] R. Napolitano. *Phys. Rev. A*, 57 :1164–1175, 1998.

[157] M. Theis, G. Thalhammer, K. Winkler, M. Hellwig, G. Ruff, R. Grimm, and J. H. Denschlag. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :123001, 2004.

[158] A. Fioretti, C. Amiot, C. M. Diou, O. Dulieu, M. Mazzoni, G. Smirne, and G. Gabbanini. *Eur. Phys. J. D*, 15 :189–198, 2001.

[159] A. Vardi and M. Shapiro. *Opt. Exp.*, 4 :91–106, 1999.

[160] A. C. Han, E. Shapiro, and M. Shapiro. *J. Phys. B*, 44 :154018, 2011.

[161] C. P. Koch and M. Shapiro. *Chem. Rev.*, 112 :4928–4948, 2012.

[162] E. Kuznetsova, M. Gacesa, P. Pellegrini, S. F. Yelin, and R. Côté. *New. J. Phys.*, 11 :055028, 2008.

[163] E. A. Shapiro, M. Shapiro, A. Pe'er, and J. Ye. *Phys. Rev. A*, 75 :013405, 2007.

[164] A. Vardi, D. Abrashkevich, E. Frishman, and M. Shapiro. *J. Chem. Phys.*, 107 :6166, 1997.

[165] A. Ciamei, A. Bayerle, B. Pasquiou, and F. Schreck. *EPL*, 119 :46001, 2017.

[166] M. Mackie and J. Javanainen. *J. Mod. Opt.*, 47 :2645–2652, 2000.

[167] M. Mackie, K. Harkonen, A. Collin, K.-A. Suominen, and J. Javanainen. *Phys. Rev. A*, 70 :013614, 2004.

[168] K. Winkler, G. Thalhammer, M. Theis, H. Ritsch, R. Grimm, and J. Hecker Denschlag. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :063202, 2005.

[169] M. Lewenstein, A. Sanpera, and V. Ahufinger. *Ultracold Atoms in Optical Lattices*. Oxford University Press, 2012.

[170] L. R. Liu, J. D. Hood, Y. Yu, J. T. Zhang, N. R. Hutzler, T. Rosenband, and K. K. Ni. *Science*, 360 :900–903, 2018.

[171] L. R. Liu, J. D. Hood, Y. Yu, J. T. Zhang, K. Wang, Y.-W. Lin, T. Rosenband, and K. K. Ni. *Phys. Rev. X*, 9 :021039, 2019.

[172] S. Grishkevich and A. Saenz. *Phys. Rev. A*, 76 :022704, 2007.

[173] S. Grishkevich and A. Saenz. *Phys. Rev. A*, 80 :013403, 2009.

[174] S. Grishkevich, S. Sala, and A. Saenz. *Phys. Rev. A*, 84 :062710, 2011.

[175] T. Busch, B.-G. Englert, K. Rzazewski, and M. Wilkens. *Foundations of Physics*, 28 :549–559, 1998.

[176] K. Winkler, F. Lang, G. Thalhammer, P. v.d. Straten, R. Grimm, and J. Hecker Denschlag. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :043201, 2007.

[177] P. Pellegrini, M. Gacesa, and R. Côté. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :053201, 2008.

[178] B. Deb. *J. Phys. B*, 43 :085208, 2010.

[179] D. Chakraborty, J. Hazra, and B. Deb. *J. Phys. B*, 44 :095201, 2011.

[180] B. Deb and A. Rakshit. *J. Phys. B*, 42 :195202, 2009.

[181] B. Deb and G.S. Agarwal. *J. Phys. B*, 42 :215203, 2009.

[182] P. Pellegrini and R. Côté. *New J. Phys.*, 11 :055047, 2009.

[183] B. Deb and G. S. Agarwal. *Phys. Rev. A*, 90 :063417, 2014.

[184] O. Atabek, R. Lefebvre, C. Lefebvre, and T. T. Nguyen-Dang. *Phys. Rev. A*, 77 :043413, 2008.

[185] H. Friedrich and D. Wintgen. *Phys. Rev. A*, 32 :3231–3242, 1985.

[186] O. Atabek, R. Lefebvre, M. Lepers, A. Jaouadi, O. Dulieu, and V. Kokoouline. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :173002, 2011.

[187] O. Atabek, R. Lefebvre, A. Jaouadi, and M. Desouter-Lecomte. *Phys. Rev. A*, 87 :031403, 2013.

[188] A. Leclerc, D. Viennot, G. Jolicard, R. Lefebvre, and O. Atabek. *Phys. Rev. A*, 94 :043409, 2016.

[189] R. Lefebvre, A. Jaouadi, and O. Dulieu O. Atabek. *Phys. Rev. A*, 84 :043428, 2011.

[190] T.-S. Ho, S.-I Chu, and J. V. Tietz. *Chem. Phys. Lett.*, 96 :464–471, 1983.

[191] V.S. Malinovsky and J. L. Krause. *Eur. Phys. J. D*, 14 :147–155, 2001.

[192] L. Allen and J. H. Eberly. *Optical resonance and Two-Level-Atoms*. Dover Books, 1987.

[193] N. Kumar, U. Singh, T. P. Singh, and A. K. Sinha. *J. Fus. Ener.*, 30 :257–276, 2011.

[194] T. Idehara and S. P. Sabchevski. *J. IR MW THZ W.*, 38 :62–86, 2017.

[195] H. A. Hafez, X. Chai, A. Ibrahim, S. Mondal, D. Ferachou, X. Ropagnol, and T. Ozaki. *J. Opt.*, 18 :093004, 2016.

[196] M. C. Hoffmann and J. A. Fulop. *J. Phys. D*, 44 :083001, 2011.

[197] D. J. Paul. *Las. Phot. Rev.*, 4 :610–632, 2010.

[198] R. Sawant. *Interactions between ultracold dilute gas of atoms, ions, and cavity.* PhD thesis, Raman Research Institute, 2018.

[199] R. Sawant, O. Dulieu, and S. A. Rangwala. *Phys. Rev. A*, 97 :063405, 2018.

[200] H. J. Metcalf and P. van der Straten. *Laser Cooling and Trapping*. Springer-Verlag, 2013.

[201] M. Junker, D. Dries, C. Welford, J. Hitchcock, Y. P. Chen, and R. G. Hulet. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :060406, 2008.

[202] R. Sawant, A. Devolder, S. Rangwala, and O. Dulieu. *In preparation*.

[203] G. Quéméner and P. S. Julienne. *Chem. Rev.*, 112 :4949–5011, 2012.

[204] L. Lassabliere ND G. Quemener. *Phys. Rev. Lett.*, 121 :163402, 2018.

[205] J. Pérez-Ríos, M. Lepers, and O. Dulieu. *Phys. Rev. Lett.*, 115 :073201, 2015.

[206] T. Seideman and M. Shapiro. *J. Chem. Phys.*, 88 :5525, 1988.

[207] T. Seideman and M. Shapiro. *J. Chem. Phys.*, 92 :2328, 1990.

[208] T. Seideman and M. Shapiro. *J. Chem. Phys.*, 94 :7910, 1991.

[209] A. Vardi and M. Shapiro. *J. Chem. Phys.*, 111 :7713, 1999.

[210] T. Seideman, J. L. Krause, and M. Shapiro. *Chem. Phys. Lett.*, 173 :169–174, 1990.

[211] A. Vardi and M. Shapiro. *Phys. Rev. A*, 58 :1352–1360, 1998.

[212] A. Simoni, J.-M. Launay, and P. Soldán. *Phys. Rev. A*, 79 :032701, 2009.

[213] J-M. Launay H. Terrier and A. Simoni. *Phys. Rev. A*, 93 :032703, 2016.

université PARIS-SACLAY
ÉCOLE DOCTORALE
Ondes et Matière (EDOM)

Titre : Contrôle par laser de la formation de molécules polaires paramagnétiques ultra-froides

Mots clés : Molécules ultra-froides, contrôle cohérent, physique moléculaire

Résumé : La thèse se positionne dans le domaine des molécules ultra-froides, c'est-à-dire des molécules qui ont des vitesses correspondant à des températures de l'ordre du μK. L'obtention de gaz dilués moléculaires à ces températures peut ouvrir la porte à des applications importantes en simulation ou en informatique quantique. La thèse s'intéresse plus particulièrement à la formation de molécules dipolaires électriques et magnétiques. Celles-ci sont présagées pour être un système idéal dans l'optique d'un simulateur quantique du système réseau-spin, permettant de décrire le magnétisme dans les solides. Nous avons choisi l'exemple de la molécule RbSr qui fait l'objet actuellement d'une expérience à Amsterdam.
Nous avons donc exploré plusieurs alternatives basées sur l'emploi de laser pour la formation de molécules RbSr ultra-froides Nous avons d'abord considéré la photoassociation dont le principe est de coupler l'état de collision initial avec un état rovibrationnel d'un état électronique excité. L'étape d'émission spontanée qui suit forme des molécules dans l'état électronique fondamental. Nous avons également considéré le problème des pertes supplémentaires d'atomes lorsque le laser de photoassociation est intense et focalisé, mises en évidence dans une expérience à Bangalore.
Dans la suite de la thèse, nous avons exploré des méthodes cohérentes. Nous avons montré que des molécules faiblement liées de RbSr peuvent être formées à l'aide d'un STIRAP en partant de paires d'atomes isolées et confinées dans un isolant de Mott. Nous avons ensuite étudié leur stabilisation vers le niveau le plus profond de l'état fondamental de la molécule à l'aide d'un second STIRAP. Enfin, nous avons étudié des méthodes se déroulant uniquement dans l'état électronique fondamental. La formation est induite par l'utilisation d'une impulsion à dérive de fréquence induisant un passage adiabatique ou à l'aide d'une impulsion-pi. En plus, nous avons découvert que cette méthode formation peut être reliée à une résonance de Feshbach dans la représentation habillée par les photons, que nous avons appelée Résonance de Feshbach auto-induité assistée par Laser (LASIFR en anglais). Nous montrons qu'elles sont un outil prometteur et puissant pour le contrôle des propriétés de mélange de gaz d'atomes ultra-froids, comme par exemple la longueur de diffusion.

Title : Laser control of the formation of ultracold polar paramagnetic molecules

Keywords : Ultracold molecules, coherent control, molecular physics

Abstract : The thesis is positioned in the ultracold domain, i.e molecules which have velocities corresponding to microkelvin temperatures. The formation of molecular diluted gas at these temperatures are promising for important applications in quantum simulation, quantum information or in precision measurements. More particularly, the thesis is focused on the formation of molecules which are polar and paramagnetic. Some recent works are predicted that these molecules could be the ideal system for creating a quantum simulator of the lattice-spin system, which can describe the magnetism in solids. We have chosen the example of RbSr molecules for whose a experience runs in Amsterdam.
We explored some alternatives based on the use of lasers for the formation of ultracold RbSr molecules. First, we considered the photoassociation whose the principle is coupling the initial scattering state with a rovibrational level of an excited electronic state. The following spontaneous emission step creates molecules in the electronic ground state. We also considered the problem of atom losses observed by experiments in Bangalore, when a focused photoassociation laser is applied.
In the rest of the thesis, we explored coherent methods. Firstly, we showed a STIRAP sequence could create weakly bound molecules from isolated atomic pairs confined in a Mott insulator. Lastly, we explored some of these methods where the dynamic occurs only in the electronic ground state. The formation is induced by the use of a chirped pulse or a pi-pulse. We studied the factors of the transfer. Moreover, we discovered this method is related to a new kind of Feshbach resonances in the photon dressed picture, called Laser Assisted Self-Induced Feshbach Resonance (LASIFR). We showed LASIFR present the advantages of Magnetic and Optical Feshbach Resonances. They are a promising and powerful tool for the control of properties of quantum gas mixtures, like the interspecies scattering length.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France