

Orsay

N° d'ordre:

185

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

## THESE

*présentée pour obtenir*

le **TITRE de DOCTEUR EN SCIENCES**

*par*

**Mihaela VATASESCU**

*Sujet*

**ETUDE THEORIQUE DE LA REACTION DE PHOTOASSOCIATION  
ENTRE DEUX ATOMES DE CESIUM FROIDS: MISE EN EVIDENCE D'UN  
EFFET TUNNEL ET TRAITEMENT DEPENDANT DU TEMPS**

*Soutenue le 16 décembre 1999 devant la commission d'examen:*

Mr.	Jacques BAUDON	
Mr.	Olivier DULIEU	<i>Membre invité</i>
Mme.	Viorica FLORESCU	
Mr.	Didier LEMOINE,	<i>Rapporteur</i>
Mme.	Françoise MASNOU-SEEUWS	
Mr.	Ioan SCHNEIDER,	<i>Rapporteur</i>
Mr.	Victor SIDIS	



## Remerciements

*Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse Françoise Masnou-Seeuws, qui a eu la générosité d'accepter de diriger ma thèse en cotutelle et qui m'a transmis ses méthodes de travail. Je la remercie de m'avoir donné l'exemple de son courage et de son ouverture scientifique, qui m'ont beaucoup impressionnés pendant toutes ces années.*

*Je remercie mon directeur de thèse roumain, Viorica Florescu, pour la confiance et le soutien qu'elle m'a apportés pendant de nombreuses années. Je voudrais lui exprimer ici toute ma reconnaissance.*

*J'ai un très grand merci pour mon ami et deuxième "chef" français, Olivier Dulieu. Sa chaleur humaine, son amitié et sa générosité à partager tout ce qui est compréhension scientifique ou simplement manière de travailler m'ont souvent donné du réconfort et d'innombrables pensées de reconnaissance. Merci, Olivier.*

*Je remercie les directeurs du Laboratoire Aimé Cotton, Catherine Bréchnignac et Cristian Colliex, pour m'avoir accueillie dans le laboratoire et pour m'avoir permis de bénéficier d'excellentes conditions de travail. Je voudrais remercier également la Chaire de Mécanique Quantique de la Faculté de Physique de Bucarest pour m'avoir fourni l'accès aux moyens de calcul numérique.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Didier Lemoine et Ioan Schneider pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse, et je tiens aussi à remercier Jacques Baudon et Victor Sidis pour avoir accepté d'être dans mon jury de thèse. Merci beaucoup à V. Sidis de m'avoir fait profiter de ses observations sur mon manuscrit.*

*Je voudrais remercier Anne Crubellier pour les discussions scientifiques qu'on a eues ensemble, mais également pour son sourire de chaque jour et sa sereine gentillesse.*

*Je voudrais remercier Slava pour le travail qu'on a fait ensemble et pour les moments où j'ai bénéficié de son mélange spécial de gentillesse et efficacité.*

*Je remercie l'équipe expérimentale qui travaille au laboratoire sur la photoassociation du césium, et particulièrement Pierre Pillet, Daniel Comparat et Cyril Drag. Merci pour les discussions sur les "raies géantes" et pour la patience devant nos demandes renouvelées de spectres. Merci aussi à Claude Amiot.*

*Je tiens à remercier Jocelyne Sinzelle pour l'aide dans le travail sur les moyens informatiques et pour une rédaction de la thèse beaucoup facilitée par les formats latex qu'elle a mis à notre disposition.*

*Je remercie mes amis Victoria et Gabriel pour avoir été si proches de moi pendant toutes ces années.*

*Merci au laboratoire Aimé Cotton de m'avoir procuré le privilège de rencontrer des amis extraordinaires: Victoria, Marie-Laure, Frédéric, Gabriel, Igor, Boichanh, Alexandre, Patrick, Mehrez, Nadia, Said ... Ce serait difficile de les remercier pour la joie que j'ai souvent connue grâce à leur présence de tous les jours.*

*Merci à Setra pour le bonjour de chaque jour au café de 11 heures.*

*Il y a sans doute d'autres merci, présents sur cette page, qui est la seule parmi toutes ces pages à être véritablement sans fin.*





# Table des matières

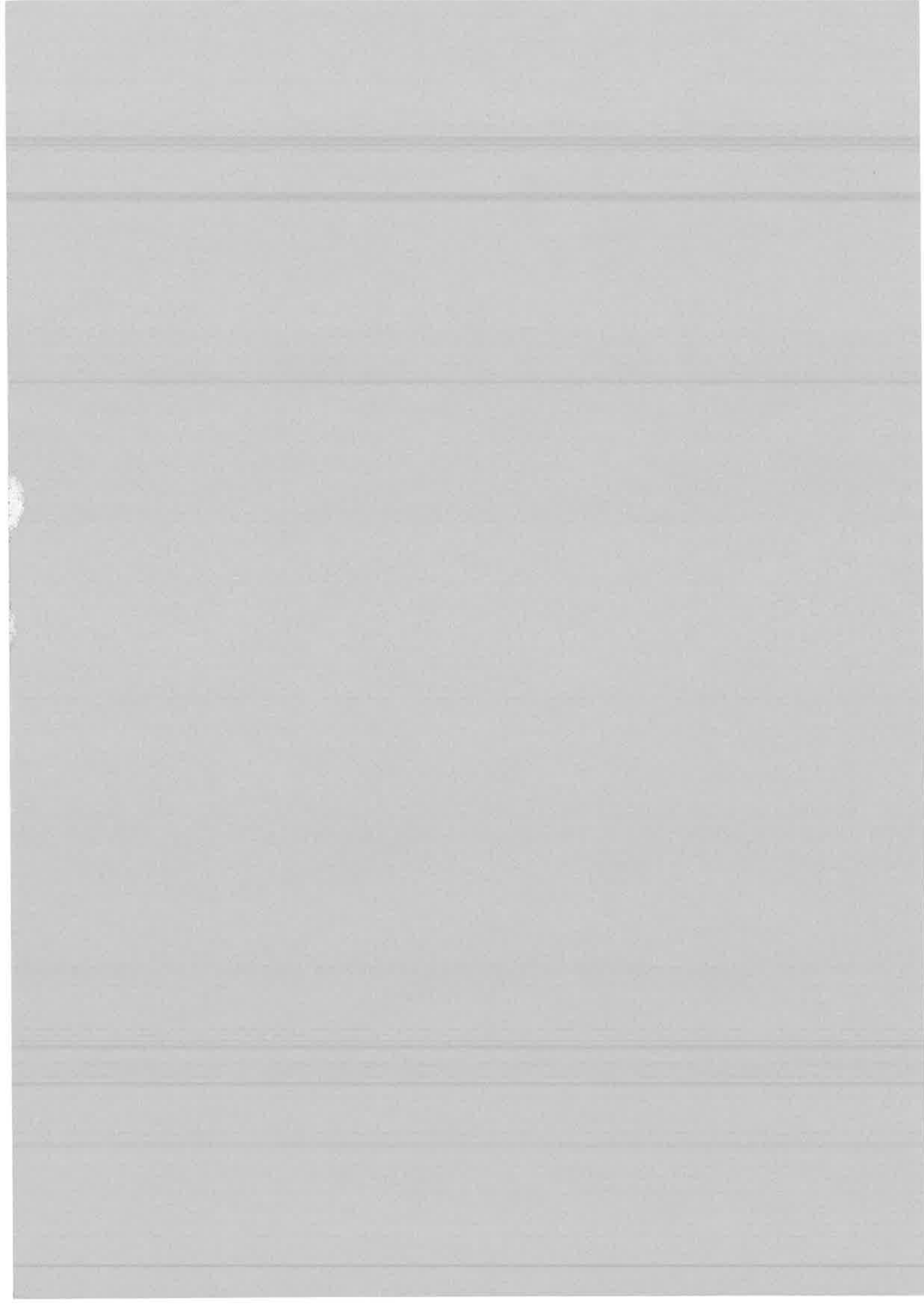
<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Moments dipolaires de transition dans la zone des séparations interatomiques grandes entre les états électroniques <math>ns + ns</math> et <math>ns + np</math> des dimères alcalins <math>Na_2</math>, <math>K_2</math>, <math>Rb_2</math>, et <math>Cs_2</math></b>	<b>13</b>
2.1	États moléculaires électroniques corrélés aux limites des dissociation $ns + ns$ et $ns + np$	14
2.2	Calcul des moments dipolaires électriques entre les états moléculaires S+S et les états moléculaires S+P avec structure fine	18
2.3	Résultats et conclusions	22
2.3.1	Résultats pour $Na_2$	24
2.3.2	Résultats pour $K_2$	27
2.3.3	Résultats pour $Rb_2$	31
2.3.4	Résultats pour $Cs_2$	34
<b>3</b>	<b>Étude dépendant du temps de la photoassociation de deux atomes froids de Cs</b>	<b>39</b>
3.1	Introduction: photoassociation moléculaire des atomes froids	39
3.2	Le modèle de la quasimolécule pour décrire l'évolution temporelle des deux états moléculaires couplés par un champ laser	44
3.2.1	L'équation de Schrödinger temporelle pour les fonctions vibrationnelles correspondant aux deux voies électroniques couplées.	47
3.2.2	Le couplage entre les deux paquets vibrationnels appartenant aux états électroniques couplés par le laser	50
3.3	Méthodes numériques utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger temporelle	56
3.3.1	La représentation de la fonction d'onde $ \Psi\rangle$ et de l'action de l'opérateur $H \Psi\rangle$ sur une grille de points.	57
3.3.2	La propagation en temps de l'équation de Schrödinger temporelle. Développement polynomial sur des polynômes de Chebychev.	64
3.4	Représentation de l'état initial dans le processus de photoassociation	68
3.5	Photoassociation: $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 1_g$	70
3.6	Photoassociation $^3\Sigma_u^+ \rightarrow 0_g^-$	77
3.6.1	Potentiel $0_g^-(6s, 6p^2P_{3/2})$ avec une bosse dont la hauteur va jusqu'à $-5 \text{ cm}^{-1}$	79
3.6.2	Potentiel $0_g^-(6s, 6p^2P_{3/2})$ modifié, avec une bosse dont la hauteur va jusqu'à $1 \text{ cm}^{-1}$	88
3.6.3	Influence des paramètres du paquet initial sur les résultats du calcul.	92
3.7	Conclusion	94

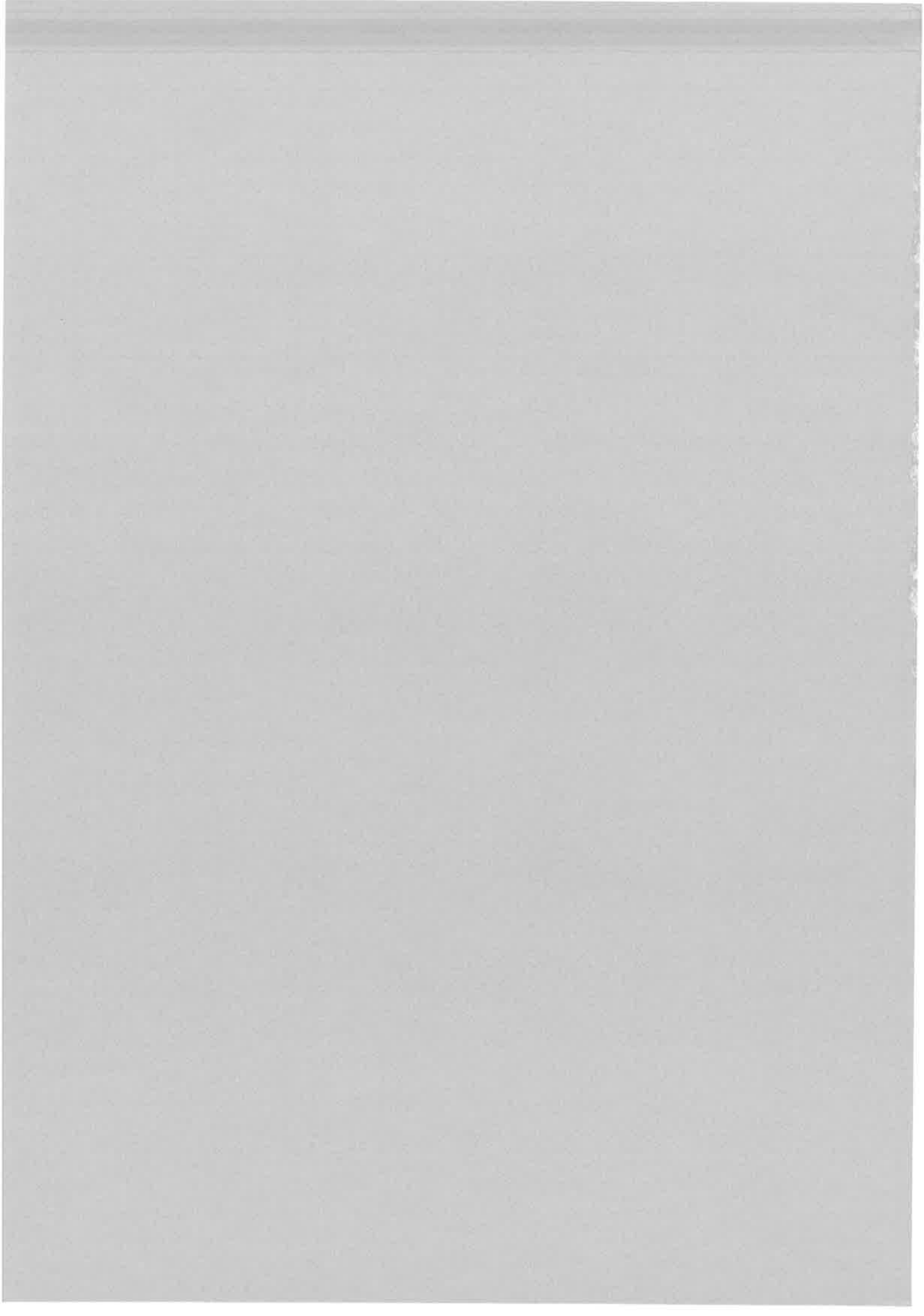
<b>4</b>	<b>Photodissociation: dynamique vibrationnelle pour des états de longue portée dans la transition <math>1_g \rightarrow a^3\Sigma_u^+</math> du <math>Cs_2</math> en présence d'un champ laser fort</b>	<b>97</b>
4.1	Temps caractéristiques du processus . . . . .	98
4.2	Évolution temporelle sur des périodes inférieures à la période de vibration dans le puits $1_g$ . Couplage fort et couplage faible . . . . .	100
4.2.1	A. Couplage fort. Oscillations de Rabi. . . . .	101
4.2.2	B. Couplage plus faible. Transition vers le continuum $^3\Sigma_u^+$ . . . . .	105
4.3	Évolutions temporelles sur des périodes plus longues que la période de vibration dans le puits $1_g$ . Couplage fort: à la résonance et "au-dessus" de la résonance. . . . .	107
4.3.1	C. État initial situé au-dessus du croisement (hors résonance). Oscillations de Rabi, "revival" et sortie dans le continuum $^3\Sigma_u^+$ . . . . .	107
4.3.2	D. État initial situé au croisement (résonance). Oscillations de Rabi. Mouvement de vibration des paquets dans les puits de potentiel. . . . .	112
4.4	Remarques sur les résultats obtenus . . . . .	115
<b>5</b>	<b>Effet tunnel à plusieurs voies dans le spectre de photoassociation <math>0_g^-(6s^2S_{1/2} + 6p^2P_{3/2})</math> du <math>Cs_2</math></b>	<b>117</b>
5.1	Le spectre expérimental de photoassociation . . . . .	118
5.2	Description de la méthode numérique utilisée pour la résolution de l'équation aux valeurs propres: FGH avec une grille à pas variable . . . . .	126
5.2.1	La Méthode de Fourier pour la représentation de l'Hamiltonien sur une grille de points (FGH) . . . . .	126
5.2.2	Introduction d'une grille à pas variable ("Mapped Fourier Method") . . . . .	129
5.3	Effet tunnel dans un seul potentiel ayant une structure en double puits: $0_g^-(6s^2S_{1/2} + 6p^2P_{3/2})$ . . . . .	132
5.4	Effet tunnel dans un modèle à deux voies couplées: $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$ et $0_g^-(6s + 5d)$ . . . . .	140
5.4.1	Interaction radiale. Procédure de diabatisation . . . . .	141
5.4.2	Equation de valeurs et vecteurs propres vibrationnels pour deux voies électroniques couplées . . . . .	143
5.4.3	Résultats obtenus pour deux potentiels couplés, pour $J = 0$ . . . . .	145
5.5	Changements dans les potentiels. Nouveaux résultats pour $J=0$ . . . . .	146
5.6	Résultats en fonction de $J$ . Comparaison avec le spectre expérimental. . . . .	150
5.7	Le recouvrement Franck-Condon avec les fonctions vibrationnelles de l'état fondamental $^3\Sigma_u^+$ . Formation de molécules froides dans de bas niveaux vibrationnels. . . . .	165
5.8	Conclusion . . . . .	167
<b>6</b>	<b>Étude sur l'efficacité d'une méthode de filtre pour le calcul des niveaux et des fonctions vibrationnelles des molécules diatomiques de longue portée</b>	<b>171</b>
6.1	Description de la méthode . . . . .	173
6.1.1	Schéma de propagation pour "filtrer" une fonction d'onde dans un certain domaine d'énergie . . . . .	173
6.1.2	L'espace de Krylov engendré à partir de la fonction filtrée . . . . .	176
6.2	Recherche des niveaux et des fonctions vibrationnelles du potentiel $1_g(6s + 6P_{3/2})$ du $Cs_2$ , à une énergie donnée . . . . .	177
6.2.1	Recherche des niveaux autour de $E_i = -1000 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	179

---

6.2.2	Recherche des niveaux autour de $E_i = -500 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	181
6.2.3	Recherche des niveaux autour de $E_i = -200 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	183
6.2.4	La difficulté d'obtenir des niveaux très excités ou situés près du seuil de dissociation . . . . .	187
6.3	Recherche des niveaux et des fonctions vibrationnelles du potentiel à double puits $0_g^-(6s + 6^2P_{3/2})$ du $Cs_2$ , à une énergie donnée . . . . .	188
6.4	Conclusion sur les résultats obtenus . . . . .	197
<b>7</b>	<b>Conclusions</b>	<b>199</b>







# Chapitre 1

## Introduction

Les sujets qui seront discutés dans cette thèse représentent différents aspects d'une étude théorique de la photoassociation d'atomes froids, en liaison avec des expériences sur le césium réalisées à Orsay, au Laboratoire Aimé Cotton. Nous allons commencer par une présentation générale de la photoassociation dans le contexte des collisions froides.

**La photoassociation des atomes froids** est considérée comme un processus faisant partie du contrôle optique ou de la manipulation des collisions froides, étant donc un processus né à l'intérieur de ce régime nouveau de dynamique de collision: **collisions des atomes à des températures très basses, et en présence du rayonnement laser**. Ce domaine s'est offert assez récemment à l'investigation, après les années '85, à la suite du développement des techniques de refroidissement laser et de piégeage des atomes dans des cavités magnéto-optiques. Ces techniques permettent le stockage des atomes alcalins à des températures très basses, inférieures au millikelvin ( $T < 1mK$ ), et avec des densités supérieures à  $10^{11}$  atomes/cm<sup>3</sup>.

L'importance attachée à la compréhension des collisions froides a eu deux motivations principales. L'une venait du fait que les collisions sont un facteur perturbatif et limitatif pour un piège magnéto-optique, car elles représentent des mécanismes de chauffage et de perte des atomes du piège; l'intérêt était de les dépasser (pour atteindre, par exemple, des conditions de densité et de température qui permettaient d'aller plus loin, à la condensation de Bose-Einstein). D'autre part, elles sont intéressantes par elles-mêmes, car apportent des effets complètement nouveaux. Il y a plusieurs caractéristiques qui les rendent très différentes des collisions habituelles: i) les énergies très basses impliquées dans la collision, qui font que seulement quelques ondes partielles y contribuent, renforcent le caractère quantique du processus<sup>1</sup>; ii) ces collisions sont très sensibles aux forces interatomiques de longues distances, donc implicitement, à la zone longue portée des potentiels moléculaires; iii) la grande durée d'une telle collision implique que des processus d'absorption et d'émission de radiation vont affecter la dynamique de collision; iv) pour la même raison de longue durée, l'émission spontanée (si une des particules en collision est en état excité) peut surgir au cours de la collision.

Parmi les premiers articles de revue qui résument le travail dans le domaine sont: Julienne et

---

1. les longueurs d'ondes de Broglie des particules en collision peuvent devenir plus grandes que le domaine d'interaction caractérisant la collision. À  $T = 1 mK$ , l'énergie cinétique  $k_B T$  d'un atome de Na correspond à une longueur d'onde de Broglie de 400 ua. Ceci met en question la description semi-classique de la collision dans laquelle au mouvement des noyaux est associée la dynamique d'une particule classique dans un potentiel adiabatique [1]; des traitements quantiques pour le mouvement des noyaux ont été mis au point.

coll. (1993, [2]) pour la théorie des collisions froides (sont montrés les développements théoriques pour les collisions froides et pour les collisions froides en présence du rayonnement) et Walker and Feng (1994, [3]) pour la présentation des expériences. Dans cette dernière référence sont analysées trois classes de collisions froides avec des atomes alcalins: collisions où les deux atomes se trouvent dans l'état fondamental (S+S) ("ground state collisions"), collisions où un des atomes est en état excité (S+P) ("single excited state collisions"), et collisions doublement excités ("doubly excited state collisions").

C'est la deuxième classe (S+P) qui nous intéresse, car elle correspond aussi aux conditions de la photoassociation. Il s'agit donc de l'excitation d'un des atomes en collision par le champ laser, alors que l'autre reste dans l'état fondamental. Il y a eu un grand effort théorique pour décrire ce type de collision, qui est caractérisée par tous les traits spécifiques énoncés auparavant. En général, tous les modèles sont amenés à utiliser une description moléculaire pour la collision biatomique, dans laquelle les potentiels moléculaires d'interaction jouent un rôle primordial. Dans le cas d'un potentiel attractif de l'état excité S+P (avec une interaction dominante dipole-dipole en  $-\frac{C_3}{R^3}$  aux grandes distances) l'interaction peut être suffisamment forte pour être ressentie même par des atomes très froids, séparés par des grandes distances interatomiques ( $> 2000 \text{ ua}$ ). Ils sont accélérés dans un tel potentiel, mais ce processus peut être interrompu par l'émission spontanée, qui est mélangée à la dynamique. Parfois, les potentiels sont suffisamment forts pour accélérer les atomes vers de petites séparations interatomiques, avant que l'émission spontanée ne se produise. C'est dans ce domaine des petites distances que deux types de mécanismes collisionnels qui produisent des pertes d'atomes d'un piège magnéto-optique ("trap loss") sont susceptibles de se produire. Dans les deux, une partie de l'énergie interne des atomes est transformée en énergie cinétique, ce qui permet aux atomes de s'échapper du piège. Ils sont [4]: "radiative-escape" (RE)<sup>2</sup> et changement de structure fine (FS)<sup>3</sup>. Julienne et Vigué [4] ont calculé des taux de collisions pour ces processus à basse température, pour les paires d'atomes alcalins Li, Na, K, Rb et Cs. Ultérieurement, différentes méthodes [5], [6] pour considérer la dynamique dans la collision et l'émission spontanée au cours de la dynamique ont été développées: méthode utilisant des équations de Bloch optiques (OBE) avec un traitement semi-classique du mouvement relatif des atomes [7],[5] traitements quantiques avec des paquets d'ondes introduisant l'émission spontanée par une méthode de type Monte-Carlo ([8], [9], [10]),[5] et des méthodes quantiques utilisant des potentiels complexes ([11], [5]).

Les probabilités de perte du piège ("trap loss") se réduisent beaucoup pour des températures  $T < 1 \text{ mK}$  ("quantum suppression"), car il y a peu d'atomes qui peuvent survivre dans l'état excité au cours de la collision, si l'excitation a eu lieu à des grandes distances atomiques ([12], [13], [14], [11]).

Beaucoup d'expériences ont étudié le rôle de l'émission spontanée dans la collision et la nature des processus de transfert d'énergie entre les partenaires de collision, qui induisent des pertes du piège ou du chauffage. En même temps, il y a eu des expériences démontrant le **contrôle optique du processus collisionnel entre deux atomes froids** [15]. On trouve ici la **photoassociation**, dans laquelle les collisions sont utilisées pour un nouveau type de spectroscopie moléculaire, libre-lié (d'une certaine manière, il s'agit d'une collision S+P, dans laquelle l'excitation d'un atome vers l'état

2. Dans le mécanisme RE la croissance en énergie cinétique est due à l'émission d'un photon  $h\nu$  déplacé vers le rouge par rapport à la transition atomique:  $A + A(^2P_{3/2}) + E_i \rightarrow A + A + h\nu + E_f$ .  $E_i$ ,  $E_f$  sont les énergies initiale et finale de la collision,  $E_f - E_i > 0$ . Les atomes séparés ont suffisamment d'énergie pour échapper à la piège.

3. Dans le mécanisme FS l'énergie cinétique est gagnée avec le changement de structure fine  $A + A(^2P_{3/2}) + E_i \rightarrow A + A(^2P_{1/2}) + E_f$ ,  $E_f - E_i = \Delta E_{FS} > 0$ .

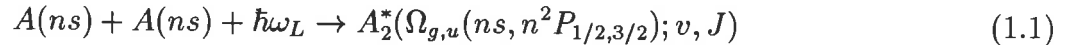


P a lieu à des séparations atomiques beaucoup plus petites, de l'ordre de 100 ua, dans un potentiel moléculaire attractif) et la **suppression optique de la collision** ("optical shielding") dans laquelle on excite à des grandes distances un état répulsif de la quasimolécule formée par les deux atomes en collision, afin de les empêcher de gagner le domaine des séparations atomiques petites, où les processus de perte peuvent survenir [15].

La **photoassociation induite par le laser entre des atomes alcalins refroidis** a été proposée en 1987 par Thorsheim et coll. [1] comme une méthode de faire la spectroscopie des dimères alcalins dans la zone des grandes séparations internucléaires, qui n'est pas facilement accessible pour la spectroscopie traditionnelle. Ceci était le début de la **spectroscopie de photoassociation**.

La photoassociation est un processus dans lequel deux atomes alcalins dans l'état fondamental  $ns$  absorbent un photon légèrement décalé vers le rouge par rapport à la transition atomique  $ns \rightarrow np$  pour peupler, à grandes distances interatomiques ( $R > 50 \text{ ua}$ ), un état moléculaire excité attractif (fig. 3.1). Cette transition est une transition libre-lié, mais, à cause des températures très basses ( $T < 1 \text{ mK}$ ), l'énergie cinétique de la collision est tellement faible ( $k_B T < 20 \text{ MHz}$ ) qu'elle est plus petite que l'intervalle énergétique séparant les niveaux vibrationnels et même rotationnels<sup>4</sup>. Cette transition constitue donc un outil spectroscopique très performant, dont la résolution est comparable à la spectroscopie traditionnelle qui utilise des excitations lié-lié; elle est, de plus, une méthode complémentaire qui permet d'obtenir des informations sur la partie grandes distances des potentiels moléculaires.

• **Réaction de photoassociation:** une paire d'atomes alcalins dans l'état fondamental  $ns$  absorbent un photon d'énergie  $\hbar\omega_L$ , dont la pulsation  $\omega_L$  (<sup>5</sup>) est décalée vers le rouge par rapport à la pulsation  $\omega_0$  de la transition atomique  $ns \rightarrow n^2P_{1/2,3/2}$ :

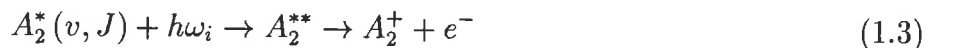


$\Delta_L = \omega_0 - \omega_L > 0$  est le *décalage en fréquence* ("detuning"). A la résonance on peuple un niveau rovibrationnel ( $v, J$ ) de l'état électronique excité  $\Omega$  de la molécule du dimère alcalin qui dissocie en  $A(ns) + A(np^2P_{1/2,3/2})$ .

• **Détection de l'état photoassocié.** La photoassociation peut être suivie de l'émission spontanée de l'état photoassocié excité vers des niveaux liés ou du continuum de l'état fondamental:



cas dans lequel la signature de la photoassociation se trouve dans un *spectre de "trap loss"*, ou bien une seconde étape d'absorption peut survenir, pour obtenir un *signal d'ions*. Cette deuxième étape d'absorption consiste dans la population d'un état doublement excité, suivie de ionisation:



Les expériences donnant un signal d'ions (PAI: "photoassociative ionization") sont soit à une couleur, soit à deux couleurs, d'après la provenance du deuxième photon absorbé (il peut être du même source laser que le photon qui a donné la photoassociation, ou d'un laser indépendant).

4. À des températures  $T \approx 300 \text{ K}$  correspondent  $200 \text{ cm}^{-1}$  (6000 GHz). Aucune spectroscopie par le moyen d'une excitation libre-lié ne serait donc possible à cette température.

5.  $\omega_L$  est la pulsation du laser de photoassociation.

Une troisième possibilité est la *formation de molécules froides* par émission spontanée à partir de l'état excité formé par photoassociation, suivie d'une étape de *détection*. Ceci est le schéma à travers lequel est obtenu le spectre de photoassociation  $0_g^-(6s, 6P_{3/2})$  du  $Cs_2$  qui est discuté dans le chapitre 5 de cette thèse.

Des **spectres de photoassociation de haute résolution** ont été obtenus pour tous les dimères alcalins: d'abord pour  $Na_2$ , [16], [17], [18], [19] et pour  $Rb_2$  [20], [21], tous les deux à partir de 1993, puis pour  $Li_2$  en 1995 [22],  $K_2$  en 1996 [23] et, plus récemment, en 1998, pour  $Cs_2$  [24], [25], accompagnés de l'observation de molécules de  $Cs_2$  froides dans l'état fondamental.

Plusieurs **types de résultats** ont été obtenus en utilisant la **réaction de photoassociation**: des mesures de grande précision sur la *partie longue portée des potentiels interatomiques* [26], [27] et sur les *énergies de dissociation moléculaires* [28], des *mesures des durées de vie radiatives atomiques* à partir de la détermination spectroscopique du coefficient  $C_3^6$  [29], [30], [31]. La photoassociation a été utilisée pour déterminer la *longueur de diffusion pour les collisions d'onde s* pour  $Li_2$  [32], [33], [34],  $Na_2$ , [35], et  $Rb_2$  [36], [37], qui est un paramètre clé dans la condensation Bose-Einstein dans un gaz d'atomes alcalins froids. Il a été prouvé que des *molécules translationnellement froides dans l'état fondamental* peuvent être obtenues par l'émission spontanée des molécules photoassociées [24]. Très récemment il a été suggéré qu'il serait possible de produire un condensat Bose-Einstein de molécules par photoassociation d'un condensat d'atomes [38], [39].

Notre travail s'est déroulé parallèlement au développement des expériences sur la photoassociation d'atomes de césium froids au Laboratoire Aimé Cotton, nous avons donc étudié théoriquement une problématique liée à la photoassociation dans le cas du césium. Une grande partie de ce travail a consisté à essayer différentes méthodes numériques qui pourraient s'appliquer à l'étude de la photoassociation: propagation en temps avec des paquets d'ondes, détermination de niveaux vibrationnels dans un puits de potentiel par une méthode de filtre et une méthode de grille à pas variable. Nous avons essayé un approfondissement de certains aspects qui n'apparaissent pas clairement dans les travaux que nous connaissons: l'aspect dépendant du temps dans la photoassociation induite par un laser continu et une meilleure caractérisation du type d'état moléculaire qui est formé par photoassociation à grandes distances. Aussi, nous allons présenter l'analyse théorique d'un phénomène qui apparaît sur le spectre de photoassociation  $0_g^-(6s, 6P_{3/2})$  du  $Cs_2$ : l'effet tunnel à travers la barrière du double puits. Ce phénomène est peu attendu pour un système lourd comme la molécule de  $Cs_2$  et il s'avère très favorable à la formation de molécules froides de césium.

La structure de la thèse est la suivante:

Le chapitre 2 présente le calcul des *moments dipolaires de transition*, dans la zone des distances interatomiques grandes, entre les états électroniques corrélés aux limites de dissociation  $ns + ns$  et  $ns + np$  des dimères alcalins  $Na_2$ ,  $K_2$ ,  $Rb_2$  et  $Cs_2$ . Ces moments dipolaires sont utiles pour modéliser la photoassociation des atomes froids, dans laquelle l'absorption de radiation électromagnétique a lieu à grande distance.

Le chapitre 3 montre une *étude quantique dépendant du temps de la photoassociation induite par un laser continu entre deux atomes de césium froids*. Nous utilisons le modèle de la quasimolécule

---

6. à grandes distances interatomiques  $R$ , le terme principal du potentiel électronique qui caractérise l'interaction des deux atomes alcalins identiques l'un en état  $s$ , l'autre en état  $p$ , est en  $-\frac{C_3}{R^3}$

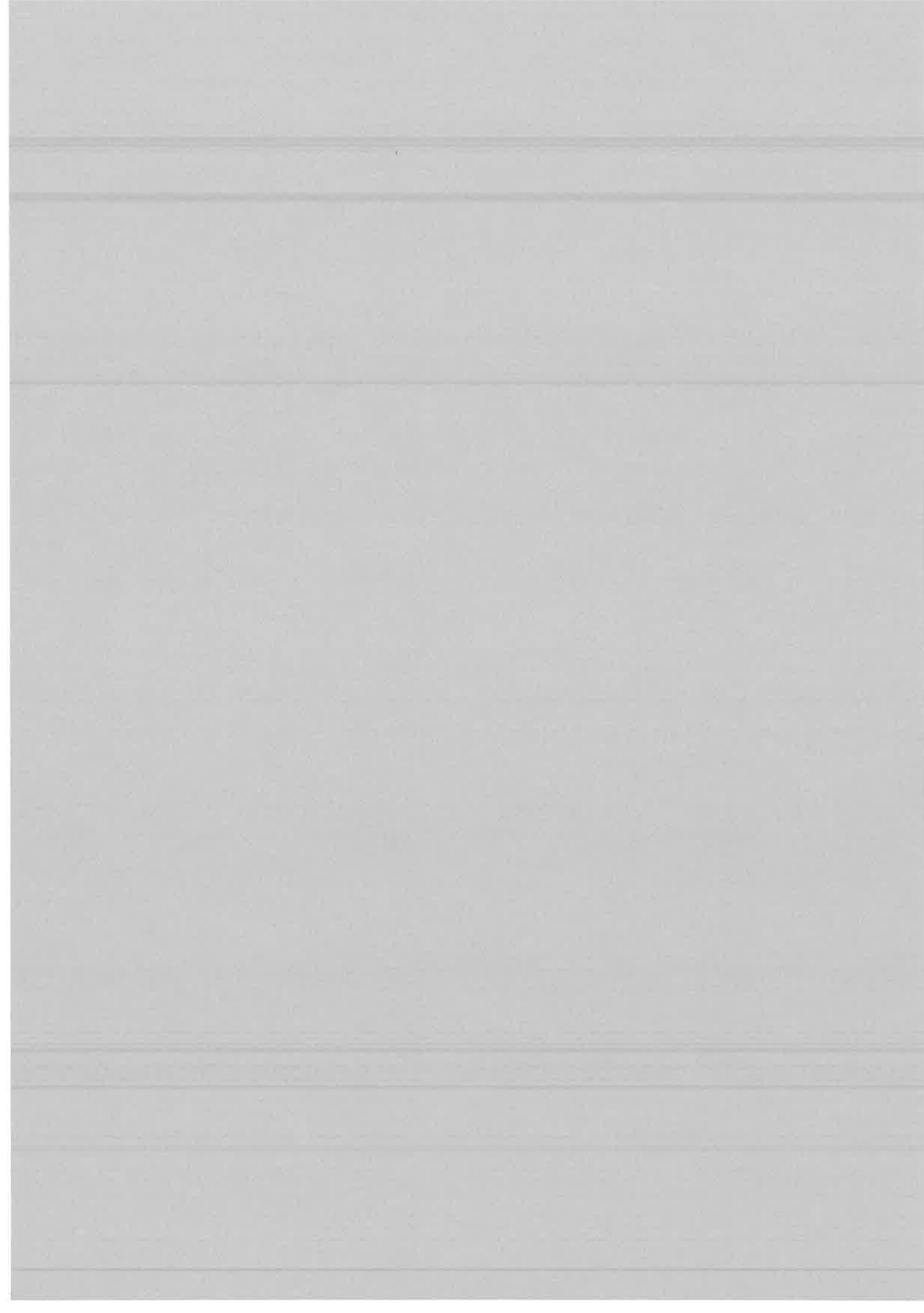
pour décrire l'évolution temporelle des populations vibrationnelles des deux états électroniques couplés par le champ laser. Ce modèle est exposé en début du chapitre. Les équations qui décrivent l'évolution temporelle sur les deux voies couplées sont résolues numériquement avec une méthode de propagation en temps qui utilise des paquets d'ondes. Les méthodes numériques que nous utilisons sont essentiellement développées par R. Kosloff et elles sont exposées dans une section de ce chapitre. Le choix d'un paquet gaussien pour représenter l'état initial du processus de photoassociation et la définition de ce paquet seront également discutés. Enfin, on présente notre étude dépendant du temps pour deux cas de photoassociation dans le césium:  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 1_g(6s, 6P_{3/2})$  et  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 0_g^-(6s, 6P_{3/2})$ , dans des conditions qui correspondent aux expériences réalisées au laboratoire Aimé Cotton. Nous avons choisi ces deux exemples pour montrer l'évolution de la photoassociation dans des conditions bien différentes: dans le premier cas on considère la photoassociation vers un état moléculaire lié qui vibre à environ 150 ua dans le potentiel  $1_g$  (potentiel profond qui admet plus de 320 niveaux vibrationnels), alors que dans le deuxième cas la photoassociation se fait à des distances interatomiques plus petites (de 60 à 100 ua), vers l'état  $0_g^-$ , dont le potentiel a une structure en double puits qui permet l'effet tunnel vers la zone des petites distances.

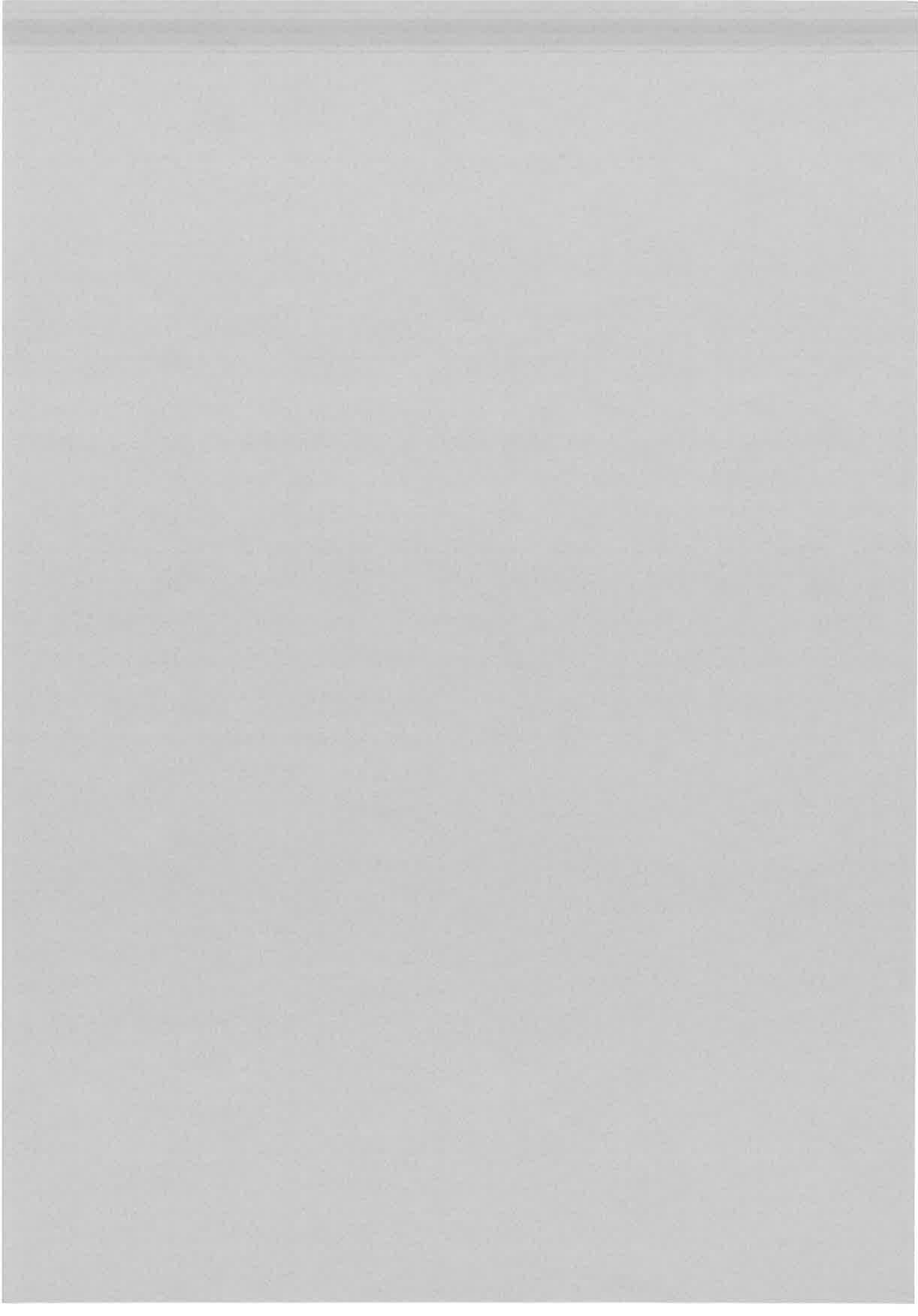
Le quatrième chapitre présente une étude de la *photodissociation à partir d'un état vibrationnel de longue portée du potentiel  $1_g(6s, 6P_{3/2})$* , qui est un état qui peut être excité dans un processus de photoassociation à grande distance. On étudie *l'évolution temporelle donnée par un couplage fort* de cet état avec le continuum  $a^3\Sigma_u^+$ . Ceci nous permet d'analyser le mélange de deux phénomènes différents qui sont: les oscillations de Rabi entre les deux voies, dûes au couplage par le champ, et la vibration dans les puits de potentiel.

Le chapitre 5 est une analyse théorique des certaines structures présentes dans le *spectre de photoassociation  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$  du  $Cs_2$*  (obtenu au laboratoire Aimé Cotton), et qui sont la signature d'un *effet tunnel dû à la structure en double puits du potentiel  $0_g^-$* . La présence d'une bosse qui sépare les deux puits à une distance intermédiaire ( $R=15$  ua) rend possible l'effet tunnel, phénomène rarement observé pour les particules lourdes. La méthode numérique utilisée pour obtenir des valeurs et des vecteurs propres du potentiel  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$  est une méthode FGH ("Fourier Grid Hamiltonian") avec une grille à pas variable, qui a été développée par V. Kokoouline et coll. [40]. En fin de chapitre, on analyse la probabilité d'obtenir des *molécules froides dans des niveaux vibrationnels bas de l'état fondamental*, par l'émission spontanée à partir des fonctions vibrationnelles qui présentent l'effet tunnel.

Dans le dernier chapitre de la thèse nous présentons des résultats obtenus avec une nouvelle méthode numérique, qui a été proposée par R. Kosloff, pour calculer des niveaux et des fonctions vibrationnelles d'un puits de potentiel  $V(R)$ . La spécificité de la méthode vient du fait qu'elle peut calculer les valeurs et les vecteurs propres d'un hamiltonien  $H$  dans un certain domaine d'énergie, sans calculer tout son spectre. Son algorithme est composé d'une *étape de propagation*, permettant d'obtenir une fonction d'onde représentative pour le domaine d'énergie investigué, qui est suivie d'une deuxième partie où la fonction filtrée va servir pour générer un *espace de Krylov* relatif au hamiltonien  $H$  étudié. La diagonalisation de l'hamiltonien dans cette espace donne des valeurs et des fonction propres de l'opérateur  $H$ . Nous appliquons cette méthode pour obtenir des niveaux vibrationnels des potentiels électroniques  $1_g(6s, 6P_{3/2})$  et  $0_g^-(6s, 6P_{3/2})$  du  $Cs_2$ , les mêmes qui ont été étudiés au cours des autres chapitres.







## Chapitre 2

# Moments dipolaires de transition dans la zone des séparations interatomiques grandes entre les états électroniques $ns + ns$ et $ns + np$ des dimères alcalins $Na_2$ , $K_2$ , $Rb_2$ , et $Cs_2$

Le but de ce chapitre est d'étudier la dépendance en  $R$  (distance internucléaire de la molécule) des moments dipolaires de transition entre les états électroniques corrélés à la limite de dissociation fondamentale  $ns + ns$ , et la première limite excitée  $ns + np$  des dimères alcalins  $Na_2$ ,  $K_2$ ,  $Rb_2$ , et  $Cs_2$  (ces états seront désignés par la suite  $S + S$  et  $S + P$ ). Le calcul est fait pour des séparations interatomiques suffisamment grandes pour lesquelles les deux atomes peuvent être considérés comme des entités séparées. Ces moments dipolaires seront utiles pour la description de la photoassociation d'atomes froids, où l'absorption de radiation électromagnétique se fait à grande distance. La valeur numérique des dipôles est aussi indispensable pour modéliser correctement les intensités observées dans les spectres de photoassociation et importante pour modéliser les spectres de molécules froides obtenus récemment, car ils font intervenir l'émission spontanée vers les états électroniques  $S + S$ .

Dans la première partie du chapitre nous présentons les étapes de la construction des états électroniques  $S + S$  et  $S + P$  à partir des états des deux atomes séparés, en introduisant successivement comme perturbations l'interaction coulombienne entre les deux atomes (cas (a) de Hund) et la structure fine atomique (cas (c) de Hund). Nous obtenons ainsi les états  $S+S$  ( $a^3\Sigma_u^+$ ,  $X^1\Sigma_g^+$ ) et les états excités  $S+P$  ( $2_{g,u}$ ,  $1_{g,u}$ ,  $0_{g,u}^{+,-}$ )<sup>1</sup>.

Dans la deuxième partie il s'agit du calcul des éléments de matrice des moments dipolaires entre les états  $S+S$  et  $S+P$  construits auparavant. Leur dépendance de la distance internucléaire  $R$  s'exprime comme le produit d'une fonction de  $R$  et d'un moment dipolaire atomique.

En fin de chapitre, les éléments de matrice des moments dipolaires pour une polarisation précisée de la lumière sont représentés comme fonctions de  $R$  pour les dimères alcalins  $Na_2$ ,  $K_2$ ,  $Rb_2$  et  $Cs_2$ .

---

1. leur potentiels électroniques sont montrés dans la référence [41].

## 2.1 États moléculaires électroniques corrélés aux limites des dissociation $ns + ns$ et $ns + np$

On va rapidement passer en revue la construction des états moléculaires *électroniques* d'une molécule diatomique homonucléaire à partir des états des deux atomes séparés.

Le système considéré est celui formé par deux atomes alcalins identiques A, B, dont la séparation interatomique est R. On suppose que R fait partie du domaine des distances "modérément grandes", pour lesquelles il n'y a pas de superposition entre les distributions de charge électronique des deux atomes, mais on peut négliger les effets de retard dans le calcul des énergies d'interaction<sup>2</sup>. Dans ce domaine de distances, les courbes électroniques des dimères alcalins sont présentées dans l'article de 1985 de B. Bussery et M. Aubert-Frécon [41].

Parce qu'il s'agit de choses bien connues, on va présenter vite la manière dont on construit les états S+S et S+P entre lesquels on va calculer les moments dipolaires des transitions électroniques.

On part des deux atomes séparés avec les hamiltoniens  $H_{0A}$  et  $H_{0B}$  et on va construire un Hamiltonien électronique du diatome avec deux interactions: coulombienne  $V_{el}$  et couplage spin-orbite  $V_{SL}$ :

$$H^{el} = H_{0A} + H_{0B} + V_{el} + V_{SL} \quad (2.1)$$

dans les conditions suivantes: i) la rotation de la molécule est considérée négligeable par rapport à ces deux autres couplages:  $V_{el}, V_{SL} \gg H_{rot}$ <sup>3</sup>; ii) les interactions  $V_{el}$  et  $V_{SL}$  sont respectivement introduites comme perturbations dans le cas (a) et le cas (c) de Hund [43].

Avant de construire les états propres de  $H^{el}$ , précisons quels sont les états de l'hamiltonien "nonperturbé"  $H_0^{el} = H_{0A} + H_{0B}$  (la structure de l'hamiltonien total étant  $H^{el} = H_0^{el} + V$ , avec  $V = V_{el} + V_{SL}$ ).

### A. États moléculaires électroniques nonperturbés

Les états propres de l'hamiltonien  $H_0^{el}$ , qui décrit le système des deux atomes alcalins identiques isolés et fixes sont construits comme combinaisons des états des deux atomes séparés.

L'atome alcalin est assimilé à un atome hydrogénéoïde, le seul électron actif étant l'électron de valence, qui est vu comme évoluant dans le champ de potentiel du "cœur atomique".<sup>4</sup>

Les états propres atomiques ont la forme:

$$|> = | \gamma l m_l s m_s > = | \gamma l m_l > | s m_s > \quad (2.2)$$

où  $l$ ,  $m_l$ ,  $s$ ,  $m_s$  sont les nombres quantiques du moment cinétique orbital et de spin de l'électron atomique (la structure fine atomique donnée par le couplage spin-orbite sera introduite comme perturbation).

2. Un ordre de grandeur pour la limite inférieure de ce domaine de distances, défini d'après le critère de Le Roy, sera donné dans ce qui suit. Les valeurs du rayon de Le Roy, pour les dimères considérés, sont écrites dans la table 2.1, étant celles calculées par Marinescu et Dalgarno [42].

3. Pour le domaine de distance considéré, c'est vrai pour tous les diatomes alcalins, sauf le  $Li_2$ , molécule légère pour laquelle la rotation est plus importante.

4. Dans la méthode du potentiel modèle les interactions électron-cœur sont représentées par un potentiel paramétrisé qui reproduit le spectre d'énergie de l'atome.



Le système est formé par deux centres (A,B) et deux électrons, et notre hypothèse est que les électrons se trouvent chacun au voisinage d'un des atomes. Alors, les états propres de  $H_0^{el} = H_{0A} + H_{0B}$  (les hamiltoniens atomiques commutent  $[H_{0A}, H_{0B}] = 0$ ) sont construits d'après les critères bien connus:

- qu'ils soient des *combinaisons antisymétriques* des produits des fonctions d'ondes des deux électrons:  $|>_A|>_B$ .
- et qu'ils soient des *états propres pour les opérateurs du groupe de symétrie* du diatome:  $L_z$ , I et  $\sigma_v$ .

$L_z$  - la projection du moment cinétique orbital des électrons sur l'axe internucléaire choisie comme axe Oz du système.

I - l'opérateur d'inversion par rapport au centre de masse O de la molécule, qui pour une molécule diatomique homonucléaire sera situé au milieu de l'axe qui unit les deux centres.

$\sigma_v$  - l'opérateur de réflexion par rapport à un plan ("plan  $\sigma_v$ ") qui contient l'axe Oz.

La notation utilisée pour la dénomination des états propres du  $H_0^{el}$  contient les caractéristiques données par les nombres quantiques de ces opérateurs:

$$^{2S+1}\Lambda_{g|u}^{(+|-)} \quad (2.3)$$

$\Lambda$  = la valeur absolue de la projection du moment cinétiques orbital des électrons sur l'axe z. Les états sont notés  $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$  d'après les valeurs de  $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$

$g | u$  = caractérise la parité de l'état face à l'inversion par rapport au centre O ("g" pour états pairs, "u" pour états impairs).

$+ | -$  = définissent les propriétés de symétrie à la réflexion par rapport au plan  $\sigma_v$ , dans le cas des états avec  $\Lambda = 0$ .

S = le spin total des deux électrons ( $2S+1$  est la multiplicité de l'état  $\Lambda$ ).

Ici on s'intéresse seulement aux états électroniques qui correspondent à l'asymptote S+S (les deux atomes dans l'état fondamental) et aux ceux qui correspondent à l'asymptote S+P (un atome en état S, l'autre en état P).

Les états moléculaires électroniques sont les suivantes:

- Pour S + S:

$$a^3\Sigma_u^+, X^1\Sigma_g^+ \quad (2.4)$$

- Pour S + P:

$$^1\Sigma_g^+, ^1\Sigma_u^+, ^3\Sigma_g^+, ^3\Sigma_u^+, ^1\Pi_g, ^1\Pi_u, ^3\Pi_g, ^3\Pi_u \quad (2.5)$$

Les états  $\Sigma$  sont  $(2S+1)$  dégénérés, alors que les états  $\Pi$  sont  $2(2S+1)$ -dégénérés (pour  $\Lambda = 1$  les valeurs  $+1$  et  $-1$  de la projection du moment cinétique sur l'axe z sont possibles), donc il y a 4 états dans le "sous-espace S+S" et 24 états dans le "sous-espace S+P".

## B. Introduction perturbative de l'interaction électrostatique et de la structure fine atomique

*I. L'introduction de l'interaction électrostatique en négligeant le couplage spin-orbite atomique.*

Si on suppose que l'interaction coulombienne entre deux atomes identiques est beaucoup plus puissante que l'interaction spin-orbite qui agit à l'intérieur d'un atome, alors les états moléculaires qui résultent de l'introduction du couplage  $V_{el}$  entre les états atomiques peuvent encore être classifiés avec la notation 2.3. Ceci correspond au cas (a) de Hund pour la hiérarchie des interactions dans une molécule.

L'interaction électrostatique entre deux atomes situés à la distance  $R$  est décrite par le développement multipolaire:

$$V_{el} = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{V_{ij}(A, B)}{R^{i+j+1}} \quad (2.6)$$

Pour deux atomes neutres, le premier terme du développement est l'interaction dipôle-dipôle ( $V_{dd} = V_{11}$ ). Ceci est le terme dominant et c'est le seul qui sera considéré ici. Donc on travaille dans l'approximation:

$$V_{el} \approx V_{dd}(R) \sim \frac{1}{R^3} \quad (2.7)$$

Pour le système avec deux centres et deux électrons (un électron "appartient" à un seul centre), le choix de l'axe  $Oz$  au long de l'axe internucléaire conduit à l'expression suivante pour l'interaction dipôle-dipôle [44]:

$$V_{dd} = \frac{e_0^2}{R^3} (x_A x_B + y_A y_B - 2z_A z_B) \quad (2.8)$$

$\vec{r}_A(x_A, y_A, z_A)$  et  $\vec{r}_B(x_B, y_B, z_B)$  positionnent les électrons par rapport aux centres A et B, et  $e_0^2 = e^2 / 4\pi\epsilon_0$  est le carré de la charge réduite de l'électron.

L'interaction électrostatique ajoute dans chaque sous-espace des termes d'énergie qui dépendent de  $R$ .

Dans *le sous-espace  $S+S$* , l'effet de l'interaction dipôle-dipôle apparait dans l'ordre 2 de la théorie des perturbations, et donne un terme attractif en  $R^{-6}$ ,  $\epsilon_{s+s}^{(2)}$ , qui s'ajoute à l'énergie  $E_0^{s+s}$  de l'état fondamental:

$$\epsilon_{s+s}^{(2)} = -\frac{C_6}{R^6} \quad (2.9)$$

Dans *le sous-espace  $S+P$* , le premier ordre de la théorie des perturbations introduit un terme soit attractif soit repulsif en  $R^{-3}$ , qui s'ajoute à l'énergie nonperturbée  $E_0^{s+p}$ . Voilà les états électroniques avec les termes d'énergie électrostatiques correspondants:

$${}^3\Sigma_u^+, {}^1\Sigma_g^+ : + \frac{2C_3}{R^3} \quad (2.10)$$

$${}^3\Pi_g, {}^1\Pi_u : + \frac{C_3}{R^3} \quad (2.11)$$

	$R_c$	$C_3 (ns + np)$	$C_6 (ns + ns)$	$\mathcal{A} (cm^{-1})$
Na-Na, n=3	21.5	6.128	1472	11.464
K-K, n=4	25.1	8.665	3813	38.48
Rb-Rb, n=5	26.5	9.202	4426	158.4
Cs-Cs, n=6	28.4	10.47	6331	369.4

TAB. 2.1 – Le rayon Le Roy ( $R_c$ ) et les coefficients  $C_3$  et  $C_6$ , valeurs calculées par Marinescu et Dalgarno [42], [45] (en unités atomiques). La dernière colonne montre la constante de structure fine atomique ( $E_{nP_{3/2}} - E_{nP_{1/2}} = \frac{3}{2}\mathcal{A}$ ). Les énergies  $E_{nP_{3/2}}$  et  $E_{nP_{1/2}}$  sont celles données par les Tables de Moore [46].

$${}^3\Pi_u, {}^1\Pi_g : -\frac{C_3}{R^3} \quad (2.12)$$

$${}^3\Sigma_g^+, {}^1\Sigma_u^+ : -\frac{2C_3}{R^3} \quad (2.13)$$

Le calcul le plus récent des valeurs des constantes  $C_3$  et  $C_6$  est celui de Marinescu et Dalgarno [45], [42].<sup>5</sup>

La représentation des courbes de potentiel par une série de puissances en  $1/R$  est valable seulement pour  $R > R_c$ , où  $R_c$  est le rayon Le Roy<sup>6</sup>. Pour des distances plus petites que  $R_c$ , le développement en  $1/R$  peut être utilisé à condition d'introduire les contributions données par les termes d'échange. Dans la table 2.1 sont données les valeurs de  $R_c$ ,  $C_3$  et  $C_6$  calculées par Marinescu et Dalgarno [42], [45].

L'introduction de l'interaction dipôle-dipôle entre les deux atomes fait que les valeurs propres de l'Hamiltonien électronique dépendent de  $R$ , sont donc courbes de potentiel moléculaires. Les vecteurs propres de  $H_0^{el}$  restent également des vecteurs propres pour l'opérateur  $V_{dd}$ , qui ne couple pas les états de même symétrie appartenant à un sous-espace donné.

## II.L'introduction de la structure fine atomique

La structure fine atomique sera introduite dans le sous-espace S+P avec l'opérateur somme des couplages spin-orbite pour chaque atome:

$$V_{SL} = V_{SL}^A + V_{SL}^B \quad (2.15)$$

L'interaction spin-orbite atomique:

$$V_{SL}^{atome} = \mathcal{A} \vec{L}_{at} \cdot \vec{S}_{at} \quad (2.16)$$

5. Elles ont été aussi calculées en 1985 par Bussery et Aubert-Frécon [41].

6. défini comme:

$$R_c = 2 \left( \langle n_A l = 0 | r^2 | n_A l = 0 \rangle^{1/2} + \langle n_B l_B | r^2 | n_B l_B \rangle^{1/2} \right) \quad (2.14)$$

Ici  $r$  est la coordonnée radiale atomique et  $n_A$ ,  $n_B$  les nombres quantiques principales pour les états des atomes A et B.

( $\mathcal{A}$  étant la constante de la structure fine).

On peut faire les remarques suivantes:

- $[V_{SL}, I] = 0$ . L'opérateur  $V_{SL}$  commute avec l'opérateur de l'inversion  $I$ , ce qui signifie qu'il ne couple pas des états de parité différente (g et u), donc l'action de  $V_{SL}$  ne mélange pas "le sous-espace g" avec "le sous-espace u".
- $V_{SL}$  conserve la valeur absolue de la projection du moment cinétique électronique total ( $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ ) sur l'axe Oz, notée  $\Omega$ . Pour S+P, les valeurs de  $\Omega$  sont:  $\Omega = 2, 1, 0$ . Donc  $V_{SL}$  va coupler seulement les états de  $H_0^{el}$  qui ont le même  $\Omega$ .

En diagonalisant la structure fine à l'intérieur des sous-espaces de  $\Omega$  donné on obtient les vecteurs propres de l'Hamiltonien électronique total,  $H^{el}$ , qui seront notés:

$$\Omega_{g|u}^{+|-} \quad (2.17)$$

Cette notation correspond au cas (c) de Hund.

Les états électroniques S+P avec structure fine sont les suivants:

$$2_g, 1_g, 0_g^+, 0_g^- \quad (2.18)$$

$$2_u, 1_u, 0_u^+, 0_u^- \quad (2.19)$$

Les courbes de potentiel électroniques ainsi obtenues [41] ont comme limites asymptotiques les états de structure fine atomique, c'est-à-dire  $n^2S_{1/2} + n^2P_{1/2}$  et  $n^2S_{1/2} + n^2P_{3/2}$  ( $n$  est le nombre quantique principal de l'électron de valence pour chaque atome alcalin).

Les états  $1_{g,u}$  et  $0_{g,u}^{+,-}$  sont des combinaisons linéaires avec des coefficients dépendant de  $R$  des anciens états S+P:  $1,3\Sigma_{g,u}^+$  et  $1,3\Pi_{g,u}$ . Les états  $2_g$  et  $2_u$  sont des notations tenant compte du couplage spin-orbite pour les états  $3\Pi_g$ , respectivement  $3\Pi_u$  avec  $\Omega = 2$ .

Donc l'opérateur  $V_{SL}$  mélange les états du sous-espace S+P avec la conséquence que pas seulement les valeurs propres de  $H^{el}$  dépendent de  $R$ , mais aussi les nouveaux états moléculaires  $1_{g,u}$  et  $0_{g,u}^{+,-}$  dépendent de la distance internucléaire  $R$ .

## 2.2 Calcul des moments dipolaires électriques entre les états moléculaires S+S et les états moléculaires S+P avec structure fine

Dans l'interaction de la molécule diatomique avec la radiation électromagnétique (l'absorption ou l'émission d'un photon à des énergies basses), quand l'approximation dipolaire électrique est valable, la probabilité de transition  $\sigma_{i \rightarrow f}$  entre deux états moléculaires  $|\Psi_i\rangle \rightarrow |\Psi_f\rangle$  est proportionnelle à l'élément de matrice du moment dipolaire:

$$\sigma_{i \rightarrow f} \sim |\langle \Psi_f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{D} | \Psi_i \rangle|^2 \quad (2.20)$$

Dans l'expression ci-dessus  $\vec{\epsilon}$  est le vecteur polarisation du champ électromagnétique et  $\vec{D}$  est le moment dipolaire électrique:

$$\vec{D} = \sum_i e \vec{r}_i \quad (2.21)$$

avec  $e$  la charge électrique de l'électron et  $\vec{r}_i$  les vecteurs de position des électrons par rapport à l'origine du système de référence.

Dans l'*approximation adiabatique ou Born-Oppenheimer* qui consiste à considérer le mouvement électronique rapide comme étant découplé de la rotation des noyaux, la fonction d'onde moléculaire est factorisé comme un produit des fonctions d'onde de rotation, de vibration et de la fonction d'onde électronique (on considère les fonctions d'ondes dans le système de référence moléculaire<sup>7</sup> ou le référentiel tournant):

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}) \sim \Theta_{rot}(\vec{R}) \chi_v(R) \Phi_{el}(\vec{r}_i, R) \quad (2.22)$$

$R$  et  $\vec{R}$  représentent respectivement le module et la partie angulaire du vecteur distance internucléaire des deux atomes  $\vec{R}$ .

Donc, l'élément de matrice du moment dipolaire électrique  $\vec{D}$  entre des fonctions moléculaires sera:

$$\langle \Psi_f | \vec{D} | \Psi_i \rangle \sim \int \Theta_{rot}^*(\vec{R}) \Theta_{rot}(\vec{R}) d\vec{R} \int_0^\infty \chi_{v_f}^*(R) \chi_{v_i}(R) \vec{D}^{fi}(R) dR \quad (2.23)$$

$\vec{D}^{fi}(R)$  est le moment de transition entre les états électroniques  $\Phi_{el}^f(\vec{r}_i, R)$  et  $\Phi_{el}^i(\vec{r}_i, R)$ :

$$\vec{D}^{fi}(R) = \langle \Phi_{el}^f(\vec{r}_i, R) | \vec{D}(\vec{r}_i) | \Phi_{el}^i(\vec{r}_i, R) \rangle = \int_{\vec{r}_i} \Phi_{el}^f(\vec{r}_i, R) \vec{D}(\vec{r}_i) \Phi_{el}^i(\vec{r}_i, R) d\vec{r}_i \quad (2.24)$$

$\vec{D}^{fi}(R)$  est donc un vecteur complexe qui varie avec la distance internucléaire  $R$ .

Notre but est de calculer les moments de transition dépendant de  $R$ ,  $\vec{D}^{fi}(R)$ , entre les états électroniques du fondamental S+S ( $a^3\Sigma_u^+, ^1\Sigma_g^+$ ) et les états excités S+P ( $2g_u, 1g_u, 0g_u^+, ^-$ ). Notre calcul sera valable pour des distances  $R$  dans lesquelles les atomes peuvent être considérés comme séparés et la molécule formée par deux centres et deux électrons dont les distributions de charges ne se superposent pas. L'origine du système de coordonnées dans laquelle on décrit la molécule sera choisie au centre de masse de celle-ci (O situé à la moitié de la distance entre les deux centres). L'opérateur moment dipolaire est:

$$\vec{D} = e(\vec{r}_1 + \vec{r}_2) \quad (2.25)$$

( $\vec{r}_1$  et  $\vec{r}_2$  sont les vecteurs de position des deux électrons par rapport à l'origine O.)

7. l'origine O du système est choisie au milieu de la distance internucléaire, et l'axe z du système au long de l'axe qui unit les deux noyaux [47]

L'opérateur  $\vec{D}$  est un *opérateur impair*. Les états moléculaires ayant une de parité déterminée par rapport au centre O, on deduit que  $\vec{D}$  couple seulement des états de parités différentes, c'est-à-dire  $g$  avec  $u$ , les transitions  $g \rightarrow g$  et  $u \rightarrow u$  étant interdites. L'autre observation est que  $\vec{D}$  ne couple pas des états orthogonaux en spin.

Considérons le moment dipolaire  $\vec{D}_{GE}(R)$  (G=un état S+S, E= un état S+P) pour une polarisation  $\vec{\epsilon}_L$  donnée de la lumière:

$$\vec{D}_{GE}(R) \cdot \vec{\epsilon}_L = \langle \phi_G^{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R) | e(\vec{r}_1 + \vec{r}_2) \cdot \vec{\epsilon}_L | \phi_E^{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R) \rangle \quad (2.26)$$

La remarque qu'on peut faire est que tous les éléments de matrice  $\vec{D}_{GE}(R)$  peuvent être factorisés comme un produit d'une fonction de R et d'un moment dipolaire atomique.

Prenons l'exemple de la transition  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 1_g$ , pour comprendre le calcul des moments dipolaires. L'état  $1_g$  est une combinaison linéaire, avec des coefficients qui dépendent de R, des états  $^3\Sigma_g^+$ ,  $^3\Pi_g$  et  $^1\Pi_g$  construits à partir des états atomiques des deux atomes séparés, un atome étant dans l'état  $ns$ , l'autre dans  $np$  (on va mettre un indice  $ns, np$  à ces états, pour les distinguer de  $a^3\Sigma_u^+$  qui lui, étant construit à partir de deux atomes dans l'état  $n^2S_{1/2}$ , aurait l'indice  $ns, ns$ ).

$$1_g : a_1(R)(^3\Sigma_g^+)_{ns,np} + b_1(R)(^3\Pi_g)_{ns,np} + c_1(R)(^1\Pi_g)_{ns,np} \quad (2.27)$$

Dans la relation 2.27, la normalisation est telle que:  $|a_1(R)|^2 + |b_1(R)|^2 + |c_1(R)|^2 = 1$ .

À leur tour les états électroniques  $(^3\Sigma_g^+)_{ns,np}$ ,  $(^3\Pi_g)_{ns,np}$ ,  $(^1\Pi_g)_{ns,np}$ , tout aussi que l'état  $(a^3\Sigma_u^+)_{ns,ns}$ , s'expriment en tant que combinaisons linéaires antisymétriques faites avec des produits de fonctions d'onde atomiques du type  $|L_1 m_{L1} \rangle |S_1 m_{S1} \rangle |L_2 m_{L2} \rangle |S_2 m_{S2} \rangle$ . Les indices 1 et 2 se réfèrent aux deux électrons externes des deux atomes (chaque électron sur un centre),  $L$ ,  $m_L$  sont des nombres quantiques qui caractérisent le moment cinétique orbital  $\vec{L}$  de l'électron externe de l'atome, alors que  $S$ ,  $m_S$  correspondent au spin  $\vec{S}$  de l'électron.<sup>8</sup> Les états  $1_g$  du type 2.27 sont des états de structure fine. Leurs limites asymptotiques ( $R \rightarrow \infty$ ) sont les états des atomes séparés avec structure fine  $n^2S_{1/2} + n^2P_{1/2}$  et  $n^2S_{1/2} + n^2P_{3/2}$  (les courbes moléculaires pour les différents alcalins sont montrées sur les figures 2.1, 2.7, 2.13 et 2.19).

Pour l'état  $a^3\Sigma_u^+$ , les deux électrons sont dans l'état  $ns$ , donc dans les deux vecteurs ket écrits ci-dessus:  $L = 0$ ,  $m_L = 0$ . Pour les états  $( )_{ns,np}$ , un électron est  $ns$ , alors que l'autre est  $np$ , donc un des kets atomiques aura  $L = 1$ , avec les valeurs possibles pour  $m_L = -1, 0, 1$ . On a voulu rappeler tout cela seulement pour rendre évident le fait que, dans l'élément de matrice de l'opérateur dipolaire  $\vec{D} = e(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)$  entre un état  $( )_{ns,ns}$  et un état  $( )_{ns,np}$ , on va immédiatement factoriser le moment dipolaire atomique  $\langle L m_L | e\vec{r} | L' m'_L \rangle$ , avec  $L = 0$ ,  $m_L = 0$  et  $L' = 1$ ,  $m'_L = -1, 0, 1$ .

$\vec{r}$  est un opérateur tensoriel irréductible d'ordre 1, dont les composantes standard seront notées  $r_q$ , avec  $q = -1, 0, 1$ .<sup>9</sup>

8. on rappelle que ceci correspond au cas (a) de Hund, dans lequel le couplage spin-orbite atomique est plus faible que l'interaction coulombienne interatomique, ce qui fait que ici la partie de moment orbital et celle de spin apparaissent factorisées, donc découplées.

9. Celles-ci s'expriment de la manière suivante en fonction des composantes cartésiennes  $x, y, z$ :

$$r_1 = -\frac{x + iy}{\sqrt{2}}, \quad r_0 = z, \quad r_{-1} = \frac{x - iy}{\sqrt{2}} \quad (2.28)$$

Les éléments de matrice  $\langle Lm_L | er_q | L'm'_L \rangle$  (non-nuls seulement si  $m_L = m'_L + q$ ) sont liés à des transitions de polarisation donnée entre les états  $|Lm_L \rangle, |L'm'_L \rangle$ : l'élément de matrice de  $er_0$  à la polarisation  $\pi$  du rayonnement, qui couple  $m_L \rightarrow m'_L = m_L$ , celui de  $er_1$  à la polarisation  $\sigma^+$ , qui couple  $m_L \rightarrow m'_L = m_L + 1$  et celui de  $er_{-1}$  à la polarisation  $\sigma^-$ , qui couple  $m_L \rightarrow m'_L = m_L - 1$ .

Tous ces éléments de matrice des moments dipolaires pour une transition polarisée peuvent être exprimés comme un produit d'une fonction dépendante de  $R$  et d'un moment dipolaire atomique:

$$\vec{D}_{GE}(R) \cdot \vec{\epsilon}_L = f_{GE}^q(R) \langle Lm_L | er_q | L'm'_L \rangle = f_{GE}^q(R) \langle 00 | er_q | 1 - q \rangle \quad (2.29)$$

Dans la relation 2.29:  $L=0, L'=1$  et  $m_L = m'_L + q$  (théorème de Wigner-Eckart).  $f_{GE}^q(R)$  est une fonction de  $R$  qui dépend des états G, E et de la polarisation du laser. Ici  $\vec{D}_{GE}(R)$  est exprimé en fonction d'un moment dipolaire atomique entre des états atomiques sans structure fine.

• Le moment dipolaire atomique  $\langle Lm_L | er_q | L'm'_L \rangle$

Les fonctions atomiques vecteurs propres communs du  $H_{at}$  et de  $\vec{L}^2$  s'écrivent comme un produit d'une fonction radiale et d'un harmonique sphérique:  $u_{nLm_L}(\vec{r}) = R_{nL}(r)Y_{Lm_L}(\hat{r})$ . L'élément de matrice de  $er_q$  entre ces états s'exprime (théorème Wigner-Eckart) comme un produit de l'élément de matrice réduit de  $e\vec{r}$  et d'un coefficient Clebsch-Gordan qui contient toute la dépendance angulaire. Cette factorisation met en évidence l'intégrale radiale  $\mathcal{I}_r$ :

$$\langle Lm_L | er_q | L'm'_L \rangle = \langle L || e\vec{r} || L' \rangle \langle L' 1 m'_L q | L m_L \rangle \quad (2.30)$$

$$\langle L || e\vec{r} || L' \rangle = e \frac{\sqrt{2L'+1}}{\sqrt{2L+1}} \langle L' 1 0 0 | L 0 \rangle \mathcal{I}_r \quad (2.31)$$

où

$$\mathcal{I}_r = \int_0^\infty dr r^3 R_{nL'} R_{nL} \quad (2.32)$$

Ainsi:

$$\langle L=0 || e\vec{r} || L'=1 \rangle = -e\mathcal{I}_r \equiv -\sqrt{3}\mathcal{D} \quad (2.33)$$

La notation  $\mathcal{D}$  utilisée ci-dessus met en évidence le moment dipolaire atomique suivant:

$$\langle L'=1 m'_L=0 | ez | L=0 m_L=0 \rangle = \mathcal{D} \quad (2.34)$$

$\mathcal{D} = \frac{e\mathcal{I}_r}{\sqrt{3}}$  est directement lié au coefficient  $C_3$ . En u.a.:  $\mathcal{D}^2 = C_3$ .

La relation 2.29 peut être aussi écrite:

$$\vec{D}_{GE}(R) \cdot \vec{\epsilon}_L = f_{GE, \vec{\epsilon}_L}(R) \mathcal{D} \quad (2.35)$$

Nos résultats vont simplement montrer quelle est cette fonction de  $R$  pour chaque paire G,E et pour une polarisation donnée de la lumière. Les grandeurs dont on a besoin pour le calcul des moments dipolaires sont, pour chaque espèce atomique,  $C_3$  (lié au moment dipolaire  $\mathcal{D}$ ) et la constante de la structure fine atomique  $\mathcal{A}$ . On travaille avec les valeurs des coefficients  $C_3$  calculées par Marinescu et Dalgarno [42]. La constante de structure fine  $\mathcal{A}$  (table 2.1) a été déduite pour chaque atome alcalin à partir de la différence des énergies des niveaux  $nP_{3/2}$  et  $nP_{1/2}$ :  $E_{P_{3/2}} - E_{P_{1/2}} = \frac{3}{2}\mathcal{A}$ . Les énergies  $E_{nP_{3/2}}$  et  $E_{nP_{1/2}}$  sont celles données par les Tables de Moore [46].

## 2.3 Résultats et conclusions

**I. L'émission ou l'absorption de radiation avec polarisation précisée** (la direction d'observation étant Oz) entre deux états sont déterminés par les éléments de matrice des opérateurs suivants:  $D_z$  pour *polarisation linéaire*  $\pi$ ,  $D_x + iD_y$  pour *polarisation circulaire*  $\sigma_+$  et  $D_x - iD_y$  pour *polarisation circulaire*  $\sigma_-$ .

Nous avons calculé les éléments de matrice des opérateurs  $D_z$ ,  $D_x + iD_y$ , et  $D_x - iD_y$  entre les états S+S ( $a^3\Sigma_u^+$ ,  $^1\Sigma_g^+$ ) et les états excités S+P ( $2_{g,u}$ ,  $1_{g,u}$ ,  $0_{g,u}^{+,-}$ ). Les transitions dipolaires vers les états  $2_u$  et  $0_u^-$  sont interdites. À l'exception de l'état  $2_g$  (qui, comme on avait déjà rappelé, est simplement une notation pour l'état  $^3\Pi_g$  avec  $\Omega = 2$ ), tous ces moments dipolaires de transition sont des fonctions de R. Les valeurs absolues de ces quantités, en fonction de la distance internucléaire R, sont présentées sur les figures de ce chapitre, pour les dimères alcalins  $K_2$ ,  $Na_2$ ,  $Rb_2$  et  $Cs_2$ .

Il y a bien sûr une sélection des états S+P en fonction de la polarisation de la radiation absorbée: il y a des états qui sont accessibles à partir de l'état fondamental seulement par des transitions  $\pi$ , d'autres seulement par des transitions  $\sigma_+$  et  $\sigma_-$ . Seuls les états  $1_g$  et  $0_g^-$  peuvent absorber de la radiation polarisée  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$  et  $\pi$ . On a les transitions possibles suivantes:

- $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 2_g$  - radiation polarisée circulairement  $\sigma_+$  ou  $\sigma_-$ .
- $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 1_g$  - radiation polarisée circulairement  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$  et linéairement  $\pi$ .
- $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 0_g^+$  - radiation polarisée circulairement  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ .
- $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 0_g^-$  - radiation polarisée soit  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ , soit  $\pi$ .
- $^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1_u$  - radiation polarisée  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ .
- $^1\Sigma_g^+ \rightarrow 0_u^+$  - radiation polarisée  $\pi$ .

Pour la transition vers l'état  $2_g$ :  $|\langle a^3\Sigma_u^+ | D_x \pm iD_y | 2_g \rangle| = 2\mathcal{D}$ .

Tous les autres éléments de matrice, pour une polarisation donnée, dépendent de R.

*Exemple:*

Pour une meilleure compréhension de ces résultats, on va expliciter cette dépendance de R sur le cas de la *transition*  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 1_g$ . Si on regarde la structure de  $1_g$ , montrée dans la relation 2.27, on voit qu'il peut être couplé au  $a^3\Sigma_u^+$  soit par une transition  $\pi$ :  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow ({}^3\Sigma_g^+)_{ns,np}$ , soit par une transition  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ :  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow ({}^3\Pi_g)_{ns,np}$ . Le singlet  $({}^1\Pi_g)_{ns,np}$  ne peut évidemment pas être couplé avec le triplet  $a^3\Sigma_u^+$ . Alors, les éléments de matrice de polarisation donnée sont:

- *polarisation*  $\pi$ :  $|\langle a^3\Sigma_u^+ | D_z | 1_g \rangle| = a_1(R)\sqrt{2}\mathcal{D}$
- *polarisations*  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ :  $|\langle a^3\Sigma_u^+ | D_x \pm iD_y | 1_g \rangle| = b_1(R)2\mathcal{D}$

Pour *radiation nonpolarisée*, le module carré du moment dipolaire de transition (à partir de tous les états du triplet vers l'état  $1_g$  qui est doublement dégénéré) est:

$$|\langle a^3\Sigma_u^+ | \vec{D} \cdot \vec{\epsilon}_L | 1_g \rangle|^2 = 4\mathcal{D}^2(|a_1(R)|^2 + |b_1(R)|^2) < 4\mathcal{D}^2, \text{ car } |a_1(R)|^2 + |b_1(R)|^2 < 1.$$

Tous ces trois dipôles, polarisés ou non, ont une dépendance radiale.



**II. Même dans le cas de l'émission ou l'absorption de radiation non polarisée, le module carré du moment dipolaire de transition dépend de R pour tous les états, la seule exception, à part l'état  $2_g$ , étant  $0_g^-$ :**

$$| \langle a^3\Sigma_u^+ | \vec{D} \cdot \vec{\epsilon}_L | 0_g^- \rangle |^2 = 2\mathcal{D}^2.$$

Le caractère particulier du  $0_g^-$  vient du fait qu'il est "entièrement couplé" au  $a^3\Sigma_u^+$  (dans l'exemple précédent de l'état  $1_g$  la partie  $^1\Pi_g$  était interdite): cet état est un mélange de  $(^3\Sigma_g^+)_{ns,np}$  et  $(^3\Pi_g)_{ns,np}$  qui sont les deux couplés avec  $a^3\Sigma_u^+$ .

**III. La dépendance en R des moments dipolaires de polarisation donnée atteint une valeur asymptotique, plus ou moins rapidement, en fonction de l'espèce atomique: environ 100 ua pour  $Na_2$ , 80 ua pour  $K_2$ , 60 ua pour  $Rb_2$ , et 40 ua pour  $Cs_2$ .**

La dépendance radiale des moments dipolaires étant la conséquence du mélange créé aux petites distances par la structure fine atomique, les dipôles atteignent une valeur asymptotique à une distance d'autant plus grande que l'écart asymptotique des potentiels moléculaires dû à la structure fine est petit.

Dans les pages suivantes sont présentées les valeurs absolues des moments dipolaires de polarisation donnée en fonction de R. Leurs variations sont similaires pour tous les alcalins, ce qui change étant le domaine de distances caractéristiques.

On doit aussi signaler que les variations en fonction de R des moments dipolaires de transition interviennent effectivement dans des régions où a lieu la photoassociation des atomes froids.

Ces moments dipolaires, calculés pour les grandes distances, devront être connectés à des valeurs à courte distance, qui ne peuvent être obtenues qu'avec des calculs de chimie quantique, puisque les fonctions d'onde n'ont plus du tout un caractère atomique. Il n'existe que très peu de calculs publiés dans ce domaine: quelques valeurs pour  $Cs_2$  (Spies et Meyer) [48], et des valeurs pour  $Na_2$ ,  $K_2$  et  $NaK$  (S. Magnier et coll.).

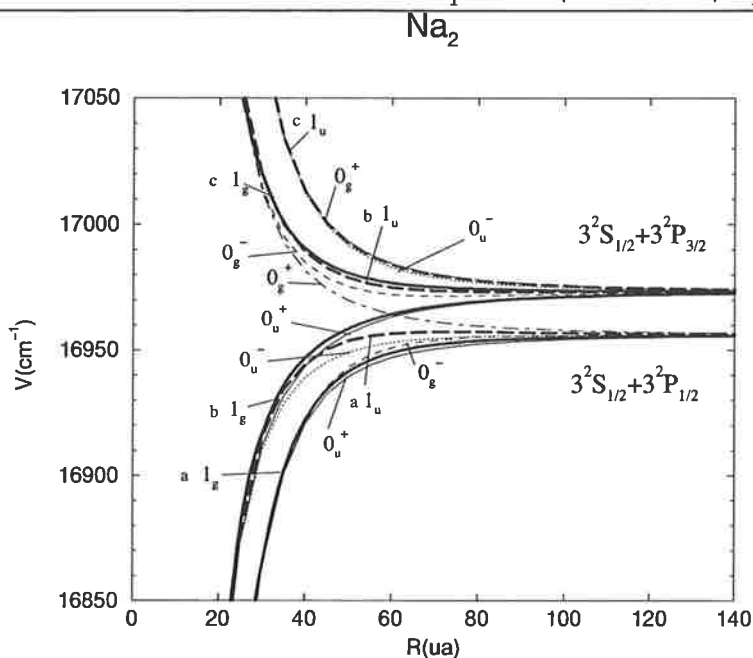


FIG. 2.1 – Courbes des potentiels pour les états  $1_{g,u}$  et  $0_{g,u}^{+,-}$  du  $Na_2$ , qui correspondent à l'asymptote  $3s+3p$  ( $E_{3s} = 0$ ). Les états  $1_{g,u}$  ont été marqués avec  $a, b, c$ , pour les distinguer dans la présentation des moments dipolaires.

### 2.3.1 Résultats pour $Na_2$

Pour le  $Na_2$ ,  $C_3 = 6.128 \text{ ua}$ , donc  $\mathcal{D} = 2.475 \text{ ua}$ . La constante de la structure fine atomique  $\mathcal{A} = 11.464 \text{ cm}^{-1}$ . Les potentiels des états électroniques pour lesquels on va montrer les moments dipolaires sont représentés dans la figure 2.1.

Les moments dipolaires pour les transitions  $3s+3s$  vers  $3s+3p$  du  $Na_2$  sont donnés dans les figures 2.2, 2.3, 2.4, 2.5 et 2.6.

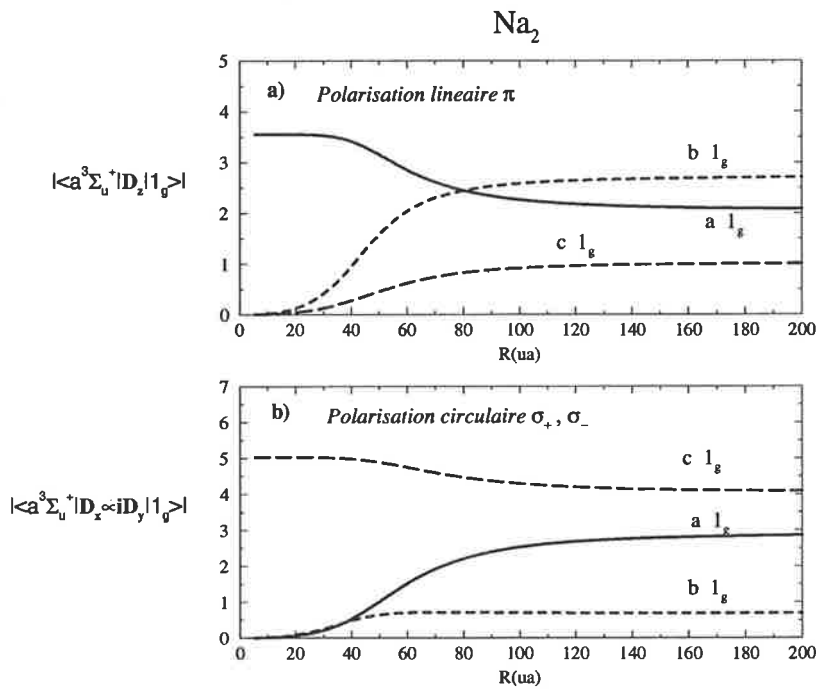


FIG. 2.2 – Moments dipolaires pour les transitions  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 1_g$  dans le cas du  $\text{Na}_2$ . Les courbes correspondent aux potentiels moléculaires notés a  $1_g$ , b  $1_g$  et c  $1_g$  sur la figure 2.1. a) Polarisation linéaire  $\pi$ . b) Polarisation circulaire  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ .

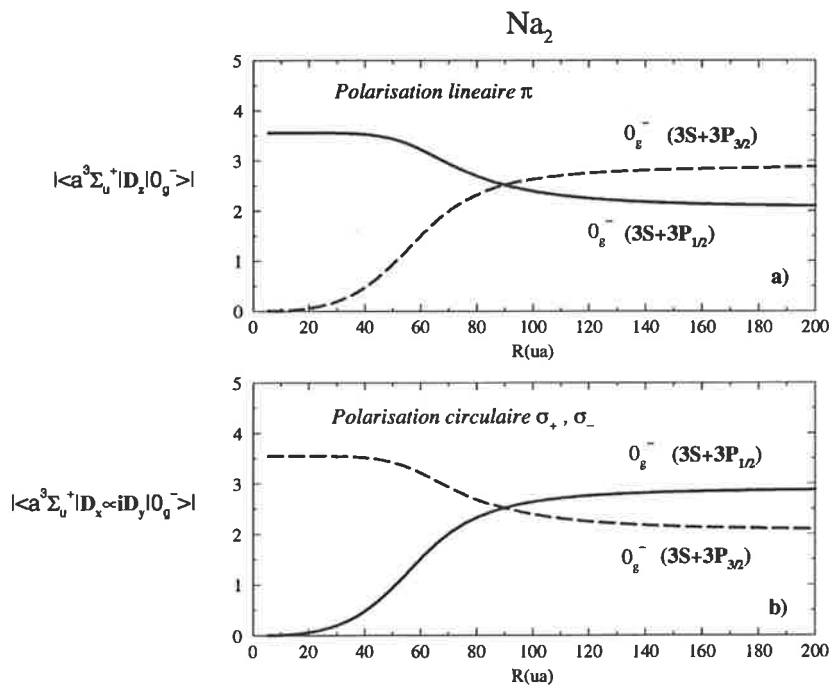


FIG. 2.3 – Moments dipolaires pour les transitions  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 0_g^-$  dans le cas du  $\text{Na}_2$ . Les potentiels moléculaires correspondantes sont montrés sur la figure 2.1. a) Polarisation linéaire  $\pi$ . b) Polarisation circulaire  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ .

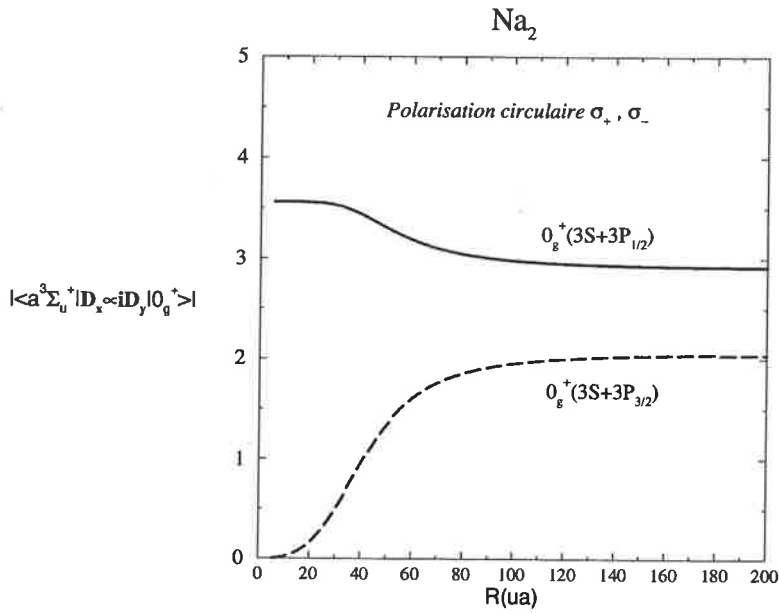


FIG. 2.4 – Moments dipolaires pour les transitions  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 0_g^+$  dans le cas du  $Na_2$ . Polarisations circulaires  $\sigma_+$  ou  $\sigma_-$ .

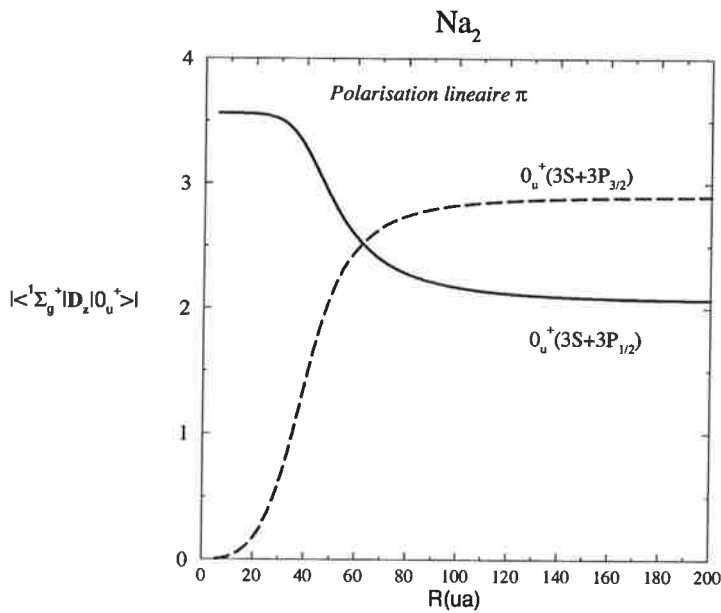


FIG. 2.5 – Moments dipolaires pour les transitions  $^1\Sigma_g^+ \rightarrow 0_u^+$  dans le cas du  $Na_2$ . Polarisation lineaire  $\pi$ .

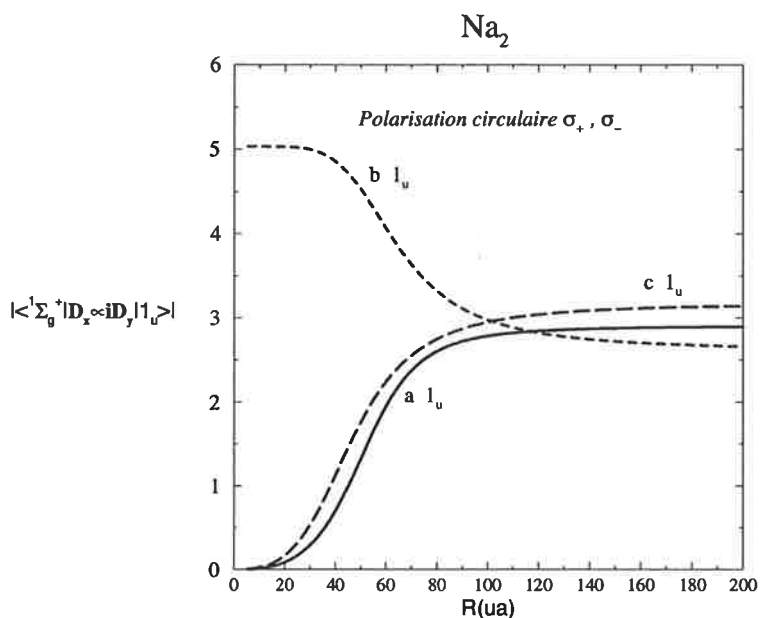


FIG. 2.6 – Moments dipolaires pour les transitions  ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1_u$  dans le cas du  $\text{Na}_2$ . Polarisation circulaire  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ . Les trois courbes correspondent aux potentiels moléculaires notés a  $1_u$ , b  $1_u$  et c  $1_u$  sur la figure 2.1.

### 2.3.2 Résultats pour $\text{K}_2$

Pour le  $\text{K}_2$ ,  $C_3 = 8.665 \text{ ua}$ , donc  $\mathcal{D} = 2.944 \text{ ua}$ . La constante de la structure fine atomique  $\mathcal{A} = 38.48 \text{ cm}^{-1}$ . Les potentiels des états électroniques pour lesquels on va montrer les moments dipolaires sont représentés dans la figure 2.7.

Les moments dipolaires pour les transitions  $4s+4s$  vers  $4s+4p$  du  $\text{K}_2$  sont donnés dans les figures 2.8, 2.9, 2.10, 2.11 et 2.12.

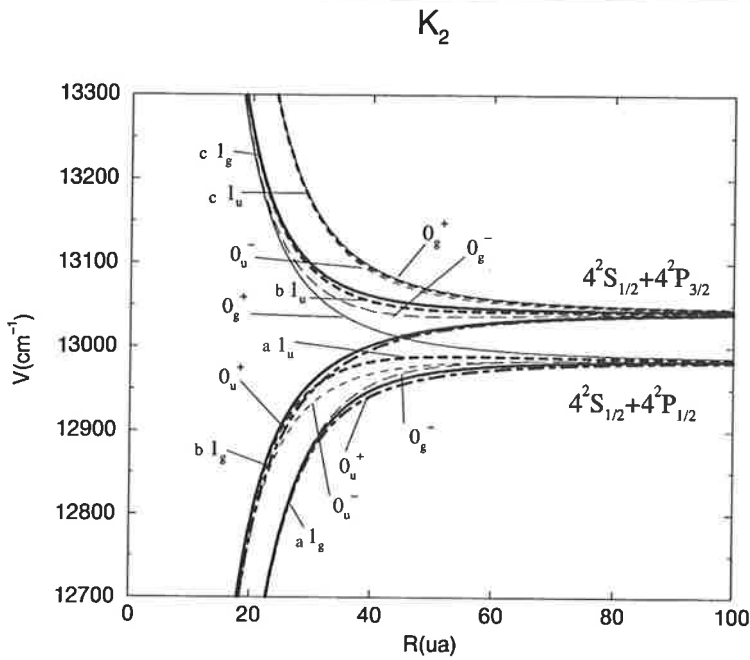


FIG. 2.7 – Courbes des potentiels pour les états  $1_{g,u}$  et  $0_{g,u}^{+,-}$  du  $K_2$ , qui correspondent à l'asymptote  $4s+4p$  ( $E_{4s} = 0$ ). Les états  $1_{g,u}$  ont été marqués avec  $a, b, c$ , pour les distinguer dans la présentation des moments dipolaires.

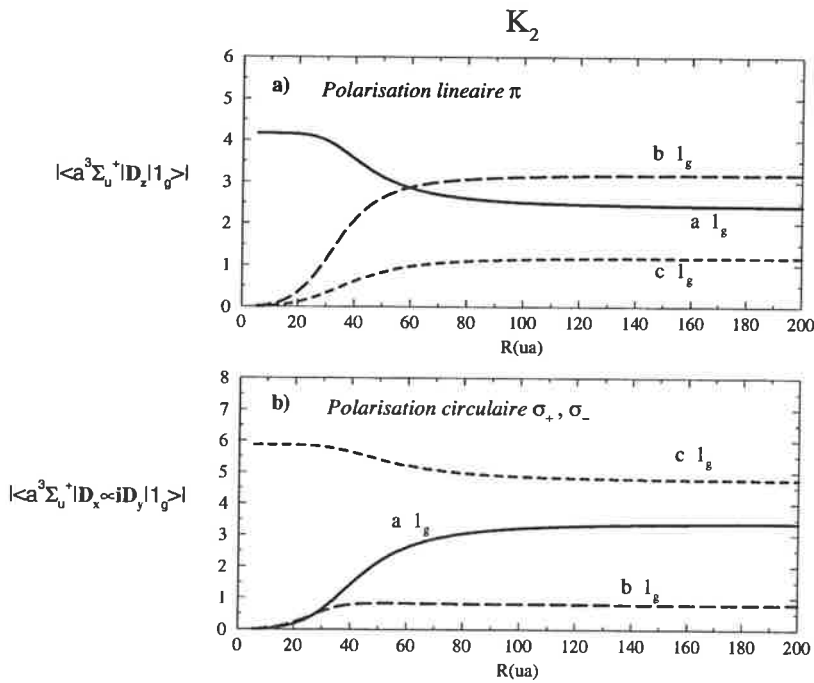


FIG. 2.8 – Moments dipolaires pour les transitions  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 1_g$  dans le cas du  $K_2$ . Les courbes correspondent aux potentiels moléculaires notés  $a 1_g$ ,  $b 1_g$  et  $c 1_g$  sur la figure 2.7. a) Polarisation linéaire  $\pi$ . b) Polarisations circulaires  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ .

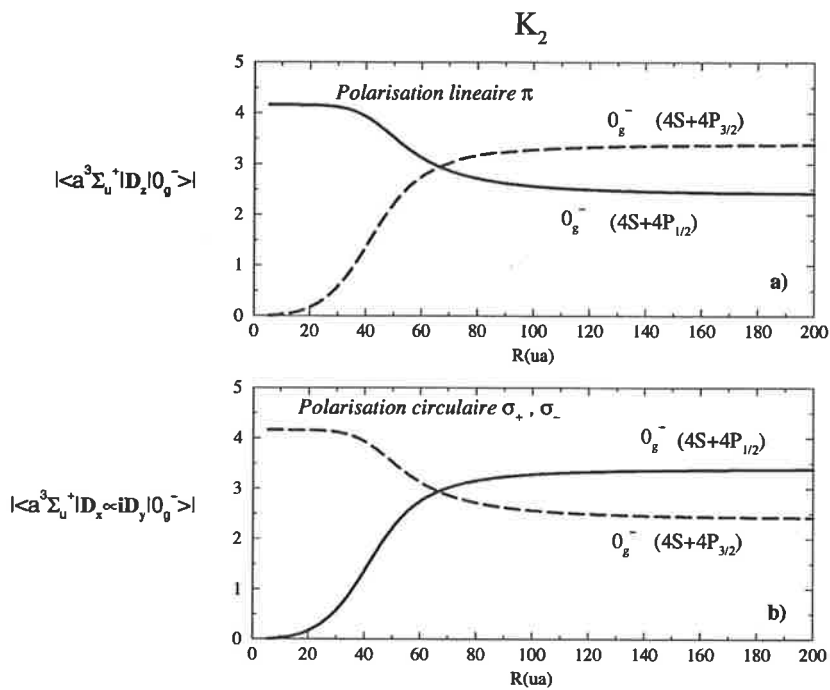


FIG. 2.9 – Moments dipolaires pour les transitions  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 0_g^-$  dans le cas du  $K_2$ . Les potentiels moléculaires correspondants sont montrés sur la figure 2.7. a) Polarisation linéaire  $\pi$ . b) Polarisation circulaire  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ .

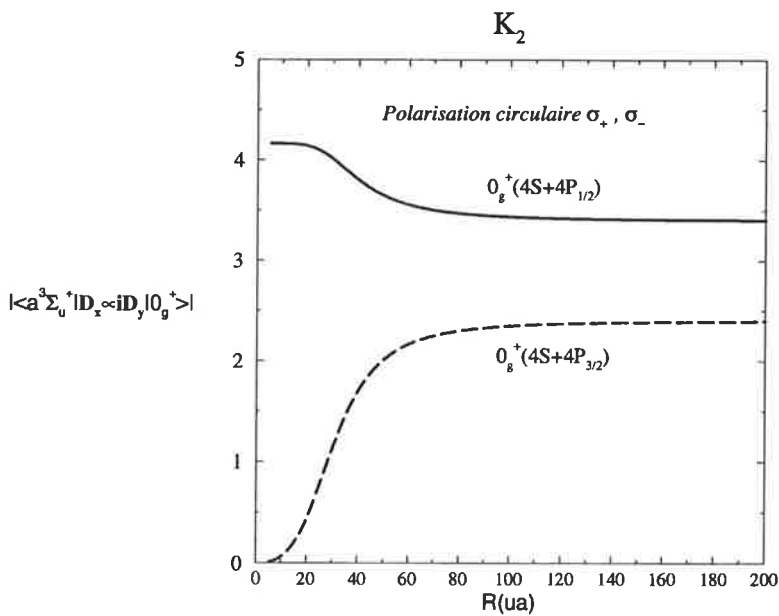


FIG. 2.10 – Moments dipolaires pour les transitions  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 0_g^+$  dans le cas du  $K_2$ . Polarisation circulaire  $\sigma_+$  ou  $\sigma_-$ .

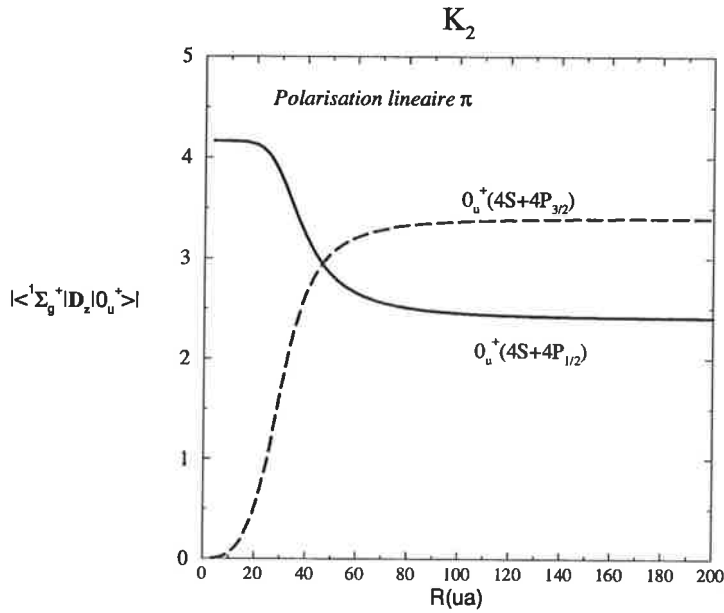


FIG. 2.11 – Moments dipolaires pour les transitions  $1\Sigma_g^+ \rightarrow 0_u^+$  dans le cas du  $K_2$ . Polarisation lineaire  $\pi$ .

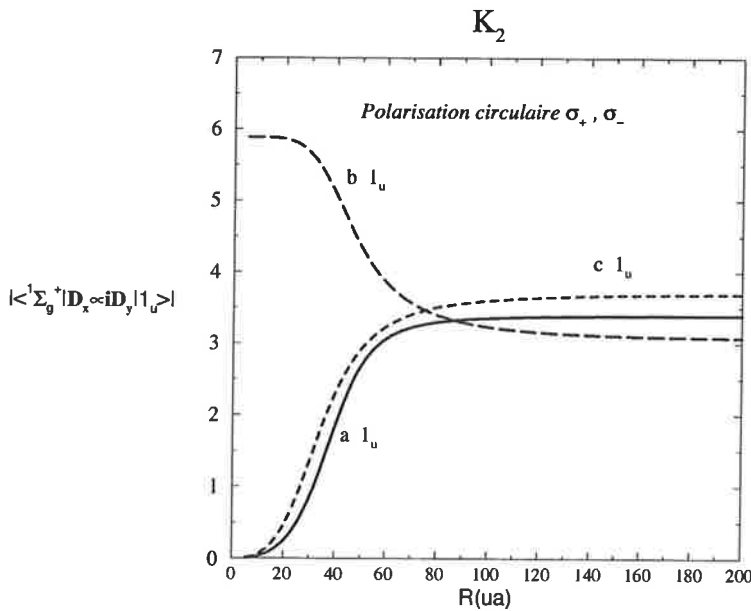


FIG. 2.12 – Moments dipolaires pour les transitions  $1\Sigma_g^+ \rightarrow 1_u$  dans le cas du  $K_2$ . Polarisations circulaire  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ . Les trois courbes correspondent aux potentiels moléculaires notés a  $1_u$ , b  $1_u$  et c  $1_u$  sur la figure 2.7.



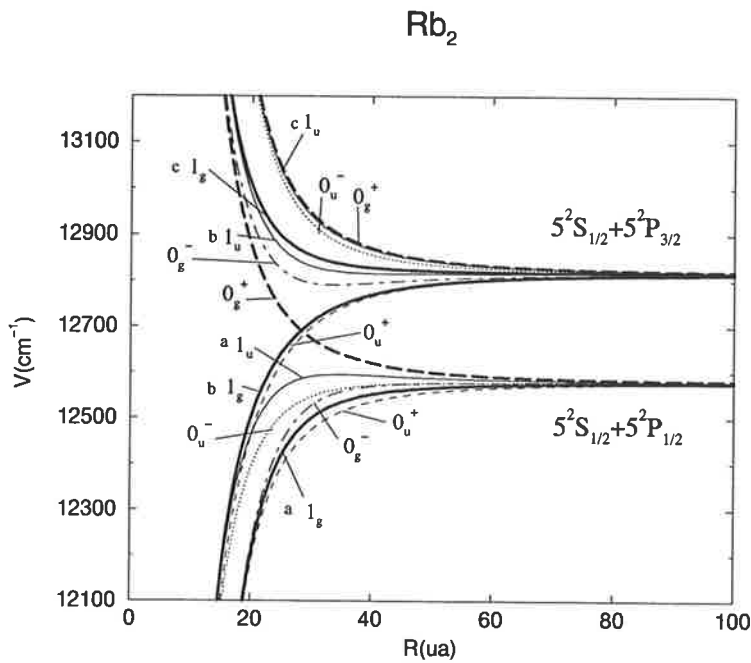


FIG. 2.13 – Courbes des potentiels pour les états  $1_{g,u}$  et  $0_{g,u}^{+,-}$  du  $Rb_2$ , qui correspondent à l'asymptote  $5s+5p$  ( $E_{5s} = 0$ ). Les états  $1_{g,u}$  ont été marqués avec  $a, b, c$ , pour les distinguer dans la présentation des moments dipolaires.

### 2.3.3 Résultats pour $Rb_2$

Pour le  $Rb_2$ ,  $C_3 = 9.202 \text{ ua}$ , donc  $\mathcal{D} = 3.033 \text{ ua}$ . La constante de la structure fine atomique  $\mathcal{A} = 158.4 \text{ cm}^{-1}$ . Les potentiels des états électroniques pour lesquels on va montrer les moments dipolaires sont représentés dans la figure 2.13.

Les moments dipolaires pour les transitions  $5s+5s$  vers  $5s+5p$  du  $Rb_2$  sont donnés dans les figures 2.14, 2.15, 2.16, 2.17 et 2.18.

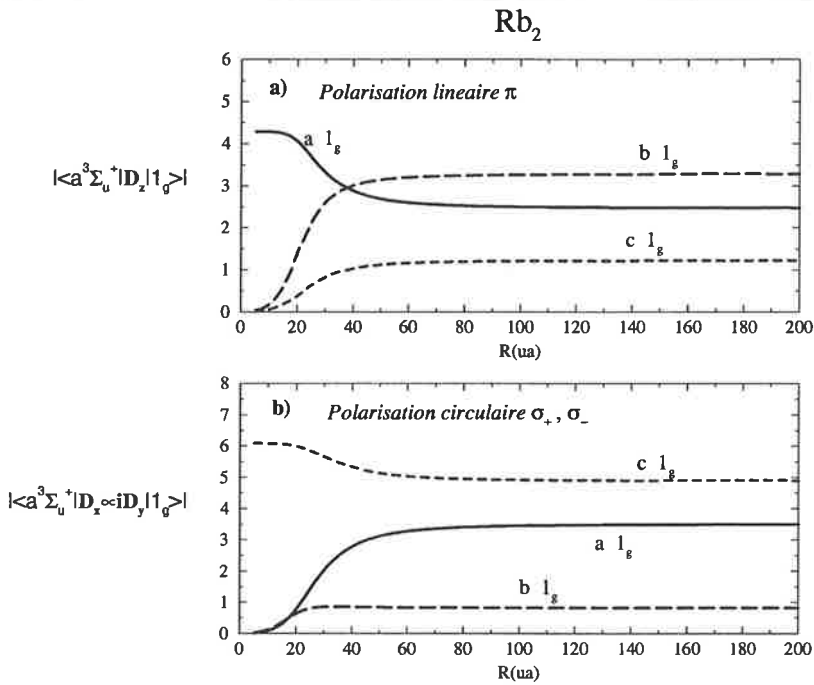


FIG. 2.14 – Moments dipolaires pour les transitions  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 1_g$  dans le cas du  $Rb_2$ . Les courbes correspondent aux potentiels moléculaires notés a  $1_g$ , b  $1_g$  et c  $1_g$  sur la figure 2.13. a) Polarisation linéaire  $\pi$ . b) Polarisations circulaires  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ .

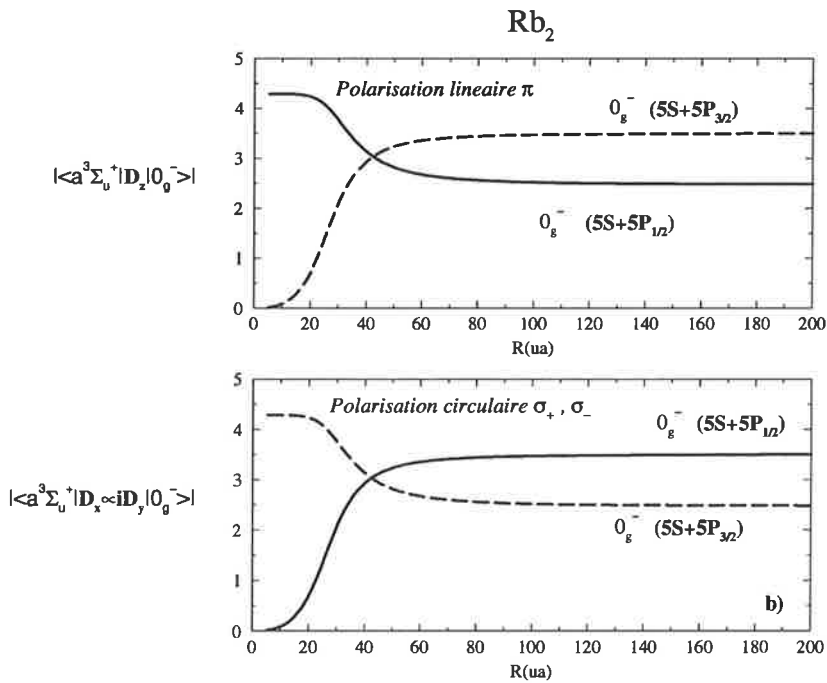


FIG. 2.15 – Moments dipolaires pour les transitions  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 0_g^-$  dans le cas du  $Rb_2$ . Les potentiels moléculaires correspondantes sont montrés sur la figure 2.13. a) Polarisation linéaire  $\pi$ . b) Polarisations circulaires  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ .

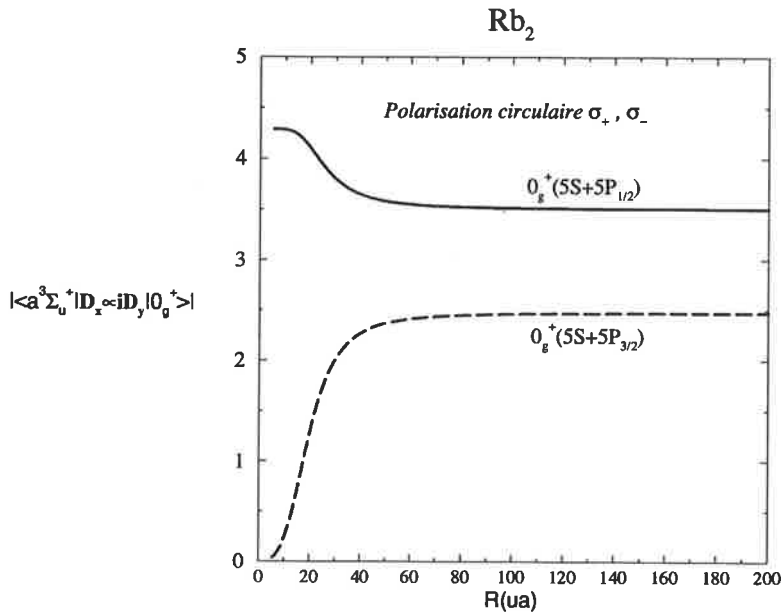


FIG. 2.16 – Moments dipolaires pour les transitions  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 0_g^+$  dans le cas du  $Rb_2$ . Polarisations circulaires  $\sigma_+$  ou  $\sigma_-$ .

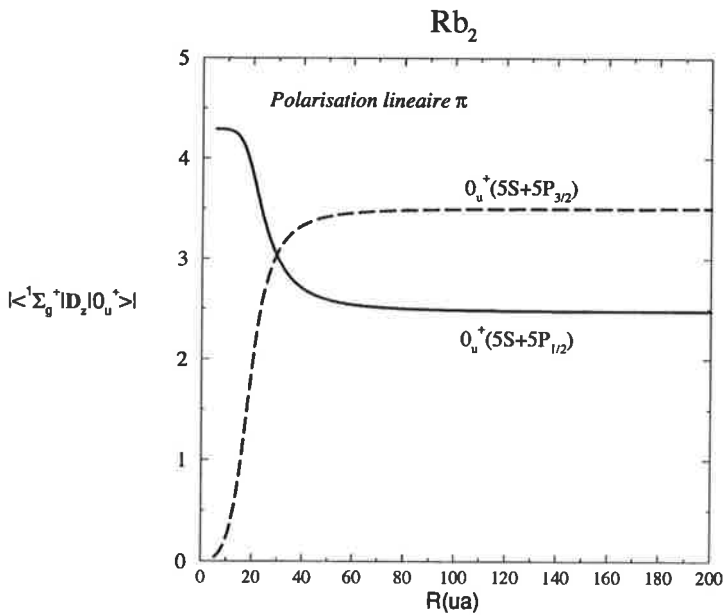


FIG. 2.17 – Moments dipolaires pour les transitions  $^1\Sigma_g^+ \rightarrow 0_u^+$  dans le cas du  $Rb_2$ . Polarisation lineaire  $\pi$ .

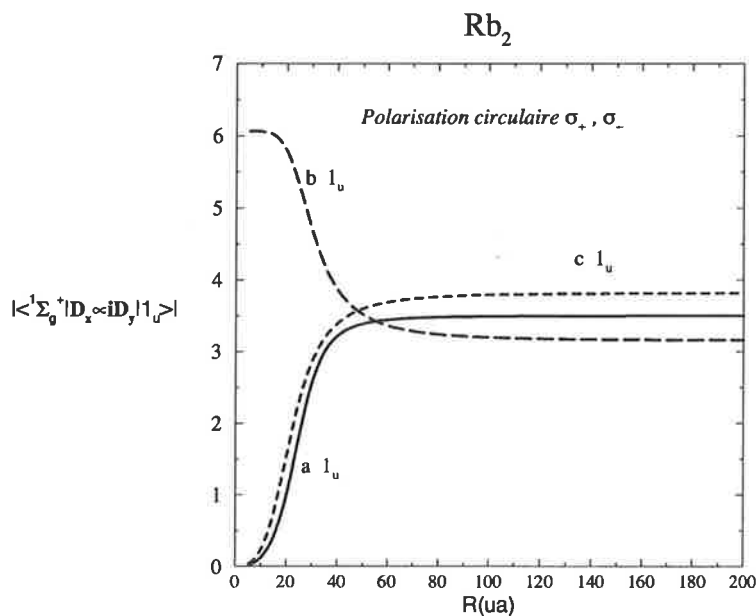


FIG. 2.18 – Moments dipolaires pour les transitions  $^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1_u$  dans le cas du  $Rb_2$ . Polarisation circulaire  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ . Les trois courbes correspondent aux potentiels moléculaires notés a  $1_u$ , b  $1_u$  et c  $1_u$  sur la figure 2.13.

### 2.3.4 Résultats pour $Cs_2$

Pour le  $Cs_2$ ,  $C_3 = 10.47 \text{ ua}$ , donc  $\mathcal{D} = 3.236 \text{ ua}$ . La constante de la structure fine atomique  $\mathcal{A} = 369.4 \text{ cm}^{-1}$ . Les potentiels des états électroniques pour lesquels on va montrer les moments dipolaires sont représentés dans la figure 2.19.

Les moments dipolaires pour les transitions  $6s+6s$  vers  $6s+6p$  du  $Cs_2$  sont donnés dans les figures 2.20, 2.21, 2.22, 2.23 et 2.24.

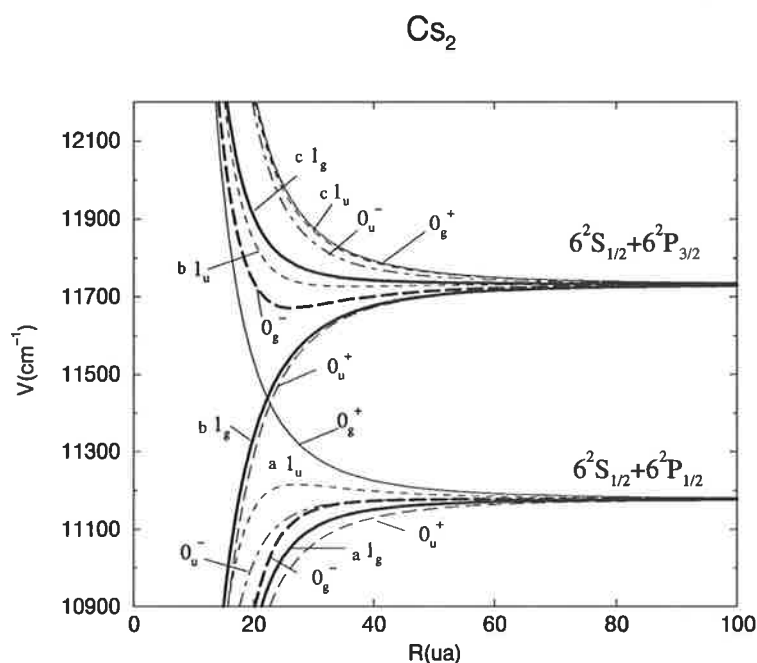


FIG. 2.19 – Courbes des potentiels pour les états  $1_{g,u}$  et  $0_{g,u}^{+,-}$  du  $\text{Cs}_2$ , qui correspondent à l'asymptote  $6s+6p$  ( $E_{6s} = 0$ ). Les états  $1_{g,u}$  ont été marqués avec  $a, b, c$ , pour les distinguer dans la présentation des moments dipolaires.

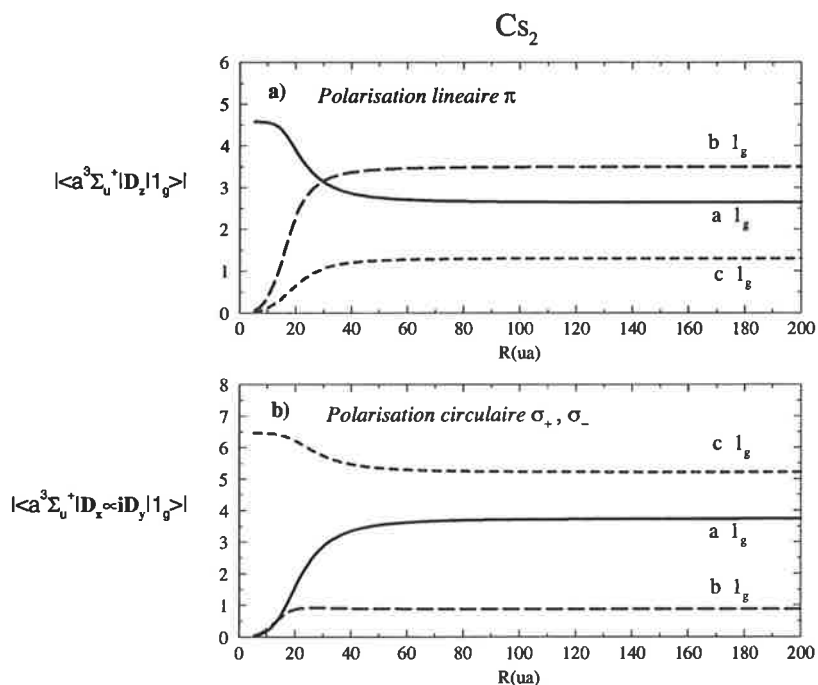


FIG. 2.20 – Moments dipolaires pour les transitions  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 1_g$  dans le cas du  $\text{Cs}_2$ . Les courbes correspondent aux potentiels moléculaires notés  $a 1_g$ ,  $b 1_g$  et  $c 1_g$  sur la figure 2.19. a) Polarisation linéaire  $\pi$ . b) Polarisations circulaires  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ .

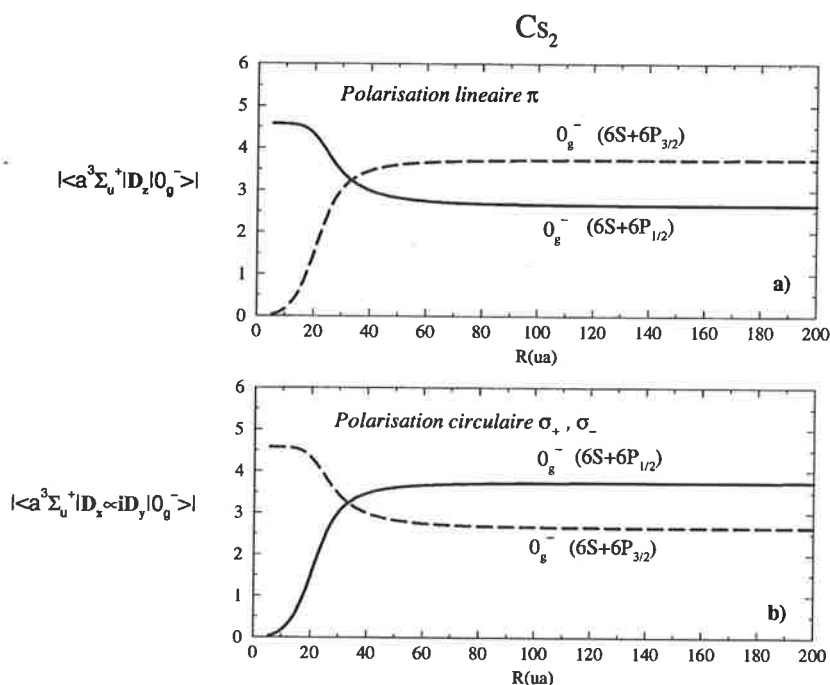


FIG. 2.21 – Moments dipolaires pour les transitions  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 0_g^-$  dans le cas du  $Cs_2$ . Les potentiels moléculaires correspondants sont montrés sur la figure 2.19. a) Polarisation linéaire  $\pi$ . b) Polarisations circulaires  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ .

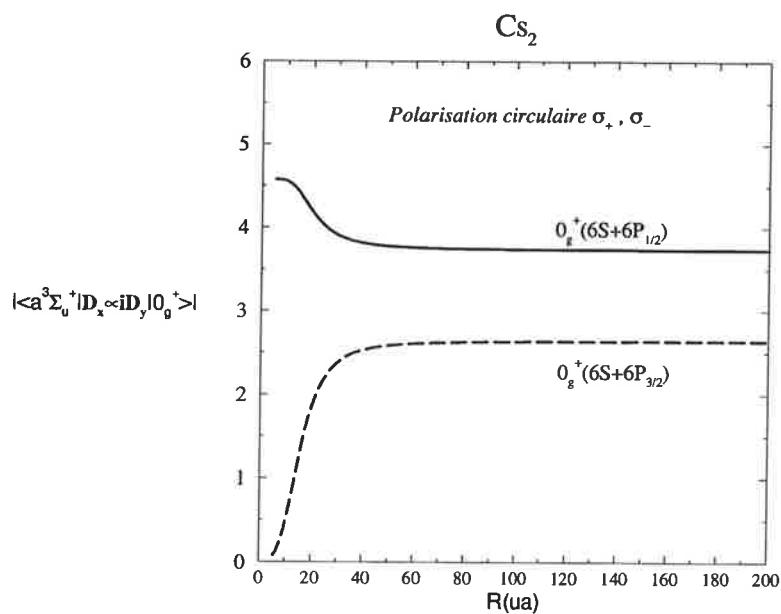


FIG. 2.22 – Moments dipolaires pour les transitions  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 0_g^+$  dans le cas du  $Cs_2$ . Polarisations circulaires  $\sigma_+$  ou  $\sigma_-$ .

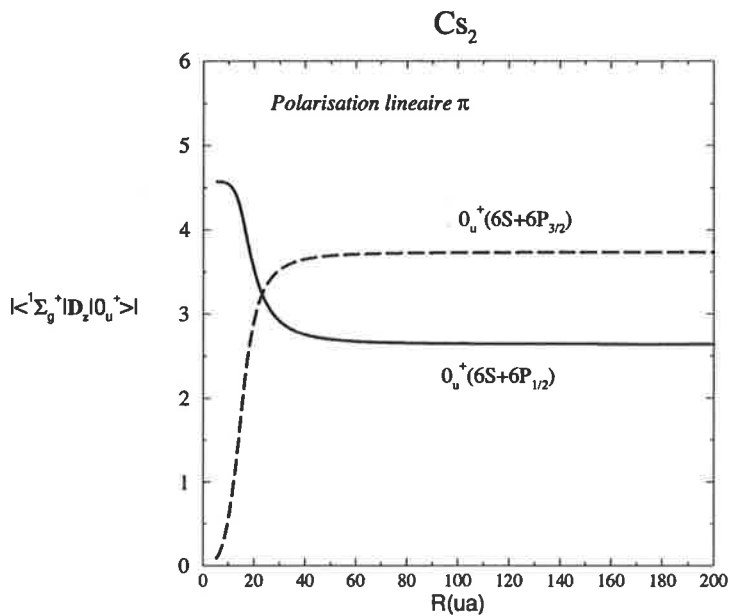


FIG. 2.23 – Moments dipolaires pour les transitions  ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow 0_u^+$  dans le cas du  $\text{Cs}_2$ . Polarisation linéaire  $\pi$ .

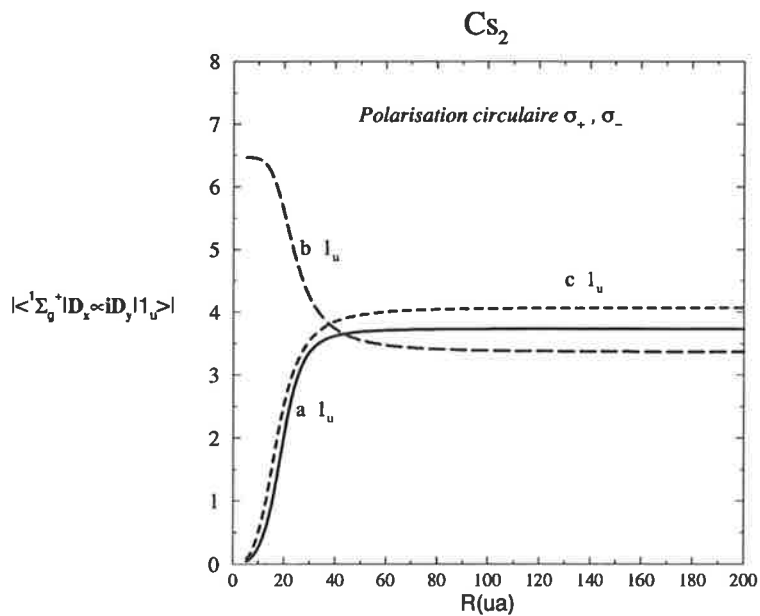
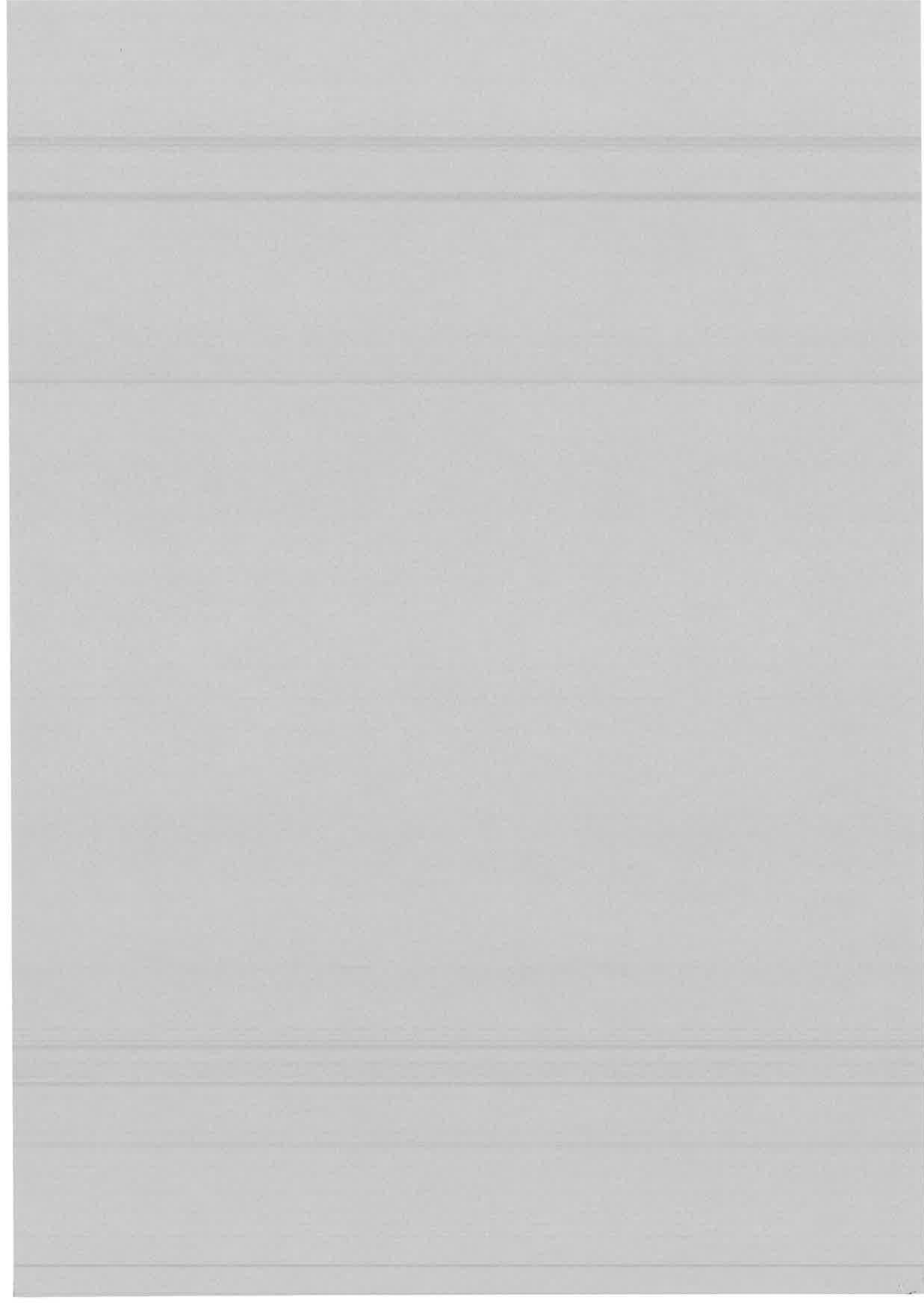
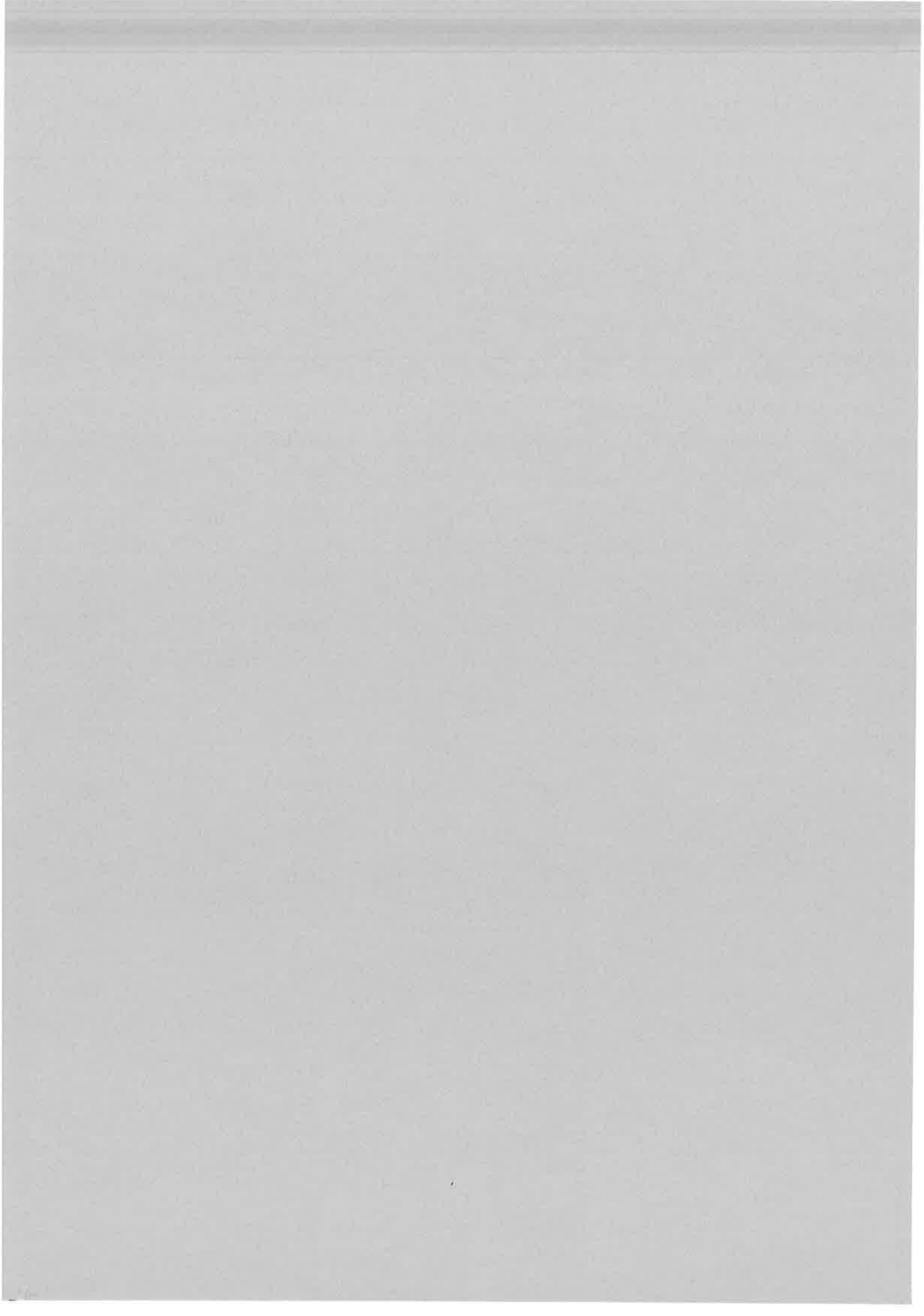


FIG. 2.24 – Moments dipolaires pour les transitions  ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1_u$  dans le cas du  $\text{Cs}_2$ . Polarisations circulaire  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ . Les trois courbes correspondent aux potentiels moléculaires notés a  $1_u$ , b  $1_u$  et c  $1_u$  sur la figure 2.19.









## Chapitre 3

# Étude dépendant du temps de la photoassociation de deux atomes froids de Cs

### 3.1 Introduction: photoassociation moléculaire des atomes froids

Le sujet de ce chapitre sera le **traitement dépendant du temps de la photoassociation de deux atomes alcalins froids**. La photoassociation des atomes froids a été proposée en 1987 par Thorsheim et coll. [1] comme une méthode pour faire la spectroscopie des dimères alcalins dans la zone des grandes séparations internucléaires, qui est difficilement accessible à la spectroscopie traditionnelle "short range". Dans l'introduction générale nous avons parlé des succès de la **spectroscopie de photoassociation** et des nombreux résultats qui ont été obtenus dans des expériences qui utilisent la photoassociation des atomes alcalins froids.

D'une manière générale, dans la réaction de photoassociation, deux atomes en collision interagissent avec le champ électromagnétique d'un laser qui induit une *transition libre-lié*: à partir du continuum des deux atomes à la formation d'une molécule dans un état lié. Dans la plupart des cas, la réaction de photoassociation a été étudiée avec un laser continu, les travaux utilisant des lasers pulsés étant encore préliminaires. Il existe peu d'études dépendant du temps de la réaction de photoassociation. **À des énergies thermiques**, l'évolution en temps de la **photoassociation** a été étudiée dans des **réactions qui utilisent des pulses lasers** pour former un état moléculaire lié à partir des deux atomes libres. Dans un article de 1995, [49], U. Marvet et M. Dantus proposent une méthode de spectroscopie femtoseconde pour étudier la formation d'un état lié dans la photoassociation  $Hg + Hg + h\nu \rightarrow Hg_2$ , pour des températures autour de 400 K. Ils démontrent la formation d'un état lié dans une échelle de temps de l'ordre de la femtoseconde. Une investigation de la dynamique quantique, pour la réaction  $O + H \rightarrow OH(v)$ , où la photoassociation est produite par un pulse laser picosecondes dans l'infrarouge, est montrée par Korolkov et coll. [50]. Le processus est simulé avec des paquets d'ondes, la molécule OH étant modélisée comme un oscillateur Morse sans rotation. Il est montré que le pulse laser infrarouge transfère d'une manière sélective l'état initial libre du système O+H dans un état vibrationnel de  $v$  bien déterminé de la molécule OH. Un autre exemple d'étude théorique dépendant du temps de la photoassociation à énergie thermique est un

article récent [51] qui explore l'utilisation des pulses laser des durées variées, de pulses courts (ps) jusqu'à des pulses ultracourts (fs), pour contrôler avec le maximum d'efficacité la formation d'un état lié du dimère excité  $\text{Hg}_2^*$  dans la photoassociation des atomes de mercure.

Il y a de nombreuses différences entre le processus de photoassociation à énergie thermique et la photoassociation des deux atomes froids, qui est un processus qui a lieu à des températures inférieures au millikelvin et dans un ensemble d'atomes caractérisé par une densité de l'ordre de  $10^{11}$  atomes/cm<sup>3</sup>. Les conditions expérimentales sont telles que, à de telles densités, les distances interatomiques sont de l'ordre de 10000 ua, alors que dans le processus de photoassociation l'excitation a lieu à des distances qui sont de l'ordre de 100, 200 ua. Pour cette raison, dans les conditions actuelles des expériences, par rapport au nombre total d'atomes qui se trouvent dans un piège magnéto-optique, seulement un petit nombre subissent la photoassociation pour former des molécules. Il y a donc une spécificité du processus qui vient du fait que les deux atomes sont loin l'un de l'autre et que l'énergie cinétique de leur collision est très basse (de l'ordre du  $k_B T$ , ce qui pour  $T < 1 \text{ mK}$  revient à  $k_B T < 20 \text{ MHz}$ ) (ce qui donne le caractère *quasi-résonnant* du processus et donc la haute résolution de la spectroscopie de photoassociation). On va essayer d'énoncer les différences qui apparaissent surtout si on veut envisager une description dépendante du temps du processus. Si les atomes sont froids, c'est-à-dire lents et loin l'un de l'autre, il n'est pas possible d'identifier en temps leur photoassociation à la manière faite dans une collision rapide, qui est celle d'un passage d'un R grand (atomes libres) à un R beaucoup plus petit (molécule dans un état lié). On peut dire que la photoassociation des atomes froids a lieu "sur place", et, en général, les atomes ne sont pas plus rapprochés que dans leur état initial d'atomes "séparés". Leur mouvement relatif de très faible impulsion est maintenant vu comme une vibration moléculaire à grande distance. Ceci a représenté une des motivations du travail qu'on va exposer, car notre curiosité a été la suivante: comment caractériser le mieux ces états moléculaires de grandes distances formés par photoassociation? Dans quelles circonstances cet état formé est réellement moléculaire, c'est-à-dire susceptible d'avoir un mouvement conduisant aussi à des R plus petits, où bien est-ce un autre nom pour deux atomes séparés, à peine liés?

Dans tout ce qui suit, on va parler de photoassociation, en sous-entendant qu'il s'agit de la photoassociation des atomes alcalins froids. Presque toutes les expériences de spectroscopie de photoassociation ont été faites avec des lasers continus: une paire d'atomes alcalins dans l'état fondamental  $ns$  absorbent un photon d'énergie  $\hbar\omega_L$  (<sup>1</sup>) déplacée vers le rouge par rapport à l'énergie  $\hbar\omega_0$  de la transition atomique  $ns \rightarrow n^2P_{1/2,3/2}$ :

$$A(ns) + A(ns) + \hbar\omega_L \rightarrow A_2^*(\Omega_{g,u}(ns, n^2P_{1/2,3/2}); v, J) \quad (3.1)$$

$\Delta_L = \omega_0 - \omega_L > 0$  est le *décalage en fréquence* ("detuning"). L'énergie cinétique de la réaction est très faible, correspondant à des températures inférieures au milikelvin. À la résonance on peuple un niveau rovibrationnel ( $v, J$ ) de l'état électronique excité  $\Omega$  de la molécule du dimère alcalin dont la limite de dissociation est  $A(ns) + A(np^2P_{1/2,3/2})$ .

*Approches stationnaires pour la photoassociation*

**À la différence des collisions froides S+P, pour lesquelles un traitement dépendant**

1.  $\omega_L$  est la pulsation du laser de photoassociation.

du temps<sup>2</sup> est fortement justifié, car l'excitation a lieu à des grandes séparations interatomiques et l'émission spontanée est mélangée à la dynamique, **la photoassociation est normalement décrite dans une approche stationnaire**, qui sert de base pour interpréter les spectres de photoassociation expérimentaux.

Il y a ici deux aspects: d'une part, les positions des raies d'un spectre en fonction de la fréquence du laser de photoassociation, qui montrent les énergies des niveaux vibrationnels excités. Les spectres étant très bien résolus, ils font apparaître la structure vibrationnelle, rotationnelle, et les structures fine et hyperfine. Donc une partie du calcul nécessaire pour expliquer les spectres expérimentaux consiste à trouver les valeurs et les vecteurs propres d'un hamiltonien diatomique indépendant du temps pour trouver des états vibrationnels associés aux différents états électroniques. Le calcul est considérable, car la structure rovibrationnelle doit être calculée en incluant la structure hyperfine [54], [55]. D'autre part, les intensités et les largeurs des raies contiennent de l'information sur l'état initial de la collision dans la limite des températures très basses  $T \rightarrow 0$ . Des traitements stationnaires de la collision en présence du champ comme une collision résonnante, dans une limite de champ faible, ont été développés [56], [57], [58].

On peut dire que, actuellement, l'accord entre théorie et expérience en ce qui concerne les spectres de photoassociation est vraiment très bon. Il y a d'autres choses en ce qui concerne la photoassociation qui sont moins bien comprises: le nombre de molécules formées ou la manière de tenir compte de l'émission spontanée. La photoassociation a une dépendance complexe vis-à-vis de paramètres physiques comme: la nature de l'atome alcalin (masse  $m$ , taux d'émission spontanée  $\gamma$ , le coefficient  $C_3$  de l'interaction à longue portée entre deux atomes, un dans l'état S, l'autre dans l'état P), l'énergie de liaison  $-\hbar\Delta_v$  du niveau vibrationnel moléculaire formé (déterminé par le décalage  $\hbar\Delta_L$ ), l'intensité  $I$  du laser continu, la densité et la température initiales des atomes dans la piège. Un traitement quantique stationnaire, dans une approche perturbative [58], en supposant la photoassociation comme ayant lieu dans un milieu d'atomes froids en équilibre thermique à la température  $T$ , montre le rôle joué par ces différents paramètres. Ce traitement est valable pour des valeurs de  $\hbar\Delta_v$ , qui ne sont pas très petites, pour que la condition de champ faible soit respectée. Il est trouvé que le taux de photoassociation croît linéairement avec la densité des atomes et l'intensité du laser. Pour un moment cinétique total de la collision  $J=0$ , la valeur maximale du *taux de photoassociation* (nombre de molécules formées par unité de temps et par nombre d'atomes) décroît<sup>3</sup> avec l'augmentation de la masse  $m$  et de la température  $T$ , et dépend de  $\Delta_v$  comme  $\Delta_v^{-7/6}$  [58].

#### *Approches temporelles*

Dans ce qui suit on va se concentrer sur **ce qui peut apporter un traitement dépendant du temps de la photoassociation**. On va d'abord s'arrêter sur les conditions dans lesquelles des approches temporelles sur la photoassociation existent dans la littérature. On peut commencer par l'observation que les traitements théoriques dépendants du temps dont on a connaissance proposent tous **l'utilisation des pulses laser pour accomplir la photoassociation**, ce qui introduit d'une manière directe la dépendance du temps dans le processus. Ceci semble un des futurs développements pour la photoassociation, étant un **moyen de contrôler le processus de photoassociation en**

2. des expériences pour observer la dépendance en temps des collisions froides on été également réalisées [52], [53], dans un domaine de temps caractéristique de l'ordre de la *microseconde*.

3. la dépendance est en  $\mu^{-1/2}$  et  $1/T$  (avec  $\mu = m/2$  la masse réduite).

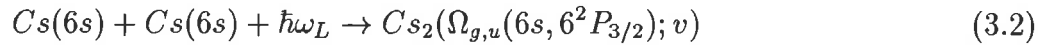
**vue d'obtenir des molécules froides.** En effet, la dépendance du temps dans la photoassociation est intéressante surtout pour ce qui peut se passer à **partir de la photoassociation**, au cours même du processus ou à la suite du celui-ci. Alors les deux processus intéressants qui peuvent suivre à la photoassociation et dans lesquels l'état moléculaire excité formé par photoassociation joue un rôle principal sont: **l'ionisation à partir de l'état photoassocié** ou **la désexcitation de cet état pour former des molécules froides**. On les trouve dans la littérature: le premier dans un article de 1994 de M. Machholm et al. [59]; le deuxième dans un article de 1997 de A. Vardi et al [60]. L'article de A. Vardi et al [60] s'intéresse à la formation de molécules froides de  $Na_2$  dans l'état fondamental par une recombinaison stimulée des atomes froids avec des pulses, via un état excité (qui est pour nous l'état "photoassocié"). Ici l'état "photoassocié" joue un rôle de résonance intermédiaire aidant à transférer la population du continuum des deux atomes froids vers un état rovibrationnel profond de l'état fondamental de la molécule. La simulation avec des paquets d'ondes qui teste l'efficacité de ce schéma de pulses dans la formation des molécules froides ne s'arrête pas sur l'état photoassocié. Elle ne s'arrête pas non plus sur le rôle joué par la coordonnée radiale  $R$ , qui, pourtant, ne peut pas être mineur dans un problème qui se propose de transporter une population localisée aux grandes séparations atomiques (le continuum des deux atomes froids) dans la zone des petites  $R$  (molécule froide).

Dans l'article de 1994 de M. Machholm et al. [59] l'étape de photoassociation apparaît clairement. L'article propose un schéma pulse-sonde pour étudier la dynamique dans le processus d'ionisation qui succède à la photoassociation dans la PAI des atomes de Na froids. Plus précisément, ils ont utilisé la dynamique avec des paquets d'ondes pour tester deux mécanismes qui peuvent suivre la *photoassociation* ( $Na + Na + h\nu \rightarrow Na_2^*(1_g)$ ). Le premier est la *photoionisation*, où un deuxième photon est absorbé à partir de l'état excité de la molécule photoassociée, à *des distances  $R$  petites*, le résultat étant une ionisation directe de la molécule ( $Na_2^*(1_g) + h\nu \rightarrow Na_2^+ + e^-$ ). Le deuxième mécanisme est *l'ionisation associative* qui suppose l'excitation de  $Na_2^*(1_g)$  à *des distances  $R$  intermédiaires* vers le continuum nucléaire d'un *état doublement excité* ( $Na_2^*(1_g) + h\nu \rightarrow Na_2^{**}$ ), suivie d'une *autoionisation* à des distances  $R$  petites ( $Na_2^{**} \rightarrow Na_2^+ + e^-$ ). Pour décider lequel de ces deux mécanismes est le plus probable, il faut considérer la dynamique du paquet d'onde moléculaire créé par le pulse dans l'état  $1_g$  "photoassocié". Le calcul est fait pour des atomes dont l'énergie  $k_B T$  de collision dans l'état initial correspond à une température  $T=0.6$  mK. La dynamique dans l'état  $1_g$  du  $Na_2$  est étudiée pour des paquets formés autour de  $R=65$  ua (paquet centré sur le niveau vibrationnel  $v \approx 77$ ) et de  $R=85$  ua (centré sur  $v \approx 82$ ) pour lesquels les périodes d'oscillation dans le puits sont  $T_{osc} \approx 50$  ps, respectivement  $T_{osc} \approx 88$  ps<sup>4</sup>. La dynamique du paquet dans l'état  $1_g$  est étudiée sur des périodes  $< 240$  ps, et le signal d'ions calculé sur une durée de 800 ps. Le point qu'on voudrait souligner se réfère à la vibration du paquet  $1_g$  entre le point tournant extérieur et le point tournant intérieur: après quelques oscillations dans le puits, le paquet s'élargit. L'article souligne le fait que l'amplitude du paquet dans l'état  $1_g$  est *beaucoup plus petite* au voisinage du point tournant interne, par rapport à sa présence aux distances  $R$  grandes ou intermédiaires. La conclusion de l'article reflète ce point: c'est le deuxième mécanisme d'ionisation, celui "indirect", qui est de loin le plus probable de se produire, car le paquet formé par photoassociation "reste" dans le domaine des distances interatomiques grandes ou intermédiaires.

4. le temps d'oscillation observé est en accord avec la période classique d'oscillation calculée à partir de la différence entre les niveaux vibrationnels  $\frac{E_{v+1}-E_v}{\hbar} \approx \omega_{cl}(E) = \frac{2\pi}{T_{cl}(E)}$ .

Notre calcul dépendant du temps représente une investigation du processus de photoassociation tel qu'il est induit par un laser continu. Dans ce but nous avons utilisé un modèle simple de quasimolécule à deux états, qui permet une approche quantique avec des paquets d'ondes pour étudier la dynamique vibrationnelle. Nous sommes intéressés par l'état moléculaire formé par photoassociation, qui est un état vibrationnel excité aux grandes séparations interatomiques. On veut voir comment cet état "vibre" au cours de la photoassociation, car avec un laser continu il y a toute une "durée" dans laquelle l'état fondamental et l'état excité sont couplés.

On va considérer la photoassociation du césium, induite par un laser continu: une paire d'atomes froids dans l'état fondamental ( $Cs(6s)$ ) absorbent un photon à une fréquence  $\omega_L/2\pi$  légèrement décalée vers le rouge par rapport à la fréquence  $\omega_0/2\pi$  de la résonance atomique  $6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$  pour peupler un niveau vibrationnel  $v$  proche de la limite de dissociation  $Cs(6^2S_{1/2}) + Cs(6p^2P_{3/2})$  de l'état électronique excité  $\Omega$  du dimère alcalin:



Le désaccord en fréquence,  $\frac{\Delta_L}{2\pi}$ , où  $\Delta_L = \omega_0 - \omega_L > 0$ , détermine l'énergie du niveau vibrationnel  $v$  peuplé. Si on mesure cette énergie à partir de la limite de dissociation  $6s + 6^2P_{3/2}$ , à cause de la faible énergie cinétique de collision,  $E_v \approx -\hbar\Delta_L$ .

La photoassociation est décrite dans le cadre du *modèle de la quasimolécule* comme une transition entre deux états moléculaires: l'état fondamental  $G$ , correspondant aux deux atomes de  $Cs(6s)$  "froids", dont la séparation interatomique est grande ( $R > 50 ua$ ) et un état moléculaire excité  $E$ , qui correspond à un atome de Cs en état  $6s$  et l'autre en  $6^2P_{3/2}$ . Aux grandes distances ( $R > 50ua$ ), là où a lieu l'excitation, le potentiel de l'état fondamental  $S+S$  est en  $-\frac{C_6}{R^6}$  et peut être considéré plat, alors que le potentiel de l'état excité est en  $-\frac{C_3}{R^3}$ . La seule onde partielle considérée est l'onde  $s$ , qui a la contribution principale dans une collision froide.

Nous nous sommes placés dans des conditions correspondant aux expériences sur le césium réalisés à Orsay, dans deux cas de transitions moléculaires induites par photoassociation dans le cas du  $Cs_2$ :  $a^3\Sigma_u^+(6s, 6s) \rightarrow 1_g(6s, 6P_{3/2})$  et  $a^3\Sigma_u^+(6s, 6s) \rightarrow 0_g^-(6s, 6P_{3/2})$ . Le potentiel électronique  $1_g$  est un potentiel profond qui admet plus des 320 niveaux vibrationnels, dont les derniers vibrent à très grandes distances. Dans le cas qui sera étudié l'excitation a lieu à 150 ua, ce qui correspond à un décalage  $\hbar\Delta_L = 1 cm^{-1}$ . Dans l'expérience d'Orsay l'intensité du laser était autour de  $1000 W/cm^2$ , et nous avons considéré dans le calcul un couplage  $\hbar\Omega = 0.0584 cm^{-1}$ . Il correspond à une intensité du laser  $I \approx 860 W/cm^2$  pour une polarisation linéaire  $\pi$  du laser de photoassociation ou à une intensité  $I \approx 14 kW/cm^2$  pour une polarisation circulaire  $\sigma^+$ ,  $\sigma^-$ . Un calcul stationnaire pour la photoassociation dans l'état  $1_g$  a été publié [58], et un spectre expérimental de photoassociation a été obtenu pour cet état, en "trap-loss", pour une zone de décalage  $\hbar\Delta_L = 2 - 45 cm^{-1}$  [61].

Quant au potentiel  $0_g^-$ , c'est un potentiel à double puits qui a donné lieu à la formation de molécules froides. Dans le chapitre 5 on décrit le spectre expérimental de photoassociation et on fait une analyse, par un calcul stationnaire, de l'effet tunnel à travers la barrière du double puits. Dans ce chapitre nous allons examiner la formation des états vibrationnels de ce potentiel qui sont situés près du seuil de dissociation (excités en variant  $\hbar\omega_L$ , à des distances entre 60 et 100 ua), et pour lesquels la dynamique de l'effet tunnel dans les conditions de la photoassociation pourra être observée. L'intensité du laser de photoassociation avec lequel le spectre expérimental de photoassociation a été obtenu est de  $200 W/cm^2$ .

*L'émission spontanée à partir de l'état excité n'est pas considérée dans ce modèle.* Les périodes sur lesquelles on montre l'évolution temporelle ne vont pas plus loin de 2 ns, nettement plus petites que la durée de vie de l'état excité, qui est de l'ordre de 30 ns.

On commence par exposer, dans la deuxième section du chapitre, *le modèle de la quasimolécule*, qui fournit les équations dépendantes du temps pour les deux voies moléculaires couplées.

Les *méthodes numériques* utilisées dans la propagation des paquets d'ondes sont exposées ensuite.

Le choix d'un paquet gaussien comme état initial du processus dans la propagation avec des paquets d'ondes sera discuté dans la quatrième section.

Les évolutions temporelles pour les processus de photoassociation  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 1_g(6s, 6P_{3/2})$  et  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 0_g^-(6s, 6P_{3/2})$  seront étudiées dans les sections 5 et 6 du chapitre.

## 3.2 Le modèle de la quasimolécule pour décrire l'évolution temporelle des deux états moléculaires couplés par un champ laser

On va exposer le modèle de la quasimolécule, qui va nous donner les équations dépendant du temps utilisées dans le traitement des paquets d'ondes appliqué à deux types de processus: *photoassociation*  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 1_g, 0_g^-$ , mais également *photodissociation*  $1_g \rightarrow a^3\Sigma_u^+$  (dans le chapitre suivant). Le problème est celui de deux états électroniques couplés par un champ laser, système pour lequel on voudrait suivre la dynamique vibrationnelle au cours du temps.

Deux atomes alcalins en collision à des températures basses constituent une *quasimolécule homonucléaire diatomique*, qui peut être décrite dans *l'approximation Born-Oppenheimer (adiabatique)*.

### I. États de la quasimolécule

La fonction d'onde moléculaire peut être développée dans la base des *états électroniques Born-Oppenheimer*  $\{\phi_n^{el}(\vec{r}_i; R)\}$ <sup>5</sup>. La dépendance temporelle sera contenue dans les *fonctions d'onde nucléaires*  $\{\psi_n(\vec{R}; t)\}$ :

$$\Psi_{mol}(\vec{R}, \vec{r}_i; t) = \sum_n \psi_n(\vec{R}; t) \phi_n^{el}(\vec{r}_i; R) \quad (3.4)$$

$\{\vec{r}_i\}$  - ensemble des coordonnées des électrons externes

$\vec{R}$  - le vecteur de la distance internucléaire, dont le module est  $R$ .

Pour une collision binaire entre des atomes identiques, la symétrie du problème permet un développement des fonctions nucléaires en ondes partielles  $l$ :

5.  $\phi_n^{el}(\vec{r}_i; R)$  sont les états propres de l'Hamiltonien électronique  $H^{el}$ , ayant comme valeurs propres correspondantes les *potentiels moléculaires*  $U_n(R)$ :

$$H^{el} \phi_n^{el}(\vec{r}_i; R) = U_n(R) \phi_n^{el}(\vec{r}_i; R) \quad (3.3)$$



$$\psi_n(\vec{R}, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\chi_{nl}(R, t)}{R} |\xi_l \rangle \quad (3.5)$$

$|\xi_l \rangle$  sont les fonctions de la base du moment cinétique des noyaux qui correspondent aux ondes partielles  $l$ ;  $\chi_{nl}(R, t)$  sont les fonctions vibrationnelles.

L'équation de Schrödinger pour le mouvement relatif des noyaux est :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + U_n(R) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R^2} \right) \chi_{nl}(R, t) = E_n \chi_{nl}(R, t) \quad (3.6)$$

La fonction d'onde moléculaire correspondant à l'état électronique  $n$  s'écrira :

$$\Psi_{mol}^n(\vec{R}, \vec{r}_i, t) = \left( \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\chi_{nl}(R, t)}{R} |\xi_l \rangle \right) \phi_n^{el}(R; \vec{r}_i) \quad (3.7)$$

## II. L'interaction induite par le champ entre les états de la quasimolécule

Nous allons travailler avec un modèle simple à deux voies électroniques qui sont couplées par un laser continu. On ignore la structure hyperfine et le couplage entre les différentes ondes partielles.

Le champ laser est décrit comme un champ classique monochromatique  $\vec{\mathcal{E}}$ , d'amplitude  $\vec{\mathcal{E}}_0$ , pulsation  $\omega_L$  et polarisation  $\vec{\varepsilon}_L$ :

$$\vec{\mathcal{E}} = \vec{\mathcal{E}}_0 \cos(\omega_L t) = \vec{\varepsilon}_L \mathcal{E}_0 \cos(\omega_L t) \quad (3.8)$$

Le couplage induit par le laser, dans l'approximation dipolaire électrique, s'écrit :

$$V(t) = -\vec{D} \cdot \vec{\varepsilon}_L \mathcal{E}_0 \cos(\omega_L t) \quad (3.9)$$

$\vec{D} = \sum_i q_i \vec{r}_i$  est l'opérateur moment dipolaire électrique de la molécule diatomique. Etant donné qu'il s'agit du diatome formé par deux atomes alcalins, et que chaque atome est vu comme un système coeur - 1 électron,  $\vec{D} = e(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)$  ( $e$  = la charge de l'électron. Les vecteurs de positions  $\vec{r}_1$  et  $\vec{r}_2$  repèrent les deux électrons par rapport à l'origine O choisie sur l'axe internucléaire, au milieu du segment qui unit les deux coeurs. Le point O ainsi défini est un élément de symétrie de la molécule diatomique, celui à qui correspond l'opérateur I d'inversion qui donne les nombres quantiques  $g, u$  dans la dénomination des états électroniques.

**III.** On considère donc un modèle de quasimolécule à deux états, les états dépendants du temps (les paquets d'ondes) associés aux deux états électroniques couplés par le laser. Dans le cas de la molécule de  $Cs_2$ , les états considérés sont: l'état électronique fondamental  ${}^3\Sigma_u^+$  qui dissocie en  $Cs(6^2S_{1/2}) + Cs(6^2S_{1/2})$  et un des états électroniques excités ( $0_g^-$  ou  $1_g$ ) ayant comme limite de dissociation  $Cs(6^2S_{1/2}) + Cs(6p^2P_{3/2})$ . Dans la présentation qui suit,  $\Psi_G$  et  $\Psi_E$  désignent les

deux états moléculaires considérés: fondamental, respectivement excité,  $U_G(R)$  et  $U_E(R)$  étant les notations pour les potentiels électroniques correspondants. Tel qu'on a déjà précisé, on considère des états  $\Psi_G$  et  $\Psi_E$  correspondant au même nombre quantique  $l$ :

$$\Psi_G(\vec{R}, \vec{r}_i, t) = \frac{1}{R} \chi_G(R, t) |\xi_l \rangle \phi_G^{el}(\vec{r}_i; R) \quad (3.10)$$

$$\Psi_E(\vec{R}, \vec{r}_i, t) = \frac{1}{R} \chi_E(R, t) |\xi_l \rangle \phi_E^{el}(\vec{r}_i; R) \quad (3.11)$$

Voilà donc la factorisation dans notre problème:  $\chi_{G,E}$  sont des *paquets vibrationnels* qui évoluent en temps, et  $\phi_{G,E}^{el}$  sont les *deux états électroniques Born-Oppenheimer fixés*, couplés par le champ.<sup>6</sup>

• **L'Hamiltonien du système des deux voies électroniques couplées par le laser.**

L'Hamiltonien sera la restriction au sous-espace tendu par  $\{ \phi_G^{el}, \phi_E^{el} \}$  d'un hamiltonien qui est:

$$H = H_{mol} + V(t) \quad (3.12)$$

avec

$$H_{mol} = -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} + H_{el}(\vec{r}_i; R) + \frac{\vec{O}^2}{2\mu R^2} \quad (3.13)$$

$H_{mol}$  correspond à un hamiltonien de la molécule diatomique dans l'approximation de Born-Oppenheimer c'est-à-dire la somme de l'opérateur énergie cinétique des noyaux ( $\mu$  est la masse réduite des noyaux), de l'hamiltonien électronique et d'un terme rotationnel ( $\vec{O}$  est le moment cinétique de rotation des noyaux). Nous considérons que le moment cinétique des électrons,  $\vec{L}$ , est découplé du moment  $\vec{O}$  des noyaux. et que le terme correspondant à  $\vec{L}$  est intégré dans l'Hamiltonien électronique.

Les deux états électroniques sont vecteurs propres de  $H_{el}$ , ayant comme valeurs propres correspondantes les potentiels électroniques  $U_{G,E}$ :

$$H_{el}(\vec{r}_i; R) \phi_G^{el}(\vec{r}_i; R) = U_G(R) \phi_G^{el}(\vec{r}_i; R) \quad (3.14)$$

$$H_{el}(\vec{r}_i; R) \phi_E^{el}(\vec{r}_i; R) = U_E(R) \phi_E^{el}(\vec{r}_i; R) \quad (3.15)$$

Les fonctions électroniques sont orthogonales et normées:  $\langle \phi_G^{el} | \phi_E^{el} \rangle = \delta_{GE}$ .

On va noter avec  $P$  la somme des deux projecteurs correspondant aux états électroniques  $\phi_G^{el}, \phi_E^{el}$ :

$$P = P_G + P_E = |\phi_G^{el} \rangle \langle \phi_G^{el}| + |\phi_E^{el} \rangle \langle \phi_E^{el}| \quad (3.16)$$

L'Hamiltonien du problème à deux voies électroniques est:

$$H_{G,E} = PHP = H_{mol}^G |\phi_G^{el} \rangle \langle \phi_G^{el}| + H_{mol}^E |\phi_E^{el} \rangle \langle \phi_E^{el}| + \quad (3.17)$$

$$|\phi_G^{el} \rangle \langle \phi_E^{el}| V_{GE}(t) + |\phi_E^{el} \rangle \langle \phi_G^{el}| V_{EG}(t) \quad (3.18)$$

6. les états moléculaires  $\Psi_G$  et  $\Psi_E$  sont orthogonaux  $\langle \Psi_G | \Psi_E \rangle = 0$ , parce que les états électroniques  $\phi_{G,E}^{el}$  appartiennent à une base orthonormée.

avec les notations suivantes:

$$H_{mol}^G = \langle \phi_G^{el} | H_{mol} | \phi_G^{el} \rangle = -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} + U_G(R) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R^2} \quad (3.19)$$

$$H_{mol}^E = \langle \phi_E^{el} | H_{mol} | \phi_E^{el} \rangle = -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} + U_E(R) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R^2} \quad (3.20)$$

$$V_{GE}(R, t) = \langle \phi_G^{el} | V(t) | \phi_E^{el} \rangle, \quad V_{EG}(R, t) = \langle \phi_E^{el} | V(t) | \phi_G^{el} \rangle \quad (3.21)$$

### 3.2.1 L'équation de Schrödinger temporelle pour les fonctions vibrationnelles correspondant aux deux voies électroniques couplées.

La fonction d'onde totale du système s'écrit:

$$\Psi^{(l)}(\vec{R}, \vec{r}_i; t) = \frac{1}{R} \left( \chi_G(R, t) \phi_G^{el}(\vec{r}_i; R) + \chi_E(R, t) \phi_E^{el}(\vec{r}_i; R) \right) |\xi_l \rangle \quad (3.22)$$

et l'équation de Schrödinger qu'on veut résoudre, pour l'onde partielle  $l$  donnée:

$$H_{G,E} \Psi^{(l)}(t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^{(l)}(t) \quad (3.23)$$

s'écrit:

$$H_{mol}^G |\phi_G^{el} \rangle \frac{1}{R} \chi_G + H_{mol}^E |\phi_E^{el} \rangle \frac{1}{R} \chi_E + V_{GE} |\phi_G^{el} \rangle \frac{1}{R} \chi_E + V_{EG} |\phi_E^{el} \rangle \frac{1}{R} \chi_G = \quad (3.24)$$

$$= i\hbar \frac{1}{R} \left( \frac{\partial \chi_G}{\partial t} |\phi_G^{el} \rangle + \frac{\partial \chi_E}{\partial t} |\phi_E^{el} \rangle \right) \quad (3.25)$$

Si on projette cette équation succesivement sur  $\langle \phi_G^{el} |$  et  $\langle \phi_E^{el} |$ , on obtient un système de deux équations couplées pour l'évolution temporelle des fonctions d'onde vibrationnelles, représenté par l'équation matricielle:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \chi_G(R, t) \\ \chi_E(R, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + U_G(R) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R^2} & V_{GE}(R, t) \\ V_{EG}(R, t) & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + U_E(R) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_G(R, t) \\ \chi_E(R, t) \end{pmatrix} \quad (3.26)$$

*Les termes diagonaux* de la matrice hamiltonienne sont les hamiltoniens Born-Oppenheimer pour le mouvement vibrationnel sur chaque voie électronique prise séparément.

*L'élément non-diagonal* de la matrice hamiltonienne représente le couplage dipolaire entre les deux voies électroniques:

$$V_{GE}(R, t) = -\vec{D}_{GE}(R) \cdot \vec{\mathcal{E}}_0 \cos(\omega_L t) \quad (3.27)$$

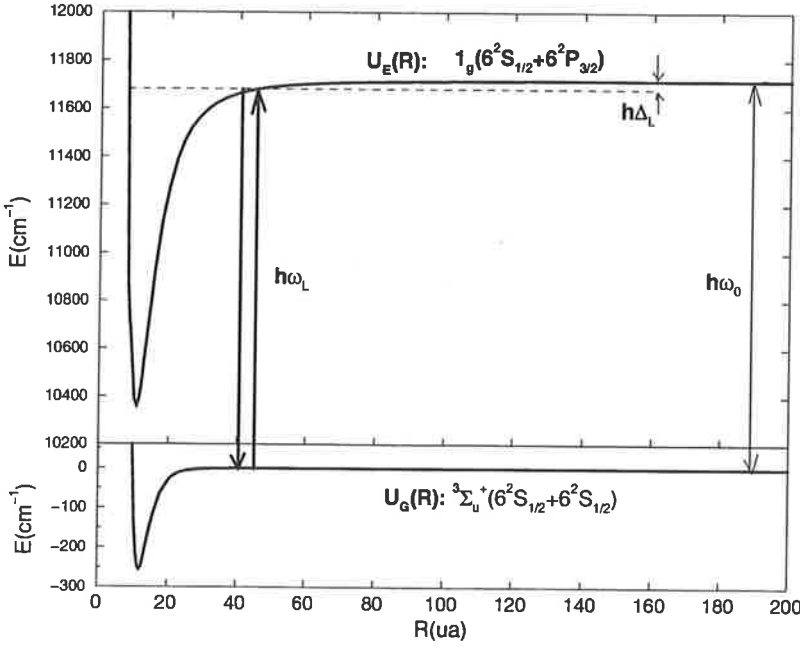


FIG. 3.1 – Potentiels électroniques  $U_G(R)$ ,  $U_E(R)$ . L'état fondamental est l'état  $a^3\Sigma_u^+$  du  $Cs_2$ , ayant comme limite de dissociation  $6^2S_{1/2} + 6^2S_{1/2}$ . L'état excité est l'état attractif  $1_g$ , qui dissocie vers  $6^2S_{1/2} + 6^2P_{3/2}$ . L'origine des énergies est  $6^2S_{1/2} + 6^2S_{1/2}$ .

avec

$$\vec{D}_{GE}(R) = \langle \phi_G^{el}(\vec{r}_i; R) | \vec{D}(\vec{r}_i) | \phi_E^{el}(\vec{r}_i; R) \rangle \quad (3.28)$$

le moment dipolaire de transition entre les états électroniques  $G$ ,  $E$  de la molécule.

### L'approximation du champ tournant

Dans ce qui suit on va faire l'approximation du champ tournant [62] pour les éléments de matrice du couplage, ce qui permet d'éliminer la dépendance temporelle explicite de l'hamiltonien.

#### 1) Élimination des termes antirésonnants

Les termes qui sont gardés dans les éléments de matrice de l'interaction  $V$  sont ceux qui décrivent l'émission à partir de l'état excité et l'absorption à partir de l'état fondamental. On étudie un problème dans lequel l'excitation ou l'émission se font à grandes distances, ce qui fait qu'on parle plutôt d'un diatome. On va préciser les relations entre les fréquences impliquées dans le problème, qui apparaissent sur la figure 3.1.  $\frac{\omega_0}{2\pi}$  est la fréquence de la transition atomique  $6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$ , c'est-à-dire l'écart entre les potentiels électroniques, lorsque  $R \rightarrow \infty$ :

$$\hbar\omega_0 = \lim_{R \rightarrow \infty} |U_E(R) - U_G(R)| \quad (3.29)$$

La fréquence  $\frac{\omega_L}{2\pi}$  du laser est légèrement décalée vers le rouge par rapport à la fréquence atomique de la transition  $6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$ .  $\hbar\Delta_L$  est le décalage:

$$\hbar\Delta_L = \hbar\omega_0 - \hbar\omega_L \quad (3.30)$$

avec  $\hbar\Delta_L > 0$ .

Dans ce qui suit on va expliquer rapidement l'approximation du champ tournant. Les états  $\phi_G^{el}, \phi_E^{el}$  ont chacun une fréquence propre d'oscillation, donnée par le facteur  $\exp(-i\omega_G t)$ , respectivement,  $\exp(-i\omega_E t)$ . Donc, si on écrit un élément de matrice "complet" de V, c'est-à-dire entre des états  $\phi_G^{el}\exp(-i\omega_G t)$  et  $\phi_E^{el}\exp(-i\omega_E t)$ , on obtiendra (le cosinus a été exprimé en somme d'exponentielles):

$$\tilde{V}_{GE}(R, t) = -\vec{D}_{GE}(R) \cdot \vec{\mathcal{E}}_0 e^{i(\omega_G - \omega_E)t} \frac{e^{i\omega_L t} + e^{-i\omega_L t}}{2} = \quad (3.31)$$

$$= -\frac{\vec{D}_{GE}(R) \cdot \vec{\mathcal{E}}_0}{2} (e^{i[-(\omega_E - \omega_G) + \omega_L]t} + e^{-i[(\omega_E - \omega_G) + \omega_L]t}) \quad (3.32)$$

Il y a donc deux fréquences d'oscillation dans  $\tilde{V}_{GE}(t)$ , une donnée par la différence entre  $\omega_E - \omega_G$  et  $\omega_L$ , l'autre par leur somme.  $\omega_E - \omega_G$  est de l'ordre de la pulsation atomique  $\omega_0$ :

$$\hbar(\omega_E - \omega_G) = E_G - E_E \sim \hbar\omega_0 \quad (3.33)$$

$\omega_E - \omega_G$  et  $\omega_L$  ont le même ordre de grandeur, les deux, ce qui fait que, dans l'expression 3.32, il y a un terme oscillant rapidement, avec la grande fréquence  $(\omega_E - \omega_G) + \omega_L$  et un terme qui oscille lentement, dû à la différence  $(\omega_E - \omega_G) - \omega_L$ . L'approximation de l'onde tournante consiste à négliger, dans les éléments de matrice  $V_{GE}(t)$  et  $V_{EG}(R, t)$ , les termes qui oscillent rapidement, ce qui signifie que, pour  $V_{GE}(R, t)$ , on garde du  $\cos(\omega_L t)$  seulement  $\frac{e^{i\omega_L t}}{2}$ , alors que pour  $V_{EG}(t)$  on garde  $\frac{e^{-i\omega_L t}}{2}$ :

$$V_{GE}(R, t) \approx -\vec{D}_{GE}(R) \cdot \vec{\mathcal{E}}_0 \frac{\exp(i\omega_L t)}{2} \quad (3.34)$$

$$V_{EG}(R, t) \approx -\vec{D}_{EG}(R) \cdot \vec{\mathcal{E}}_0 \frac{\exp(-i\omega_L t)}{2} \quad (3.35)$$

Ça revient à dire que les seuls processus radiatifs permis sont l'émission d'un photon à partir de l'état E et l'absorption à partir de l'état G.

## 2) Matrice hamiltonienne indépendante du temps

Une transformation des fonctions vibrationnelles, permet l'élimination de la dépendance temporelle explicite de l'Hamiltonien:

$$\chi_G(R, t) = \tilde{\chi}_G(R, t)\exp(-i\Delta_L t) \quad (3.36)$$

$$\chi_E(R, t) = \tilde{\chi}_E(R, t)\exp(-i\omega_0 t) \quad (3.37)$$

Avec les relations 3.34, 3.35 et 3.36, 3.37, l'équation de Schrödinger dépendante du temps 3.26 devient:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \tilde{\chi}_G(R, t) \\ \tilde{\chi}_E(R, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + U'_G(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{R^2} & -\frac{\vec{D}_{GE}(R) \cdot \vec{\mathcal{E}}_0}{2} \\ -\frac{\vec{D}_{EG}(R) \cdot \vec{\mathcal{E}}_0}{2} & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + U'_E(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{R^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\chi}_G(R, t) \\ \tilde{\chi}_E(R, t) \end{pmatrix} \quad (3.38)$$

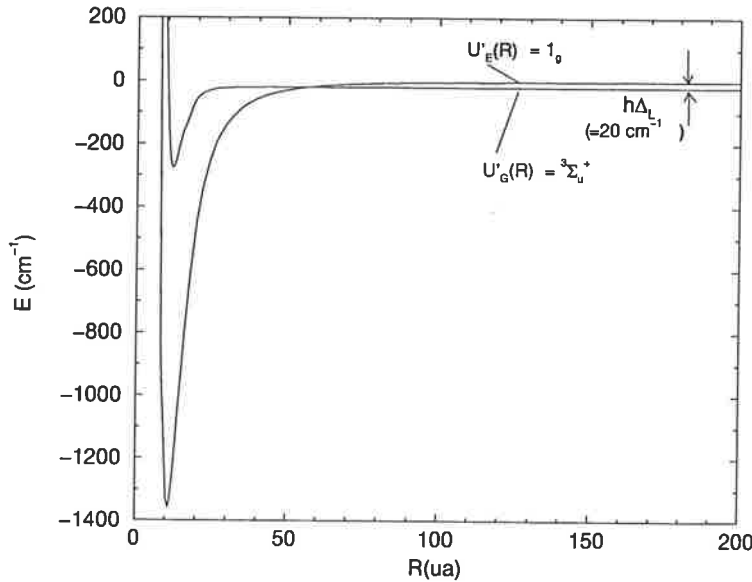


FIG. 3.2 – Les potentiels électroniques croisés  $U'_G(R)$  et  $U'_E(R)$ , dont la différence asymptotique en énergie est égale à  $\hbar\Delta_L$ . Ici l'origine des énergies est  $6^2S_{1/2} + 6^2P_{3/2}$ .

### 3) Croisement des nouvelles courbes de potentiel.

Les nouvelles courbes de potentiel  $U'_G(R)$  et  $U'_E(R)$  s'obtiennent en déplaçant les potentiels  $U_G(R)$  et  $U_E(R)$  de la manière suivante:

$$U'_G(R) = U_G(R) - \hbar\Delta_L \quad (3.39)$$

$$U'_E(R) = U_E(R) - \hbar\omega_0 \quad (3.40)$$

La transition induite par le laser conduit à une description avec des potentiels ( $U'_G(R)$ ,  $U'_E(R)$ ) qui se croisent ("curve crossing"). Asymptotiquement, la différence d'énergie entre les deux potentiels croisés est donnée par le *detuning*  $\Delta_L$ :

$$\lim_{R \rightarrow \infty} |U'_E(R) - U'_G(R)| = \hbar\Delta_L \quad (3.41)$$

La figure 3.2 montre le croisement des potentiels  $a^3\Sigma_u^+$  et  $1_g$  du  $Cs_2$ , pour un décalage  $\hbar\Delta_L = 20 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2.2 Le couplage entre les deux paquets vibrationnels appartenant aux états électroniques couplés par le laser

Notons  $\hbar\Omega$  l'élément de matrice non-diagonal qui couple les deux voies dans l'équation 3.39:

$$\hbar\Omega = -\frac{\vec{D}_{GE}(R) \cdot \vec{\mathcal{E}}_0}{2} = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{2I}{c\epsilon_0}} \vec{D}_{GE}(R) \cdot \vec{\epsilon}_L \quad (3.42)$$

où l'amplitude  $\mathcal{E}_0$  du champ a été exprimée en fonction de l'intensité  $I$  du laser:  $\mathcal{E}_0 = \sqrt{\frac{2I}{c\epsilon_0}}$ , avec  $c$  = la vitesse de la lumière, et  $\epsilon_0$  = la permittivité électrique du vide.<sup>7</sup>

Il y a donc deux grandeurs qui déterminent le couplage  $\hbar\Omega$ : l'intensité  $I$  du laser et l'élément de matrice du moment électrique dipolaire du diatome,  $\vec{D}_{GE}(R)$ .

Dans les pages suivantes on va parler des approximations faites en ce qui concerne la dépendance en  $R$  du moment dipolaire  $\vec{D}_{GE}(R)$ .

### I. Moments dipolaires de transition entre les états électroniques: $\vec{D}_{GE}(R) \cdot \vec{\epsilon}_L$ .

Dans le deuxième chapitre de la thèse nous avons étudié les moments dipolaires de transition électronique:

$$\vec{D}_{GE}(R) \cdot \vec{\epsilon}_L = \langle \phi_G^{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R) | e(\vec{r}_1 + \vec{r}_2) \cdot \vec{\epsilon}_L | \phi_E^{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R) \rangle \quad (3.43)$$

Dans ce qui suit, on s'intéresse à la transition  $6^2S_{1/2} + 6^2S_{1/2} \longleftrightarrow 6^2S_{1/2} + 6^2P_{3/2}$  dans le  $Cs_2$ , entre les états électroniques suivants:

$$a^3\Sigma_u^+ \longleftrightarrow 1_g \quad (3.44)$$

$$a^3\Sigma_u^+ \longleftrightarrow 0_g^- \quad (3.45)$$

Ce choix correspond aux expériences sur le césium réalisées à Orsay.

G = l'état fondamental  $a^3\Sigma_u^+$ , avec la limite de dissociation  $6^2S_{1/2} + 6^2S_{1/2}$ ; E = les états attractifs  $1_g$  et  $0_g^-$  qui dissocient vers  $6^2S_{1/2} + 6^2P_{3/2}$ .

Nous avons montré que, tant qu'on peut considérer les deux atomes comme séparés (distributions de charges qui ne se recouvrent pas), l'élément de matrice  $\vec{D}_{GE}(R) \cdot \vec{\epsilon}_L$  pourra s'écrire en fonction d'un moment dipolaire atomique:

$$\vec{D}_{GE}(R) \cdot \vec{\epsilon}_L = f_{GE}^q(R) \langle Lm_L | e r_q | L'm'_L \rangle \quad (3.46)$$

Les éléments de matrice  $\langle Lm_L | e r_q | L'm'_L \rangle$ <sup>8</sup> (non-nuls seulement si  $m_L = m'_L + q$ ) sont liés à des transitions de polarisation donnée entre les états  $|Lm_L\rangle$ ,  $|L'm'_L\rangle$ .  $f_{GE}^q(R)$  est une fonction de  $R$  qui dépend des états G, E et de la polarisation du laser. Dans cette expression  $\vec{D}_{GE}(R)$  est exprimé en fonction d'un moment dipolaire atomique entre des états atomiques sans structure fine.

Le deuxième chapitre contient le calcul de ces éléments de matrice pour une polarisation  $\vec{\epsilon}_L$  donnée. Ici, on voudrait surtout préciser comment intervient, dans  $\vec{D}_{GE}(R)$ , le moment dipolaire atomique entre des états de structure fine.

7.  $c = 2.99792458 \times 10^8$  m/s et  $\epsilon_0 = 8.854187817 \times 10^{-12}$  F/m.

8.  $r_q$ , avec  $q = -1, 0, 1$  sont les composantes standard de l'opérateur tensoriel irréductible d'ordre 1  $\vec{r}$

$$r_1 = -\frac{x + iy}{\sqrt{2}}, \quad r_0 = z, \quad r_{-1} = \frac{x - iy}{\sqrt{2}} \quad (3.47)$$

$\vec{D}_{GE}(R)$  peut être exprimé en fonction d'une quantité représentative pour la transition atomique  $6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$ , qui est une transition entre des niveaux de structure fine précisée:  $J=1/2$  et  $J'=3/2$  ( $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ ). Cette quantité est l'élément de matrice réduit  $\langle J = 1/2 || e\vec{r} || J' = 3/2 \rangle$ , qui est directement lié à la durée de vie du niveau atomique  $6^2P_{3/2}$ .

## II. Moments dipolaires atomiques pour la transition $6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$ de l'atome de Cs

On va passer en revue les différents éléments de matrice de l'opérateur moment dipolaire atomique  $\vec{d} = e\vec{r}$  ( $e$  étant la charge de l'électron).

Le césium<sup>9</sup> a 55 électrons, avec un seul électron dans la couche externe 6s. On s'intéresse exclusivement à la transition  $6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$ , qui est une transition entre deux niveaux atomiques avec structure fine.

La structure fine est le résultat du couplage entre le moment cinétique orbital  $\vec{L}$  de l'électron externe et le moment cinétique de spin  $\vec{S}$ . On va noter avec  $\vec{J}$  le moment cinétique total de l'électron:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (3.48)$$

$$|L - S| \leq J \leq L + S, \quad (m_J = -J, -J + 1, \dots, J - 1, J) \quad (3.49)$$

Pour l'état fondamental (6s) du Cs,  $L = 0$ ,  $S = 1/2$ , donc  $J = 1/2$ , alors que pour le premier état excité (6p),  $L = 1$ , donc  $J = 1/2$  ou  $J = 3/2$ . Donc, dans la transition  $6s (L = 0) \rightarrow 6p (L' = 1)$  il y a deux composantes:  $6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{1/2}$  et  $6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$ .<sup>10</sup>

### Remarque

Dans ce travail, nous ne considérons pas la structure hyperfine. Pourtant, on va expliciter rapidement les éléments de matrice dipolaires entre des niveaux de structure hyperfine précisée.

La structure hyperfine est donnée par le couplage de  $\vec{J}$  avec le moment cinétique total du noyau,  $\vec{I}$ . Le moment cinétique atomique total  $\vec{F}$  est:

$$\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}, \quad (3.50)$$

$$|J - I| \leq F \leq J + I, \quad (m_F = -F, -F + 1, \dots, F - 1, F) \quad (3.51)$$

Pour le Cs,  $I = 7/2$ , donc pour l'état fondamental  $6^2S_{1/2}$ ,  $F=3$  ou  $F=4$ . Pour  $6^2P_{3/2}$ ,  $F = 2, 3, 4$  ou  $5$ .

L'élément de matrice de l'opérateur  $er_q$  entre deux niveaux de structure hyperfine  $|Fm_F\rangle$  et  $|F'm'_F\rangle$  (dans tout le texte, les variables avec prime sont pour l'état excité, et les autres pour l'état fondamental) peut être écrit, avec la théorème de Wigner-Eckart<sup>11</sup>, comme un produit d'un élément de matrice réduit qui ne dépend pas de  $m_F$ ,  $m'_F$ ,  $q$  et d'un coefficient de Clebsch-Gordan qui factorise la dépendance angulaire:

$$\langle Fm_F | er_q | F'm'_F \rangle = \langle F || e\vec{r} || F' \rangle \langle Fm_F | F'1m'_F q \rangle \quad (3.53)$$

9. <sup>133</sup>Cs est le seul isotope stable du césium

10. dans la dénomination des niveaux d'énergie le premier nombre est le nombre quantique principal de l'électron externe, l'exposant est égal à  $2S + 1$ , la lettre est reliée à la valeur de  $L$  ( $S \leftrightarrow L = 0$ ,  $P \leftrightarrow L = 1$ ) et l'indice montre la valeur de  $J$ .

11. il y a une autre convention pour l'écriture de la théorème de Wigner-Eckart:

$$\langle Fm_F | er_q | F'm'_F \rangle = \frac{1}{\sqrt{2F+1}} (F || e\vec{r} || F') \langle Fm_F | F'1m'_F q \rangle \quad (3.52)$$

donc l'élément de matrice réduit est défini avec un facteur en plus:  $\langle F || e\vec{r} || F' \rangle = \frac{1}{\sqrt{2F+1}} (F || e\vec{r} || F')$



Le coefficient de Clebsch-Gordan est non-nul seulement si  $m_F = m'_F + q$ .

L'élément de matrice réduit  $\langle F || e\vec{r} || F' \rangle$  peut être à son tour décomposé, tenant compte du fait que F provient de la composition des moments cinétiques J et I, et que l'opérateur  $e\vec{r}$  agit seulement sur les variables électroniques, donc sur la partie J. Cette élément de matrice pour un système composé peut être réduit en séparant la partie angulaire dans un symbole 6-J de Wigner:

$$\langle F || e\vec{r} || F' \rangle \equiv \langle JIF || e\vec{r} || J'I'F' \rangle = \quad (3.54)$$

$$= \langle J || e\vec{r} || J' \rangle \delta_{II'} (-1)^{F'+J-I-1+2F+2J'} \sqrt{(2F'+1)(2J+1)} \left\{ \begin{matrix} J & J' & 1 \\ F' & F & I \end{matrix} \right\} \quad (3.55)$$

$\langle J || e\vec{r} || J' \rangle$  peut être lui aussi factorisé dans un élément de matrice réduit qui implique seulement L et un symbole 6-J:

$$\langle J || e\vec{r} || J' \rangle \equiv \langle LSJ || e\vec{r} || L'S'J' \rangle = \quad (3.56)$$

$$= \langle L || e\vec{r} || L' \rangle \delta_{SS'} (-1)^{J'+L-S-1+2J+2L'} \sqrt{(2J'+1)(2L+1)} \left\{ \begin{matrix} L & L' & 1 \\ J' & J & S \end{matrix} \right\} \quad (3.57)$$

On va noter avec  $\tau$  la durée de vie de l'état  $6^2P_{3/2}$ , et donc  $\Gamma = \frac{1}{\tau}$  est le taux d'émission spontanée à partir de  $6^2P_{3/2}$ <sup>12</sup>:

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} = \frac{\omega^3}{3\pi\epsilon_0\hbar c^3} \frac{2J+1}{2J'+1} |\langle J || e\vec{r} || J' \rangle|^2 \quad (3.58)$$

Dans la relation 3.58,  $\omega/2\pi$  est la fréquence<sup>13</sup> de la transition  $6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$ .

Pour  $J=1/2$ ,  $J'=3/2$ ,  $L=0$ ,  $L'=1$  et  $S=1/2$ , la relation 3.57 donne:

$$\langle J = \frac{1}{2} || e\vec{r} || J' = \frac{3}{2} \rangle = \frac{2}{\sqrt{6}} \langle L = 0 || e\vec{r} || L' = 1 \rangle \quad (3.59)$$

$\langle L = 0 || e\vec{r} || L' = 1 \rangle$  est lié à l'intégrale radiale des fonctions d'onde atomiques des deux états, comme on avait déjà montré dans le chapitre concernant les moments dipolaires, où on a voulu mettre en évidence le moment dipolaire atomique  $\mathcal{D}$ , directement lié au coefficient  $C_3$  ( $\mathcal{D}^2 = C_3$ )<sup>14</sup>.

$$\langle L = 0 || e\vec{r} || L' = 1 \rangle = -e\mathcal{I}_r = -\sqrt{3}\mathcal{D} \quad (3.60)$$

Donc:

$$d_{JJ'} \equiv \langle J = \frac{1}{2} || e\vec{r} || J' = \frac{3}{2} \rangle = -\sqrt{2}\mathcal{D} \quad (3.61)$$

12. Les valeurs pour la durée de vie  $\tau$  et pour le taux d'émission spontanée  $\Gamma$  sont:  $\tau = 30.499(70) \text{ ns}$  et  $\Gamma = 32.788(75) \text{ MHz}$ . [63]

13.  $\hbar\omega = 11732.30876 \text{ cm}^{-1}$  (valeur expérimentale).

14. pour le  $Cs_2$ ,  $\mathcal{D} = \sqrt{10.47} \text{ ua} = 3.24 \text{ ua}$  [42].

*Remarque:*

La valeur numérique de  $|\langle J = 1/2 || e\vec{r} || J' = 3/2 \rangle|$ , calculée à partir de la relation 3.58 est:  $|\langle J || e\vec{r} || J' \rangle| = 4.4768(51) ua$  [63]. D'autre part, la valeur numérique obtenue avec la relation 3.61, c'est-à-dire à partir du coefficient  $C_3$  de Marinescu et Dalgarno, est de  $4.582 ua$ .

### III. A. Moments dipolaires pour la transition: $a^3\Sigma_u^+ \longleftrightarrow 1_g(6^2P_{3/2})$ attractif

Les moments dipolaires pour la transition  $a^3\Sigma_u^+ \longleftrightarrow 1_g$ , pour les polarisations  $\pi$ ,  $\sigma^+$ ,  $\sigma^-$  sont représentés, comme fonctions de  $R$ , sur les figures 2.20. L'état qui nous intéresse est noté "b  $1_g$ ". On va noter les éléments de matrice pour polarisation donnée de la lumière avec:

- Polarisation  $\pi$ :  $D_\pi(R) = \langle G | D_z | E \rangle$
- Polarisation  $\sigma^+$ :  $D_{\sigma^+}(R) = \langle G | D_x + iD_y | E \rangle$
- Polarisation  $\sigma^-$ :  $D_{\sigma^-}(R) = \langle G | D_x - iD_y | E \rangle$

( $D_x, D_y, D_z$  sont les composantes cartésiennes du vecteur:  $\vec{D} = e(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)$ .)

On rappelle que  $1_g$  a la forme:

$$1_g : [a_1(R)(^3\Sigma_g^+)_{6s6p} + b_1(R)(^3\Pi_g)_{6s6p} + c_1(R)(^1\Pi_g)_{6s6p}] \quad (3.62)$$

Les moments dipolaires des transitions  $\pi$  et  $\sigma^+$ ,  $\sigma^-$  sont les suivants:

#### • Polarisation $\pi$

$$D_{\pi,1_g}(R) = |\langle a^3\Sigma_u^+ | D_z | 1_g \rangle| = a_1(R)\sqrt{2}\mathcal{D} \quad (3.63)$$

$$\text{Pour } R > 30 \text{ ua} : D_{\pi,1_g}(R) \approx D_{\pi,1_g} = 1.08\mathcal{D} = 0.76d_{JJ'} \approx 3.5 \text{ ua} \quad (3.64)$$

#### • Polarisation $\sigma^+$ , $\sigma^-$

$$D_{\sigma^+\sigma^-,1_g}(R) = |\langle a^3\Sigma_u^+ | D_x + iD_y | 1_g \rangle| = |\langle a^3\Sigma_u^+ | D_x - iD_y | 1_g \rangle| = b_1(R)2\mathcal{D} \quad (3.65)$$

$$\text{Pour } R > 30 \text{ ua} : D_{\sigma^+\sigma^-,1_g}(R) \approx D_{\sigma^+\sigma^-,1_g} = 0.27\mathcal{D} = 0.19d_{JJ'} \approx 0.87 \text{ ua} \quad (3.66)$$

(On a utilisé la valeur de  $\mathcal{D} = 3.24 \text{ ua}$ .)

### III. B. Moments dipolaires pour la transition: $a^3\Sigma_u^+ \longleftrightarrow 0_g^-(6^2P_{3/2})$

Leur dépendance en  $R$  est montrée sur les figures 2.21. On peut écrire:

#### • Polarisation $\pi$

$$D_{\pi,0_g^-}(R) = |\langle a^3\Sigma_u^+ | D_z | 0_g^- \rangle| = a_0(R)\sqrt{2}\mathcal{D} \quad (3.67)$$

$$\text{Pour } R > 40 \text{ ua} : D_{\pi,0_g^-}(R) \approx D_{\pi,0_g^-} = 1.153\mathcal{D} = 0.815d_{JJ'} = 3.735 \text{ ua} \quad (3.68)$$

#### • Polarisation $\sigma^+$ , $\sigma^-$

$$D_{\sigma^+\sigma^-,0_g^-}(R) = | \langle a^3\Sigma_u^+ | D_x + iD_y | 0_g^- \rangle | = | \langle a^3\Sigma_u^+ | D_x - iD_y | 0_g^- \rangle | = b_0(R)\sqrt{2}\mathcal{D} \quad (3.69)$$

$$\text{Pour } R > 40 \text{ ua} : D_{\sigma^+\sigma^-,0_g^-}(R) \approx D_{\sigma^+\sigma^-,0_g^-} = 0.817\mathcal{D} = 0.577d_{JJ'} = 2.646 \text{ ua} \quad (3.70)$$

#### IV. La valeur du couplage en fonction de l'intensité du laser et du moment dipolaire atomique $6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$ . Approximation d'un couplage indépendant de R.

Dans ce qui suit, on va remplacer les éléments de matrice  $\vec{D}_{GE}(R)$  du moment dipolaire par leur valeur asymptotique, atteinte à partir de  $R=30$ , respectivement  $40$  ua. Ceci est justifié par le fait que, dans notre modèle, le couplage est localisé aux grandes distances, localisation qui s'exprime par le croisement des courbes de potentiel. L'approximation que nous faisons sera écrite:

$$\vec{D}_{GE}(R) \cdot \vec{\epsilon}_L \approx \beta_{G,E,\vec{\epsilon}_L} d_{JJ'} \quad (3.71)$$

Le coefficient  $\beta$  dépend des états électroniques  $G$ ,  $E$  entre lesquels a lieu la transition, et de la polarisation  $\vec{\epsilon}_L$  du laser;  $d_{JJ'}$  est le moment dipolaire atomique donné par la relation 3.61 ( on sousentend les valeurs  $J=1/2$  et  $J'=3/2$ ).

Alors, le couplage  $\hbar\Omega$  s'écrira:

$$\hbar\Omega = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{2I}{c\epsilon_0}} \beta_{G,E,\vec{\epsilon}_L} d_{JJ'} \quad (3.72)$$

Dans le système d'unités MKSA (c'est-à-dire  $[\hbar\Omega] = 1J$ ,  $[I] = 1 \frac{W}{m^2}$ ), avec la valeur  $d_{JJ'} = 3.7955 \times 10^{-29} \text{ Cm}$  donnée par la référence [63], cette relation s'écrit:

$$[\hbar\Omega]_{\text{Joule}} = 52.092 \times 10^{-29} \beta_{G,E,\vec{\epsilon}_L} \sqrt{I}, \text{ avec } [I]_{W/m^2} \quad (3.73)$$

Parce qu'on travaille en unités atomiques, on va écrire aussi la relation reliant le couplage exprimé en ua à l'intensité du laser exprimée en  $\frac{W}{m^2}$ :

$$[\hbar\Omega]_{\text{ua}} = 11.948 \times 10^{-11} \beta_{G,E,\vec{\epsilon}_L} \sqrt{I}, \text{ avec } [I]_{W/m^2} \quad (3.74)$$

Dans ce qui suit, on va exprimer souvent les énergies  $\hbar\Omega$  et  $\hbar\Delta_L$  en  $cm^{-1}$ . L'unité atomique d'énergie:  $1 \text{ ua} = 219474.63 \text{ cm}^{-1}$  (2 Rydberg).

Pour la transition  $a^3\Sigma_u^+ \leftrightarrow 1_g(6^2P_{3/2})$  attractif:

- Polarisation linéaire  $\pi$  :  $\beta = 0.76 \implies [\hbar\Omega]_{\text{ua}} = 9.08 \times 10^{-11} \sqrt{I}$ , avec  $[I]_{W/m^2}$
- Polarisation circulaire  $\sigma^+$  ou  $\sigma^-$  :  $\beta = 0.19 \implies [\hbar\Omega]_{\text{ua}} = 2.27 \times 10^{-11} \sqrt{I}$ , avec  $[I]_{W/m^2}$

Pour la transition  $a^3\Sigma_u^+ \leftrightarrow 0_g^-(6^2P_{3/2})$ :

- Polarisation linéaire  $\pi$  :  $\beta = 0.815 \implies [\hbar\Omega]_{\text{ua}} = 9.74 \times 10^{-11} \sqrt{I}$ , avec  $[I]_{W/m^2}$
- Polarisation circulaire  $\sigma^+$  ou  $\sigma^-$  :  $\beta = 0.577 \implies [\hbar\Omega]_{\text{ua}} = 6.89 \times 10^{-11} \sqrt{I}$ , avec  $[I]_{W/m^2}$

L'équation matricielle qui sera utilisée pour le traitement dépendant du temps avec des paquets d'ondes est la suivante:

$$\begin{aligned}
& i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \tilde{\chi}_G(R, t) \\ \tilde{\chi}_E(R, t) \end{pmatrix} \\
& = \begin{pmatrix} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + U'_G(R) & \hbar\Omega \\ \hbar\Omega & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + U'_E(R) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\chi}_G(R, t) \\ \tilde{\chi}_E(R, t) \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{3.75}$$

avec  $G = a^3\Sigma_u^+$  et  $E = 1_g$  ou  $0_g^-$ . Le couplage constant  $\hbar\Omega$  est donné par la relation 3.72 et les potentiels sont les courbes croisées. Cette équation sera résolue numériquement avec une méthode de propagation en temps utilisant des paquets d'ondes.

Les méthodes numériques utilisées pour la propagation temporelle seront discutées dans ce qui suit.

### 3.3 Méthodes numériques utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger temporelle

Nous allons décrire les méthodes numériques impliquées dans la propagation temporelle de l'équation de Schrödinger (2.75). Le programme numérique que nous avons utilisé pour la résolution de l'équation de Schrödinger temporelle est un programme principalement conçu par R. Kosloff. Nous utilisons une variante de ce programme qui a été améliorée par O. Dulieu qui a introduit une deuxième grille dans la propagation, ayant le rôle d'absorber les paquets d'ondes qui sortent de la grille principale sur lequel est traité le processus physique.

Dans ce qui suit on va essayer de résumer, du point de vue théorique, les méthodes numériques que nous avons utilisées pour faire les calculs dépendant du temps.

En principal, il s'agit de la représentation numérique des objets quantiques, nécessaire pour aborder un problème de dynamique moléculaire. Ce problème est décrit dans le cadre général des *méthodes de grille* [64] qui, étant initiées autour des années 1970 [65], [66] pour la simulation d'une collision moléculaire, se sont beaucoup développées dans la dernière décennie avec l'apparition des méthodes pseudo-spectrales [67], [68], [69] et avec l'introduction des méthodes de propagation [70], [71].<sup>15</sup>

Notre problème précis consiste dans la résolution numérique de l'équation de Schrödinger dépendante du temps:

$$H|\Psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial |\Psi(t)\rangle}{\partial t} \tag{3.76}$$

à partir d'une solution initiale  $|\Psi(0)\rangle$ . Il y a ici deux parties qui doivent être considérées:

- La première est celle de la *représentation, sur une grille de points, de la fonction d'onde*  $|\Psi\rangle$  et de l'action de l'opérateur  $H|\Psi\rangle = T|\Psi\rangle + V|\Psi\rangle$ , à un instant  $t$  donné. Dans les calculs présentés ici nous avons utilisé la *méthode de Fourier pour la représentation discrète des fonctions et des opérateurs* [72], [64], qui, en bénéficiant des grands avantages numériques (dûs à l'algorithme FFT - "fast Fourier transform") et de précision dans la représentation des

15. méthodes de grille indépendantes et dépendantes du temps.

opérateurs différentiels, offre la possibilité d'une représentation duale: aussi bien dans l'espace des positions, que dans celui des impulsions.

Nos résultats concernant l'évolution des paquets vibrationnels seront donnés dans la représentation de la position. L'évolution dans l'espace (R) des positions se fait sur une grille de N points (nous avons utilisé une variante de FFT qui exige que N soit une puissance de 2), dont la longueur L doit assurer la localisation des paquets d'ondes à l'intérieur de la grille, à tout moment de l'évolution temporelle considérée. L'autre exigence concerne le pas  $dR$  de la grille: il doit être suffisamment petit pour assurer une bonne représentation de la fonction d'onde dans les régions de l'espace où elle est fortement oscillante (les zones de potentiel profond).

- La deuxième partie concerne la *propagation en temps*. Les méthodes utilisées pour des hamiltoniens qui ne dépendent pas de temps (ce qui est notre cas) s'appuient sur le *développement polynômial de l'opérateur de l'évolution temporelle*  $\exp(-\frac{i}{\hbar}Ht)$ . La séquence de propagation consiste dans la représentation de l'action de cet opérateur sur une fonction initiale  $\Psi(0)$ :

$$\Psi(\delta t) = \exp(-\frac{i}{\hbar}H\delta t)\Psi(0) \quad (3.77)$$

Nous avons utilisé la *méthode de Chebychev* [71] pour la représentation de l'opérateur d'évolution comme une fonction de l'opérateur H,  $\exp(-\frac{i}{\hbar}Ht) = f(H)$ , méthode dans laquelle les polynômes du développement sont les *polynômes de Chebychev*.

Ces deux parties seront traitées dans les sections suivantes.

### 3.3.1 La représentation de la fonction d'onde $|\Psi\rangle$ et de l'action de l'opérateur $H|\Psi\rangle$ sur une grille de points.

Du point de vue numérique, la représentation de la fonction d'onde  $|\Psi\rangle$  ne peut être qu'une *représentation discrète*:  $|\Psi\rangle$  sera donnée sur une grille de points  $\{x_j\}$  par les valeurs  $\Psi(x_j)$  dans les points de la grille. Après, la question qui se pose est celle de la reconstruction de la fonction en un point quelconque, par *interpolation* entre deux points de grille. Le même problème apparaît pour le calcul de l'action des opérateurs sur une fonction qui est donnée sur des points, surtout s'il s'agit des opérateurs différentiels comme l'opérateur énergie cinétique. Il y a deux types d'approches en ce qui concerne l'interpolation, une *approche locale* et une *approche globale*, qui se distinguent par deux classes de méthodes pour la représentation des fonctions et des opérateurs sur une grille: la méthode des différences finies et la méthode de collocation ou pseudo-spectrale.

**La méthode des différences finies** (FD) [65], [66], [73] est la première technique utilisée dans la résolution numérique d'une équation avec des dérivées partielles. Le calcul des dérivées d'une fonction en un point est fait à partir des valeurs de la fonction au voisinage de ce point (par exemple, dans la méthode des différences finies qui utilise trois points, DF3, la dérivée de deuxième ordre de la fonction  $f$  au point  $x_i$  est calculée à partir des valeurs  $f(x_{i-1})$ ,  $f(x_i)$ ,  $f(x_{i+1})$  de la fonction  $f$ ). C'est une méthode d'interpolation locale entre les points. La précision numérique et l'efficacité de la méthode FD ne sont plus satisfaisantes, en général. Une exception est mentionnée dans [64]: son utilisation dans certains calculs sur le processus d'ionisation au-dessus du seuil ("above threshold ionisation") où elle se révèle apte à tolérer une singularité de type coulombien sans contaminer le reste de la fonction d'onde.

**La méthode de collocation** utilise une interpolation de type global: une fonction est approximée par une série finie de fonctions connues, analytiques sur l'intervalle considéré. Sous une forme plus élaborée, basée sur des fonctions orthogonales, elle s'appelle *représentation pseudo-spectrale* (les fonctions peuvent être des polynômes orthogonaux ou les ondes planes, comme dans la méthode de Fourier). Les méthodes pseudospectrales [74], [67], [68], [69] sont très précises, constituant des techniques de calcul extrêmement performantes. Parmi les méthodes de ce type se trouve la méthode DVR ("Discrete Variable Representation") développée par J. Light [69]. Dans ce chapitre on va décrire en détail la méthode de Fourier [68], [75], [72], [64], qui a été introduite dans les calculs de physique moléculaire et chimie théorique par R. Meyer [76], M.D. Feit et coll. [74], et D. Kosloff et R. Kosloff [68].

## La méthode générale de collocation

Nous allons décrire ici, brièvement, la méthode générale de collocation, en suivant la présentation faite par R. Kosloff dans les références [68], [64].

### La représentation des fonctions

Une approximation globale pour la fonction d'onde  $\Psi(x)$  est construite à partir d'un ensemble de  $N$  fonctions connues  $\{g_n(x)\}$  ( $n=0, \dots, N-1$ ), qui sont analytiques sur le domaine qui nous intéresse et qui obéissent à des conditions aux limites convenables:

$$\Psi(x) \approx \overline{\Psi(x)} = \sum_{n=0}^{N-1} a_n g_n(x) \quad (3.78)$$

Les coefficients  $\{a_n(x)\}$  du développement s'obtiennent en mettant la condition que, dans les  $N_x$  points de la grille  $\{x_i\}$  ( $i=0, \dots, N_x-1$ ) la relation devienne une relation d'égalité:

$$\Psi(x_i) \equiv \overline{\Psi(x_i)} = \sum_{n=0}^{N-1} a_n g_n(x_i) \quad (3.79)$$

Les points  $x_i$  de la grille s'appellent les *points de collocation*. Pour déterminer entièrement les coefficients  $\{a_n\}$  il faut que le nombre de points de collocation soit égal au nombre des fonctions du développement:  $N_x = N$ . La relation 3.79 est équivalente à un système d'équations linéaires couplées, qui peuvent s'écrire sous forme matricielle:

$$\Psi = \mathbf{G}\mathbf{a} \quad (3.80)$$

avec  $\Psi_i = \Psi(x_i)$  et la matrice  $G_{ni} = g_n(x_i)$ . Si les  $g_n(x_i)$  sont linéairement indépendantes, on peut écrire comme solution:

$$\mathbf{a} = \mathbf{G}^{-1}\Psi \quad (3.81)$$

Le produit scalaire des deux fonctions peut alors être défini à l'aide des coefficients reliant la base fonctionnelle et les points de la grille. Pour deux fonctions:

$$\Psi(x) = \sum_n a_n g_n(x), \quad \phi(x) = \sum_m b_m g_m(x) \quad (3.82)$$

le produit scalaire s'écrit:

$$\langle \Psi | \phi \rangle = \sum_{nm} \mathcal{S}_{nm} a_n^* b_m \quad (3.83)$$

où  $\mathcal{S}_{nm}$  est la matrice de superposition:

$$\mathcal{S}_{nm} = \int_D dx g_n^*(x) g_m(x) \quad (3.84)$$

(D étant le domaine d'intégration).

### La représentation des opérateurs différentiels

Dans le cas d'une représentation discrète de l'espace, il est nécessaire de s'assurer d'une bonne évaluation de l'action des opérateurs différentiels, qui sont des opérateurs non locaux. Le calcul des dérivées s'appuie ici sur les propriétés analytiques des fonctions d'interpolation  $g_n(x)$ , dont on peut calculer la dérivée en tout point:

$$\frac{\partial \Psi(x)}{\partial x} = \sum_{n=0}^{N-1} a_n \frac{\partial g_n(x)}{\partial x} \quad (3.85)$$

De nouvelles fonctions peuvent être définies  $q_n(x) = \frac{\partial g_n(x)}{\partial x}$  (on peut chercher qu'elles soient des combinaisons linéaires des anciennes fonctions  $g_n(x)$ ), pour donner une représentation discrète des opérateurs nonlocaux, définie de la manière suivante:

$$\frac{\partial \Psi(x_j)}{\partial x} = \sum_{n=0}^{N-1} a_n q_n(x_j) \quad (3.86)$$

En ce qui suit on s'intéresse exclusivement à la méthode de Fourier, qui fait partie des schémas de collocation orthogonaux.

### Schémas de collocation orthogonale

La méthode est beaucoup simplifiée si les fonctions  $g_n(x)$  sur lesquelles on développe obéissent à des relations d'orthogonalité et de complétude relativement aux points de la grille.

Si une relation d'orthogonalité relativement aux points de la grille peut être écrite:

$$\sum_{j=0}^{N-1} g_n^*(x_j) g_m(x_j) = \delta_{nm} \quad (3.87)$$

les coefficients  $a_n$  peuvent être obtenus en inversant l'équation 3.79:

$$a_n = \sum_{j=0}^{N-1} \Psi(x_j) g_n^*(x_j) \quad (3.88)$$

Si, en outre, une relation de complétude peut être écrite:

$$\sum_n g_n^*(x_j)g_n(x_l) = \delta_{jl} \quad (3.89)$$

le produit scalaire des deux fonctions aura la forme simple:

$$\langle \Psi | \phi \rangle = \sum_n a_n^* b_n = \sum_i \Psi^*(x_i) \phi(x_i) \quad (3.90)$$

## La méthode de Fourier

La méthode de Fourier est un cas spécial de représentation de collocation orthogonale. Elle a des grandes avantages numériques dus à la nature rapide de l'algorithme FFT.

On va montrer le choix de la base des fonctions orthogonales et des points de la grille, pour  $N$  pair (car nous avons travaillé avec des valeurs de  $N$  qui sont des puissances de 2):

- Les fonctions  $\{g_\kappa(x)\}$ , qui forment la **base orthogonale de fonctions**, sont les ondes planes discrètes:

$$g_\kappa(x) = e^{i\frac{2\pi}{L}\kappa x}, \quad \kappa = -\left(\frac{N}{2} - 1\right), \dots, 0, \dots, \frac{N}{2} \quad (3.91)$$

- On choisit une **grille (x) de longueur L, qui est constituée de N+1 points  $\{x_j\}$  également espacés**, situés à une distance  $dx$  l'un de l'autre. La condition de périodicité imposée par la base de Fourier implique l'équivalence entre le premier point et le point  $N+1$  de la grille.  **$dx$  est le pas de la grille.**

$$x_j = (j - 1)dx, \quad j = 1, \dots, N \quad (3.92)$$

$$L = Ndx \quad (3.93)$$

### Propriétés de la base de Fourier:

1. Relation d'orthogonalité des fonctions de Fourier:

$$\int_0^L dx g_\kappa^*(x)g_\nu(x) = \int_0^L e^{-i\frac{2\pi}{L}\kappa x} e^{i\frac{2\pi}{L}\nu x} = \frac{L}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-i\kappa x'} e^{i\nu x'} dx' = L\delta_{\kappa\nu} \quad (3.94)$$

2. Une relation d'orthogonalité relativement aux points de la grille peut être écrite:

$$g_\kappa(x_j) = e^{i2\pi\kappa\frac{j-1}{N}} \quad (3.95)$$

$$\sum_{j=1}^N g_\kappa^*(x_j)g_\nu(x_j) = \sum_{j=1}^N e^{i\frac{2\pi}{N}(\nu-\kappa)(j-1)} = \begin{cases} =N, & \text{si } \nu = \kappa \\ =\frac{1-e^{i2\pi(\nu-\kappa)}}{1-e^{i\frac{2\pi}{N}(\nu-\kappa)}} = 0, & \text{si } \nu \neq \kappa \end{cases} = N\delta_{\kappa\nu} \quad (3.96)$$



3. Une relation de complétude peut être déduite de manière similaire:

$$\sum_{\kappa=-\left(\frac{N}{2}-1\right)}^{\frac{N}{2}} g_{\kappa}^*(x_j)g_{\kappa}(x_l) = N\delta_{jl} \quad (3.97)$$

**Le développement de Fourier de la fonction d'onde.**

Un fonction d'onde pourra être approximée comme:

$$\Psi(x) \approx \sum_{\kappa=-\left(\frac{N}{2}-1\right)}^{\frac{N}{2}} \phi_{\kappa} e^{i\frac{2\pi}{L}\kappa x} \quad (3.98)$$

ce qui devient une relation d'égalité dans les points  $x_j$  de la grille:

$$\Psi(x_j) = \sum_{\kappa=-\left(\frac{N}{2}-1\right)}^{\frac{N}{2}} \phi_{\kappa} e^{i\frac{2\pi}{L}\kappa x_j} \quad (3.99)$$

La relation d'orthogonalité 3.96 permet d'obtenir les coefficients  $\phi_{\kappa}$  en inversant cette relation:

$$\phi_{\kappa} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \Psi(x_j) e^{-i\frac{2\pi}{L}\kappa x_j} \quad (3.100)$$

Le développement de Fourier de la fonction d'onde suppose des **conditions périodiques à la limite, avec la période L**:

$$\Psi(x_j) = \Psi(x_j + L) \quad (3.101)$$

Les coefficients  $\phi_{\kappa}$  sont les coefficients du développement Fourier discret, qui en mécanique quantique donnent l'amplitude de la fonction d'onde dans l'espace de l'impulsion.

**La discrétisation de l'espace des phases position-impulsion dans la méthode de Fourier.**

La méthode de Fourier produit une discrétisation de l'espace des phases (x,p), dont les paramètres caractéristiques seront mis en évidence dans ce qui suit.

On a déjà montré la discrétisation dans l'espace (x) des positions: la grille (x), avec le pas de grille dx, le nombre de points N et la longueur  $L=(N-1)dx$ .

La grille (p) de l'espace des impulsions s'obtient de la manière suivante: étant donné que les fonctions  $e^{i\frac{2\pi}{L}\kappa x}$  de la base de Fourier sont les ondes planes, les valeurs  $k = \frac{2\pi}{L}\kappa$  sont les N valeurs discrètes du vecteur d'onde  $k$  dans la boîte L:

$$k = \left\{ -\left(\frac{N}{2}-1\right), \dots, 0, \dots, \frac{N}{2} \right\} \times \frac{2\pi}{L} \quad (3.102)$$

Les valeurs discrétisées de l'impulsion sont:

$$p = \hbar k = \left\{ -\left(\frac{N}{2}-1\right), \dots, 0, \dots, \frac{N}{2} \right\} \times \frac{2\pi}{L} \hbar \quad (3.103)$$

Le pas de la grille des impulsions ( $k$ ) (on pourrait utiliser  $p = \hbar k$ , mais généralement on travaille en unités atomiques, pour lesquelles  $\hbar = 1$ ) est donc:

$$dk = \frac{2\pi}{L} \quad (3.104)$$

et les valeurs maximale et minimale sur cette grille sont reliées par:  $k_{min} = -k_{max}$ .

Les deux grilles ( $x$ ) et ( $p$ ) ont un pas constant, et la zone qu'elles décrivent dans l'espace ( $x, p$ ) a une forme de rectangle, dont le volume caractéristique dans l'espace des phases est:

$$V = (p_{max} - p_{min})L = \hbar \frac{2\pi}{L} NL = hN \quad (3.105)$$

( $N$  pair)

Si on tient compte que  $L = Ndx$ , on obtient la relation entre le pas de la grille spatiale  $dx$  et la limite maximale pour la grille des impulsions:

$$dx = \frac{h}{(p_{max} - p_{min})}, \text{ ou } dx = \frac{2\pi}{(k_{max} - k_{min})} \quad (3.106)$$

Donc on déduit la relation:

$$dx = \frac{\pi}{k_{max}} \quad (3.107)$$

Les relations 3.104 et 3.107 sont fondamentales dans la représentation de Fourier, car elles montrent la liaison entre les deux grilles, qui se déterminent réciproquement: une fois choisis les paramètres caractéristiques pour l'une des grilles, on a fixé aussi l'autre grille. La relation 3.107 montre que l'impulsion maximum qui peut être représenté sur la grille ( $k$ ) dépend du choix pour le pas  $dx$  de la grille ( $x$ ). Cette conclusion s'avère assez intuitive: on comprend que, pour représenter une fonction d'onde très oscillante (caractérisée par de grandes valeurs de  $k$ ), on a besoin d'une grille suffisamment fine (avec le pas  $dx$  suffisamment petit). Autrement dit: plus le potentiel  $V(x)$  du problème est profond, plus la grille ( $x$ ) nécessaire pour le décrire doit avoir un pas plus petit.

Les deux grilles avec lesquelles nous avons travaillé sont caractérisées par les paramètres suivants (on utilise les unités atomiques, pour lesquelles  $\hbar = 1$ , et  $p=k$ ):

$$\text{Grille spatiale (x): } \left\{ \begin{array}{ll} \text{pas de la grille:} & dx \\ \text{nombre de points:} & N = 2^n \\ \text{longueur:} & L = Ndx \\ \text{extention:} & [0, L] \\ \text{points de la grille:} & x_i = (i - 1)dx, i = 1, \dots, N \end{array} \right.$$

$$\text{Grille des impulsions (k): } \left\{ \begin{array}{ll} \text{pas:} & dk = \frac{2\pi}{L} \\ \text{nombre de points:} & N = 2^n \\ \text{impulsion maximum:} & k_{max} = \frac{\pi}{dx} \\ \text{extention:} & [-k_{max}, k_{max}] \end{array} \right.$$

**Le choix des grilles pour un problème à une dimension.**

Supposons qu'on doive considérer le mouvement dans un puits de potentiel  $V(x)$ , dont la profondeur caractéristique est  $\Delta V$ . Alors, la première chose à faire pour définir les grilles de travail est d'évaluer l'impulsion maximale du problème, tenant compte de l'impulsion  $p_{init}$  qui définit les conditions initiales et de la profondeur du potentiel  $V(x)$ . Alors, pour un hamiltonien  $H = T + V(x) = \frac{p^2}{2\mu} + V(x)$  ( $\mu$  est la masse), on calcule  $p_{max}$  comme:

$$p_{max} = \sqrt{p_{init}^2 + 2\mu\Delta V} \quad (3.108)$$

Le pas de la grille nécessaire pour bien décrire le problème est alors (toujours en u.a.):

$$dx \leq \frac{\pi}{p_{max}} \quad (3.109)$$

Le nombre de points de la grille doit être suffisamment grand pour que les résultats du calcul ne soient pas affectés par la périodicité de la méthode de Fourier. Ça signifie que la grille doit être suffisamment longue, pour que les paquets d'onde restent localisés à l'intérieur de celle-ci à tout moment  $t$  (c'est-à-dire que les paquets d'ondes soient égaux à 0 en bout de grille).

#### Avantages de la méthode de Fourier:

1. **Précision dans la représentation.** L'espace des phases  $(x,p)$  est représenté avec *1 point par cellule de volume  $h$* . Il faut se rappeler que le volume dans l'espace des phases est  $V = Nh$ , ce qui revient à dire qu'on dispose d'un point sur chaque morceau de volume  $h$ . Ceci est considéré comme une bonne représentation discrète, étant donné que le volume minimal dans lequel un système quantique peut être localisé dans l'espace des phases est  $\Delta x \Delta p \sim h$ . On voit plus clairement cette représentation d'un point par volume  $h$  si on regarde séparément sur chaque grille à quoi correspond le volume  $h$ : il est le produit du pas de la grille et de la dimension maximale de la grille complémentaire:

$$h = (p_{max} - p_{min})dx = Ldp \quad (3.110)$$

2. **L'efficacité numérique** est due à utilisation de la transformée de Fourier rapide (FFT) [77], qui rend l'effort numérique proportionnel à  $O(N \log N)$ .
3. **La représentation des opérateurs:** chaque opérateur est calculé dans la représentation où il apparaît comme opérateur local. L'opérateur potentiel  $V(x)$ , local dans la représentation de la position, est calculé comme  $V(x_i)\Psi(x_i)$ . L'opérateur de l'énergie cinétique  $T = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2}$  est calculé dans la représentation de l'impulsion, où il se comporte comme un opérateur local. Le passage d'une représentation à l'autre se fait avec la transformée de Fourier:

$$H\Psi = V\Psi + T\Psi \quad (3.111)$$

$$V\Psi : V(x_i)\Psi(x_i) \quad (3.112)$$

$$T\Psi : -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) \longleftrightarrow -\frac{\hbar^2}{2\mu} (-p_i^2 \phi(p_i)) \quad (3.113)$$

### 3.3.2 La propagation en temps de l'équation de Schrödinger temporelle. Développement polynomial sur des polynômes de Chebychev.

Cette partie concerne la méthode numérique utilisée pour obtenir l'évolution en temps, décrite par l'équation de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi(t)\rangle}{\partial t} = H|\Psi(t)\rangle \quad (3.114)$$

avec une condition initiale  $|\Psi(0)\rangle$ .

Pour un hamiltonien  $H$  dépendant du temps,  $H(t)$ , l'intervalle de temps utilisé pour la propagation est toujours petit, de manière à pouvoir considérer  $H(t)$  comme stationnaire sur cet intervalle. Les méthodes utilisées sont: Crank-Nicholson, la méthode SOD ("second order differencing"), la méthode Lanczos.

Dans notre cas, l'hamiltonien  $H$  est indépendant du temps, et les méthodes utilisées pour la propagation sont basées sur le développement polynomial de l'opérateur d'évolution temporelle  $e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}$ . L'étape de propagation consiste à représenter l'action de cet opérateur sur la fonction initiale  $|\Psi(0)\rangle$ .

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}|\Psi(0)\rangle \quad (3.115)$$

Nous allons présenter la manière de construire l'action du propagateur  $U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}$  à travers une approximation polynomiale, telle qu'elle est exposée dans la référence [71]. On commence par faire quelques références au problème plus général de l'action d'une fonction d'opérateur sur une fonction d'onde, pour arriver très vite à la méthode de Chebychev [71].

Il s'agit de construire l'action d'une fonction d'opérateur  $f(\hat{O})$  sur une fonction d'onde  $\Psi$ :

$$\Phi = f(\hat{O})\Psi \quad (3.116)$$

L'opérateur  $\hat{O}$  est considéré hermitique, avec l'équation de valeurs et vecteurs propres:  $\hat{O}|u_n\rangle = \lambda_n|u_n\rangle$ ,  $\lambda_n$  réel. Les approximations qui sont faites s'appuient sur l'idée d'une connaissance partielle du domaine où se trouvent les valeurs propres  $\lambda_n$ : on suppose que dans une situation physique concrète on peut établir les limites du domaine où  $\lambda_n$  se trouve:  $\lambda_{min} \leq \lambda \leq \lambda_{max}$ . Le problème initial de l'approximation de l'opération  $f(\hat{O})$  peut être transformée en celui de trouver la meilleure approximation uniforme de la fonction scalaire  $f(z)$  sur l'intervalle bornée  $\lambda_{min} \leq z \leq \lambda_{max}$ .

Sur l'intervalle  $[-1, 1]$  la solution est connue de l'analyse numérique: la meilleure approximation uniforme d'une fonction  $f$ , dans le sens de la convergence uniforme, est donnée sur cet intervalle par les polynômes de Chebychev.

$$f(z) \approx \sum_{j=0}^n \alpha_j T_j(z), \quad z \in [-1, 1] \quad (3.117)$$

$T_j(z)$  sont les **polynômes de Chebychev**, dont la définition et les propriétés qui nous intéressent sur l'intervalle  $[-1, 1]$  sont écrits plus bas:

– Définition:

$$T_0(z) = 1, \quad T_1(z) = z \quad (3.118)$$

$$T_{n+1}(z) = 2zT_n(z) - T_{n-1}(z), \quad n > 1 \quad (3.119)$$

– Pour  $z \in [-1, 1]$ :

$$T_n(z) = \cos(n \arccos z) \quad (3.120)$$

et une relation d'orthogonalité sur  $[-1, 1]$  peut être écrite:

$$\int_{-1}^1 \frac{T_j(z)T_k(z)}{\sqrt{1-z^2}} dz = \frac{\pi}{2-\delta_{j0}} \delta_{jk} \quad (3.121)$$

Alors, pour approximer la fonction  $f(z)$  dont l'argument est situé dans l'intervalle  $\lambda_{min} \leq z \leq \lambda_{max}$ , une transformation linéaire vers l'intervalle  $[-1, 1]$  est nécessaire:

$$z \rightarrow z' = 2 \frac{z - \lambda_{min}}{\lambda_{max} - \lambda_{min}} - 1 \implies z' \in [-1, 1] \quad (3.122)$$

Pour le développement de la fonction  $f(z)$  sur des polynômes de Chebychev:

$$f(z) \approx \sum_{n=0}^{N_c} b_n T_n(z') \quad (3.123)$$

les coefficients  $b_n$  sont déduits avec la relation d'orthogonalité 3.121:

$$b_n = \frac{2 - \delta_{n0}}{\pi} \int_{-1}^1 \frac{f(z)T_n(z')}{\sqrt{1-z'^2}} dz' \quad (3.124)$$

De la même manière est faite l'approximation de  $\Phi = f(\hat{O})\Psi$ :

$$f(\hat{O}) \approx \sum_{n=0}^{N_c} b_n T_n(\hat{O}') \quad (3.125)$$

$$\Phi = f(\hat{O})\Psi \approx \sum_{n=0}^{N_c} b_n T_n(\hat{O}')\Psi = \sum_{n=0}^{N_c} b_n \phi_n \quad (3.126)$$

$$\phi_n = T_n(\hat{O}')\Psi \quad (3.127)$$

**L'algorithme du développement de Chebychev est le suivant:**

1. Transformation linéaire de l'opérateur:  $\hat{O} \rightarrow \hat{O}'$

$$\hat{O}' = 2 \frac{\hat{O} - \lambda_{min}}{\lambda_{max} - \lambda_{min}} - \hat{I} \quad (3.128)$$

( $\hat{I}$  est l'opérateur unité)

2. Calcul des coefficients  $b_n$  avec la formule 3.124.
3. Calcul des  $\phi_n = T_n(\hat{O}')\Psi$  avec les relations de récurrence de Chebychev.

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_0 = \Psi \\ \phi_1 = \hat{O}'\Psi \\ \dots \\ \phi_{n+1} = T_{n+1}(O')\Psi = 2\hat{O}'\phi_n - \phi_{n-1} \end{array} \right.$$

4. Les résultats sont accumulés dans:

$$\phi = \sum_{n=0}^{N_c} b_n \phi_n \quad (3.129)$$

5. Le calcul est arrêté une fois obtenue la précision numérique désirée.

Le principal effort numérique est investi dans les relations de récurrence de Chebychev (troisième étape). Elles ne dépendent pas de la fonction  $f$  qui est approximée (seulement les coefficients  $b_n$  en dépendent, pas les  $\phi_n$ ). Ça signifie que, si on a besoin, différentes fonctions  $f$  peuvent être approximées simultanément, en répétant les étapes 2, 4 et 5, sans l'accroissement de l'effort numérique.

Notre intérêt porte sur l'application de la méthode de Chebychev pour la propagation en temps. Mais elle peut aussi être utilisée pour d'autres fonctions d'opérateur et même le mécanisme de "propagation" ne se réfère pas seulement aux problèmes dépendant du temps. Dans la référence [71] sont exposés les exemples de  $f(H) = e^{-H\tau}$ ,  $\tau > 0$  (qui, pour  $\tau \rightarrow \infty$  conduit à l'état fondamental du système quantique décrit par l'hamiltonien  $H$ , si on considère son action sur un paquet initial  $\psi$ ) et de l'opérateur résolvant  $f(H) = \frac{1}{E-H}$ .

## Développement de l'opérateur d'évolution temporelle sur des polynômes de Chebychev.

On va appliquer cet algorithme pour la propagation en temps  $\Psi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}\Psi(0)$ , c'est-à-dire pour la fonction d'opérateur:

$$f(H) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} \quad (3.130)$$

La fonction  $f(z)$  qui doit être approximée est  $e^{-izt}$ , et l'opérateur est l'hamiltonien  $H$ . Dans un problème concret, on commence par faire une estimation du domaine d'énergie représenté par  $H=T+V$ . Ce domaine *dépend* de la représentation discrète utilisée pour les fonctions et les opérateurs. Dans la représentation de Fourier:

$$E_{max} = T_{max} + V_{max} = \frac{p_{max}^2}{2\mu} + V_{max} = \frac{1}{2\mu} \left( \frac{\pi}{dx} \right)^2 + V_{max} \quad (3.131)$$

(dx étant le pas de grille (x) )

$$E_{min} = V_{min} \quad (3.132)$$

On a donc à parcourir les étapes montrées auparavant:

$$z' = 2 \frac{z - E_{min}}{\Delta E} - 1, \text{ avec } \Delta E = E_{max} - E_{min} \quad (3.133)$$

$$H' = 2 \frac{H - E_{min}}{\Delta E} - I \quad (3.134)$$

– le calcul des coefficients  $b_n$ :

$$b_n = \frac{2 - \delta_{n0}}{\pi} \int_{-1}^1 \frac{e^{-i \frac{z}{\hbar} t} T_n(z')}{\sqrt{1 - z'^2}} dz' \quad (3.135)$$

Pour l'opérateur d'évolution temporelle  $e^{-\frac{i}{\hbar} H t}$ , les coefficients du développement de Chebychev sont, à un facteur de phase près, les fonctions de Bessel  $J_n(x)$  [71]:

$$b_0(\Delta E, t) = J_0 \left( \frac{\Delta E t}{2\hbar} \right) \varphi(t) \quad (3.136)$$

$$b_n(\Delta E, t) = 2(-i)^n J_n \left( \frac{\Delta E t}{2\hbar} \right) \varphi(t), \quad n > 0. \quad (3.137)$$

$\varphi(t)$  est un facteur de phase qui apparaît dans la fonction finale à cause de la transformation  $H \rightarrow H'$ .

$$\varphi(t) = \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} \left( \frac{\Delta E}{2} + E_{min} \right) t \right] \quad (3.138)$$

$$\Psi(t) = \sum_{n=0}^{N_c} b_n(\Delta E, t) \phi_n \quad (3.139)$$

#### Observations

i) L'argument de la fonction de Bessel est lié au volume caractéristique du problème dans l'espace des phases  $(E, t)$ ,  $\frac{\Delta E t}{2\hbar}$ .  $t$  est le pas en temps et  $\Delta E$  le domaine d'énergie spécifique du problème. Ceci signifie que le nombre  $N_c$  de termes nécessaires pour avoir la convergence du développement 3.139 est déterminé par le volume caractéristique  $\frac{\Delta E t}{2\hbar}$  dans l'espace des phases. Une propriété asymptotique des fonctions de Bessel  $J_n(x)$  est qu'elles décroissent exponentiellement, si l'ordre  $n$  devient plus grand que l'argument  $x$  de la fonction. Le développement 3.139 va converger pour:

$$N_c > \frac{\Delta E t}{2\hbar} \quad (3.140)$$

ii) On peut définir un "taux d'efficacité"  $\eta(t)$  [71] en fonction du pas de temps  $t$ , comme étant le rapport entre le volume dans l'espace des phases énergie-temps et le nombre de termes  $N_c$  nécessaires pour obtenir la convergence:

$$\eta(t) = \frac{\frac{\Delta E t}{2\hbar}}{N_c} \quad (3.141)$$

Dans la référence [71] est montré que l'efficacité approche 1 pour des temps de propagations longs. Pour des intervalles de temps courts, l'efficacité décroît, un nombre plus grand des termes dans le développement étant nécessaire pour atteindre une précision donnée. Pour cette raison, *la méthode de propagation Chebychev est recommandée pour des temps de propagation très longs.*

ii) *Par définition, la méthode n'est pas unitaire, mais elle fait partie des méthodes d'approximation uniforme [71] de l'action d'une fonction d'opérateur sur une fonction d'onde, pour lesquelles les erreurs sont assez bien maîtrisées (dans les méthodes qui sont unitaires par définition, les éventuelles erreurs s'accumulent dans la phase de la fonction d'onde, sans pouvoir être contrôlées) et peuvent être réduites à des valeurs très petites. En général, les propagateurs qui utilisent un développement polynomial bénéficient de plus de précision et d'efficacité que les propagateurs à pas de temps court, sauf que ils ne peuvent pas être utilisés pour des hamiltoniens dépendants du temps.*

### 3.4 Représentation de l'état initial dans le processus de photoassociation

L'état initial de l'équation matricielle (3.75) pour le processus de photoassociation:

$$\begin{pmatrix} \chi_{3\Sigma_u^+}(R; 0) \\ 0 \end{pmatrix}$$

devra contenir un choix pour le paquet initial  $\chi_{3\Sigma_u^+}(R; 0)$ . Celui-ci est un paquet vibrationnel qui doit représenter le mouvement relatif de deux atomes de Cs(6s) "froids" sur le potentiel plat de l'état fondamental  $3\Sigma_u^+$  (car dans le domaine de grande R où a lieu l'excitation, le potentiel en  $-\frac{C_6}{R^6}$  de l'état fondamental est pratiquement plat). Le lent mouvement dans l'état initial, ayant lieu dans ce potentiel, peut être considéré comme un mouvement libre de faible impulsion. Étant données ces raisons, on peut choisir de représenter les deux atomes en collision froide par un *paquet gaussien* dont l'impulsion initiale petite doit rendre compte des vitesses relatives très basses des atomes refroidis à des températures  $T < 1 \text{ mK}$ . En même temps, on choisit le centre  $R_0$  de la gaussienne au point où est localisée la transition induite par le laser de photoassociation, ou, autrement dit, au point du croisement des courbes de potentiel  $R_c$ . Ce choix est dû au fait que, dans les expériences de photoassociation d'atomes froids, seulement les atomes qui se trouvent à cette distance interatomique sont photoassociés pour former une molécule.

La formule analytique pour un *paquet gaussien centré en  $R_0$  et qui est "minimum" à  $t=0$* <sup>(16)</sup> (dans la représentation de la position et en unités atomiques) est:

$$\chi_{3\Sigma_u^+}(R; 0) = \left(\frac{2}{\pi a^2}\right)^{1/4} e^{ip_0(R-R_0)} e^{-\frac{(R-R_0)^2}{a^2}} \quad (3.142)$$

$R_0$  est le centre de la gaussienne dans l'espace des positions,  $p_0$  est l'impulsion du paquet, et  $a$  est le paramètre qui donne la largeur spatiale du paquet.<sup>(17)</sup>

16. c'est-à-dire, si on va noter avec  $\Delta R(t)$  et  $\Delta p(t)$  les largeurs en position, respectivement en impulsion, à  $t = 0$  on a l'égalité:  $\Delta R(0) \cdot \Delta p(0) = \frac{\hbar}{2}$ , et pour tout autre  $t$ :  $\Delta R(t) \cdot \Delta p(t) > \frac{\hbar}{2}$ . Ici on appelle "largeur du paquet" la largeur de la gaussienne obtenue en faisant le module carré du paquet. En fin, on définit la largeur d'une fonction de Gauss:  $f(x) = \exp(-\frac{x^2}{b^2})$  comme étant  $\Delta x = \frac{b}{\sqrt{2}}$ . L'avantage de cette définition est de faire coïncider  $\Delta x$  avec le déplacement quadratique moyen de la variable  $x$ .

17. avec la définition qui vient d'être précisée,  $a = 2\Delta R(0)$ .



On va présenter maintenant la manière dont on a choisi les paramètres  $(R_0, p_0, a)$ :

- on a placé le centre  $R_0$  du paquet gaussien au point de croisement  $R_c$  où est localisée la transition. Ceci signifie qu'on se place dans des conditions favorables à la photoassociation. On ne peut pas faire autrement pour un processus "froid" comme celui-ci: avec un paquet qui serait à  $t=0$  loin de la zone du croisement, ou qui a une petite probabilité de localisation dans cette zone, la photoassociation a une probabilité très petite de se produire: à cause de l'impulsion relative très faible des deux atomes, qui doit se traduire dans une faible impulsion du paquet, on ne verra jamais bouger ce paquet pour entrer dans la zone du croisement<sup>18</sup>.
- l'impulsion initiale du paquet,  $p_0$ , devra être très petite, et représentative en quelque sorte pour la basse température  $T$  à laquelle le processus a lieu. Il est calculé à partir de l'expression de la "vitesse la plus probable" ( $v_P$ ) d'une distribution Maxwell de vitesses à la température  $T$ :

$$p_0 = \mu v_P = \sqrt{2\mu k_B T} \quad (3.143)$$

$\mu$  est la masse réduite du  $Cs_2$  <sup>(19)</sup>,  $k_B$  est la constante de Boltzmann. Le sens du vecteur impulsion est celui qui dirige le paquet vers la zone interne du potentiel (la zone des distances  $R$  petites).

Par exemple, pour une température  $T = 200 \mu K$ ,  $v_P \sim 20 \text{ cm/s}$  et  $p_0 = -0.012 \text{ ua}$ .

- la largeur du paquet: on est obligé de tenir compte des contraintes numériques de localisation du paquet sur la grille spatiale, au cours de l'évolution temporelle. En principe, étant donné les vitesses relatives petites dans les collisions froides, les longueurs d'onde de Broglie associées aux particules sont très grandes, ce qui suppose une délocalisation importante de celles-ci - et cette délocalisation devrait se traduire par une largeur plutôt grande du paquet associé à la particule relative. Mais ceci n'a pas une incidence très claire sur la valeur de  $a$  qu'on serait obligé de considérer dans la formule.

Dans nos calculs, la largeur du paquet a été choisie d'après l'étendue qu'on pouvait permettre à un paquet qui doit se trouver initialement dans le continuum  $^3\Sigma_u^+$ , et qui doit rester localisé, au cours de l'évolution, à l'intérieur de la grille spatiale choisie. Les modifications apportées aux résultats par des largeurs différentes du paquet initial seront discutées.

18. un paquet gaussien large et de faible impulsion initial, qui est en mouvement libre, s'élargit beaucoup plus que ne se déplace.

19.  $\mu = 121136 \text{ ua}$

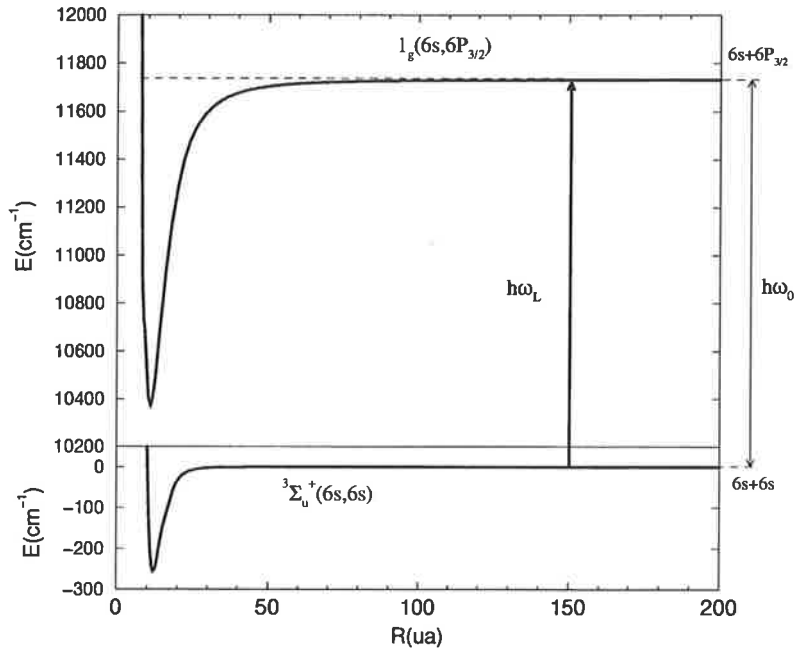


FIG. 3.3 – Photoassociation  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 1_g$ , à  $R=150$  ua. Potentiels électroniques de l'état fondamental  $a^3\Sigma_u^+$  du  $Cs_2$  (limite de dissociation  $6s + 6s$ ) et de l'état excité  $1_g$ , qui dissocie vers  $6s + 6P_{3/2}$ . L'origine des énergies est  $6s + 6s$ .

### 3.5 Photoassociation: $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 1_g$

Considérons la photoassociation des deux atomes froids de césium en état fondamental: à  $R = 150$  ua, ils absorbent un photon d'énergie  $\hbar\omega_L$  pour former une molécule de  $Cs_2$  dans l'état moléculaire excité  $1_g(6s, 6P_{3/2})$  (voir la figure 3.3). Dans les conditions de l'expérience d'Orsay, l'intensité du laser de photoassociation était d'environ  $1000$   $W/cm^2$ . Nous allons nous placer dans les conditions de l'expérience, pour une température dans la piège magnéto-optique égale à la température Doppler du césium, qui est de  $0.125$  mK.

Considérons que l'énergie  $\hbar\omega_L$  du photon absorbé correspond à un décalage vers le rouge par rapport à la transition atomique  $6s \rightarrow 6P_{3/2}$  qui est  $\hbar\Delta_L = \hbar\omega_0 - \hbar\omega_L = 1$   $cm^{-1}$ .

Ceci suppose qu'on excite vers des états vibrationnels du potentiel  $1_g$  situés à  $-1$   $cm^{-1}$  sous le seuil de dissociation. À cette énergie, les fonctions vibrationnelles ont autour de 290 noeuds et l'écart entre les niveaux du potentiel  $1_g$  est d'environ  $0.05$   $cm^{-1}$ .<sup>20</sup>

On utilise le modèle de la quasimolécule à deux états qui a été exposé antérieurement. Dans l'approximation de l'onde tournante, l'étude dépendant du temps du système conduit aux équations couplées pour les fonctions vibrationnelles correspondant aux deux voies électroniques:

<sup>20</sup>. Dans le chapitre suivant sera étudié un processus inverse à celui-ci, la photodissociation, dont l'état initial est justement une fonction vibrationnelle  $1_g$ , avec l'énergie de liaison de  $-0.99$   $cm^{-1}$ ,  $v=290$ . Elle est représentée dans la figure 4.1a.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \chi_{3\Sigma_u^+}(R, t) \\ \chi_{1_g}(R, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + U'_{3\Sigma_u^+}(R) & \hbar\Omega \\ \hbar\Omega & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + U'_{1_g}(R) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_{3\Sigma_u^+}(R, t) \\ \chi_{1_g}(R, t) \end{pmatrix} \quad (3.144)$$

avec l'état initial

$$\begin{pmatrix} \chi_{3\Sigma_u^+}(R; 0) \\ 0 \end{pmatrix}$$

$\chi_{3\Sigma_u^+}(R; 0)$  sera défini comme un paquet gaussien donné par la formule 3.142.

Les potentiels  $U'_{3\Sigma_u^+}(R)$  et  $U'_{1_g}(R)$  sont les potentiels électroniques qui se croisent à  $R=150$  ua (dans la figure 3.4b est montrée la zone du croisement).

Nous avons supposé un **couplage**  $\hbar\Omega = 0.0584 \text{ cm}^{-1} = 0.2661 \times 10^{-6} \text{ ua}$ . Il correspond à une **intensité du laser**  $I \approx 860 \text{ W/cm}^2$  pour une polarisation linéaire  $\pi$  du laser de photoassociation. Pour une polarisation circulaire  $\sigma^+$ ,  $\sigma^-$  l'intensité du laser donnant ce couplage est  $I \approx 14 \text{ kW/cm}^2$ .

On suppose une température égale à la température Doppler du césium,  $T_{Doppler}^C = 0.125 \text{ mK}$ .

**Le paquet initial gaussien** (fig. 3.4a) est centré au croisement, donc  $R_0 = 150 \text{ ua}$  et son impulsion correspond à l'impulsion la plus probable d'une distribution Maxwell à  $T_{Doppler}^C$ , calculé avec la formule 3.143:  $p_0 = -9.8 \times 10^{-3} \text{ ua}$ . La vitesse relative des deux atomes de césium pour ce  $p_0$  est  $v_0 = \frac{p_0}{\mu} \approx 18 \text{ cm/s}$ . On va présenter les résultats du calcul pour la **largeur du paquet initial**  $a = 10 \text{ ua}$ . L'énergie initiale du paquet est  $E_{init} = -0.98 \text{ cm}^{-1}$ .

L'évolution temporelle est montrée pour une **période de 2400 ps**, sur une grille spatiale de  $N=4096$  points, avec un pas  $dR = 0.04687 \text{ ua}$ . La longueur de la grille est  $L \approx 200 \text{ ua}$ .

Dans la figure 3.4c) est montrée l'évolution des populations  $\mathcal{P}_G(t)$ ,  $\mathcal{P}_E(t)$  sur les deux voies:

$$\mathcal{P}_G(t) = \langle \chi_G(R; t) | \chi_G(R; t) \rangle \equiv \int_0^L |\chi_{3\Sigma_u^+}(R, t)|^2 dR \quad (3.145)$$

$$\mathcal{P}_E(t) = \langle \chi_E(R; t) | \chi_E(R; t) \rangle \equiv \int_0^L |\chi_{1_g}(R, t)|^2 dR \quad (3.146)$$

À  $t$  donné,  $\mathcal{P}_G(t) + \mathcal{P}_E(t) = 1$ . À  $t=0$ ,  $\mathcal{P}_G(0) = 1$

Les figures 3.5, 3.6 et 3.7 montrent l'évolution temporelle des paquets  $|\chi_{3\Sigma_u^+}(R, t)|$  et  $|\chi_{1_g}(R, t)|$ .

On va observer deux types de phénomènes au cours de l'évolution: le **transfert de population** entre les deux voies, dû au couplage  $\hbar\Omega$ , transfert qui est **opéré au point du croisement**  $R_0$ , et d'autre part le **mouvement de vibration de chaque paquet dans son puits de potentiel**. L'échange de population entre les deux voies se fait continuellement, tant qu'il y a suffisamment de population présente au point Condon  $R_0$ , soit sur une voie, soit sur l'autre. Le point  $R_0$  est le point qui "alimente" la population vibrationnelle sur chaque voie. Pour chacun des deux processus existe des temps caractéristiques, qui apparaissent plus ou moins clairement sur les résultats, à cause du mélange et de leur influence réciproque. Si on regarde l'évolution des populations, dans la figure 3.4c), on se rends compte à quel point ce mélange est fort, dans notre cas.

On va essayer de faire une analyse des résultats, en séparant plusieurs étapes dans l'évolution. Le couplage  $\hbar\Omega$  provoque des oscillations de Rabi en  $\sin^2(\Omega t)$  qui peuvent être observées sur les

populations  $\mathcal{P}_G(t)$  et  $\mathcal{P}_E(t)$ . La période de Rabi est  $T_{Rabi} = \frac{\pi}{\Omega} = 286$  ps. On peut la voir au début de l'évolution, mais partiellement: le maximum de passage d'une voie à l'autre est atteint vers 130 ps, ce qui représente à peu près la moitié de la période de Rabi. Avant qu'on voit complètement cette oscillation, la vibration des paquets dans chaque puits devient plus importante, et entraîne les populations vers la zone interne. Pour caractériser la vibration à une énergie donnée, on va faire appel à un autre temps caractéristique qui est la période classique d'oscillation dans le puits  $1_g$ , calculée à partir des énergies des niveaux vibrationnels<sup>21</sup> situés autour de  $E = -\hbar\Delta_L = -1$  cm<sup>-1</sup>. Cette période est  $T_{vib} = T_{cl}(E) \approx 600$  ps.

Regardons la figure 3.5 pour voir la manière dont se fait le passage de l'état fondamental à l'état excité: une partie de la population  $^3\Sigma_u^+$ , celle qui se trouve autour du point Condon  $R_0$ , passe sur la voie  $1_g$ . Le paquet gaussien reste creux autour du son centre et se partage en deux: une partie qui s'avance dans la zone interne du potentiel  $^3\Sigma_u^+$ , et l'autre qui reste à grandes distances et ne pourra pas être entraînée par le potentiel en  $-\frac{C_6}{R^6}$  du fondamental: elle va de préférence s'élargir vers la zone des grandes R, car, en général, l'impulsion du paquet initial est trop petite pour l'apporter au croisement et la transférer sur la voie excitée. Ce creux dans le paquet initial est de même type que "the dynamical hole" observé dans l'article de U. Banin et al [78], et qui provenait de l'excitation impulsive à partir de l'état fondamental. À 200 ps, ce qui pouvait passer de  $^3\Sigma_u^+$  sur  $1_g$  était passé, et même le retour de population de  $1_g$  vers  $^3\Sigma_u^+$  s'était mis en fonction, mais parce que les deux paquets s'avancent dans les puits de potentiel, la zone du point de croisement reste vide de population et le transfert d'une voie à l'autre s'arrête jusqu'à 600 ps. Vers  $t=600$  ps, le paquet  $1_g$  revient vers le point  $R_0$  (l'oscillation dans le puits  $1_g$  correspond bien à  $T_{cl}(E) \approx 600$  ps) et alors il y a passage de population de  $1_g$  vers  $^3\Sigma_u^+$ . Il faut voir que même dans sa vibration, le paquet  $1_g$  reste dans la zone de grandes distances, 50 - 100 ua. Pratiquement il n'y a pas de population  $1_g$  à  $R < 50$  ua.

À 700 ps, la population  $1_g$  qui a repassé sur  $^3\Sigma_u^+$  reforme un paquet autour du point Condon. En même temps, le paquet  $^3\Sigma_u^+$  s'est élargi et a occupé les distances interatomiques intermédiaires. Entre 1000 ps et 1800 ps il y a un très faible échange entre les deux voies, car la population  $^3\Sigma_u^+$  est active à  $R < 100$  ua, et fort présente dans la zone interne. Le paquet  $1_g$  vibre faiblement aux grandes distances, avec son maximum au point  $R_0$  qui tient vif l'échange permanent avec la voie  $^3\Sigma_u^+$ . Après 2000 ps, les oscillations de Rabi peuvent de nouveau être vues, cette fois entièrement, car le paquet  $^3\Sigma_u^+$  s'est élargi partout, y compris dans la zone du point Condon  $R_0$ , ce qui fait que beaucoup plus de population est disponible pour le transfert et reste concentrée dans l'échange entre les deux voies.

- Paquet initial  $^3\Sigma_u^+$  d'extension spatiale plus petite.

Si on fait le même calcul avec une largeur en position plus petite pour le paquet initial gaussien, le commentaire de nos résultats ne va pas changer. Un paquet plus étroit en position signifie un paquet plus large en impulsion. Sa distribution dans l'espace des impulsions va s'étendre donc vers de valeurs d'impulsion plus grandes qu'auparavant. Dans son mouvement dans l'état fondamental  $^3\Sigma_u^+$ , ce paquet sera plus vite accéléré vers les petites distances et ses composantes d'impulsion grande vont contribuer à un mouvement et un élargissement plus rapides dans l'état fondamental. Dans la figure 3.8c) on montre l'évolution des populations obtenue pour un paquet initial avec la largeur  $a=5$  ua (représenté dans la figure 3.8a). Il n'y a pas une différence essentielle par rapport aux résultats qu'on vient de présenter, pas pour le transfert de population sur la voie excitée. Bien

21.  $\frac{E_{v+1}-E_v}{\hbar} \approx \omega_{cl}(E) = \frac{2\pi}{T_{cl}(E)}$

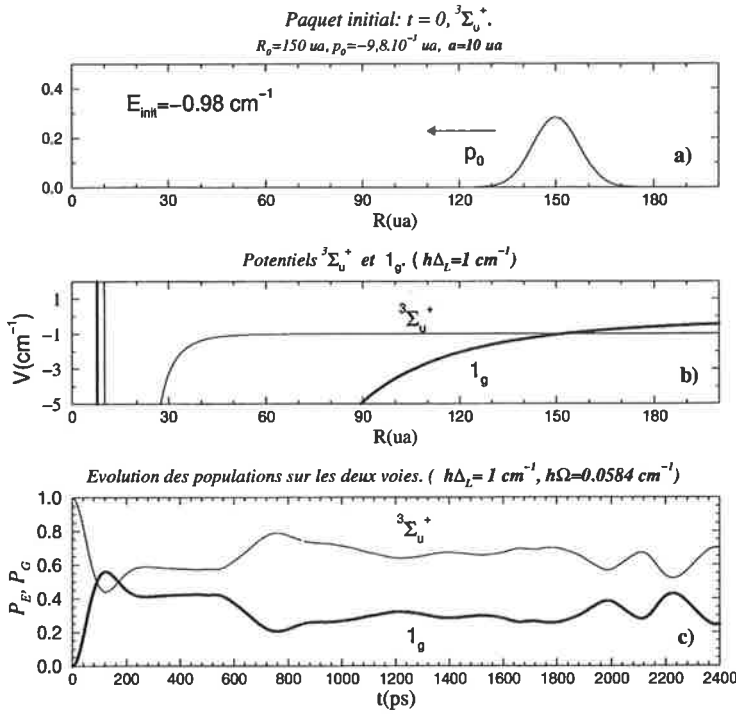


FIG. 3.4 – a) Paquet initial dans l'état  $^3\Sigma_u^+$ , avec la largeur  $a=10$  ua . b) Croisement des potentiels  $1_g$  et  $^3\Sigma_u^+$ , correspondant au décalage  $\hbar\Delta_L = 1$   $cm^{-1}$ . c) Évolution des populations sur les deux voies, pour le couplage  $\hbar\Omega = 0.0584$   $cm^{-1}$ . Entre 2000 et 2400 ps on voit des oscillations de Rabi avec la période  $T_{Rabi} \approx 280$  ps.

sûr, la dynamique dans l'état fondamental n'est pas la même.

### Formule Landau-Zener pour le calcul de la probabilité d'excitation sur la voie $1_g$

On pourrait essayer de voir le résultat donné par un formule de type Landau-Zener [79] pour la probabilité d'excitation au point du croisement, même si l'équivalent semiclassique pour un paquet gaussien placé au croisement et qui y reste pendant l'interaction qui dure longtemps, est difficile à trouver. Il y a quand même deux points du notre modèle pour lesquelles la liaison avec la formule Landau-Zener peut être faite: 1) l'excitation est localisé dans la zone du croisement, 2) on modélise une situation dans laquelle la probabilité que la photoassociation se produise est plutôt grande. Il est évident que si on place le paquet gaussien de l'état fondamental avec son maximum au point du croisement, on a choisi un cas favorable à la photoassociation. On s'attend à voir ça dans le résultat Landau-Zener.

La probabilité Landau-Zener d'excitation est donnée par la formule:

$$P_{exc} = P_{LZ} = 1 - e^{-2\pi\Lambda}, \quad \Lambda = \frac{(\hbar\Omega)^2}{\hbar\alpha v_C} \quad (3.147)$$

$\hbar\Omega$  est l'interaction au point du croisement  $R_0$ ,  $v_C$  est la vitesse au point du croisement (sur la voie

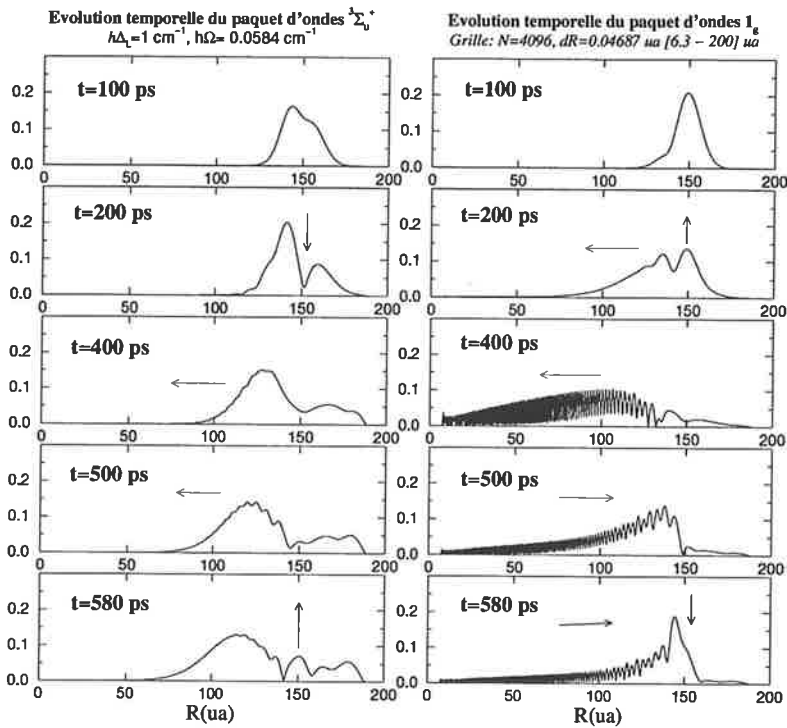


FIG. 3.5 – Évolution temporelle des paquets d'ondes (paquet initial  $^3\Sigma_u^+$  de largeur  $a = 10$  ua) jusqu'à 600 ps, interval temporel qui correspond à la période d'oscillation classique dans le puits  $1_g$  à l'énergie de  $-1$   $\text{cm}^{-1}$ . Les flèches horizontales indiquent la vibration dans le puits, celles verticales l'effet du couplage au point de croisement.

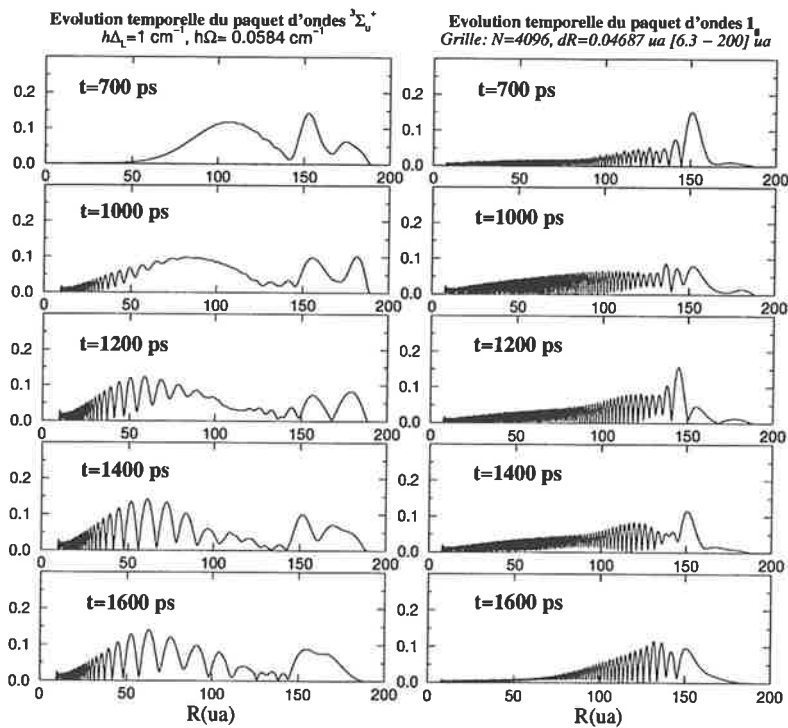


FIG. 3.6 – Évolution temporelle des paquets d'ondes dans l'intervalle [700 - 1600] ps.

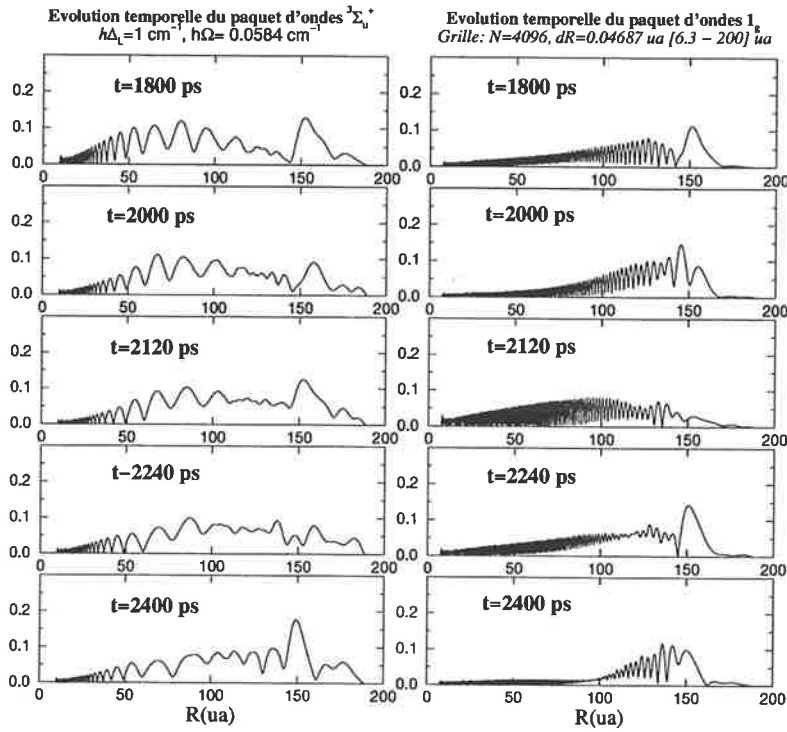
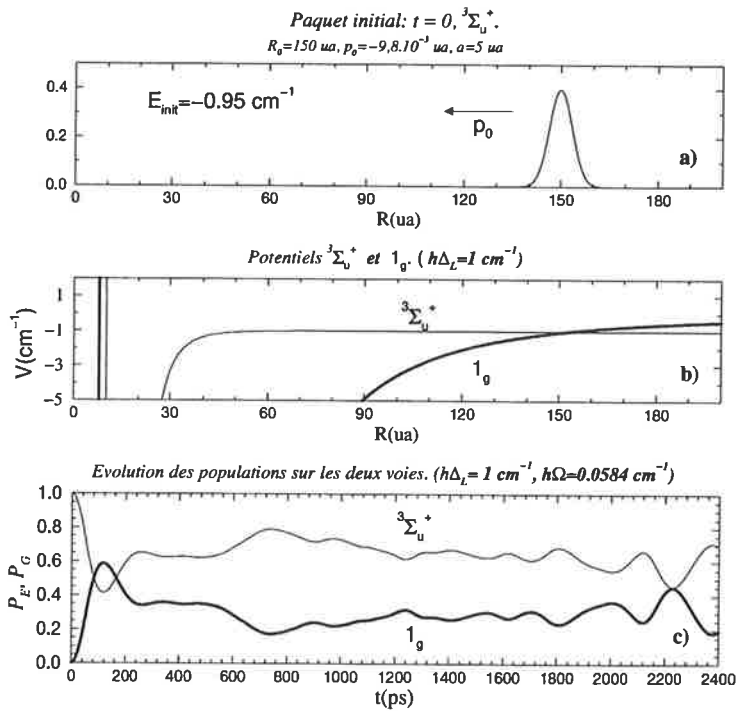


FIG. 3.7 – Évolution temporelle des paquets d'ondes dans l'intervalle [1800 - 2400] ps.


 FIG. 3.8 – a) Paquet initial dans l'état  $^3\Sigma_u^+$  d'extension spatiale plus petite: largeur  $a=5$  ua, dans les mêmes conditions que dans le cas précédent. b) Croisement des potentiels  $1_g$  et  $^3\Sigma_u^+$ , correspondant au décalage  $\hbar\Delta_L = 1$   $\text{cm}^{-1}$ . c) Évolution des populations sur les deux voies, pour le couplage  $\hbar\Omega = 0.0584$   $\text{cm}^{-1}$ .

initiale), et  $\alpha$  est la différence de pente des deux courbes dans la zone du croisement:

$$\alpha = \left| \frac{\partial}{\partial R} (U_E(R) - U_G(R)) \right|_{R_0} = \left| \frac{\partial}{\partial R} \left( -\frac{C_3}{R^3} - \hbar\Delta_L \right) \right|_{R_0} = 3C_3 R_0^{-4}. \quad (3.148)$$

Dans la formule écrite ci-dessus on a tenu compte qu'au point du croisement le potentiel  $1_g$  est en  $-\frac{C_3}{R^3}$  et le potentiel de l'état fondamental est plat.<sup>22</sup>

Dans le modèle Landau-Zener, la probabilité de passer dans l'état excité  $1_g$  est d'autant plus grande que le décalage  $\hbar\Delta_L$  et la vitesse dans la zone du croisement sont plus petites; elle croit avec le couplage  $\hbar\Omega$ .

Pour l'état  $1_g$ ,  $C_3 = 16.2 \text{ ua}$  [58]. Si la valeur de la vitesse  $v_C$  au point du croisement est prise comme étant la vitesse du centre du paquet gaussien dans l'état initial, c'est-à-dire  $v_C = \frac{p_0}{\mu}$ , alors, pour les valeurs  $p_0 = -9.8 \times 10^{-3} \text{ ua}$ ,  $\hbar\Delta_L = 1 \text{ cm}^{-1} = 0.4556 \times 10^{-5} \text{ ua}$  ( $R_0 = 150 \text{ ua}$ ) et le couplage  $\hbar\Omega = 0.0584 \text{ cm}^{-1} = 0.2661 \times 10^{-6} \text{ ua}$ , **on obtient une probabilité Landau-Zener de passage sur la voie excitée  $1_g$  (calculée avec la formule 3.147) qui atteint l'unité:  $P_{exc} \approx 1$ .** Sans doute, la vitesse de passage très petite ( $p_0$  extrêmement petit) et la grande distance d'excitation  $R_0$  déterminent un  $\Lambda$  très grand qui rends la probabilité 1.

### Remarques

On a essayé de modéliser le processus de photoassociation induit par un cw-laser à une séparation atomique très grande,  $R = 150 \text{ ua}$ , dans les conditions les plus favorables possibles (de notre point de vue) pour que le processus ait lieu. La probabilité du passage *initial* de l'état fondamental à l'état excité est considerable, ce qui est indiqué également par le résultat de la formule Landau-Zener. Comme on peut facilement comprendre, on n'est pas du tout dans une situation semiclassique de type Landau-Zener, car même si le couplage est local, il ne cesse pas d'être actif en temps. Ce n'est pas un état vibrationnel  $1_g$  qui est formé, mais un paquet, qui vibre dans le potentiel  $1_g$  restant dans la zone des grandes  $R$ , en général au-delà de  $R=100 \text{ ua}$ . La population de l'état excité est loin d'avoir atteint une valeur stationnaire: la vibration des paquets dans les puits et le couplage continu provoquent des fluctuations permanentes. Tout de même, quel que soit la fraction de la population totale qui se trouve dans l'état excité, elle n'approche jamais la zone des petites séparations interatomiques. On a plutôt à faire à deux atomes séparés qu'à une "véritable molécule". La dynamique de formation de l'état excité à des conséquences non-négligeables sur l'état fondamental. Le couplage localisé à  $R_0$  est une source "d'excitation inverse": le mouvement sur  $^3\Sigma_u^+$  est considérablement changé à cause de la photoassociation.

22. Ceci détermine le point de croisement  $R_0$  comme étant lié au décalage en fréquence  $\hbar\Delta_L$  et au coefficient  $C_3$  de la manière suivante:  $R_0 = \left( \frac{C_3}{\hbar\Delta_L} \right)^{1/3}$ .



### 3.6 Photoassociation ${}^3\Sigma_u^+ \rightarrow 0_g^-$

On va passer maintenant à l'étude de la photoassociation dans un état moléculaire excité qui a des propriétés remarquables, car son potentiel électronique a une structure en double puits, avec une bosse située autour de 15 ua. Ce potentiel et son spectre expérimental de photoassociation [24], [25] sont décrits en détail dans le quatrième chapitre de la thèse. Son caractère spécial vient du fait qu'une telle structure permet l'effet tunnel vers la zone interne, ce qui provoque un piégeage de la population à très petites distances interatomiques. Ceci est intéressant parce que cette population a une grande probabilité de se désexciter vers des états vibrationnels liés peu excités de l'état fondamental, avec la formation de molécules froides. L'effet tunnel est très sensible à la hauteur et à la largeur de la bosse qui sépare les deux puits. Le chapitre 4 est consacré à une étude qui nous a permis de fixer certaines limites pour la hauteur de la bosse, qui permettent d'obtenir des résultats en accord avec ceux du spectre expérimental. Cette étude est basée sur le calcul stationnaire des niveaux et des fonctions vibrationnelles du potentiel  $0_g^-$ . Maintenant on va essayer de voir comment se manifeste l'effet tunnel dans une étude dépendant du temps et on va montrer des résultats obtenus en travaillant, successivement, avec deux des potentiels  $0_g^-$  qui seront étudiés dans le chapitre 4: celui dont la hauteur de la bosse va jusqu'à  $-5 \text{ cm}^{-1}$  et celui modifié pour obtenir des résultats en accord avec le spectre expérimental, ayant la bosse montée à  $1 \text{ cm}^{-1}$  et le puits interne abaissé de  $-40 \text{ cm}^{-1}$  par rapport au premier. Pour les deux, les résultats du calcul stationnaire sont montrés dans le chapitre 4. Un tel potentiel, à deux puits, a deux types de niveaux: ceux localisés dans le puits externe, et ceux qui appartiennent au puits interne. Par la photoassociation on excite à grandes distances les niveaux du puits externe. Ce qui est intéressant c'est de voir, pour des petits décalages en fréquence  $\hbar\Delta_L$ , l'effet tunnel vers la zone interne et aussi, la dynamique de cet effet tunnel.

L'interprétation théorique des traits du spectre expérimental qui sont la manifestation de l'effet tunnel vers la zone interne met en évidence l'importance du couplage entre le potentiel  $0_g^-(6S+6P_{3/2})$  et le potentiel  $0_g^-(6s+5d)$ . C'est ce couplage, localisé aux petites distances, qui pourrait expliquer la présence de certaines raies du spectre expérimental montrant l'effet tunnel. Un calcul dépendant du temps qui soit "complet" devrait donc introduire un deuxième potentiel excité  $0_g^-(5d)$  couplé avec  $0_g^-(6P_{3/2})$  aux petites distances. Les efforts numériques d'un tel calcul sont trop grands. Pour le moment, notre but est simplement d'explorer, dans une vision dépendante du temps, l'apparition de l'effet tunnel à différentes énergies. Ces résultats pourront être comparés avec ceux donnés par le calcul stationnaire.

On veut traiter la transition:

$${}^3\Sigma_u^+(\text{continuum}) \longrightarrow 0_g^-(\text{état vibrationnel lié}) \quad (3.149)$$

en la décrivant avec l'équation de Schrödinger temporelle, pour  $l = 0$ :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \chi_{3\Sigma_u^+}(R, t) \\ \chi_{0_g^-}(R, t) \end{pmatrix} \\ = \begin{pmatrix} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + U'_{3\Sigma_u^+}(R) & \hbar\Omega \\ \hbar\Omega & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + U'_{0_g^-}(R) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_{3\Sigma_u^+}(R, t) \\ \chi_{0_g^-}(R, t) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.150)$$

Les potentiels  $U'_{3\Sigma_u^+}$  et  $U'_{0_g^-}$  se croisent, à une énergie déterminée par  $\hbar\omega_L$  du champ laser (figure 3.10).

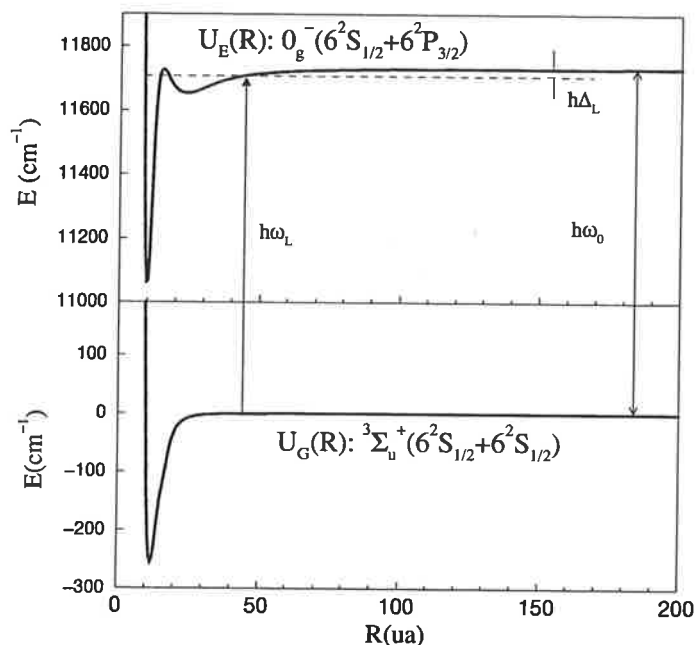


FIG. 3.9 – Potentiels électroniques de l'état fondamental  $a^3\Sigma_u^+$  du  $Cs_2$ , ayant comme limite de dissociation  $6^2S_{1/2} + 6^2S_{1/2}$  et de l'état excité  $0_g^-$ , qui dissocie vers  $6^2S_{1/2} + 6^2P_{3/2}$ . L'origine des énergies est  $6^2S_{1/2} + 6^2S_{1/2}$ .

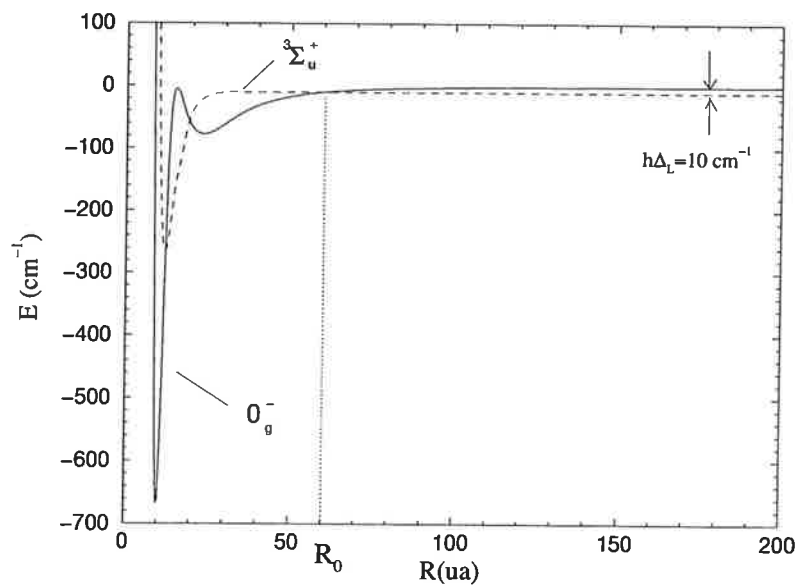


FIG. 3.10 – Les potentiels électroniques croisés  $U'_G(R)$  et  $U'_E(R)$ , des états  $a^3\Sigma_u^+$  et  $0_g^-$ , utilisés dans le calcul avec des paquets d'ondes. Leur différence asymptotique est égale à  $\hbar\Delta_L$ . Ici l'origine des énergies est  $6^2S_{1/2} + 6^2P_{3/2}$ .

Le couplage qui lie les deux voies correspond à une intensité du laser de photoassociation de l'ordre de  $200 \text{ W/cm}^2$ :  $\hbar\Omega = 0.026 \text{ cm}^{-1} = 0.1185 \times 10^{-6} \text{ ua}$ . Pour une polarisation linéaire  $\pi$  du champ, l'intensité du laser qui donne ce couplage est  $I \approx 150 \text{ W/cm}^2$ , alors que pour une polarisation circulaire  $\sigma^+$  ou  $\sigma^-$ , l'intensité correspondante est  $I \approx 170 \text{ W/cm}^2$ . La période de Rabi induite par ce couplage est  $T_{Rabi} = 640 \text{ ps}$ .

L'impulsion  $p_0$  du paquet initial est celle calculée à partir de la relation 3.143, pour une température  $T = 200 \text{ } \mu\text{K}$ :  $p_0 = -0.012 \text{ ua}$ , donc plus grand que dans le cas de la photoassociation vers  $1_g$ .

### 3.6.1 Potentiel $0_g^-(6s, 6p^2 P_{3/2})$ avec une bosse dont la hauteur va jusqu'à $-5 \text{ cm}^{-1}$

On va considérer comme potentiel  $0_g^-(6s, 6p^2 P_{3/2})$  le potentiel construit dans le cas  $c$  de Hund, à partir des potentiels  ${}^3\Sigma_g^+(6s + 6p)$  et  ${}^3\Pi_g(6s + 6p)$  du cas  $a$ , en mettant la structure fine atomique du niveau  $6p$ . Ce potentiel a une structure en *double puits*, avec une bosse située à  $15 \text{ ua}$ , et dont la hauteur va jusqu'à  $-5 \text{ cm}^{-1}$  sous la limite de dissociation  $6s^2 S_{1/2} + 6p^2 P_{3/2}$ . Ce potentiel va nous servir de modèle pour montrer des résultats dépendant du temps pour la photoassociation dans un état moléculaire excité dont le potentiel électronique permet l'effet tunnel vers la zone des distances interatomiques petites. Ces résultats pourront être comparés avec les résultats du calcul stationnaire montrés dans le chapitre 4.

Les niveaux vibrationnels du potentiel  $0_g^-$  sont décrits dans le chapitre 4. Dans la figure 5.7 sont représentées les constantes rotationnelles des niveaux en fonction d'énergie, ce qui donne une image claire du partage des niveaux entre les deux puits. Nous sommes intéressés des niveaux qui sont près du seuil et qui peuvent manifester de l'effet tunnel. À environ  $-10 \text{ cm}^{-1}$  se trouve le dernier niveau du puits interne (voir la figure 5.7b), et une première question qu'on peut se poser est si ce niveau peut être "vu" par photoassociation à grandes distances, c'est-à-dire s'il y a de l'effet tunnel à cette énergie. Dans notre calcul on va simuler l'excitation à grandes distances des niveaux du potentiel  $0_g^-(6s, 6p^2 P_{3/2})$  situés à  $-10, -5, -3, -2 \text{ cm}^{-1}$  sous la limite de dissociation. Ainsi on peut voir la différence entre une fonction vibrationnelle sortie du calcul des vecteurs propres et le paquet vibrationnel (même si "presque une fonction") qui s'installe par photoassociation. On peut également observer comment se comporte l'effet tunnel en temps, et dans quelle mesure la vibration dans le puits et l'échange de population entre les deux voies sont importantes.

Dans tous ces cas, le couplage entre les deux voies est considéré le même, c'est-à-dire  $\hbar\Omega = 0.026 \text{ cm}^{-1}$ .

### Évolution temporelle de la photoassociation pour plusieurs décalages en fréquence: $\hbar\Delta_L = 10, 5, 3, 2 \text{ cm}^{-1}$

**Cas A.**  $\hbar\Delta_L = 10 \text{ cm}^{-1}$ . État vibrationnel  $0_g^-$  en dessous du sommet de la bosse. Effet tunnel et disparition possible de l'effet tunnel au cours du temps.

Les résultats du calcul sont montrés dans les figures 3.11 et 3.12. Seulement un petit pourcentage de la population totale passe sur la voie excitée  $0_g^-$ . Le maximum du passage se situe vers  $t=280 \text{ ps}$  (5/100 de la population totale), après elle diminue revenant sur la voie initiale. Ce maximum n'est pas loin de la moitié de la période de Rabi  $T_{Rabi} = 640 \text{ ps}$ . On perçoit cette modulation de

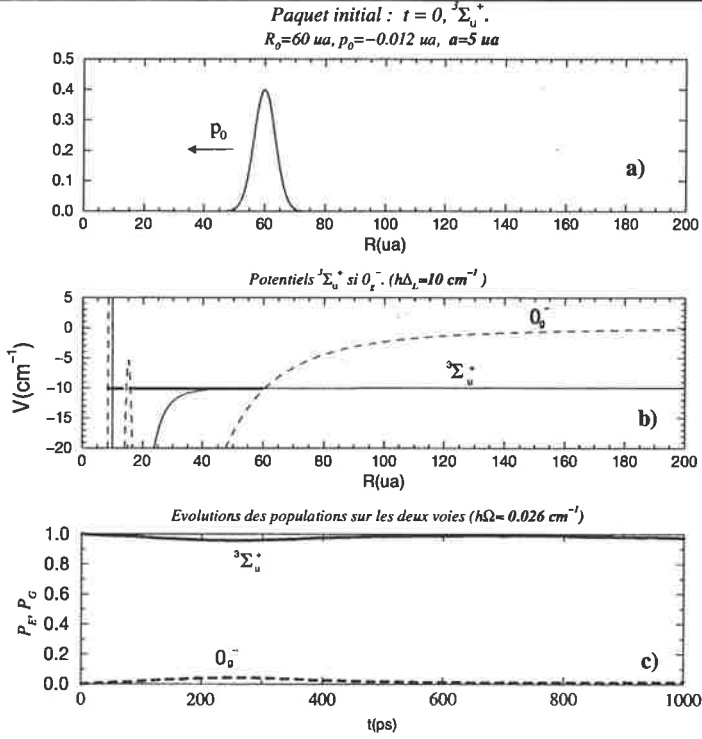


FIG. 3.11 – Cas A. a) Paquet initial gaussien  ${}^3\Sigma_u^+$ , centré au croisement, avec la largeur  $a=5 \text{ ua}$ . b) Croisement des potentiels  $0_g^-$  et  ${}^3\Sigma_u^+$ , correspondant au décalage  $\hbar\Delta_L = 10 \text{ cm}^{-1}$ , situé en-dessous de la bosse du potentiel  $0_g^-$ , dont la hauteur va jusqu'à  $-5 \text{ cm}^{-1}$ . c) Évolution des populations sur les deux voies, pour le couplage  $\hbar\Omega = 0.026 \text{ cm}^{-1}$ .

Rabi, mais comme la période est très grande, les paquets ont largement le temps de vibrer. À cette énergie, la période de vibration classique dans le puits externe est  $T_{cl}(E) = T_{vib} \approx 85 \text{ ps}$ .

Le point du croisement est situé à  $R_0 = 60 \text{ ua}$ , ce qui sera également le point tournant extérieur du paquet vibrationnel<sup>23</sup> avec 103 noeuds ( $v = 103$ ) formé par photoassociation. Dans la figure 5.8 du chapitre 4 sont montrés les résultats d'un calcul indépendant du temps qui donne les fonctions vibrationnelles du potentiel  $0_g^-$  autour de l'énergie  $-10 \text{ cm}^{-1}$ : un niveau du puits interne  $0_g^-$  est présent ici. Il y a de l'effet tunnel, mais les fonctions sont localisées soit dans l'un, soit dans l'autre puits. Regardons maintenant les résultats dépendants du temps: l'effet tunnel y apparait clairement. Le paquet  $0_g^-$  vibre dans son double puits, ce qui fait qu'à un moment donné il quitte complètement le puits interne: à  $t=600 \text{ ps}$  il n'y a point de population ici. À 1000 ps, la population sur  $0_g^-$  commence à augmenter, et les petites distances autour de la bosse sont de nouveau peuplées.

Les résultats obtenus avec un paquet initial de largeur  $a = 10 \text{ ua}$  sont montrés dans les figures 3.13. Tous les observations faites dans la section concernant la photoassociation vers  $1_g$  restent valables aussi dans ce cas.

**Cas B.**  $\hbar\Delta_L = 5 \text{ cm}^{-1}$ . Croisement des potentiels dans la zone du sommet de la bosse.

Beaucoup plus de population passe sur  $0_g^-$ , ce qui est normal, car la probabilité de photoassociation croit avec la diminution du  $\hbar\Delta_L$ . Le paquet vibrationnel formé a  $v = 121$ . La période de vibration classique est  $T_{cl}(E) = T_{vib} \approx 150 \text{ ps}$ , mais le paquet ne vibre pas, c'est une fonction vibrationnelle qui est formée. À cause de la bosse, la fonction d'onde  $0_g^-$  a une arche à  $R=15 \text{ ua}$  dont

23. À la différence de  $1_g$ , cette fois on est plus près de dire qu'un état vibrationnel est formé.

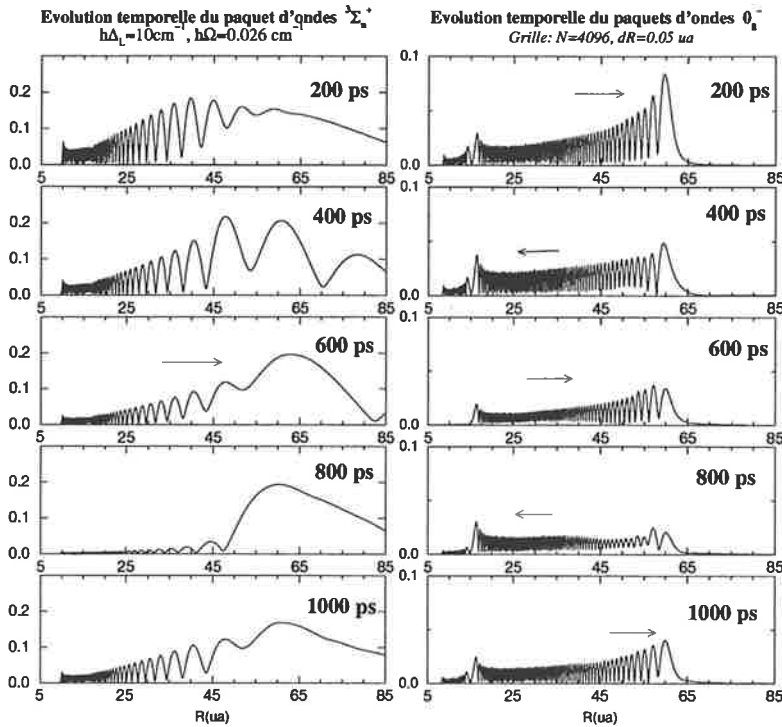


FIG. 3.12 – Cas A. Évolution temporelle des paquets d'ondes (paquet initial  ${}^3\Sigma_u^+$  de largeur  $a = 5$  ua). On voit la formation d'un état vibrationnel lié  $0_g^-$  ( $v=103$ ), et l'effet tunnel vers le puits interne. Vibration des paquets dans les puits de potentiel. La diminution de la population  $0_g^-$  accompagnée de vibration conduit à la disparition de la population de la zone interne: à  $t=600$  ps l'effet tunnel n'est plus "visible".

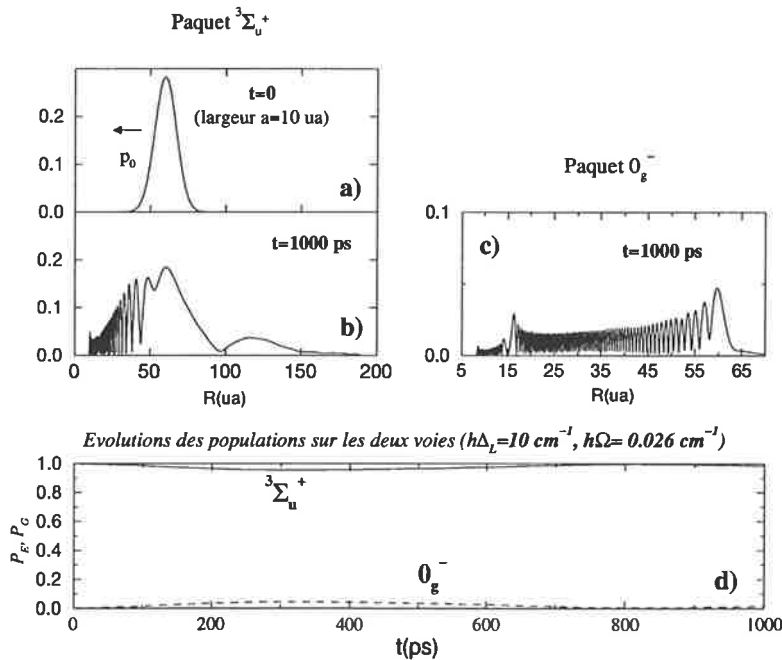


FIG. 3.13 – Cas A. a) Paquet initial  ${}^3\Sigma_u^+$  avec une largeur  $a = 10$  ua. b) Paquet  ${}^3\Sigma_u^+$  à  $t=1000$  ps. c) Paquet  $0_g^-$  à  $t=1000$  ps. d) Évolution des populations sur les deux voies.

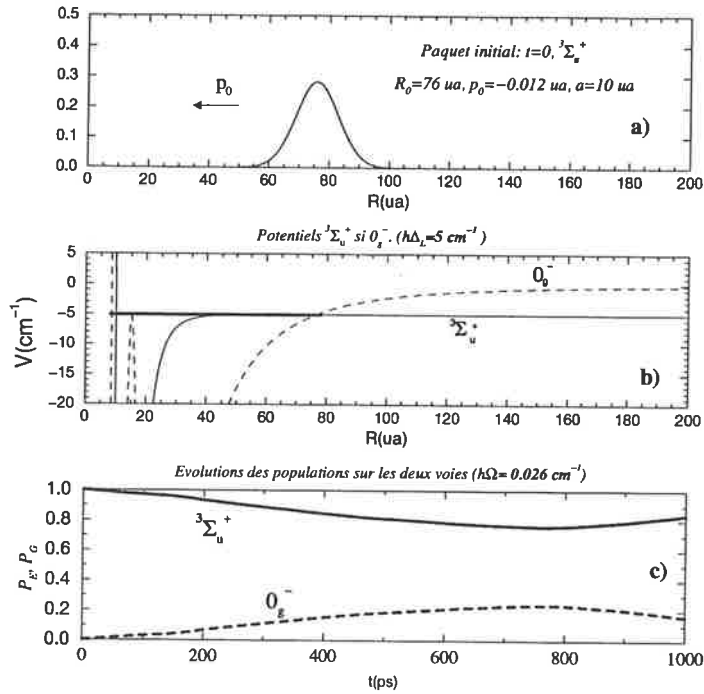


FIG. 3.14 – **Cas B.** a) Paquet initial gaussien  ${}^3\Sigma_u^+$ , avec la largeur  $a=10$  ua. b) Croisement des potentiels  $0_g^-$  et  ${}^3\Sigma_u^+$ , correspondant au décalage  $\hbar\Delta_L = 5$   $\text{cm}^{-1}$ . c) Évolution des populations sur les deux voies, pour le couplage  $\hbar\Omega = 0.026$   $\text{cm}^{-1}$ .

l'amplitude est comparable avec celui du point tournant externe, situé autour de  $R=75$  ua, ce qui indique une présence importante à  $R$  petit. C'est ce phénomène qui explique l'agrandissement des constantes rotationelles pour les niveaux vibrationnelles situés autour du sommet de la bosse (figure 5.7b) ).

**Cas C.**  $\hbar\Delta_L = 3$   $\text{cm}^{-1}$ . **Croisement des potentiels au-dessus du sommet de la bosse. Disparition possible au cours du temps de la population  $0_g^-$  de la zone interne.**

Nous sommes intéressés s'il y a de la population de l'état excité localisée à petit  $R$  et comment elle varie au cours du temps, et quels sont les changements qui interviennent quand l'état vibrationnel est de plus en plus près du seuil. C'est la barrière constituée par la bosse qui retient la population aux petites distances. Pour les énergies où la bosse n'existe plus, l'occupation à petit  $R$  va diminuer, et l'état se transforme dans un état "pure" de longue portée.

L'évolution des populations pour  $\hbar\Delta_L = 3$   $\text{cm}^{-1}$  est montrée dans la figure 3.16. Après un maximum autour de  $t=450$  ps, la population sur  $0_g^-$  diminue nettement. Si on regarde l'évolution des paquets au cours du temps (fig. 3.17) on voit que l'excitation ne produit pas un creux dans le centre du paquet gaussien, mais provoque une autre division de celui-ci, qui laisse le centre du paquet intact. Cela nous étonne en quelque sorte, mais il paraît que le passage de la population dans l'état excité s'est fait à un  $R$  plus petit que  $R_0$ ; on pourrait peut-être avancer l'idée d'un recouvrement Franck-Condon qui soit favorable à ce passage (?). À  $t=300$  ps, un paquet vibrationnel  $0_g^-$  avec  $v=133$  est formé. La présence du sommet de la bosse est encore sentie par la fonction d'onde. Au cours du temps, la diminution de la population et la vibration du paquet excité conduit à un paquet  $0_g^-$  localisé exclusivement aux grandes distances.

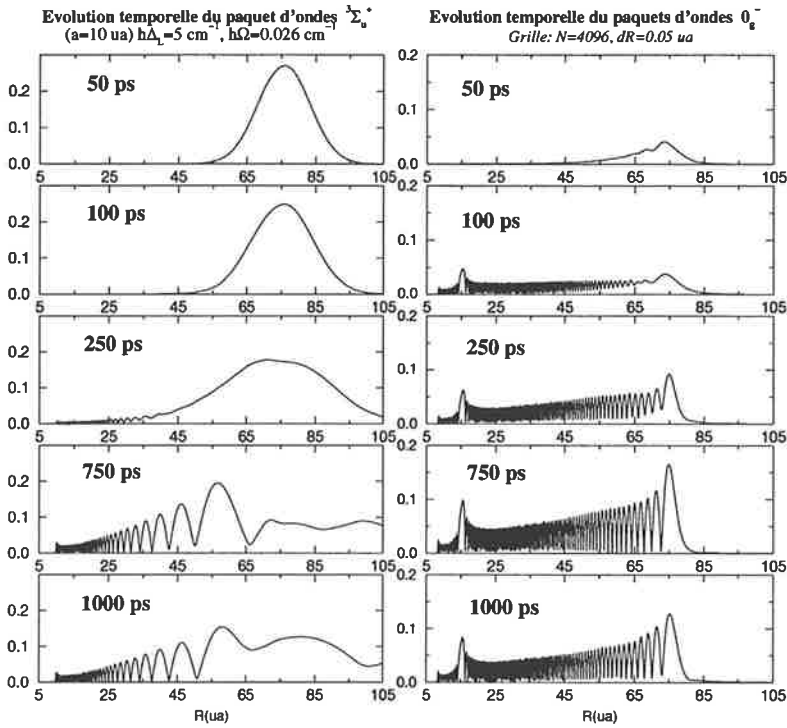


FIG. 3.15 – Cas B,  $\hbar\Delta_L = 5 \text{ cm}^{-1}$ . Évolution temporelle des paquets d'ondes. Formation d'un état vibrationnel avec  $v=121$ .

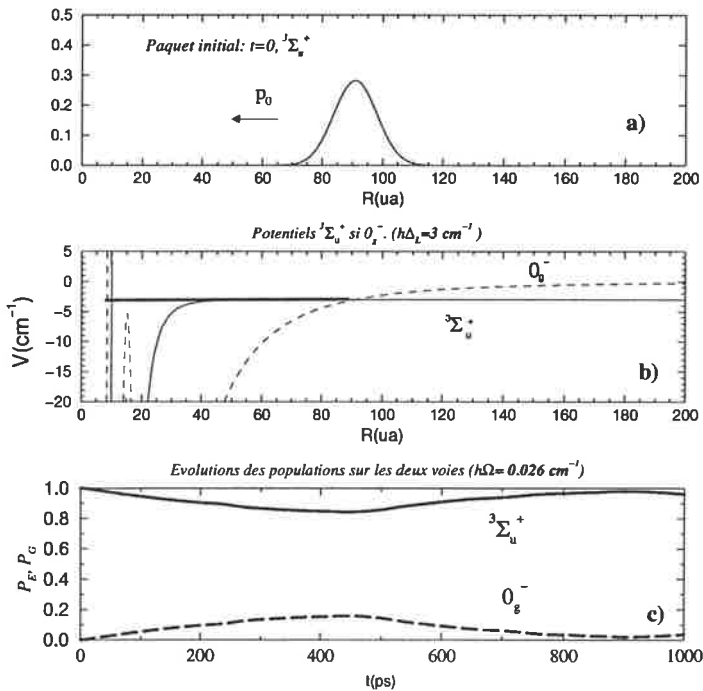


FIG. 3.16 – C. a) Paquet initial gaussien  ${}^3\Sigma_u^+$ , centré au croisement, avec la largeur  $a=10 \text{ ua}$ . b) Croisement des potentiels  $0_g^-$  et  ${}^3\Sigma_u^+$ , correspondant au décalage  $\hbar\Delta_L = 3 \text{ cm}^{-1}$ , situé au-dessus du sommet de la bosse du potentiel  $0_g^-$ . c) Évolution des populations sur les deux voies, pour le couplage  $\hbar\Omega = 0.026 \text{ cm}^{-1}$ .

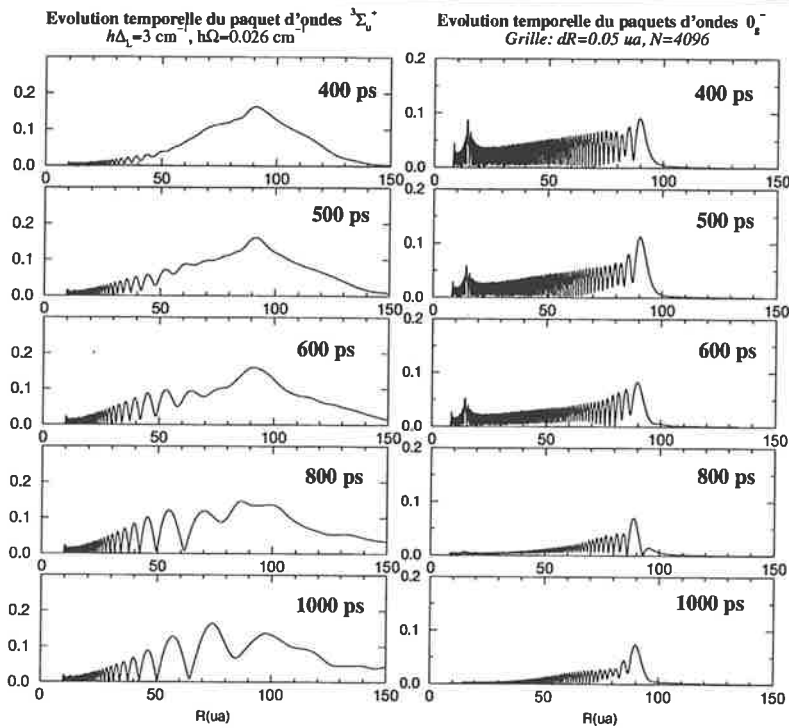


FIG. 3.17 – Cas C,  $\hbar\Delta_L = 3 \text{ cm}^{-1}$ . Évolution temporelle des paquets d'ondes. L'état vibrationnel formé a  $v=133$ .

#### Cas D. $\hbar\Delta_L = 2 \text{ cm}^{-1}$ . Croisement des potentiels au-dessus du sommet de la bosse.

Avec  $\hbar\Delta_L = 2 \text{ cm}^{-1}$ , on est bien au-dessus du sommet de la bosse (figure 3.18). La probabilité de photoassociation croît avec la diminution du  $\hbar\Delta_L$  [58], ce qui peut être compris dans les termes des recouvrements Franck-Condon de plus en plus favorables<sup>24</sup>.

La figure 3.19 montre la manière dont un état  $0_g^-$  avec  $v = 140$  est formée à partir du paquet gaussien de l'état fondamental. Les vibrations des paquets, aussi que la croissance ou la diminution de la population dans la zone du croisement sont indiqués avec des flèches sur les figures.

24. la formule Landau-Zener contient aussi ce rapport entre les deux grandeurs.



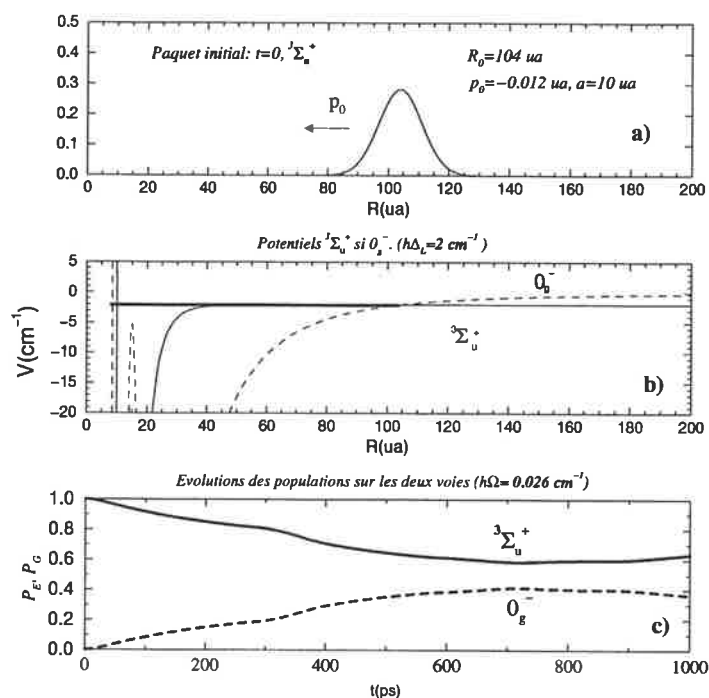


FIG. 3.18 – D. a) Paquet initial gaussien  $^3\Sigma_u^+$ , centré au croisement, avec la largeur  $a=10$  ua. b) Croisement des potentiels  $0_g^-$  et  $^3\Sigma_u^+$ , correspondant au décalage  $\hbar\Delta_L = 2$   $\text{cm}^{-1}$ , situé au-dessus du sommet de la bosse du potentiel  $0_g^-$ . c) Évolution des populations sur les deux voies, pour le couplage  $\hbar\Omega = 0.026$   $\text{cm}^{-1}$ .

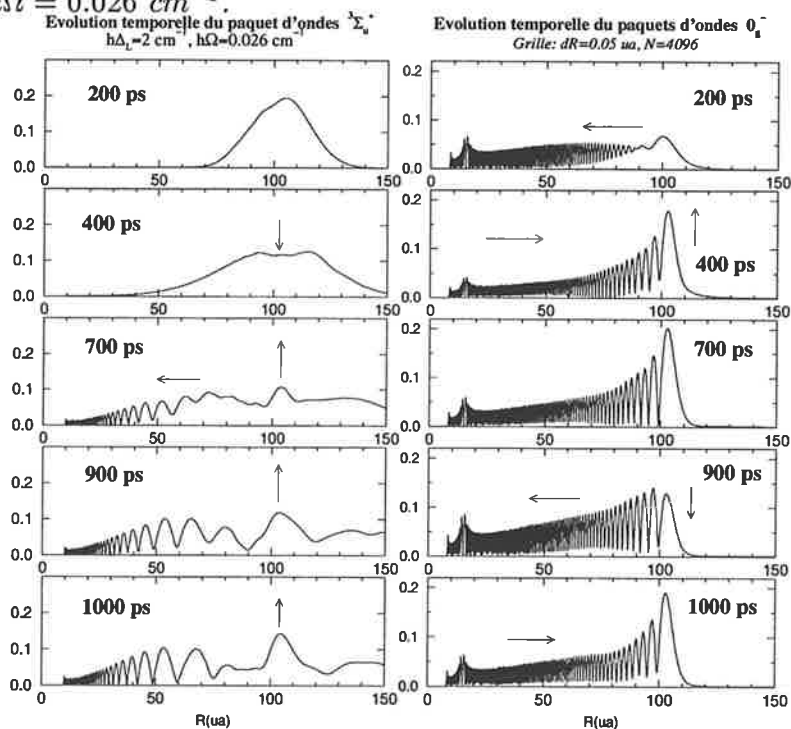


FIG. 3.19 – Cas D,  $\hbar\Delta_L = 2$   $\text{cm}^{-1}$ . Évolution temporelle des paquets d'ondes. L'état vibrationnel formé a  $v=140$ . Les flèches horizontales montrent la vibration dans les puits, les flèches verticales l'effet du couplage localisé au croisement.

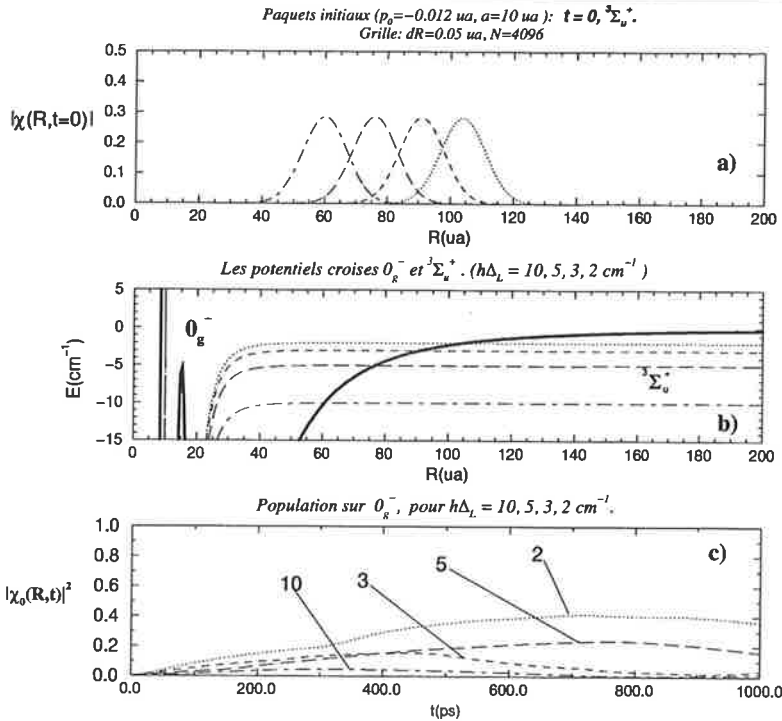


FIG. 3.20 – Évolution de la population  $0_g^-$  pour différents  $\hbar\Delta_L$ . Le passage sur la voie excitée croît avec la diminution de  $\hbar\Delta_L$ .

### Formule Landau-Zener pour le calcul des probabilités d'excitation sur la voie $0_g^-$ , pour différents décalages en fréquence $\hbar\Delta_L$ .

On peut appliquer la formule Landau-Zener 3.147 pour calculer les probabilités d'excitation sur  $0_g^-$  dans les cas présentés, pour lesquels le couplage et l'impulsion au croisement sont:  $\hbar\Omega = 0.026 \text{ cm}^{-1} = 0.1185 \times 10^{-6} \text{ ua}$ , et  $p_0 = -0.012 \text{ ua}$  ( $v_C = \frac{2a}{\mu}$ ). Le coefficient  $C_3$  pour le potentiel  $0_g^-$  est  $C_3 = 10.47 \text{ au}$  [42], [25]. Pour  $\hbar\Delta_L = 10 \text{ cm}^{-1}$ ,  $5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3 \text{ cm}^{-1}$  et  $2 \text{ cm}^{-1}$  ( $R_0 = 60 \text{ ua}$ ,  $76 \text{ ua}$ ,  $91 \text{ ua}$ ,  $104 \text{ ua}$ ) les valeurs des probabilités Landau-Zener sont les suivantes:

$$P_{LZ}^{\Delta=10} = 0.31, \quad P_{LZ}^{\Delta=5} = 0.61, \quad P_{LZ}^{\Delta=3} = 0.86, \quad P_{LZ}^{\Delta=2} = 0.96 \quad (3.151)$$

Elles ne décrivent en rien les processus qu'on vient de présenter, à part la loi qualitative de croissance de la probabilité de passage dans l'état excité avec la diminution du décalage  $\hbar\Delta_L$ .

Sur la figure 3.20c) est montrée l'évolution de la population sur la voie excitée  $0_g^-$  pour ces différents décalages  $\hbar\Delta_L$ , sur une période de 1000 ps au cours du processus de photoassociation tel qu'il est simulé dans notre modèle. Ce modèle a considéré comme état initial le même paquet gaussien, chaque fois centré au croisement des potentiels couplés. L'intensité  $\hbar\Omega$  du couplage est également la même pour tous les cas. Comme les formules obtenues dans le cadre d'un modèle stationnaire [58] la montrent (aussi que la formule Landau-Zener), l'excitation est favorisée par une valeur plus petite de  $\hbar\Delta_L$ . Dans le modèle dépendant du temps, l'aspect nouveau qui est ajouté vient de la fluctuation de la population entre les deux voies au cours de la photoassociation, ce qui fait que d'autant  $\hbar\Delta_L$  est petit, plus de population passe plus de temps sur la voie excitée. Comme on a vu dans le cas  $1_g$ , avec le temps qui passe une partie de la population revient sur la voie initiale; cette période caractéristique pour l'échange de population n'est pas simplement la période de Rabi

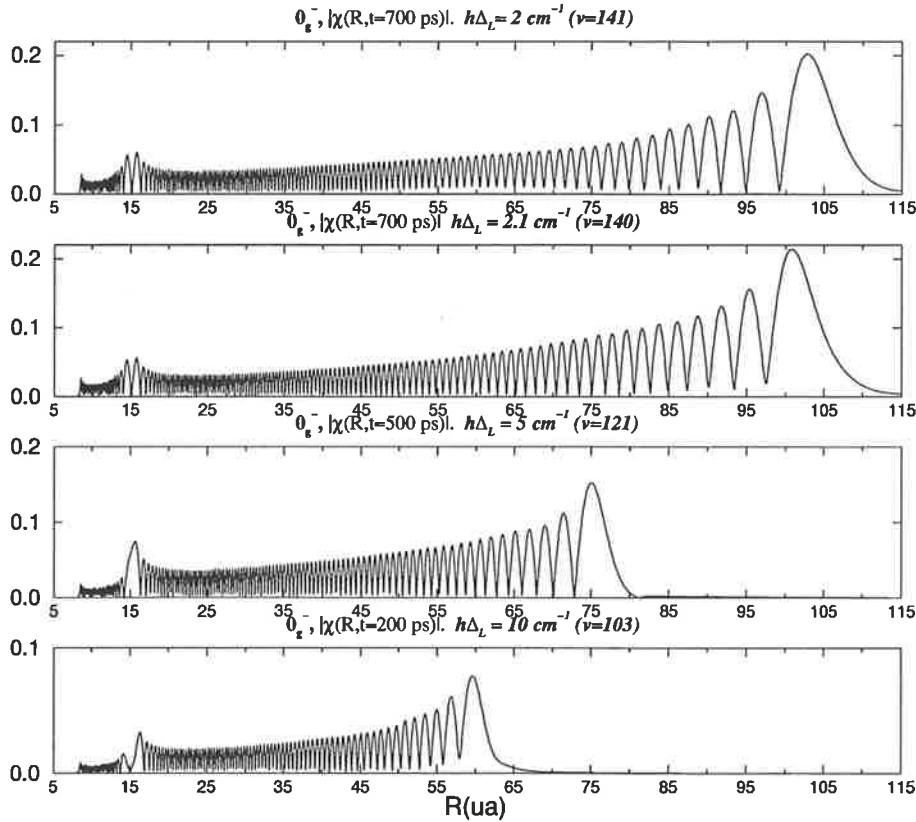


FIG. 3.21 – Fonctions vibrationnelles obtenues pour différents  $\hbar\Delta_L$  au cours de la photoassociation

(qui ici est la même pour tous les cas), mais est également influencée par la vibration dans le puits et par le pourcentage de la population totale qui passe dans l'état excité.

### États vibrationnels $0_g^-$ formés au cours du temps par photoassociation

On devrait plutôt dire *paquets vibrationnels*, mais, même s'ils vibrent légèrement dans le puits  $0_g^-$  sur des périodes caractéristiques de l'ordre de centaines de picosecondes, ces paquets ont un certain caractère stationnaire. Pour  $\hbar\Delta_L = 5 \text{ cm}^{-1}$  et  $2 \text{ cm}^{-1}$  on le voit très bien. En plus, une fois le paquet installé, son nombre de noeuds (marqué chaque fois comme nombre quantique de vibration  $v$ ), ne change pas au cours du temps. Les énergies (correspondant au  $\hbar\Delta_L$  auxquels elles ont été obtenues), aussi que les nombres quantiques de vibration  $v$  des fonctions vibrationnelles montrées sur la figure 3.21 sont en très bon accord avec le calcul stationnaire donnant les niveaux vibrationnels du potentiel  $0_g^-$ . En ce qui concerne leur localisation en  $R$ , elles gardent bien sûr les traits des fonctions vibrationnelles de longue portée (c'est-à-dire localisation principale au point tournant externe), sauf qu'elles sont plus partagées entre les deux puits  $0_g^-$  par rapport à ce qu'on pourrait voir dans un calcul stationnaire des fonctions propres. La dynamique rend plus visible l'effet tunnel, mettant plus en valeur la communication entre les deux puits  $0_g^-$ .

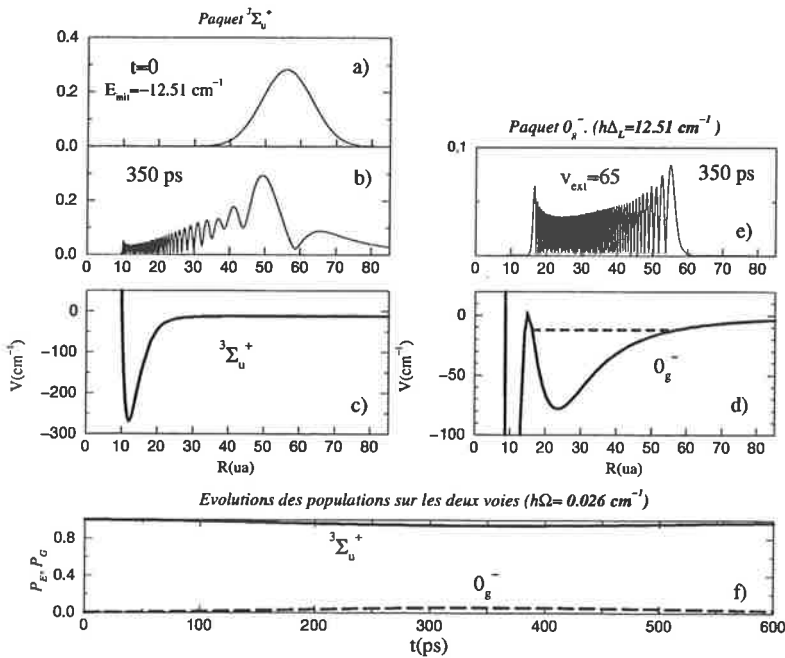


FIG. 3.22 –  $\hbar\Delta_L = 12.51 \text{ cm}^{-1}$ . a) Paquet initial  $^3\Sigma_u^+$ . b) Le paquet  $^3\Sigma_u^+$  à  $t=350 \text{ ps}$ . c) Puits de potentiel  $^3\Sigma_u^+$ . d) Puits de  $0_g^-$  modifié, avec le sommet de la bosse à  $1 \text{ cm}^{-1}$ . (pour les deux potentiels l'origine des énergies est  $6s + 6p^2 P_{3/2}$ ) e) État vibrationnel formé par photoassociation dans le puits externe  $0_g^-$ , à  $t=350 \text{ ps}$ . f) L'évolution des populations sur les deux voies couplés.

### 3.6.2 Potentiel $0_g^-(6s, 6p^2 P_{3/2})$ modifié, avec une bosse dont la hauteur va jusqu'à $1 \text{ cm}^{-1}$

Dans le chapitre 4 est discuté en détail l'origine du potentiel appelé ici  $0_g^- \text{ modifié}$ . Ici on va seulement parler de sa caractéristique nouvelle qui influence le plus les résultats qui seront présentés, qui consiste dans le fait que la bosse est montée à  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Ce potentiel a les niveaux du puits interne déplacés par rapport au premier, et l'effet tunnel modifié par le changement de la bosse. Les constantes rotationnelles des niveaux vibrationnels, en fonction d'énergie, sont montrées dans la figure 5.17a). Cette fois, le dernier niveau du puits interne est situé vers  $-3 \text{ cm}^{-1}$ , et le fait qu'il y a de l'effet tunnel à cette énergie se voit sur sa constante rotationnelle diminuée par rapport aux autres niveaux du puits interne, aussi que par la légère croissance des constantes rotationnelles des niveaux du puits externe qui l'entourent.

Les paramètres du paquet initial et le couplage sont identiques avec ceux du premier potentiel  $0_g^-$ .

On commence par montrer (figure 3.22e) ) que, pour  $\hbar\Delta_L = 12.51 \text{ cm}^{-1}$ , un niveau du puits externe avec  $v_{ext} = 65$  est formé, et il n'y a pas d'effet tunnel. Il y a très peu de population qui passe sur la voie excitée (figure 3.22f) ).

Le cas vraiment intéressant est  $\hbar\Delta_L = 3 \text{ cm}^{-1}$ , où on voit enfin un fort effet tunnel, déterminé par la présence d'un niveau du puits interne. L'évolution des populations sur une période de 2000 ps, (fig. 3.23c) montre les fluctuations entre les deux voies. La période des oscillations, de 1600 ps, est loin d'être la période de Rabi, qui est de seulement 640 ps. Il est clair

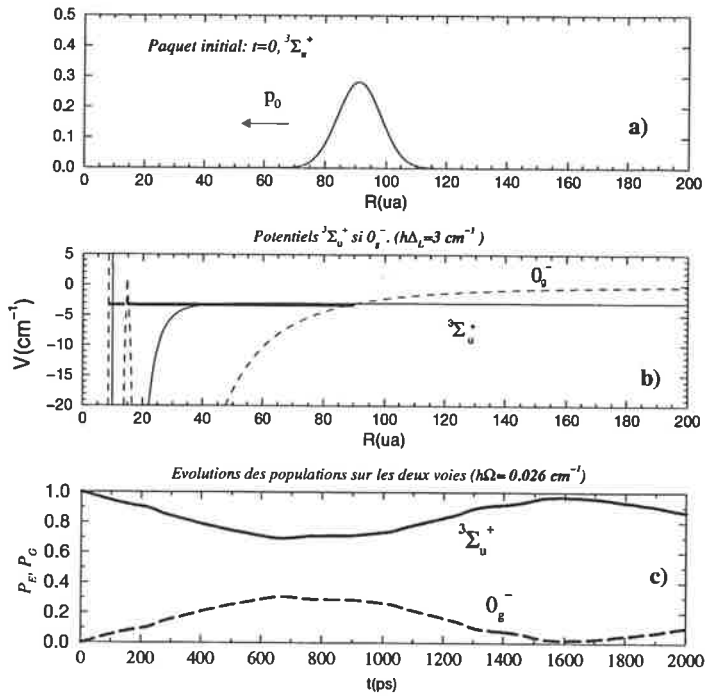


FIG. 3.23 – a) Paquet initial gaussien  ${}^3\Sigma_u^+$ , centré au croisement, avec la largeur  $a=10$  ua. b) Croisement des potentiels  $0_g^-$  et  ${}^3\Sigma_u^+$ , correspondant au décalage  $\hbar\Delta_L = 3 \text{ cm}^{-1}$ , où un niveau du puits interne du potentiel  $0_g^-$  est présent. c) Évolution des populations sur les deux voies, pour le couplage  $\hbar\Omega = 0.026 \text{ cm}^{-1}$ .

que le passage d'une voie à l'autre au cours du temps est déterminé fortement par des paramètres liés aux paquets vibrationnels formés et de leur dynamique dans les potentiels. Les figures 3.24 et 3.25 montrent l'évolution des paquets d'ondes. Le paquet vibrationnel  $0_g^-$  occupe les deux puits: on voit sa vibration au cours du temps. (à cette énergie, la période de vibration classique dans les puits est  $T_{vib} \approx 200 \text{ ps}$ ). L'effet de la vibration est surtout visible sur la fluctuation de la population dans le puits interne (voir la figure 3.24). Mais quand la population diminue sur la voie  $0_g^-$ , après 1200 ps, elle est plus longtemps préservée dans le puits interne. En fait, ce qui est intéressant c'est que, au cours du temps, la population de l'état excité est localisée à la fois dans deux régions très différentes: autour de 15 ua et autour de 90 ua.

L'effet tunnel disparaît pour des états vibrationnels situés plus près du seuil: à  $\hbar\Delta_L = 1 \text{ cm}^{-1}$  l'état vibrationnel formé par photoassociation est un état localisé dans le puits externe, avec  $v_{ext} = 119$  (figures 3.26).

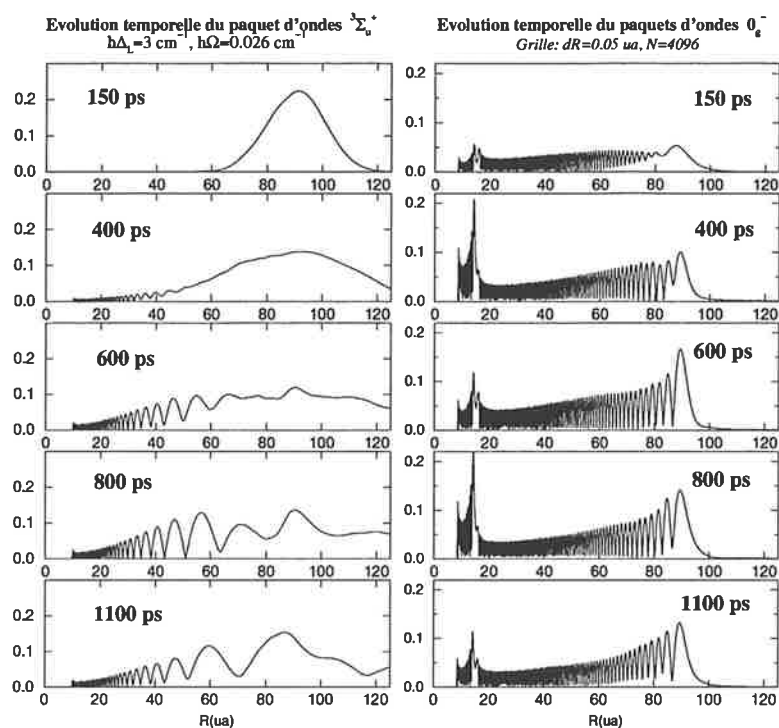


FIG. 3.24 -  $\hbar\Delta_L = 3 \text{ cm}^{-1}$ . Évolution temporelle des paquets d'ondes.

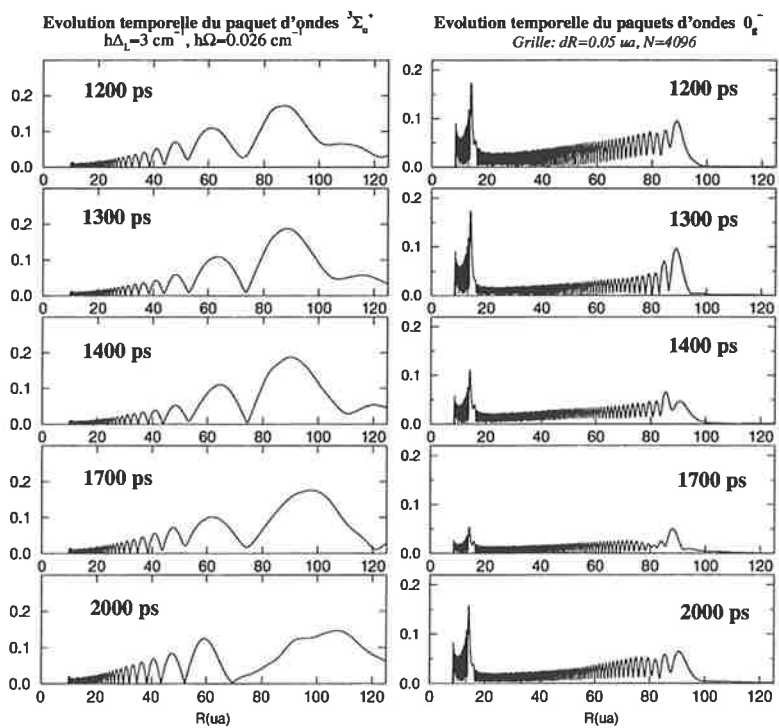


FIG. 3.25 -  $\hbar\Delta_L = 3 \text{ cm}^{-1}$ . Évolution temporelle des paquets d'ondes.

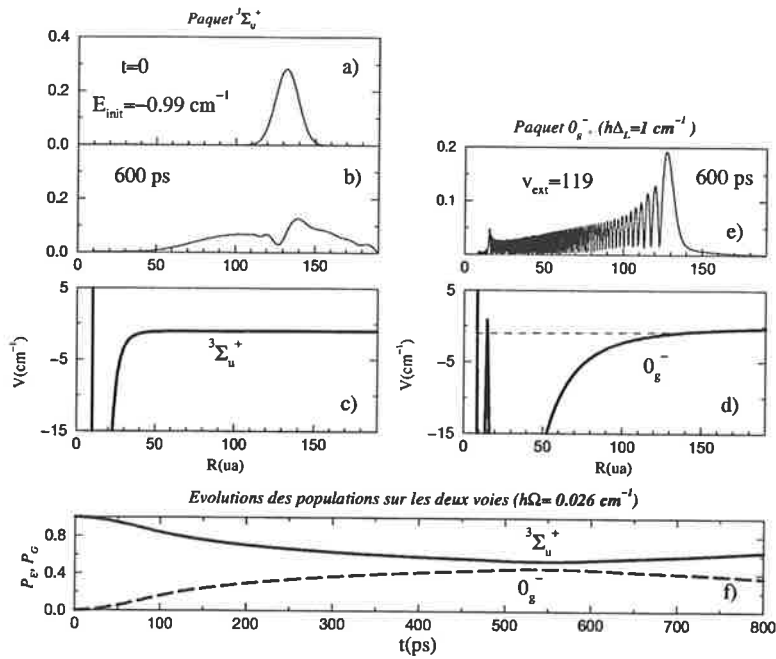


FIG. 3.26 -  $\hbar\Delta_L = 1 \text{ cm}^{-1}$ . a) Paquet initial  ${}^3\Sigma_u^+$ , avec  $R_0 = 132 \text{ ua}$ ,  $p_0 = -0.012 \text{ ua}$  et  $a=10 \text{ ua}$ . b) Le paquet  ${}^3\Sigma_u^+$  à  $t=600 \text{ ps}$ . c) Puits de potentiel  ${}^3\Sigma_u^+$ . d) Puits  $0_g^-$  modifié (sommet de la bosse à  $1 \text{ cm}^{-1}$ ). L'origine des énergies est  $6s + 6p^2 P_{3/2}$ . e) État vibrationnel formé par photoassociation dans le puits externe  $0_g^-$ , à  $t=600 \text{ ps}$ , avec  $v_{\text{ext}} = 119$ . f) L'évolution des populations sur les deux voies couplées.

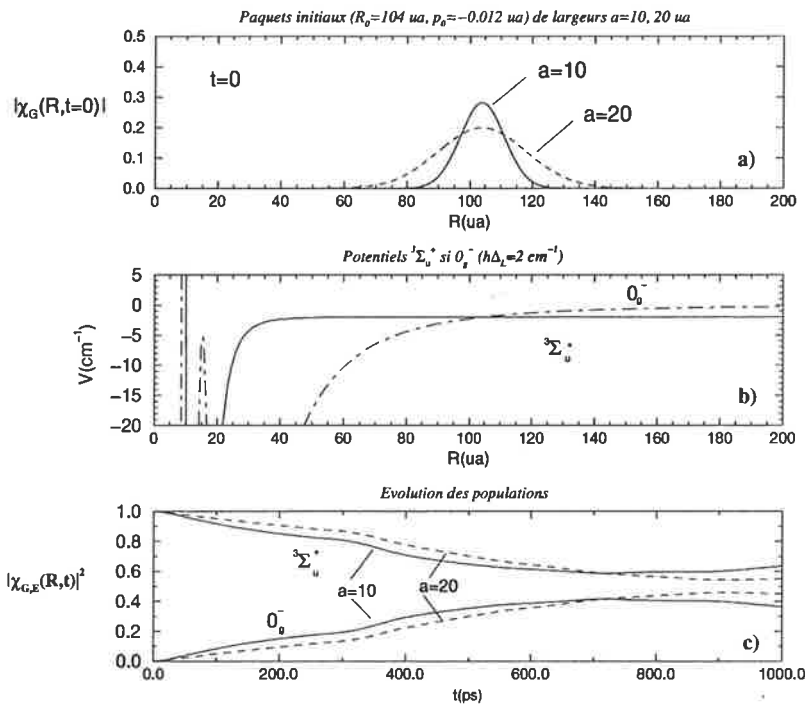


FIG. 3.27 – a) Paquets initiaux  $3_\Sigma_u^+$  de largeurs différentes:  $a=10$  et  $20$  ua. b) Potentiels couplés,  $\hbar\Delta_L = 2 \text{ cm}^{-1}$ . c) Évolution des populations pour deux largeurs différentes du paquet initial gaussien.

### 3.6.3 Influence des paramètres du paquet initial sur les résultats du calcul.

On va discuter l'influence des deux paramètres qui définissent le paquet gaussien initial: la largeur  $a$  et l'impulsion initiale  $p_0$ .

Sur la figure 3.27c) est montrée l'évolution des populations obtenues à partir d'un paquet initial de largeur  $a = 10 \text{ ua}$ , respectivement  $a = 20 \text{ ua}$  (représentés dans la figure 3.27a). Pour le paquet initial de largeur spatiale la plus grande, la croissance de la population sur la voie excitée se fait plus lentement, mais la valeur maximale atteinte est plus grande. On voit que les oscillations dans l'évolution des populations dépendent en grande partie des paramètres autres que le couplage  $\hbar\Omega$ . Il y a des oscillations, mais leur période n'est pas du tout la période de Rabi (égale à  $640 \text{ ps}$ ) déterminée par le couplage  $\hbar\Omega$ . Cette période étant très grande, les paquets ont tout le temps de vibrer dans les potentiels.

Quant à l'influence de l'impulsion initiale  $p_0$  (figure 3.28), plus elle est petite, plus la photoassociation est favorisée.<sup>25</sup> On peut le comprendre: le paquet initial reste au point du croisement, d'où il est transféré sur la voie excitée.

Pour une impulsion "trop grande" (par exemple 100 fois plus grande que celle considérée dans notre calcul), ce qui est formé c'est un paquet  $0_g^-$  qui vibre à très grande distance. Une illustration est donnée dans la figure 3.29, qui montre l'évolution des paquets pour une impulsion initiale

25. Cette observation est liée aux remarques sur la largeur spatiale. Une largeur spatiale plus grande signifie une largeur plus petite en impulsion, et donc une distribution en impulsion plus "froide" (plus serrée autour de l'impulsion initiale faible), favorisant également la photoassociation.



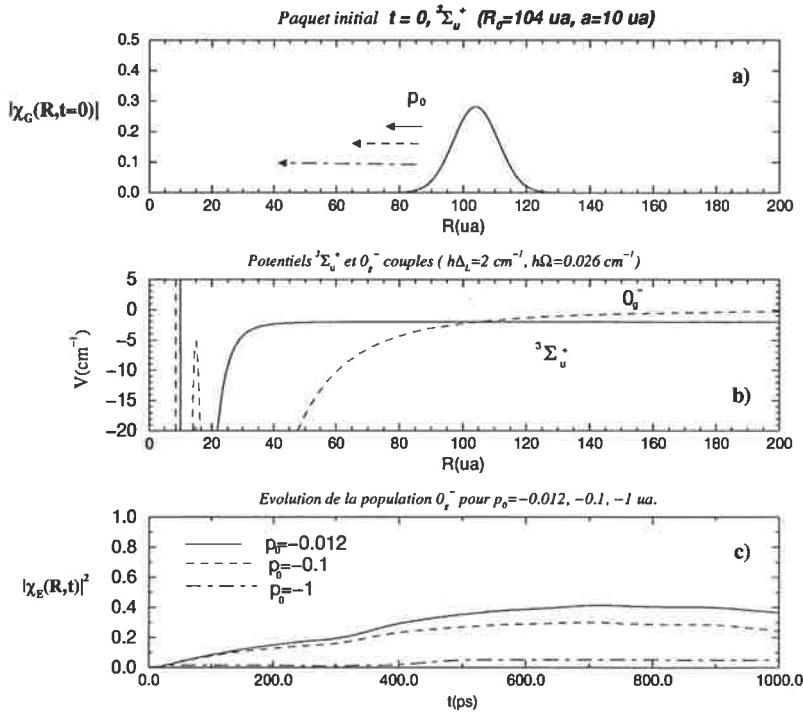


FIG. 3.28 – a) Paquets initiaux  ${}^3\Sigma_u^+$  d'impulsions  $p_0$  différentes. b) Potentiels couplés,  $\hbar\Delta_L = 2 \text{ cm}^{-1}$ . c) Évolution de la population dans l'état excité  $0_g^-$  pour trois impulsions différentes du paquet initial:  $p_0 = -0.012, -0.1, -1 \text{ ua}$ .

$p_0 = -1 \text{ ua}$ . Le paquet gaussien, localisé initialement à  $R_0 = 104 \text{ ua}$ , se déplace rapidement vers la zone interne, il est reflété par le mur du potentiel  ${}^3\Sigma_u^+$ , d'où il revient rapidement en se déplaçant vers les grandes séparations interatomiques. Dans la figure 3.29 on a représenté également la zone de prolongement de notre grille spatiale, ce qu'on appelle "la deuxième grille", destinée à absorber la partie du paquet qui sort de la grille principale, afin d'empêcher sa réflexion et le retour dans la zone d'interaction. Dans ce cas le paquet  ${}^3\Sigma_u^+$  disparaît sur ce deuxième grille. Dans tous les autres cas discutés on s'est assuré que le passage sur la deuxième grille est négligeable, et que sur les périodes de temps montrées le calcul est correct.

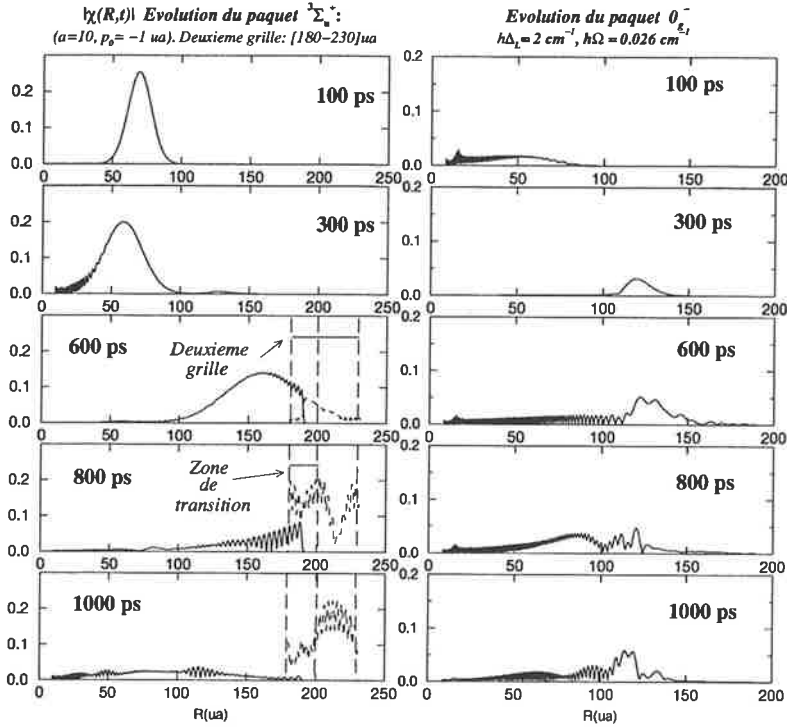


FIG. 3.29 – Évolution temporelle des paquets d'ondes dans le cas où le paquet initial a une grande impulsion,  $p_0 = -1$  ua. À  $t=0$ , le paquet initial était centré à  $R_0 = 104$  ua (figure 3.28a).

### 3.7 Conclusion

Dans le cadre d'un traitement quantique avec des paquets d'ondes, nous avons investigué l'évolution temporelle du processus de photoassociation induit par un laser continu entre deux atomes de césium froids. Deux cas de transitions moléculaires ont été montrés: à partir du continuum  $a^3\Sigma_u^+(6s, 6s)$  vers des états vibrationnels liés des potentiels  $1_g(6s, 6P_{3/2})$ , respectivement  $0_g^-(6s, 6P_{3/2})$ .

La photoassociation est en général décrite comme une *excitation* qui a lieu à grande séparation interatomique, et qui est apte à créer un état moléculaire lié. Mais, sur des périodes de 1000 ou 2000 ps, comme celles exposées ici, le champ est toujours présent pour coupler les populations vibrationnelles des deux états, ce qui fait que, à cette échelle de temps, l'excitation se transforme dans un *couplage* permanent des deux voies. Nous avons étudié la dynamique vibrationnelle au cours de la photoassociation: comment l'état excité formé par photoassociation se comporte pendant le couplage qui le lie continuellement à l'état initial  $a^3\Sigma_u^+(6s, 6s)$ . C'est la coordonnée radiale  $R$  qui donne la spécificité du processus qu'on étudie: c'est un système "à deux états couplés", mais chaque état vibre dans un puits de potentiel particulier, et bien sûr anarmonique.

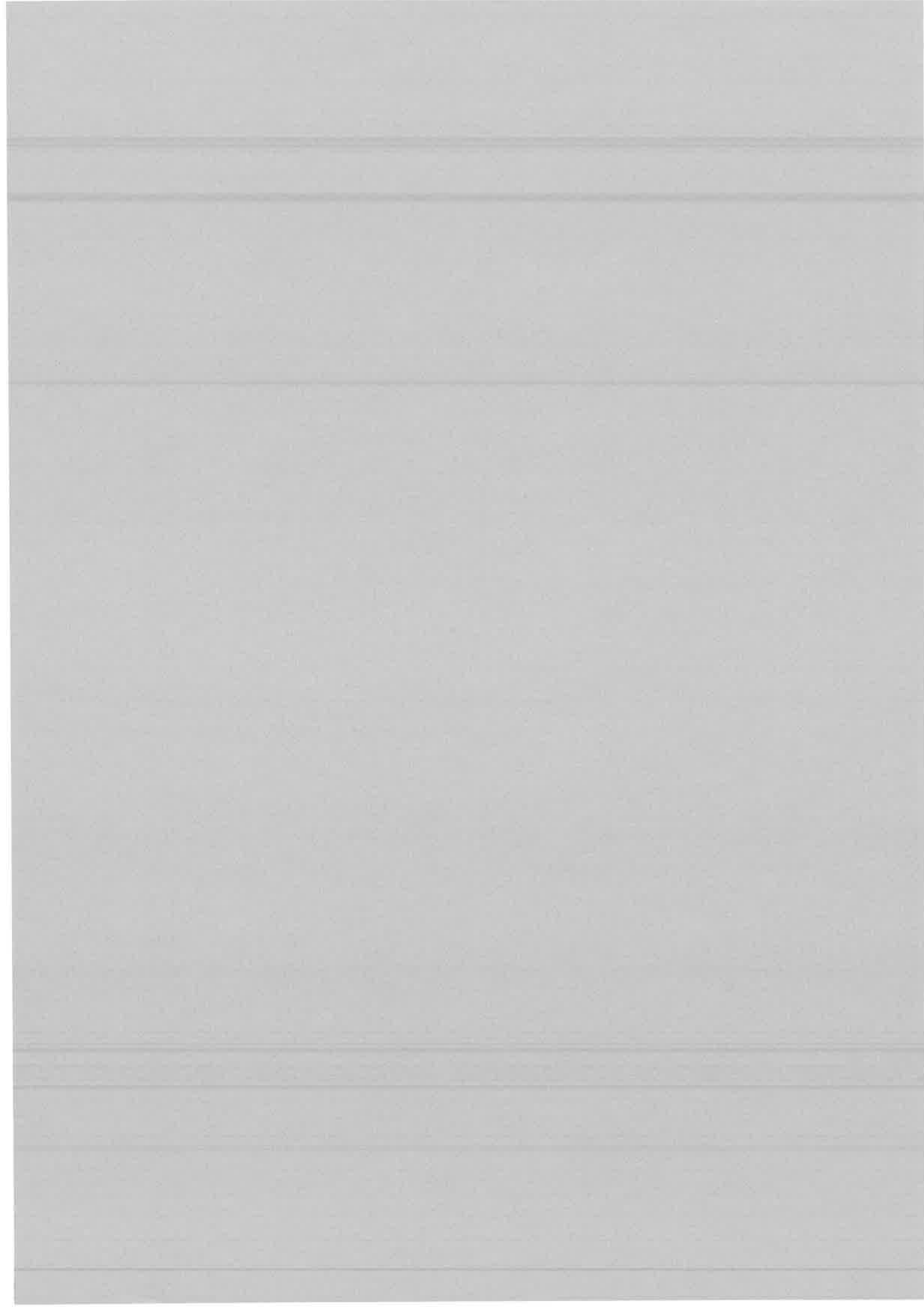
L'état initial du continuum  $a^3\Sigma_u^+(6s, 6s)$  est représenté par un paquet gaussien de petite impulsion, centrée au croisement des courbes de potentiel électroniques, qui traduit dans notre modèle la localisation de l'excitation. La représentation du mouvement relatif des atomes dans l'état initial de la photoassociation par un paquet gaussien est assez habituelle (on la trouve également dans les modélisations de la photoassociation à des énergies thermiques [50],[50], dont on avait parlé dans l'introduction de ce chapitre). Notre choix a été de placer, à  $t=0$ , le maximum du paquet à l'endroit de l'excitation, ce qui signifie qu'on s'intéresse à l'évolution temporelle quand la photoassociation se produit réellement.

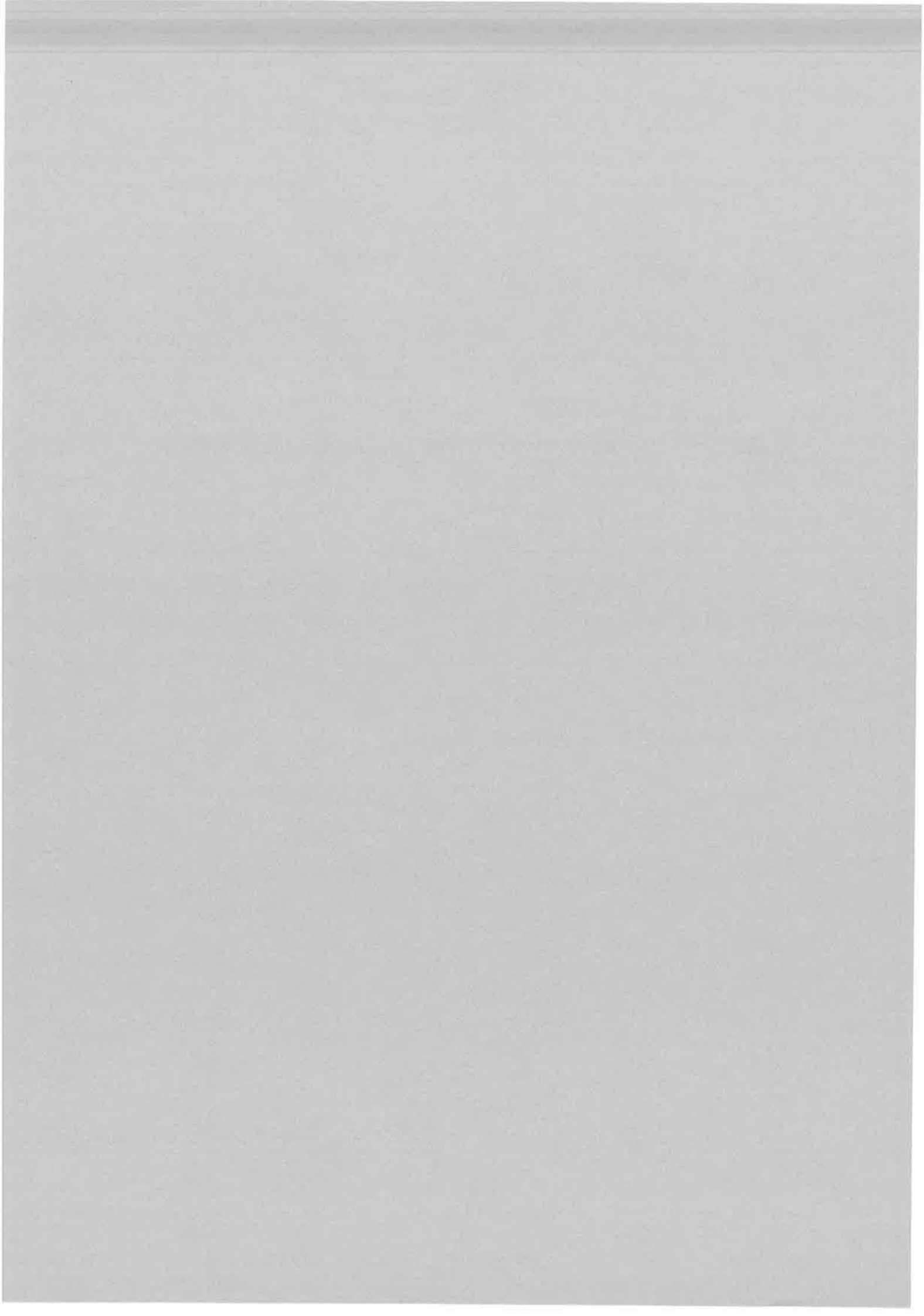
La photoassociation  $a^3\Sigma_u^+(6s, 6s) \rightarrow 1_g(6s, 6P_{3/2})$  est un cas typique de photoassociation à très grande distance (l'excitation est localisé à 150 ua). On observe la formation d'un paquet  $1_g$ , qui vibre à grande distance, en général au delà de 100 ua, ce qui signifie que les atomes restent très éloignés. Le couplage continu entre la voie initiale et la voie finale excitée provoque des fluctuations permanentes de population entre les deux voies, qui sont considérablement influencées par la vibration dans les puits de potentiel.

Le cas de la photoassociation  $a^3\Sigma_u^+(6s, 6s) \rightarrow 0_g^-(6s, 6P_{3/2})$  est très différent, à cause du potentiel  $0_g^-$  qui a une structure à double puits, permettant l'effet tunnel vers des distances petites. Même si la photoassociation a lieu à grandes distances ( $R > 60$  ua), l'effet tunnel permet, dans certains cas, qu'un pourcentage considérable de la population sur la voie excitée soit localisée à  $R < 15$  ua. Cet effet est spectaculaire et très favorable à la formation de molécules froides dans des états vibrationnels bas de l'état fondamental (par émission spontanée à partir de ces états). Nous avons été intéressés de voir comment apparaît l'effet tunnel au cours de la dynamique.

Par rapport au cas précédant du potentiel  $1_g$ , cette fois l'excitation a lieu à des distances plus petites que 100 ua et on voit la *formation des états vibrationnels*  $0_g^-$ , avec un nombre de noeuds  $v$  qui est bien déterminé et en bon accord avec ceux des niveaux vibrationnels données par un calcul stationnaire. Le calcul dépendant du temps montre un effet tunnel qui est plus important que celui qui pourrait être vu sur les états stationnaires. En même temps, une dynamique de l'effet tunnel peut être observée, qui a comme conséquence la disparition temporaire de la population de la zone interne.







## Chapitre 4

# Photodissociation: dynamique vibrationnelle pour des états de longue portée dans la transition $1_g \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ du $Cs_2$ en présence d'un champ laser fort

Le chapitre précédant nous a permis de saisir les difficultés qui apparaissent dans un traitement dépendant du temps de la photoassociation d'atomes froids, dont la définition de l'état initial est une des plus importantes. C'est pour ça que c'est intéressant d'étudier le phénomène inverse, la photodissociation à partir d'un état vibrationnel de longue portée, qui est couplé avec le continuum du fondamental. Ceci nous permet d'analyser l'évolution en temps dans un processus où l'état initial est bien précisé et de mettre en évidence avec clarté des temps caractéristiques qui pourront nous servir également dans la compréhension de la photoassociation. Avec cette motivation initiale de notre travail, on va préciser que le but de ce chapitre est de montrer certains phénomènes typiques qui apparaissent au cours du temps dans un système de deux paquets vibrationnels appartenant à deux états électroniques différents qui sont couplés par un "champ fort". **L'état initial est un état vibrationnel excité  $v$  de longue portée, du potentiel  $1_g$ .** Nous sommes dans le cadre du même modèle, qui ne prend pas en compte l'émission spontanée, ce qui est justifié pour les durées de 1 ns qui seront présentées ici (par rapport à 30 ns, la durée de vie de l'état excité). L'évolution en temps d'un tel système est intéressante parce qu'elle combine **deux processus** de nature différente: **le couplage fort dû au champ laser et le mouvement de vibration dans les puits de potentiels.** Ici on parle de "champ fort" dans le sens d'un couplage  $\hbar\Omega$  qui est comparable ou plus grand que l'écart  $\Delta E_v$  entre les niveaux vibrationnels qui photodissocient.

Nous allons étudier, en quelque sorte<sup>1</sup>, le processus inversé à la photoassociation qui a été décrite auparavant (revoir la figure 3.1). On suppose que les états électroniques  $1_g$  ( $6^2S_{1/2} + 6^2P_{3/2}$ ) et  $3\Sigma_u^+$  ( $6^2S_{1/2} + 6^2S_{1/2}$ ) sont couplés, à grandes distances, par un champ laser (décrit comme un champ externe classique monochromatique). Ce couplage se traduit, dans le modèle de la quasimolécule, par le croisement des deux courbes de potentiel (figure 3.2). L'état initial du processus sera un

1. les intensités du champ laser considérées ici sont beaucoup plus grandes que celles utilisées habituellement dans les expériences de photoassociation, étant typiques pour des lasers nanoseconde. Une valeur plus grande du couplage  $\hbar\Omega$  correspond à une période caractéristique de Rabi plus petite, et qui sera mieux observée sur les durées d'évolution considérées.

état vibrationnel stationnaire du  $1_g$  dont l'énergie est définie par ce croisement. Il s'agit d'un processus résonnant, mais, étant donné que nous allons considérer des couplages forts, plusieurs états vibrationnels voisins de l'état initial (ou, autrement dit, situés autour du croisement), peuvent être concernés par le couplage. Finalement, une superposition d'états liés  $1_g$  (qu'on peut appeler "paquet  $1_g$ ") est couplée au continuum  $^3\Sigma_u^+$ .

Dans la première section du chapitre on va rappeler les équations données par le modèle de la quasimolécule et on va définir les temps caractéristiques du processus.

Nous allons partager cette étude en deux parties: d'abord sera étudiée l'évolution pendant une durée trop courte, dans laquelle le paquet  $1_g$  n'a pas le temps de vibrer dans son puits. Après, des durées plus longues seront considérées, pendant lesquelles la vibration dans le puits va apparaître clairement. Pour estimer la période de vibration à une énergie  $E$  donnée, on peut se rapporter de la période du mouvement classique dans le puits,  $T_{vib}(E) = T_{cl}(E)$ , définie à partir de l'écart énergétique des niveaux vibrationnels situés à cette énergie. Nous allons revenir plus sur cette quantité dans ce qui suit. Ce qui compte, c'est de préciser que les états vibrationnels qui seront considérés comme états initiaux sont des états liés de longue portée du potentiel  $1_g(6s, 6P_{3/2})$  du  $CS_2$ , pour lesquels  $T_{cl}(E)$  est de l'ordre de centaines de picosecondes. Le puits  $1_g$ , représenté sur la figure 3.1, est profond d'environ  $1400 \text{ cm}^{-1}$ . Un calcul des niveaux, avec la méthode de Numerov, montre plus de 320 niveaux vibrationnels<sup>2</sup>. Les états vibrationnels considérés comme états initiaux ici sont:  $v=290$ , situé à  $E \approx -1 \text{ cm}^{-1}$  ( $T_{vib}(E) \approx 600 \text{ ps}$ ) en dessous du seuil et  $v=259$ , situé à  $E \approx -4.3 \text{ cm}^{-1}$  ( $T_{vib}(E) \approx 200 \text{ ps}$ ) en-dessous. Partout dans le texte, l'origine des énergies sera le seuil de dissociation  $6^2S_{1/2} + 6^2P_{3/2}$ , qui est la limite asymptotique du potentiel  $1_g$ .

Dans la section 4.2 on va considérer l'évolution sur des périodes de temps inférieures à la période de vibration de l'état initial dans le puits  $1_g$ . Dans ce cas, l'état initial du processus de photodissociation est  $v=290$ , avec  $E_{init} \approx -1 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant à un mouvement vibrationnel du point tournant externe situé à  $R = 150 \text{ ua}$ . Un tel état (voir la figure 4.1a) est localisé presque exclusivement aux grandes distances. Sur des périodes  $t \leq T_{vib}(E) \approx 600 \text{ ps}$ , le paquet  $1_g$  ne vibre pas à l'intérieur du puits  $1_g$ , restant localisé autour du point tournant externe, à l'endroit où le couplage est actif. Les temps caractéristiques du couplage et de la vibration ne se mélangent pas et on pourra voir apparaître des phénomènes de base du processus étudié, comme: les oscillations de Rabi dans l'évolution des populations ( $T_{Rabi} \ll T_{vib}(E)$ ) et la transition vers le continuum  $^3\Sigma_u^+$ . Deux cas de *couplage* seront montrés: *fort*, qui met en évidence les oscillations de Rabi entre les deux voies, et plus *faible*, favorisant une transition irréversible vers le continuum  $^3\Sigma_u^+$ .

Dans la section 4.3, nous allons montrer une évolution temporelle beaucoup plus complexe, liée au mélange entre le transfert de population d'une voie à l'autre à cause du couplage et le mouvement vibrationnel dans les puits de potentiel. Cette évolution sera observée sur des périodes nettement plus grandes que  $T_{vib}(E)$ , pour lesquelles le paquet  $1_g$  pénètre dans la zone interne du potentiel, quittant temporairement la zone du croisement. L'état initial du processus sera  $v=259$ , avec  $E_{init} \approx -4.3 \text{ cm}^{-1}$ , caractérisé par une période de vibration  $T_{vib}(E) \approx 200 \text{ ps}$ .

## 4.1 Temps caractéristiques du processus

Nous utilisons le modèle de la quasimolécule, qui a été exposé dans le chapitre antérieur. L'équation de Schrödinger temporelle qui décrit le couplage des deux paquets vibrationnels sera résolue

2. le niveau avec  $v=319$  est situé à  $-0.176 \text{ cm}^{-1}$  sous le seuil de dissociation



numériquement avec les méthodes de propagation temporelle exposées également dans une section précédente, sur une grille (R) de N points, et de longueur L.

L'équation de Schrödinger temporelle (2.75), écrite pour  $l = 0$ , est:

$$\begin{aligned} & i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \chi_{3\Sigma_u^+}(R, t) \\ \chi_{1_g}(R, t) \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + U'_{3\Sigma_u^+}(R) & \hbar\Omega \\ \hbar\Omega & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + U'_{1_g}(R) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_{3\Sigma_u^+}(R, t) \\ \chi_{1_g}(R, t) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.1)$$

et son état initial :

$$\begin{pmatrix} 0 \\ \chi_{1_g}(R; 0) \end{pmatrix}$$

où  $\chi_{1_g}(R; 0)$  est un état vibrationnel lié, obtenu numériquement avec une méthode de Numerov.

Nous rappelons que les potentiels électroniques  $U'_{3\Sigma_u^+}(R)$  et  $U'_{1_g}(R)$  sont les potentiels électroniques croisés, avec un croisement qui correspond à un décalage en fréquence  $\hbar\Delta_L$  par rapport à la transition atomique.

$$\lim_{R \rightarrow \infty} |U'_{1_g}(R) - U'_{3\Sigma_u^+}(R)| = \hbar\Delta_L > 0 \quad (4.2)$$

À la résonance, l'énergie initiale de l'état vibrationnel  $1_g$  sera égale en valeur absolue avec  $\hbar\Delta_L$  ( $E_{init} = -\hbar\Delta_L$ ).

On va présenter, comme résultats de nos calculs:

– les paquets vibrationnels, sur chaque voie, au cours du temps:

$$\chi_{1_g}(R; t) \quad \text{et} \quad \chi_{3\Sigma_u^+}(R; t) \quad (4.3)$$

– l'évolution des populations vibrationnelles sur les deux voies électroniques:

$$\mathcal{P}_G(t) = \langle \chi_G(R; t) | \chi_G(R; t) \rangle \equiv \int_0^L |\chi_{3\Sigma_u^+}(R, t)|^2 dR \quad (4.4)$$

$$\mathcal{P}_E(t) = \langle \chi_E(R; t) | \chi_E(R; t) \rangle \equiv \int_0^L |\chi_{1_g}(R, t)|^2 dR \quad (4.5)$$

À  $t = 0$ , on a  $\mathcal{P}_E(0) = \int_0^L |\chi_{1_g}(R, 0)|^2 dR = 1$  et, tant que les deux paquets restent localisés à l'intérieur de la grille spatiale de longueur L, sur laquelle a lieu l'évolution temporelle, pour un  $t$  donné on a  $\mathcal{P}_G(t) + \mathcal{P}_E(t) = 1$ .

On va considérer des évolutions en temps sur des durées de quelques centaines de ps, jusqu'à 1000 ps. Sur de telles durées, l'émission spontanée peut être négligée, étant donné que le temps de vie de l'état vibrationnel  $1_g$  est de l'ordre de 30 ns.

L'équation (4.1) montre que, si on fixe la coordonnée radiale R, on a simplement un système à deux voies, couplées par l'interaction  $\hbar\Omega$ . En l'absence de couplage, ce qui resterait c'est la dynamique du chaque paquet dans son puits de potentiel. Dans notre problème les deux sont

superposés, mais avec une simplification qui ne doit pas être perdue de vue: le couplage est localisé dans la zone du croisement des potentiels<sup>3</sup>, c'est-à-dire aux grandes distances. Il sera "actif" à la condition d'avoir de la population vibrationnelle présente dans la zone du croisement, ce qui dépend, bien sûr, de la dynamique des paquets.

Ces deux déterminations de l'évolution, couplage et mouvement vibrationnel, s'influencent réciproquement: le transfert de population, à chaque moment  $t$ , dépend du recouvrement Franck-Condon des paquets vibrationnels.

Ces deux interactions auront chacune des **temps caractéristiques** qui vont moduler l'évolution en temps.

- Dans le cas du couplage  $\hbar\Omega$  introduit par le champ, il est facile de préciser dès le début quel est ce temps caractéristique. Il sera donné par la période des oscillations de Rabi entre les deux voies. Si on n'avait pas une dépendance radiale des fonctions d'onde, les populations présenteraient seulement des **oscillations de Rabi** en  $\sin^2(\Omega t)$ , montrant le battement entre les deux niveaux, provoqué par le champ. **La période des oscillations est**  $T_{Rabi} = \frac{\pi}{\Omega}$ . Ces oscillations on les voit d'autant plus clairement que le couplage est fort, et que le mouvement des paquets dans les puits n'est pas important au cours de cette période temporelle. Un **couplage  $\hbar\Omega$  fort** va "clouer les paquets sur place" pour longtemps, car l'échange rapide d'une voie à l'autre favorise les processus à R donné. Autrement dit, les paquets n'auront pas le temps de bouger sur une même voie, tellement le passage d'une voie à l'autre est rapide. Bien sûr, avec le temps qui passe, le mouvement de vibration va gagner en importance.

- "La période de vibration" dans le puits  $1_g$  à l'énergie du croisement. Le fait d'avoir comme état initial  $1_g$  un état vibrationnel très excité, qui, au cours de l'évolution temporelle se transforme dans un paquet vibrationnel d'états très excités, nous permet de faire référence à la quantité qui est *la période du mouvement classique dans un puits de potentiel, à une énergie  $E$  donné:  $T_{cl}(E)$* . Dans une région d'énergie  $E$  qui correspond à des nombres quantiques de vibration très élevés, où le spectre d'énergie est quasi-equidistant, la différence entre des niveaux d'énergie voisins peut être liée à la période du mouvement classique  $T_{cl}(E)$ :

$$\frac{E_{v+1} - E_v}{\hbar} = \omega_{v+1} - \omega_v \quad (4.6)$$

$$\omega_{v+1} - \omega_v \approx \omega_{cl}(E) = \frac{2\pi}{T_{cl}(E)} \quad (4.7)$$

On passe maintenant à l'étude des cas qui ont été énoncés dans l'introduction.

## 4.2 Évolution temporelle sur des périodes inférieures à la période de vibration dans le puits $1_g$ . Couplage fort et couplage faible

Considérons d'abord comme **état initial** le niveau vibrationnel  $1_g$  avec  $v=290$ , avec l'énergie initiale  $E_{init} = -0.99 \text{ cm}^{-1}$  (figure 4.1a). À cette énergie, l'écart entre les niveaux du potentiel  $1_g$

3. la mention qu'on peut faire est que, dans des conditions de champ fort, la localisation sera moins stricte, mais, elle restera limitée à cette zone

est d'environ  $\Delta E_v = 0.05 \text{ cm}^{-1}$  et la période de vibration calculée d'après la formule 4.7 est de  $T_{vib} = T_{cl}(E) \approx 600 \text{ ps}$ . Cette fonction vibrationnelle a été calculée avec la méthode de Numerov, sur une grille de 5000 points. Son point tournant externe, situé à  $R_0 = 150 \text{ ua}$ , est également le point de croisement des courbes de potentiel (voir, par exemple, la figure 4.1b). On est dans une condition de résonance, car le décalage  $\hbar\Delta_L = 1 \text{ cm}^{-1}$ , donc  $E_{init} \approx -\hbar\Delta_L$ .

Pour ce même état initial, deux cas de couplage seront considérés dans ce qui suit.

#### 4.2.1 A. Couplage fort. Oscillations de Rabi.

• **Le couplage**  $\hbar\Omega = 0.367 \text{ cm}^{-1} = 0.1672 \times 10^{-5} \text{ ua}$ . Pour une polarisation linéaire  $\pi$  du champ, l'intensité du laser qui donne ce couplage est  $I = 34 \text{ kW/cm}^2$ , alors que pour une polarisation circulaire  $\sigma^+$  ou  $\sigma^-$ , l'intensité correspondante est  $I = 543 \text{ kW/cm}^2$ .

$\Omega = 69.12 \text{ GHz}$  détermine une période des oscillations de Rabi  $T_{Rabi} = \frac{\pi}{\Omega} = 45.45 \text{ ps}$ .

Le couplage est "fort":  $\hbar\Omega = 7.34\Delta E_v$ .

La propagation en temps a été faite sur une grille de 8192 points, avec le pas  $dR=0.03275 \text{ ua}$ , dont l'extension va de 6.3 ua jusqu'à 275 ua.

On a considéré une **évolution temporelle sur une période de 440 ps**, qui est inférieure au  $T_{cl}(E)$  pour l'état  $1_g$ . On peut distinguer deux parties dans l'évolution (montrée sur la figure 4.1 pour les populations et sur les figures 4.2 et 4.3 pour les paquets vibrationnels):

- Une évolution "à court terme" (0 - 150 ps), qui est une *période de "pures oscillations de Rabi"*, et qui consiste exclusivement en échange de population entre les deux voies. La vibration dans les puits n'est presque pas présente dans cette étape. Dans la figure 4.2 on peut voir l'évolution temporelle des paquets d'onde jusqu'à 90 ps, montrant le passage d'une voie à l'autre au cours des **oscillations de Rabi**. Le transfert se fait aux grandes distances, là où l'amplitude de probabilité de la fonction d'onde  $1_g$  est maximale. Il y a une battement entre les deux états, dans la région du point de croisement.

- À plus long terme: *mouvement du paquet  ${}^3\Sigma_u^+$  dans le puits de potentiel et sortie dans le continuum*. Après 150 ps, le paquet  ${}^3\Sigma_u^+$  commence à sortir dans le continuum. Le couplage est assez fort pour que le transfert ne soit pas exclusivement localisé au croisement et donc le continuum  ${}^3\Sigma_u^+$  peut peupler le continuum  $1_g$ . La figure 4.3 montre les paquets vibrationnels à différents stades d'évolution entre 110 et 440 ps. La vibration dans le puits  ${}^3\Sigma_u^+$  et la sortie dans le continuum deviennent importantes. L'amplitude des oscillations de Rabi décroît, car la vibration des paquets est dominante. Le mouvement du chaque paquet dans son potentiel prédomine sur l'échange de population entre les deux voies.

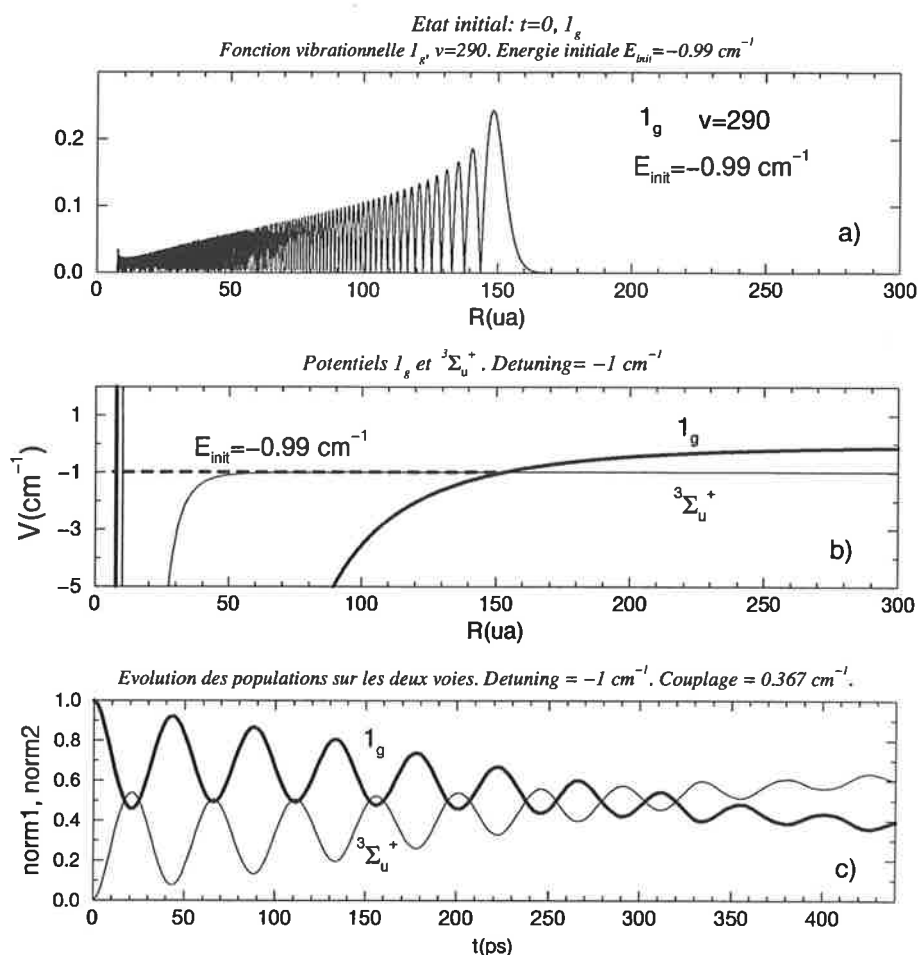


FIG. 4.1 – Cas A. a) Fonction vibrationnelle  $1_g, v=290, E_{init} = -0.99 \text{ cm}^{-1}$ , qui est l'état initial du processus. b) Croisement des potentiels  $1_g$  et  $^3\Sigma_u^+$ , correspondant au décalage  $\hbar\Delta_L = 1 \text{ cm}^{-1}$ . c) Évolution des populations sur les deux voies, correspondant au couplage  $\hbar\Omega = 0.367 \text{ cm}^{-1}$ . Oscillations de Rabi avec la période  $T_{Rabi} = \frac{\pi}{\Omega} = 45.45 \text{ ps}$ .

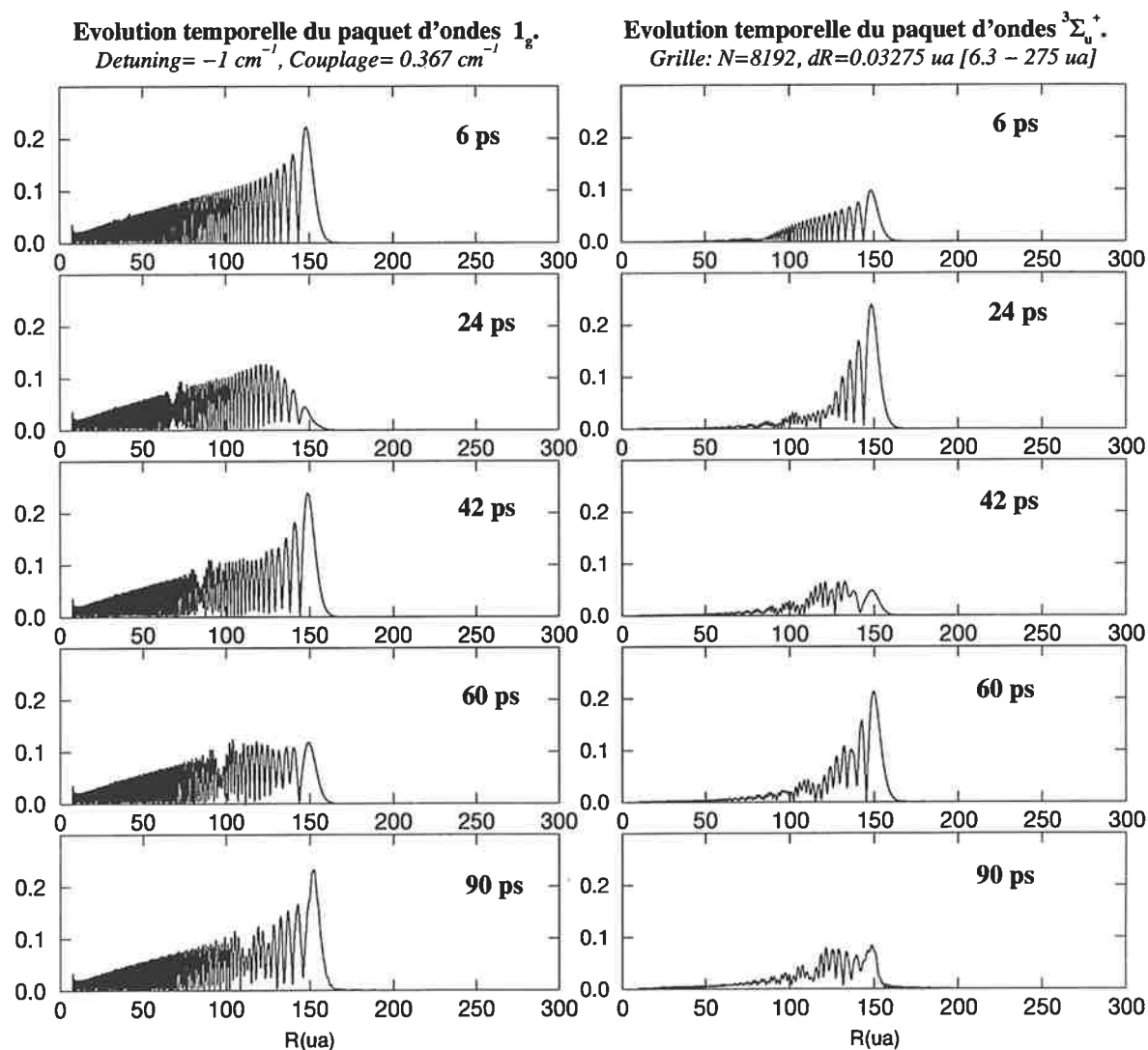


FIG. 4.2 – **Cas A.** Evolution temporelle des paquets d'onde sur une période de temps courte, montrant le passage d'une voie à l'autre au cours des oscillations de Rabi. Le transfert se fait principalement aux grandes distances, parce que c'est là que l'amplitude de la probabilité de la fonction d'onde  $1_g$  est maximale. Il y a une battement entre les deux états, dans la région du point de croisement.

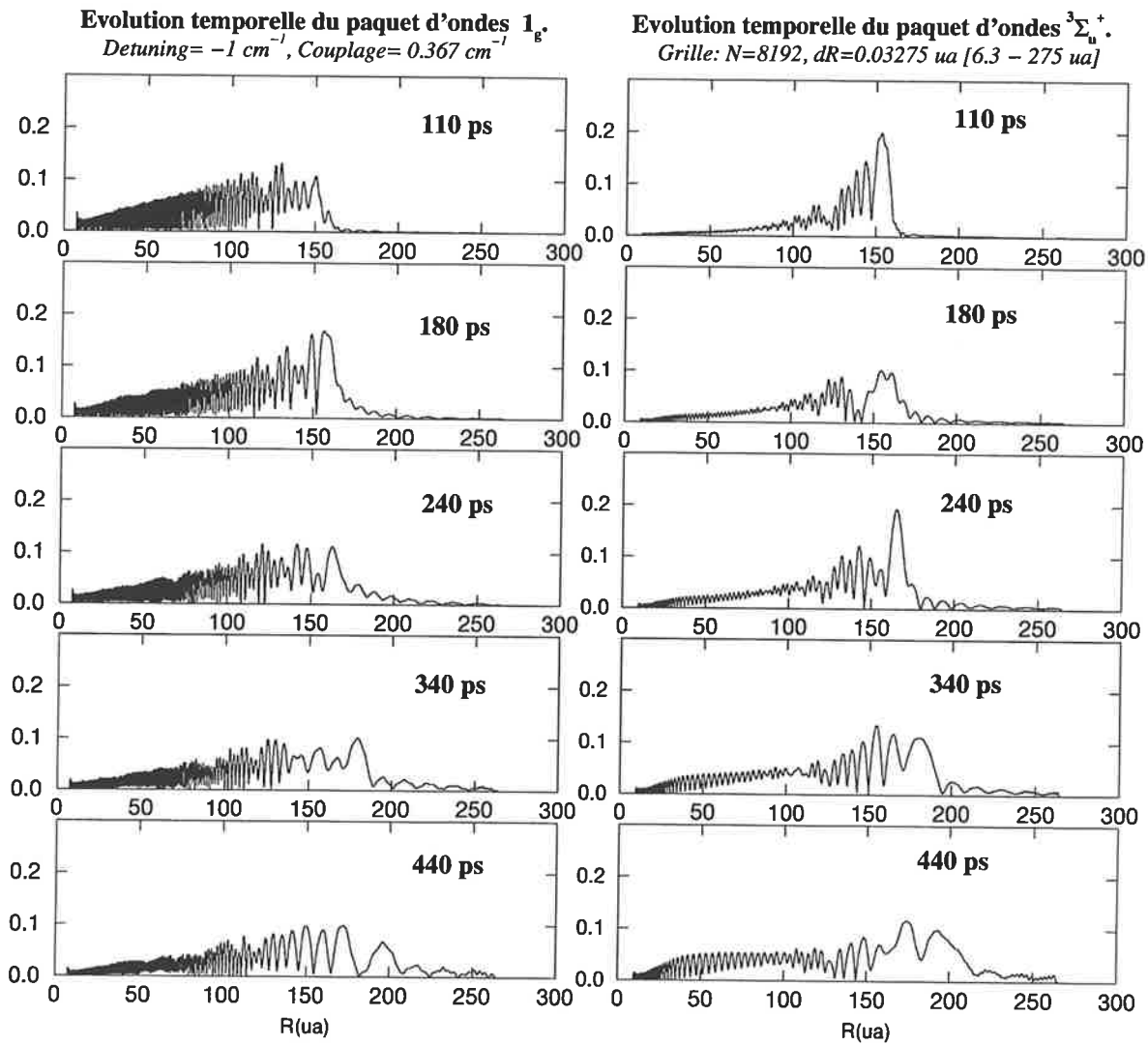


FIG. 4.3 – Cas A. Stades dans l'évolution temporelle des paquets d'onde sur une durée plus longue. Mouvement des paquets dans les puits de potentiel et sortie dans le continuum.

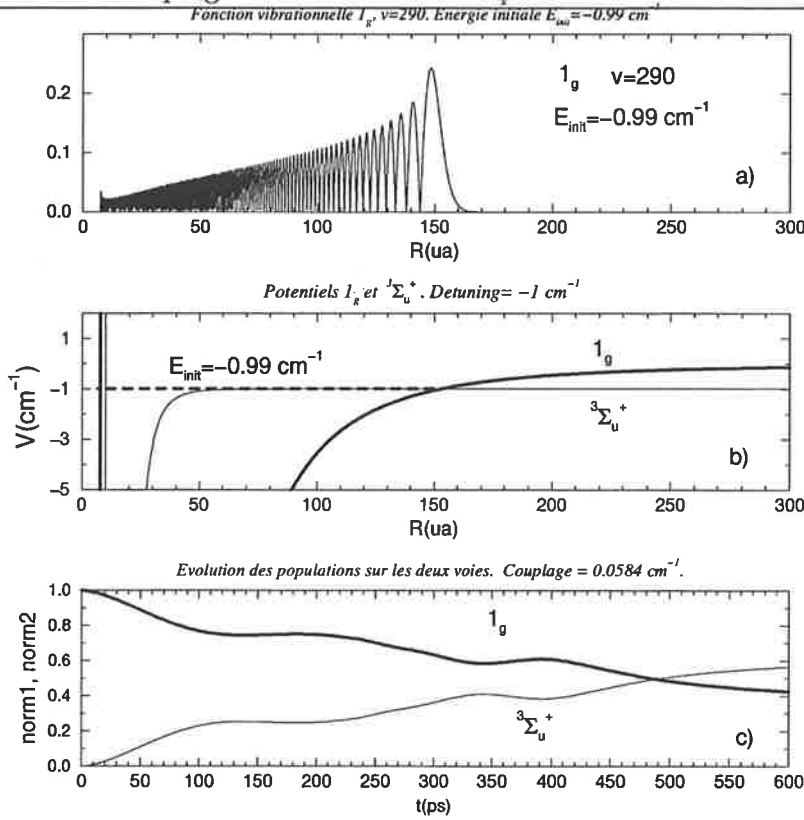


FIG. 4.4 – Cas B. a) Fonction vibrationnelle  $1_g$ ,  $v=290$ ,  $E_{init} = -0.99 \text{ cm}^{-1}$  (même état initial que pour le cas A. b) Croisement des potentiels  $1_g$  et  $3\Sigma_u^+$ , correspondant au décalage  $\hbar\Delta_L = 1 \text{ cm}^{-1}$ . c) Évolution des populations sur les deux voies, correspondant au couplage  $\hbar\Omega = 0.0584 \text{ cm}^{-1}$ . La transition lié  $\rightarrow$  continuum est faiblement modulée par des oscillations de Rabi. La période calculée  $T_{Rabi} = \frac{\pi}{\Omega} \approx 286 \text{ ps}$  est plus grande que la modulation qui peut être observée sur la figure (entre 120 et 350 ps, donnant une période de 230 ps).

#### 4.2.2 B. Couplage plus faible. Transition vers le continuum $3\Sigma_u^+$ .

L'état initial est le même qu'auparavant, mais le **couplage** est à peu près 6 fois plus faible:  $\hbar\Omega = 0.0584 \text{ cm}^{-1} = 0.2661 \times 10^{-6} \text{ ua}$  (alors que  $\Delta E_v = 0.05 \text{ cm}^{-1}$ ). Pour une polarisation linéaire  $\pi$  du champ, l'intensité du laser qui donne ce couplage est  $I = 860 \text{ W/cm}^2$ .

Ce couplage donne une pulsation  $\Omega = 11 \text{ GHz}$  qui correspond à une période de Rabi  $T_{Rabi} = \frac{\pi}{\Omega} = 285.6 \text{ ps}$ .

L'évolution en temps sur une période de 600 ps est illustrée par les figures 4.4c) (populations) et 4.5 (paquets d'ondes). On voit clairement le passage de population dans le continuum  $3\Sigma_u^+$ . La période des oscillations de Rabi induite par ce couplage faible est très grande,  $\approx 300 \text{ ps}$ , et donc les paquets ont le temps de vibrer. Pourtant, on voit encore des modulations de Rabi dans l'évolution des populations, sur la figure 4.4c). La période semble plus petite que  $T_{Rabi}$  calculée, environ 230 ps.

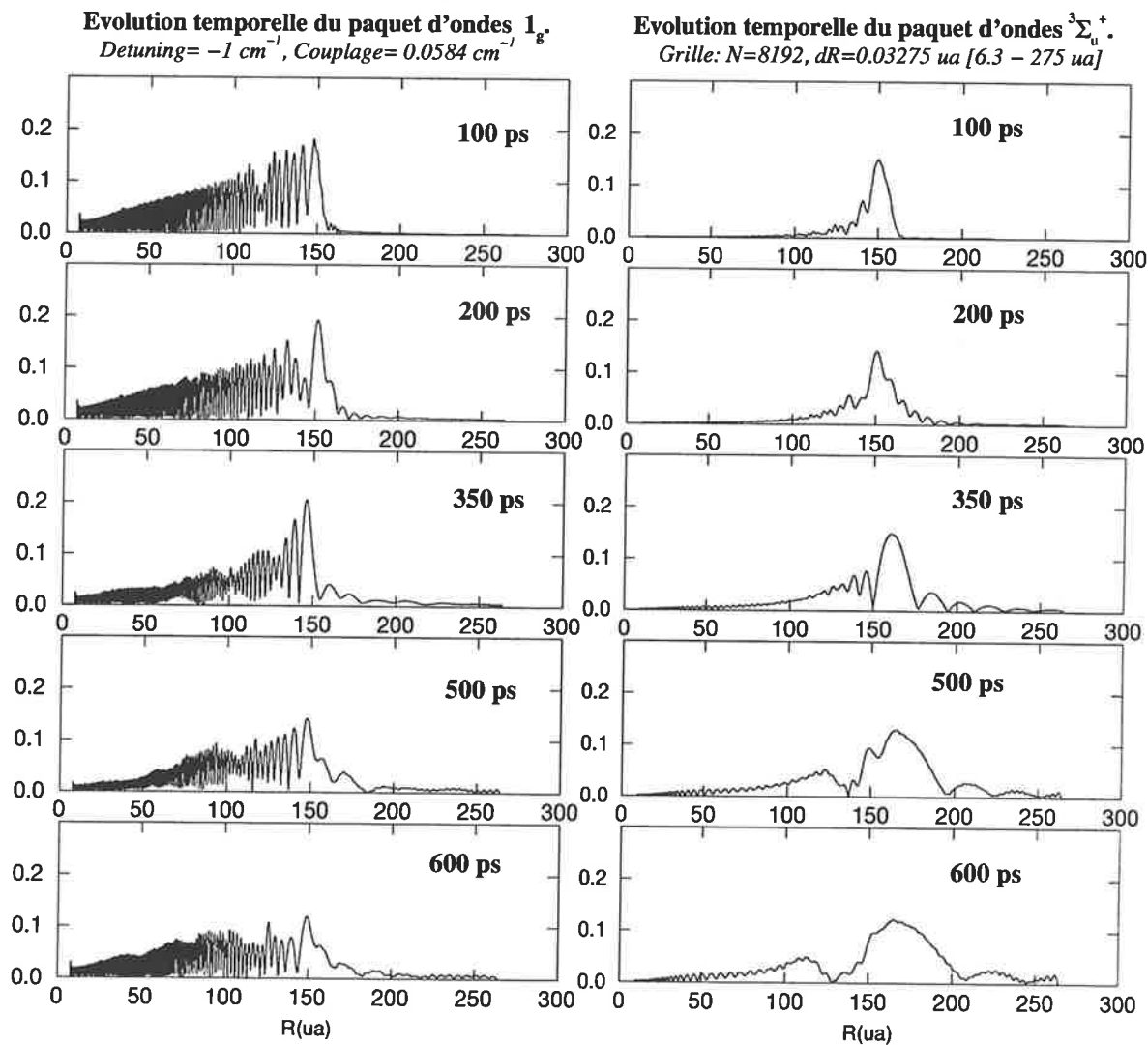


FIG. 4.5 - Cas B. Évolution temporelle des paquets d'onde montrant la transition  $1_g$  lié  $\rightarrow$  continuum  $^3\Sigma_u^+$ .



### 4.3 Évolutions temporelles sur des périodes plus longues que la période de vibration dans le puits $1_g$ . Couplage fort: à la résonance et "au-dessus" de la résonance.

Dans ce qui suit on va montrer des périodes d'évolution plus longues, dans le cas d'un couplage fort, pour voir comment la vibration influence le transfert de population entre les deux voies. Pour un **couplage fort**, plusieurs niveaux vibrationnels  $1_g$  situés au voisinage du croisement seront couplés. Si l'état initial n'est pas exactement celui défini par la condition de résonance  $E_{init} = -\hbar\Delta_L$ , mais un état plus excité, situés au-dessus du croisement, la paquet  ${}^3\Sigma_u^+$  aura plus d'énergie cinétique pour "sortir" dans le continuum et la probabilité de peupler l'état fondamental  ${}^3\Sigma_u^+$  sera nettement plus grande que la probabilité de rester sur la voie excitée initiale. Au contraire, "exactement" à la résonance, le couplage entre les deux voies est plus puissant et les populations des deux voies resteront proches l'une de l'autre. Ces deux cas seront analysés dans les sections suivantes.

L'état initial  $1_g$  a l'énergie  $E_{init} = -4.3 \text{ cm}^{-1}$ , et le nombre quantique vibrationnel  $v=259$  (figure 4.6a). L'écart des niveaux vibrationnels du potentiel  $1_g$  à cette énergie est d'environ  $0.175 \text{ cm}^{-1}$  et la période de vibration  $T_{cl}(E = -4.3 \text{ cm}^{-1}) = 186.5 \text{ ps}$ .

On considère un **couplage fort**  $\hbar\Omega = 1 \text{ cm}^{-1} = 0.4556 \times 10^{-5} \text{ ua}$ , qui détermine une période des oscillations de Rabi  $T_{Rabi} = \frac{\pi}{\Omega} = 16.68 \text{ ps}$  ( $\Omega = 188.35 \text{ GHz}$ ). Pour une polarisation linéaire  $\pi$  du champ, l'intensité du laser qui donne ce couplage est  $I = 252 \text{ kW/cm}^2$ .

#### 4.3.1 C. État initial situé au-dessus du croisement (hors résonance). Oscillations de Rabi, "revival" et sortie dans le continuum ${}^3\Sigma_u^+$ .

Le croisement des potentiels  $1_g$  et  ${}^3\Sigma_u^+$  se situe  $0.7 \text{ cm}^{-1}$  plus bas par rapport à l'énergie de l'état initial, à un décalage  $\hbar\Delta_L = 5 \text{ cm}^{-1}$  (figure 4.6d) et à  $R_0 = 90 \text{ ua}$ . Donc, on n'est pas à la résonance. Autour de  $E = -5 \text{ cm}^{-1}$ , l'écart des niveaux  $1_g$  est d'environ  $\Delta E_v = 0.19 \text{ cm}^{-1}$  (donc  $\hbar\Omega \approx 5\Delta E_v$ ). On trouve quatre niveaux vibrationnels du potentiels  $1_g$  qui sont situés entre  $-5$  et  $-4.3 \text{ cm}^{-1}$ . La période de vibration, à cette énergie, est  $T_{cl}(E = -5 \text{ cm}^{-1}) = 168 \text{ ps}$ .

La période d'évolution temporelle est de **1000 ps**, presque 5 fois plus grande que la période de vibration classique  $T_{cl}(E)$  pour l'état  $1_g$ .

Les résultats sont montrés sur les figures 4.7 et 4.8. On peut distinguer:

- le *transfert de population "à court terme"* entre les deux voies, caractérisé par les *oscillations de Rabi* qui peuvent être observées dans l'évolution des populations sur la figure 4.7a): les oscillations "rapides", en  $\sin^2(\Omega t)$ , dont la période est  $T_{Rabi} = \frac{\pi}{\Omega} = 16.68 \text{ ps}$ .
- la *vibration des paquets* dans les puits  $1_g$  et  ${}^3\Sigma_u^+$ , qui influence également le transfert de population, mais à long terme, à travers le recouvrement Franck-Condon, qui peut être favorable ou moins favorable à la transition.

Dans notre cas, le *recouvrement Franck-Condon* sera favorable à la transition quand les deux paquets vibrationnels  $1_g$  ont leur maximum de localisation à grandes distances et spécialement dans la zone du croisement.

La figure 4.7a montre l'évolution des populations. Plusieurs stades sont visibles. D'abord, jusqu'à 200 ps, la population  $1_g$  décroît pour passer sur la voie  ${}^3\Sigma_u^+$ , où la population monte à 80/100 de la population totale. À 200 ps cette passage s'arrête, car le maximum du paquet  $1_g$  dans la zone

du croisement a été détruit (à cause de l'absorption sur l'autre voie et aussi parce que le paquet commence à gagner, pour une courte durée, la zone interne). Entre 200 et 300 ps le paquet  $1_g$  pénètre dans la zone interne, ce qui arrête le transfert  $1_g \rightarrow ^3\Sigma_u^+$ . C'est la voie  $^3\Sigma_u^+$  qui alimente la voie  $1_g$ . L'amplitude des oscillations de Rabi est beaucoup diminuée, car il y a peu de population présente dans la zone du croisement. À 400 ps le paquet  $1_g$  est reconstruit aux grandes distances (figure 4.8) ce qui fait réapparaître les fortes oscillations de Rabi. *On peut dire que la figure 4.7 montre la localisation du paquet  $1_g$  (grandes distances où distances intermédiaires), donc la manière dont il vibre dans le puits.* Les périodes avec des oscillations de Rabi amples sont les périodes dans lesquelles le paquet vibre à grandes distances. Les périodes où l'échange entre les deux voies est arrêté et les oscillations de Rabi sont affaiblies correspondent à la vibration dans la zone interne du puits.

La reconstruction du paquet d'ondes  $1_g$  au point tournant externe de la fonction vibrationnelle initiale (par exemple, au moment  $t=400$  ps) est ce qu'on a appelé "revival". Il est caractérisé par la réapparition des fortes oscillations de Rabi dans l'évolution des populations. Sur les figures, on observe le maximum de ce phénomène autour de  $t=400$  ps et de  $t=800$  ps. On peut dire que le paquet  $1_g$  passe environ 150 ps à grandes distances, dans la zone du croisement ( $R_0=90$  ua), et autour de 100 ps dans la zone des distances intermédiaires, entre 50 et 90 ua.

Dans la figure 4.7b) on a représenté la fonction d'autocorrélation de l'état  $1_g$  en fonction du temps:  $\langle \chi_E(R; t) | \chi_E(R; 0) \rangle$ . Elle a des maximum autour du 400 ps et 800 ps, qui correspondent à la reconstruction du paquet  $1_g$  au point tournant externe, dans la forme la plus proche à la fonction initiale.

Quant au paquet  $^3\Sigma_u^+$ , il a une partie qui vibre à des distances plus petites que 90 ua, et une partie qui sort dans le continuum, avec un mouvement qui est celui d'un paquet gaussien "libre" qui s'élargit.

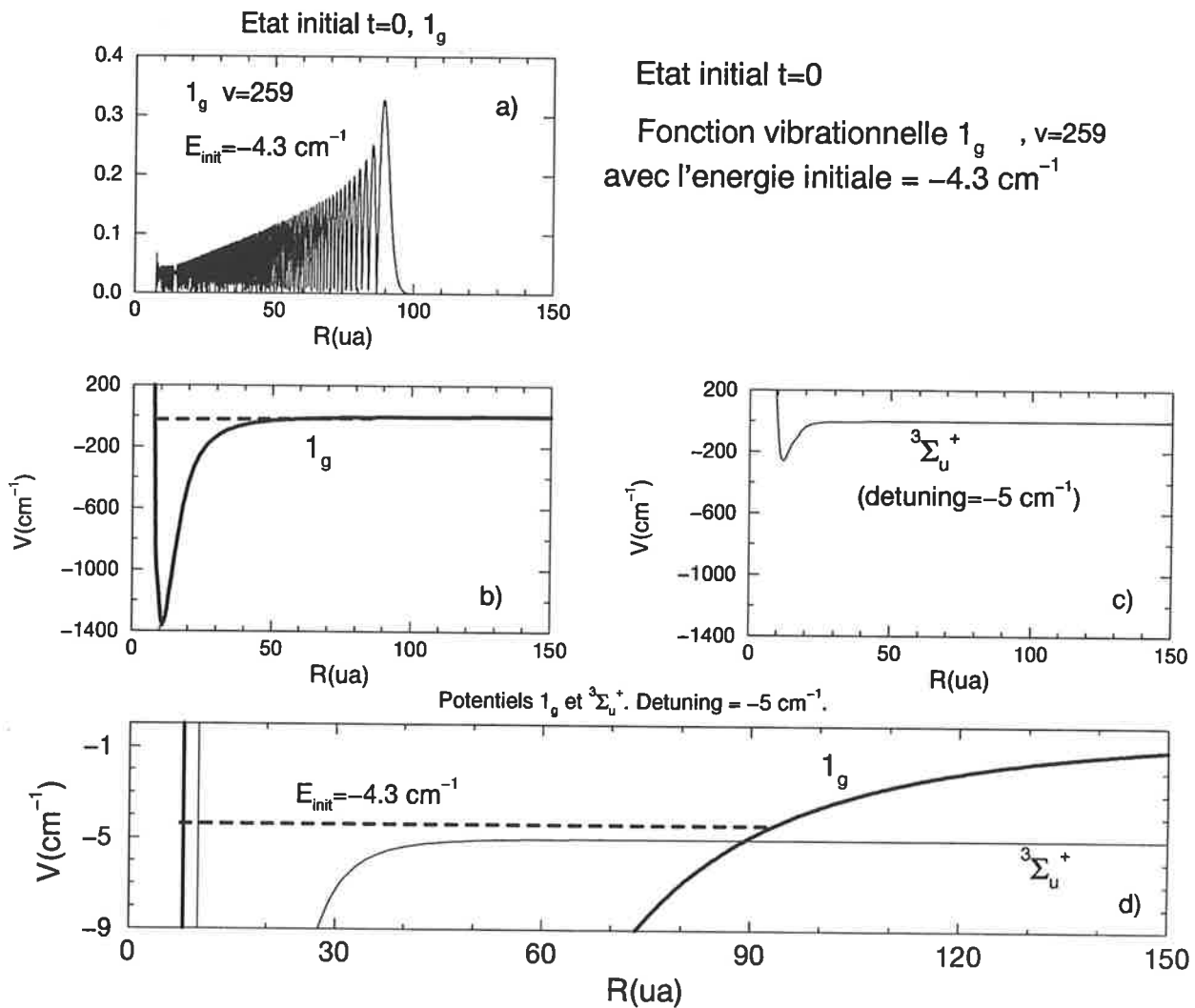


FIG. 4.6 – Cas C. a) L'état initial du processus est la fonction vibrationnelle  $1_g$ ,  $v=259$ ,  $E_{init} = -4.3 \text{ cm}^{-1}$ . b) Le potentiel  $1_g$ , origine des énergie  $6s + 6p_{3/2}$ . c) Le potentiel  ${}^3\Sigma_u^+$  correspondant au  $\hbar\Delta_L = 5 \text{ cm}^{-1}$ , l'origine des énergies étant la même. d) Les potentiels  $1_g$  et  ${}^3\Sigma_u^+$ , qui se croisent à  $\hbar\Delta_L = 5 \text{ cm}^{-1}$ . La position de l'état initial est montrée sur la figure.

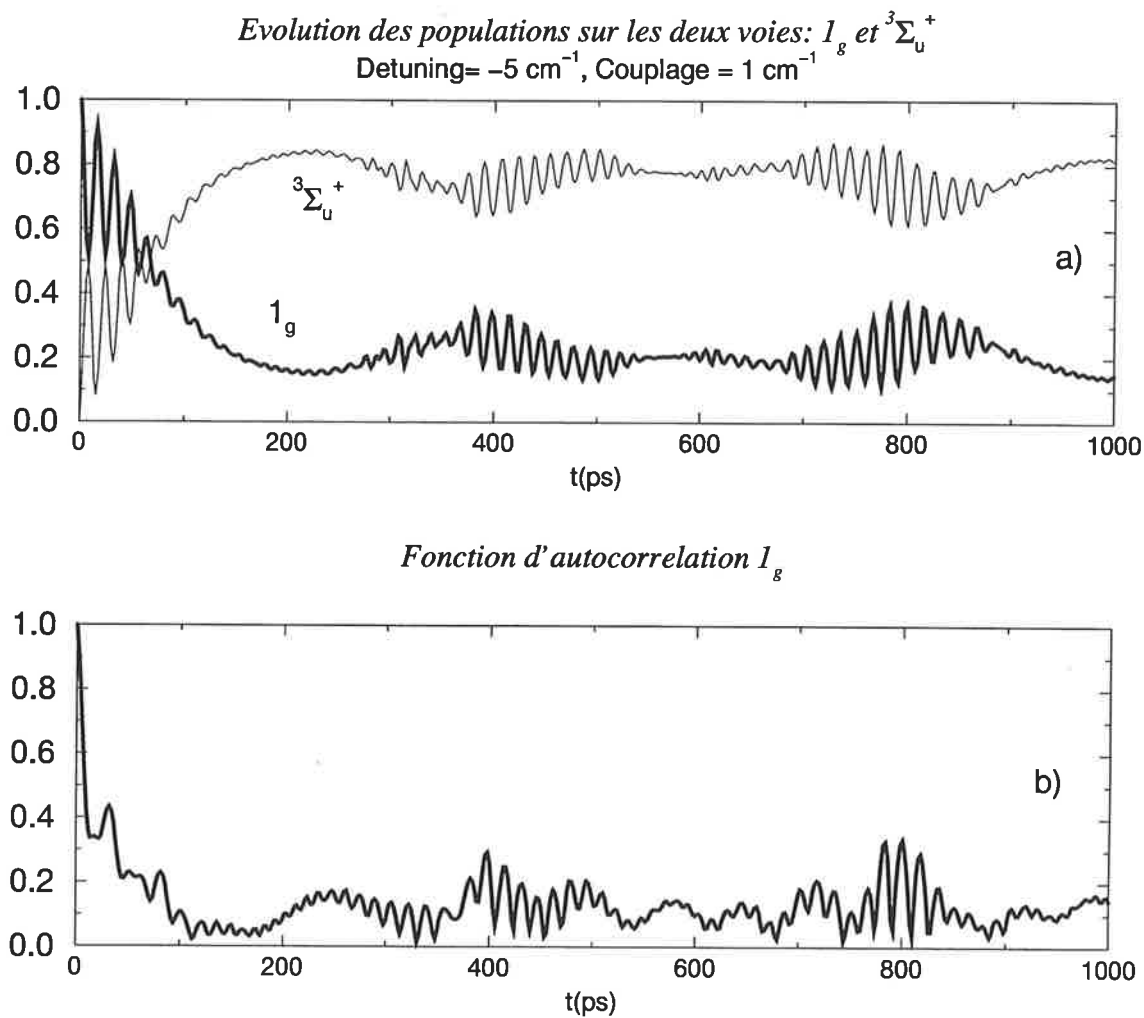


FIG. 4.7 - Cas C a) *Évolution des populations sur les deux voies, correspondant au couplage  $\hbar\Omega = 1 \text{ cm}^{-1}$ . Oscillations de Rabi avec la période  $T_{\text{Rabi}} = \frac{\pi}{\Omega} = 16.68 \text{ ps}$ . "Revival" des oscillations de Rabi avec la période  $T_{\text{rev}} = 400 \text{ ps}$*  b) *Fonction d'autocorrélation  $1_g$ :  $\langle \chi_E(R; t) | \chi_E(R; 0) \rangle$ .*

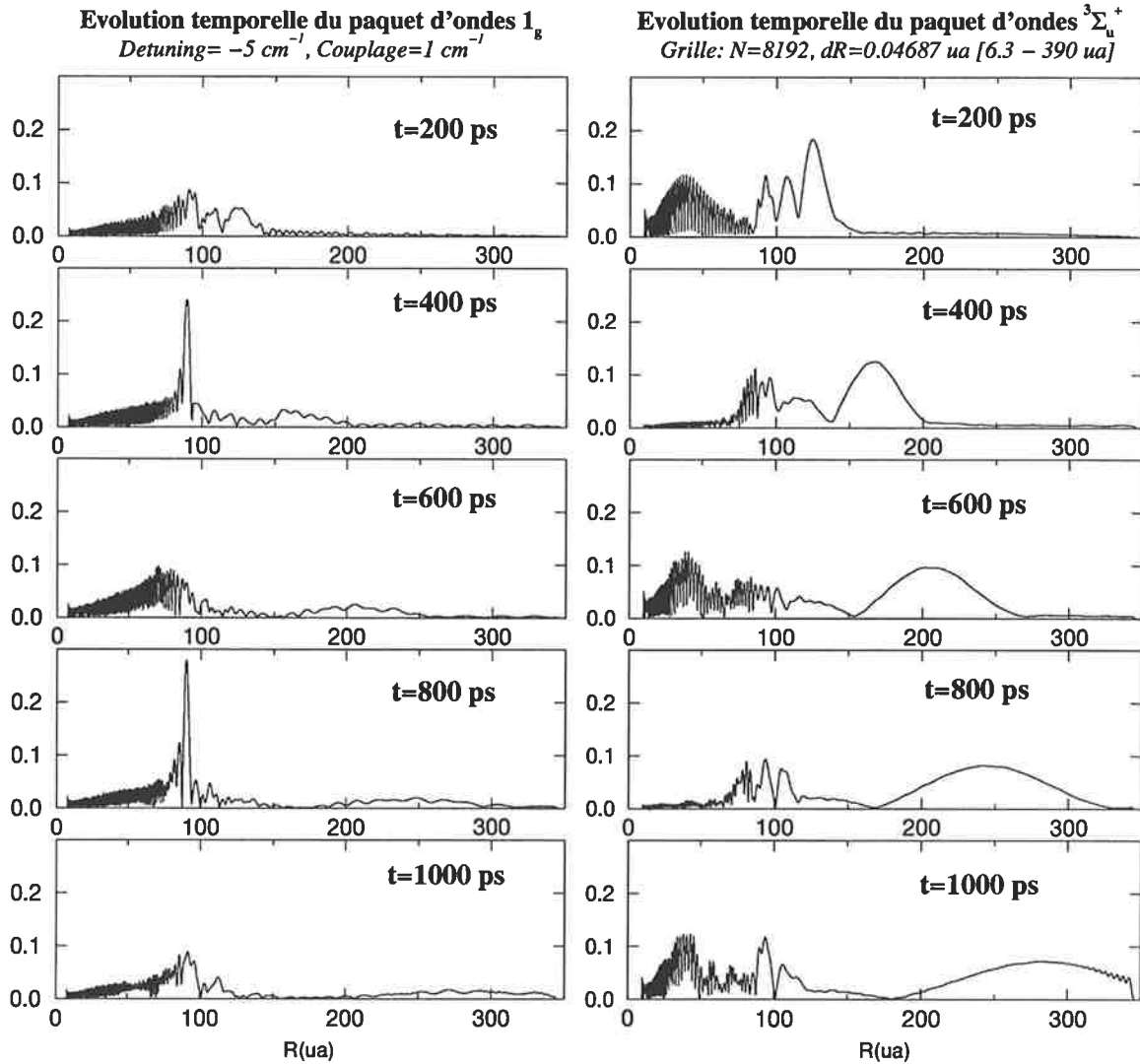


FIG. 4.8 – L'évolution temporelle des paquets d'onde. La forme des paquets au moments de maximum du revival des oscillations de Rabi, à  $t= 400$  ps et  $800$  ps, montre la reconstruction du paquet  $1_g$  aux grandes distances. Le paquet  $^3\Sigma_u^+$  sort dans le continuum (le mouvement est celui d'un paquet gaussien "libre" qui s'élargit).

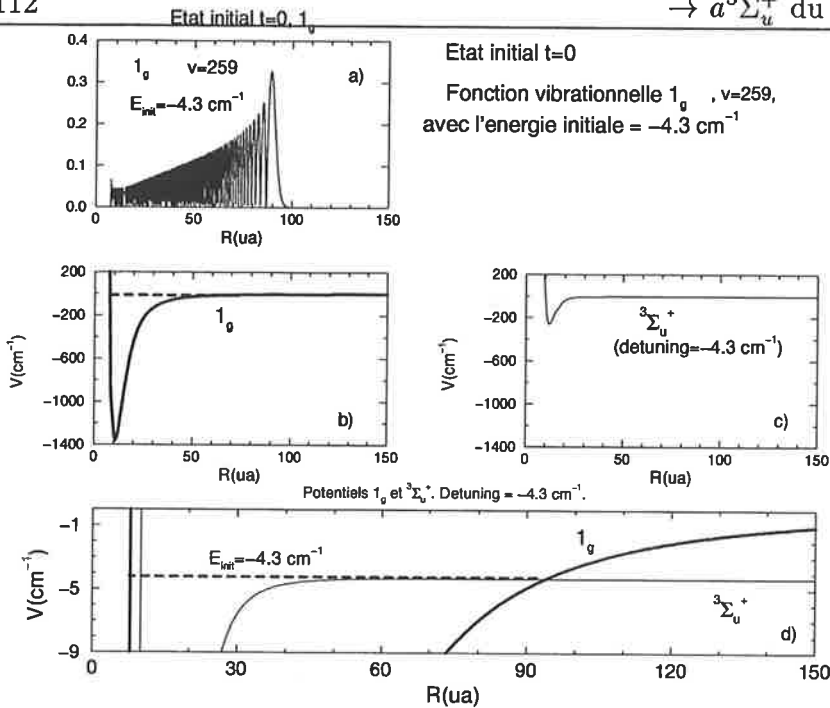


FIG. 4.9 – Cas D. a) L'état initial du processus est la fonction vibrationnelle  $1_g, v=259, E_{init} = -4.3 \text{ cm}^{-1}$ . b) Le potentiel  $1_g$ , origine des énergie  $6s + 6p_{3/2}$ . c) Le potentiel  $3\Sigma_u^+$  correspondant au  $\hbar\Delta_L = 4.3 \text{ cm}^{-1}$ , l'origine des énergies étant la même. d) Les potentiels  $1_g$  et  $3\Sigma_u^+$ , qui se croisent à  $\hbar\Delta_L = 4.3 \text{ cm}^{-1}$ . La position de l'état initial est montrée sur la figure.

#### 4.3.2 D. État initial situé au croisement (résonance). Oscillations de Rabi. Mouvement de vibration des paquets dans les puits de potentiel.

Si maintenant le même processus est étudié à la résonance, c'est-à-dire:  $E_{init} = -\hbar\Delta_L = -4.3 \text{ cm}^{-1}$  (figure 4.9d), on observera un échange de populations beaucoup plus intense qu'avant (fig. 4.10a). Dans la figure 4.11 on a représenté l'évolution des paquets d'ondes. Le paquet initial  $1_g$  n'a plus suffisamment d'énergie cinétique pour peupler le continuum  $3\Sigma_u^+$  (ce qui était le cas avant, quand l'état initial se situait un peu au-dessus du croisement), et le couplage fort ne permet pas la sortie vers le continuum, mais seulement le battement entre les deux états. Avec le temps, le mouvement des deux paquets dans les puits de potentiel gagne en importance, et la dynamique de chaque paquet dans son puits est considérablement changé par le couplage avec l'autre voie.

La fonction d'autocorrélation ( $\langle \chi_E(R;t) | \chi_E(R;0) \rangle$ ) de l'état  $1_g$ , représentée sur la figure 4.10b) montre que le mouvement de vibration dans le puits  $1_g$  est plutôt localisé dans la zone du croisement.

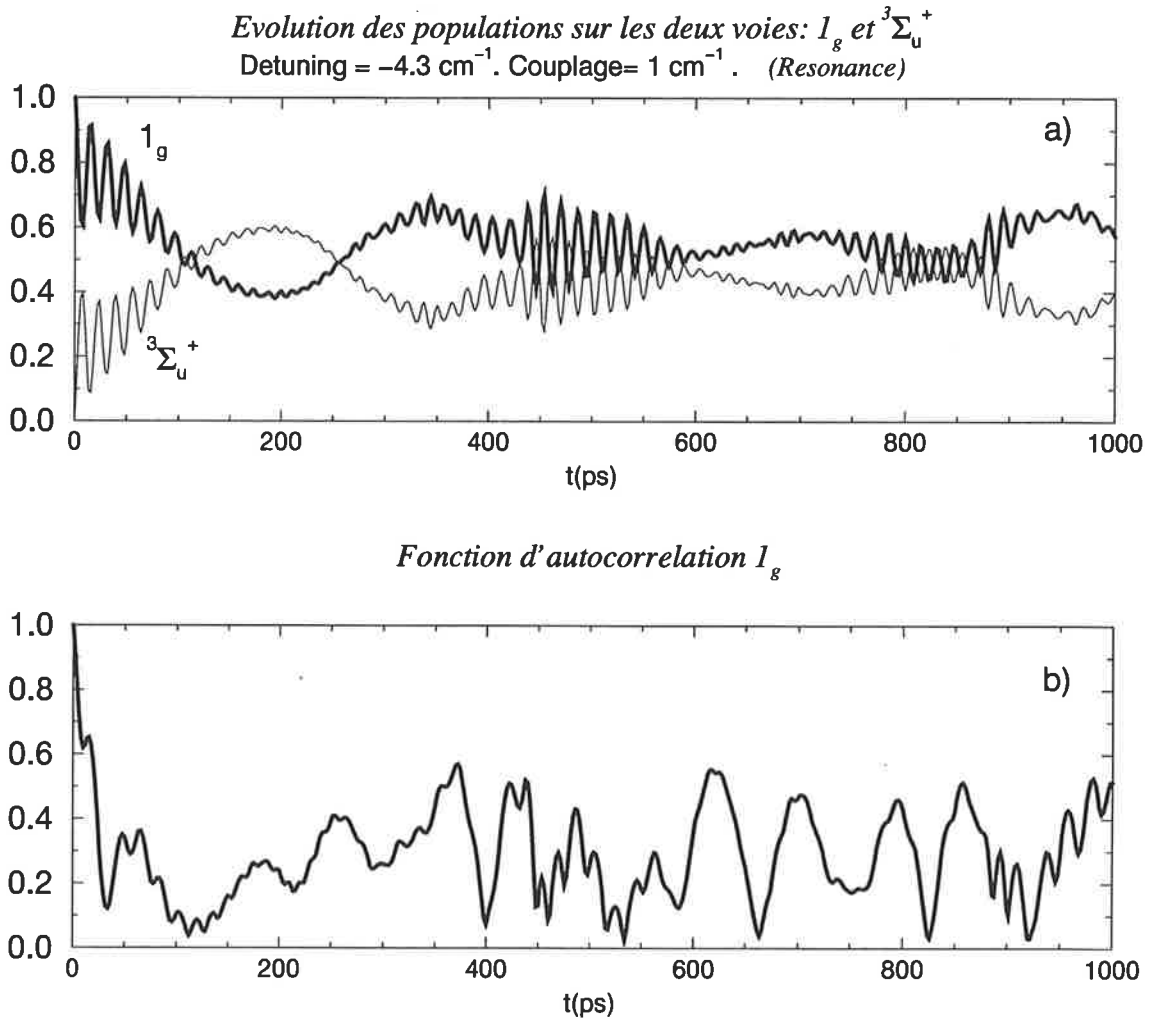


FIG. 4.10 – Cas D. a) Évolution des populations sur les deux voies, correspondant au couplage  $\hbar\Omega = 1 \text{ cm}^{-1}$ . Les oscillations rapides sont les oscillations de Rabi avec la période  $T_{\text{Rabi}} = \frac{\pi}{\Omega} = 16.68 \text{ ps}$ . b) Fonction d'autocorrélation  $1_g: \langle \chi_E(R; t) | \chi_E(R; 0) \rangle$

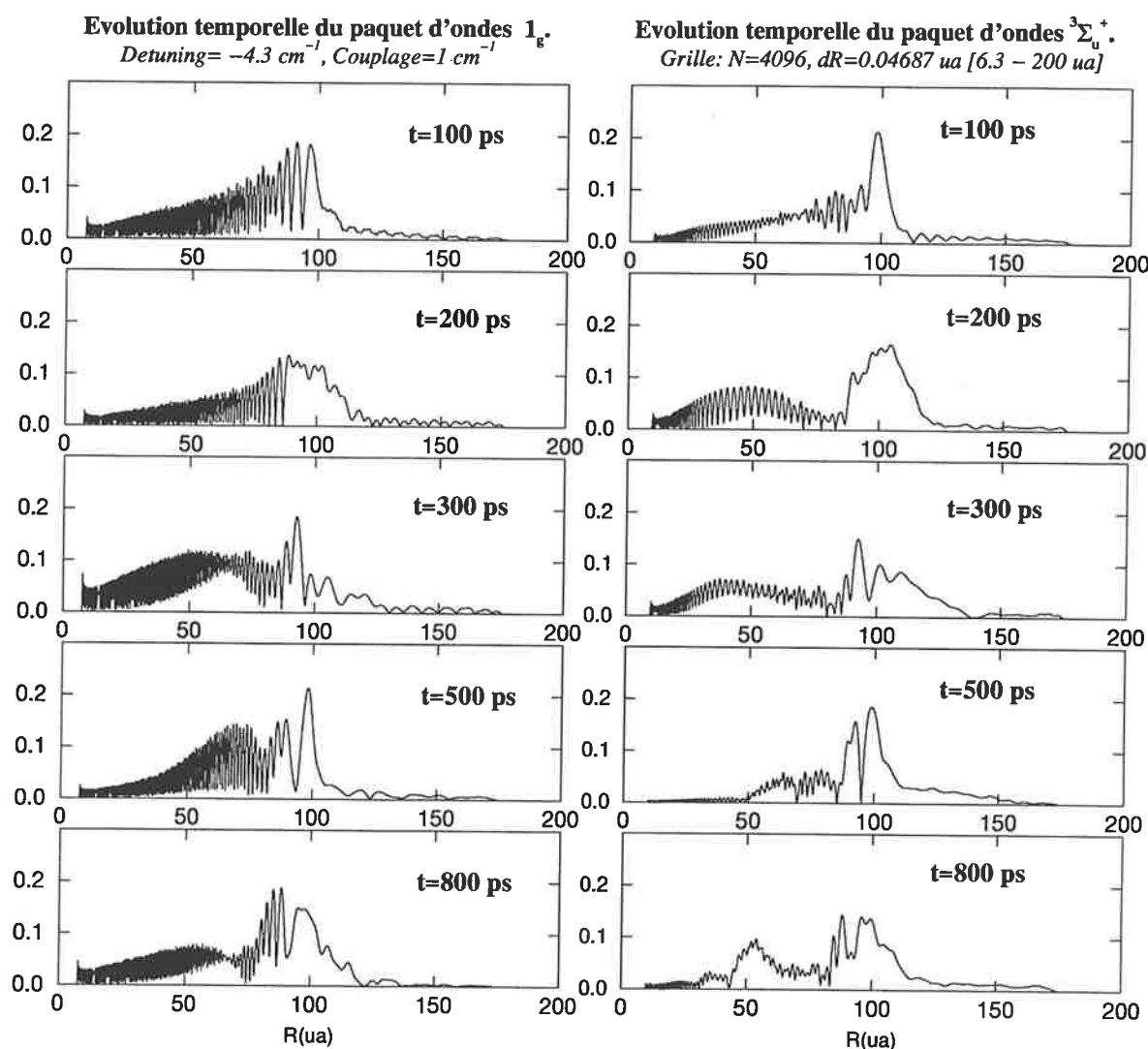


FIG. 4.11 – Cas D. L'évolution temporelle des paquets d'onde, qui montre un échange intense de populations entre les deux voies. Le mouvement des deux paquets dans les puits de potentiel est très intense. Il n'y a pas de sortie du paquet  $^3\Sigma_u^+$  dans le continuum, mais seulement un couplage permanent qui transfère la population d'une voie à l'autre.



## 4.4 Remarques sur les résultats obtenus

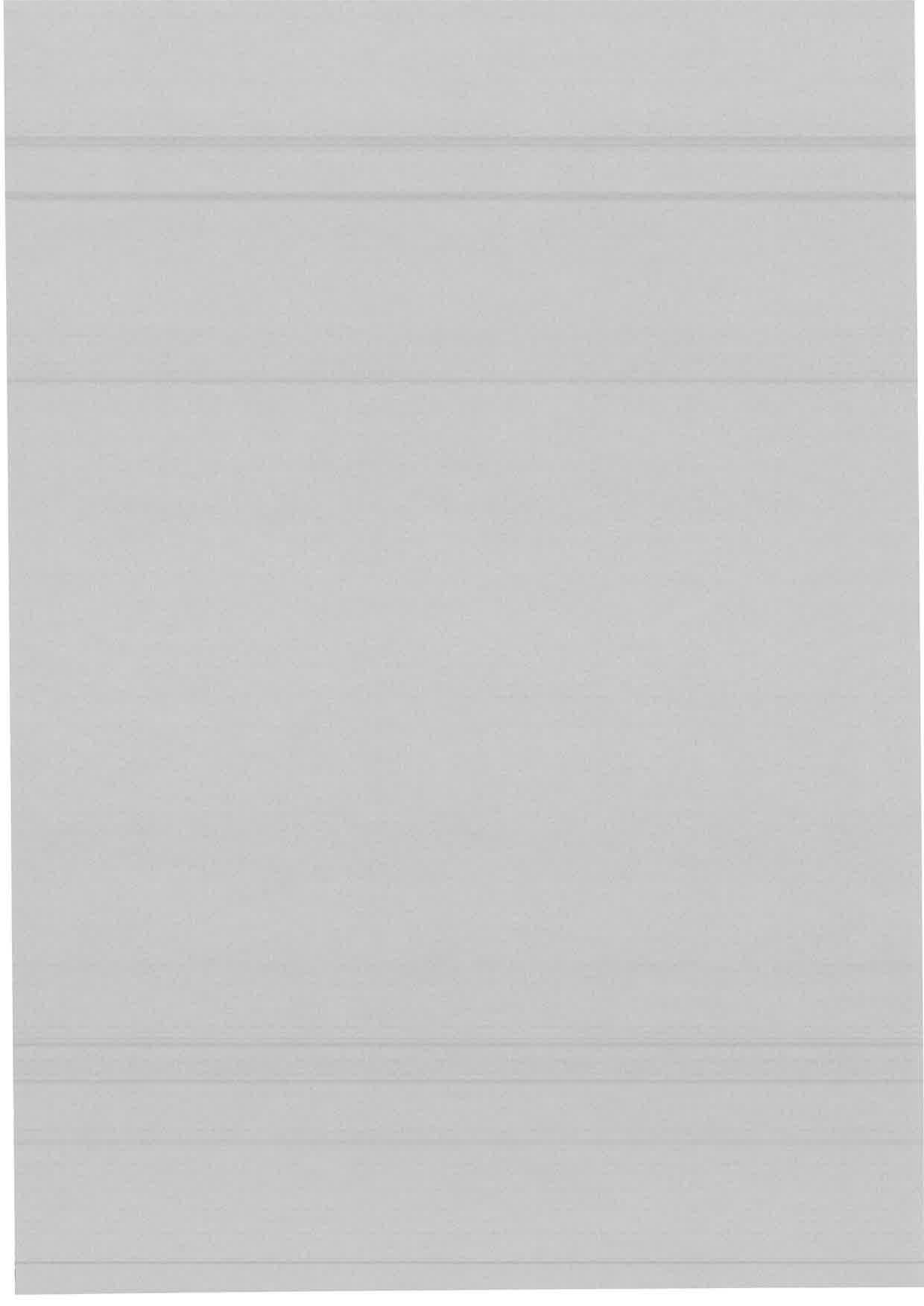
Nous avons étudié la dynamique vibrationnelle dans un processus de photodissociation où deux états électroniques du  $\text{Cs}_2$  sont couplés, à grande distance, par un champ fort induit par un cw-laser. L'état initial du processus est un état vibrationnel stationnaire de longue portée du potentiel électronique  $1_g(6s, 6P_{3/2})$  du  $\text{Cs}_2$ .

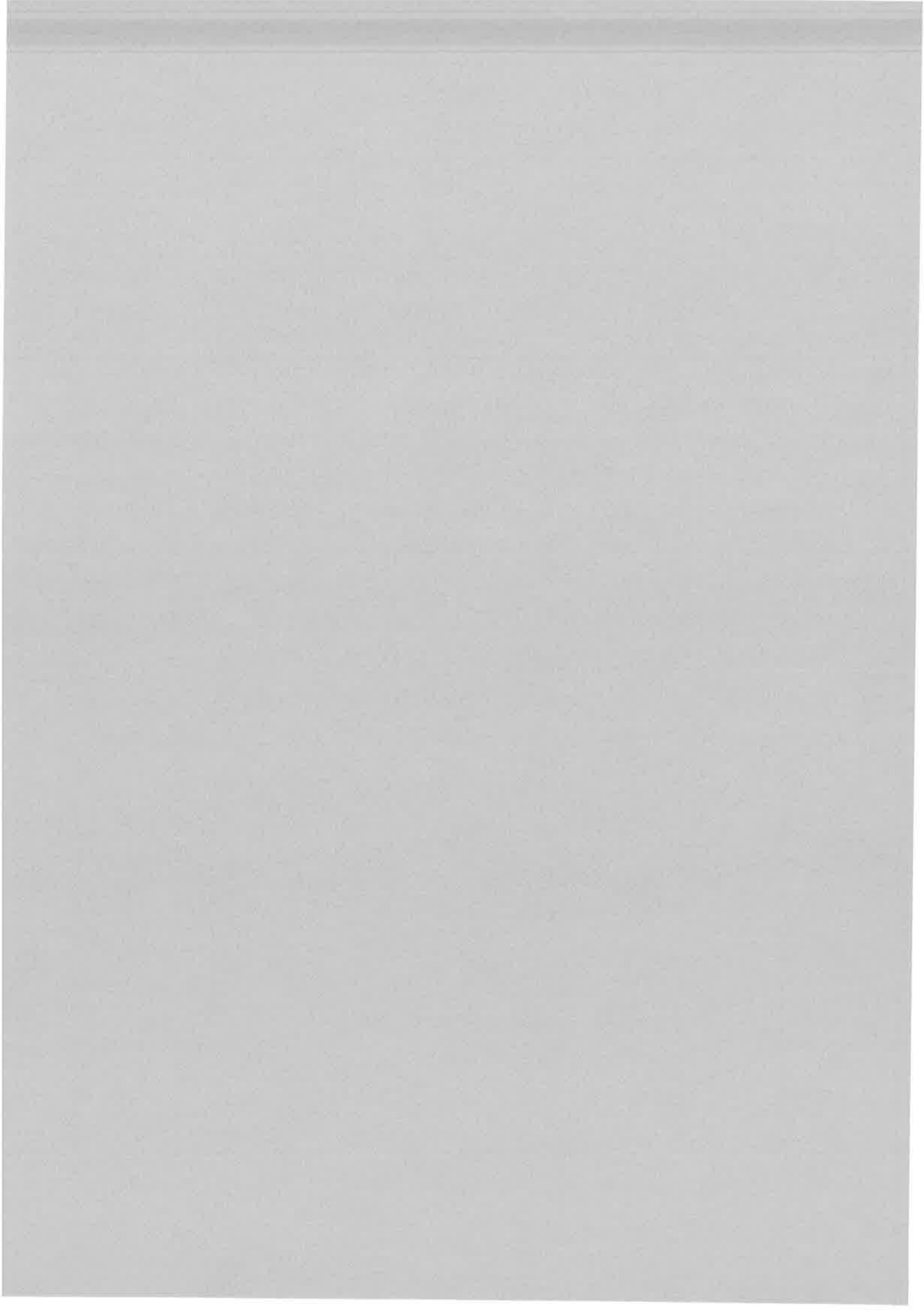
L'évolution temporelle, sur des périodes où le couplage ne cesse pas d'être présent, est une combinaison de deux phénomènes qui s'influencent réciproquement: **le transfert de population entre les deux voies, qui sont couplées par le champ laser** (l'interaction  $\hbar\Omega$ ) et **le mouvement du chaque paquet vibrationnel dans son puits de potentiel**. Ces deux processus ne sont pas indépendantes: le transfert de population d'une voie à l'autre à un moment  $t$  donné dépend du recouvrement de Franck-Condon des deux paquets à ce même instant  $t$ . Inversement, les deux voies étant continuellement couplées par un champ fort, le mouvement vibrationnel devient un "*mouvement vibrationnel assisté par le champ*" et cesse d'être simplement vibration dans un puits de potentiel.

Pour des périodes de temps suffisamment longues, l'évolution des populations sur les deux voies montre un comportement assez complexe, provoqué par le mélange des temps caractéristiques du couplage (période de Rabi) et de la vibration dans les puits.

Même si le processus considéré est résonant, le champ fort couple plusieurs états vibrationnels liés  $1_g$  avec le continuum  $^3\Sigma_u^+$ . Le couplage avec le continuum a des conséquences très différentes, pour un état vibrationnel résonant ou pour un état voisin dont l'énergie est légèrement plus grande (on l'a nommé "au-dessus de la résonance"). Dans le premier cas, le couplage fort empêche la vibration du paquet  $1_g$  dans le puits, comme il empêche la sortie dans le continuum de la population passée sur la voie  $^3\Sigma_u^+$ . Les deux paquets vibrationnels couplés sont obligés de rester localisés au voisinage du croisement, ou le couplage produit un échange permanent de population. C'est beaucoup plus un "couplage" qu'une "photodissociation". Dans le deuxième cas, l'évolution est différente, les deux voies couplées étant beaucoup plus "indépendantes" et une "vraie photodissociation" ayant lieu: le continuum  $^3\Sigma_u^+$  est richement peuplé. En même temps, le paquet  $1_g$  vibre dans son puits et les différentes périodes de ce mouvement sont bien visibles dans le comportement temporel des populations.







## Chapitre 5

# Effet tunnel à plusieurs voies dans le spectre de photoassociation

## $0_g^-(6s^2S_{1/2} + 6p^2P_{3/2})$ du $Cs_2$

Ce chapitre a pour but l'interprétation de traits spécifiques du *spectre de photoassociation* de l'état électronique excité  $0_g^-(6s^2S_{1/2} + 6p^2P_{3/2})$  du dimère de césium  $Cs_2$ . Cette spécificité, due à la *structure en double puits du potentiel*  $0_g^-$  ( voir, par exemple, la figure 5.1 a) montrant le schéma de photoassociation ou la figure 5.6 présentée un peu plus loin), est aussi celle qui favorise la formation de *molécules froides*, dont la première observation a été réalisé dans le cas du césium, à travers la *photoassociation dans l'état*  $0_g^-(6s^2S_{1/2} + 6p^2P_{3/2})$  [24]. Dans le spectre expérimental de photoassociation sont identifiés 133 niveaux, qui correspondent au mouvement vibrationnel dans le puits externe du potentiel  $0_g^-(6s^2S_{1/2} + 6p^2P_{3/2})$ . Le potentiel RKR fitté d'après ces données expérimentales est en bon accord avec celui provenu des calculs *ab initio* [25]). Dans ce qui suit, on va analyser une autre information existante dans le spectre expérimental, et qui porte sur le puits interne et la bosse du potentiel  $0_g^-$  : la présence de deux raies "géantes", résolues rotationnellement, situées à quelques  $cm^{-1}$  en dessous de la limite de dissociation  $6s^2S_{1/2} + 6p^2P_{3/2}$ . Les constantes rotationnelles de ces deux raies, beaucoup plus grandes que celles du reste du spectre, sont typiques du mouvement de vibration dans le puits interne. Comme la photoassociation se fait à grande distance, nous allons examiner la validité d'un modèle où les niveaux vibrationnels du puits interne seraient peuplés par effet tunnel à travers la barrière. La présence de ces raies nous met devant un phénomène intéressant, car l'effet tunnel est rarement observé pour des particules lourdes.

Le spectre expérimental de photoassociation sera décrit dans la première partie de ce chapitre.

Pour trouver numériquement les niveaux et les fonctions vibrationnelles du potentiel  $0_g^-$ , on utilise une méthode de grille à pas variable, développée dans la Ref. [40] et qui sera décrite dans la deuxième section de ce chapitre.

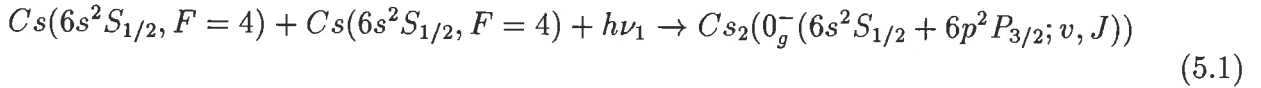
On commence par analyser la validité de l'hypothèse de l'effet tunnel dans le cas d'un seul potentiel à double puits, mais on arrive à conclure que, avec les énergies vibrationnelles et les constantes rotationnelles qu'ils ont, ces niveaux ne peuvent pas être attribués au potentiel  $0_g^-(6s^2S_{1/2} + 6p^2P_{3/2})$  seul. C'est avec un modèle à deux potentiels couplés ( car il y a un croisement évité entre les courbes moléculaires  $0_g^-(6s^2S_{1/2} + 6P_{3/2})$  et  $0_g^-(6s + 5d)$ ) qu'on peut trouver des résultats en bon accord avec les données expérimentales.

Le calcul du *recouvrement Franck-Condon* entre ces fonctions vibrationnelles  $0_g^-$  localisées dans la zone interne et les états vibrationnels de l'état fondamental  $a^3\Sigma_u^+$  montre que la désexcitation de ces états par émission spontanée se fait vers des niveaux vibrationnels bas du fondamental ( $v=7,8,9$ ), formant ainsi des *molécules froides*.

## 5.1 Le spectre expérimental de photoassociation

Avant de décrire le spectre, on va présenter très brièvement les transitions moléculaires de l'expérience de photoassociation du césium [25] à travers lesquelles est obtenu ce spectre:

**A. Photoassociation** des deux atomes de césium dans l'état fondamental, conduisant à un état ro-vibrationnel de l'état électronique excité  $0_g^-(6s^2S_{1/2} + 6p^2P_{3/2})$  (fig. 5.1a):



Dans la photoassociation l'excitation a lieu à des grandes distances interatomiques,  $R > 50 \text{ ua}$ . La fréquence  $\nu_1$  du laser de photoassociation est décalée vers le rouge par rapport à la raie de résonance atomique  $6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$  ( $\nu_1 = \nu_A - \delta$ , avec le décalage  $\delta > 0$ ). En variant la fréquence  $\nu_1$  du laser de photoassociation, différents états vibrationnels du puits  $0_g^-$  sont excités.

La température du piège magneto-optique du césium est estimée à  $T \approx 200 \text{ }\mu\text{K}$  et l'intensité du laser de photoassociation est  $I = 200 \text{ W/cm}^2$ .

**B. L'émission spontanée** à partir de l'état  $0_g^-$  produit des **molécules froides** dans l'état fondamental  $a^3\Sigma_u^+$ :  $0_g^-(\text{état vibrationnel}) \rightarrow a^3\Sigma_u^+$  (molécules froides) (fig. 5.1a)

**C. Détection des ions moléculaires  $Cs_2^+$** , qui sont produits à partir des molécules de  $Cs_2$  dans l'état fondamental  $a^3\Sigma_u^+$ , par un processus d'ionisation résonante à deux photons, *via* les niveaux vibrationnels d'un état électronique moléculaire corrélé à la limite de dissociation  $6s^2S_{1/2} + 5d^2D_{3/2,5/2}$ . Donc, c'est la détection des ions  $Cs_2^+$  qui met en évidence le processus de photoassociation (fig.5.1b). On notera que le signal d'ions ne reflète pas directement la population des niveaux vibrationnels de la molécule froide et que l'étape intermédiaire étant mal connue actuellement, l'intensité des raies est difficile à interpréter.

Dans la figure 5.2 est reproduit le **spectre de photoassociation** [25], obtenu en faisant varier la fréquence  $\nu_1$  du premier laser. Il contient des raies sur un domaine de  $80 \text{ cm}^{-1}$  sous la limite de dissociation  $6s^2S_{1/2} + 6p^2P_{3/2}$ . Plus précisément, il y a des niveaux vibrationnels de  $-77.12 \text{ cm}^{-1}$  jusqu'à  $-0.4 \text{ cm}^{-1}$  (après  $-0.1 \text{ cm}^{-1}$ , le piège est détruit par le laser de photoassociation). Si on veut caractériser l'information donnée par le spectre sur le potentiel  $0_g^-(6s^2S_{1/2}, 6P_{3/2})$ , on pourrait distinguer deux types de raies:

**1) Les raies "régulières"**. Il y a 133 niveaux vibrationnels (de  $v_e = 0$  à  $v_e = 132$ ) identifiés sur le spectre. Pour les niveaux les plus bas, jusqu'à  $v_e = 74^1$ , la structure rotationnelle a été résolue.

1. la notation  $v_e$  vient du fait qu'il s'agit des niveaux vibrationnels du puits externe

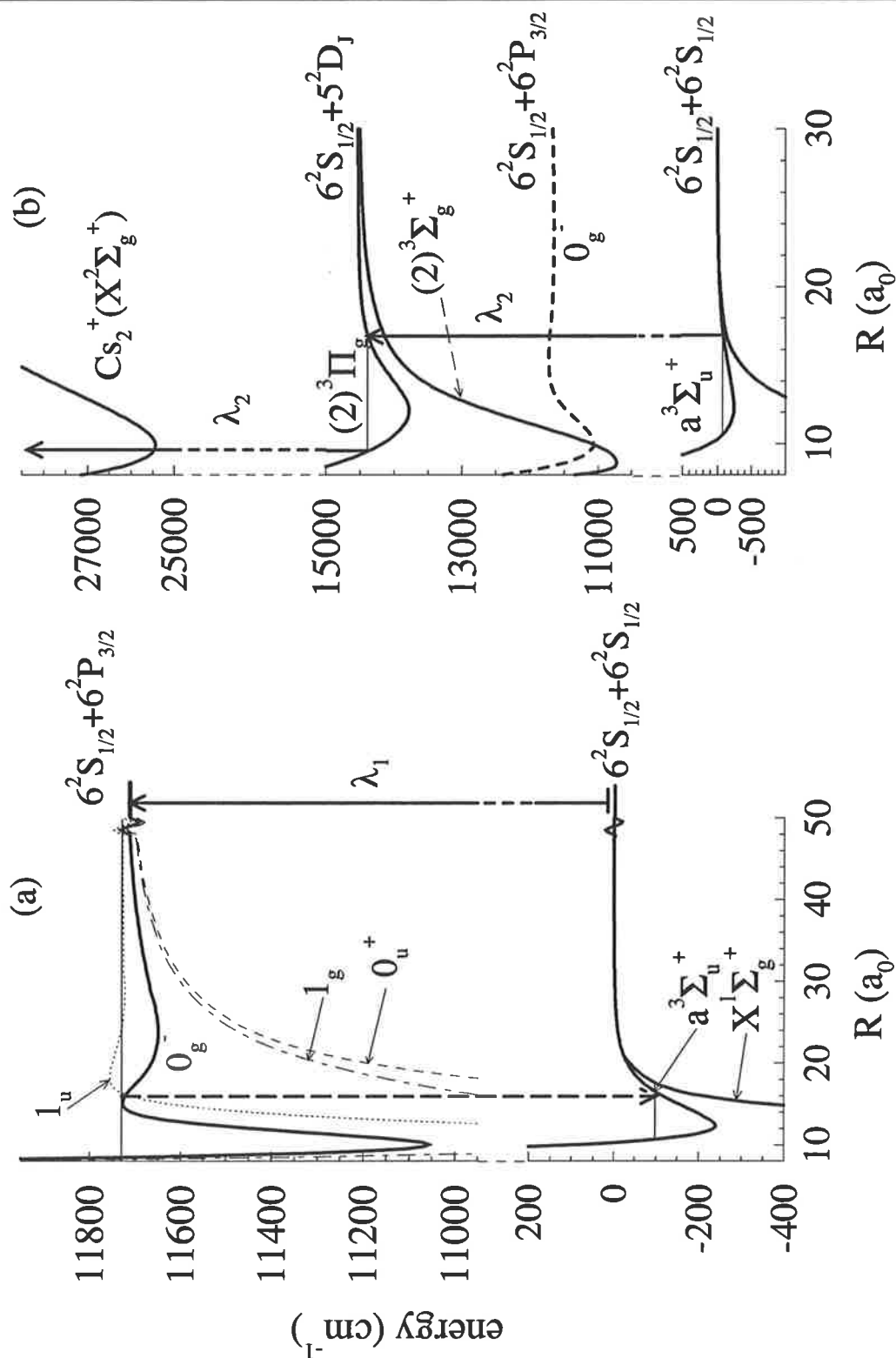
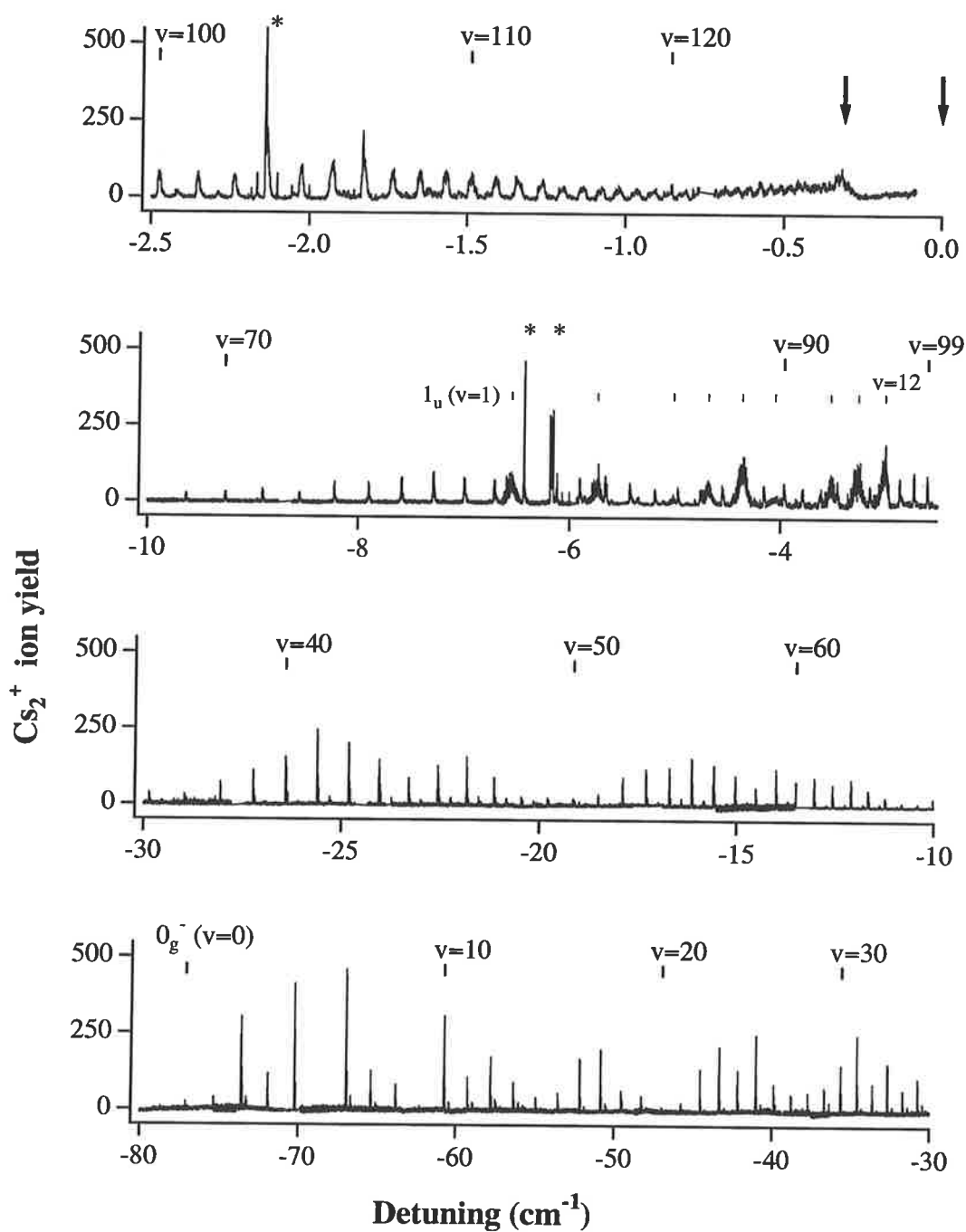


FIG. 5.1 – Transitions moléculaires dans l'expérience de photoassociation du Cs [25]. a) Photoassociation des deux atomes de Cs dans l'état fondamental, qui forment un état vibrationnel de l'état excité  $0_g^-$  ( $6s^2S_{1/2} + 6p^2P_{3/2}$ ). L'émission spontanée vers l'état fondamental  $a^3\Sigma_u^+$  de la molécule de  $Cs_2$  est indiquée par une flèche. b) Détection des ions moléculaires  $Cs_2^+$ .



Fioretti et al.,  
Figure 4

FIG. 5.2 – Le spectre expérimental de photoassociation (le nombre quantique vibrationnel  $v$  dénombre les niveaux du puits externe; dans le texte on l'a appelé  $v_e$ ). Extrait de l'article Fioretti et al [25], figure 4.



Leurs constantes rotationnelles (<sup>2</sup>)  $B_v$  ont des valeurs inférieures à  $0.0017 \text{ cm}^{-1} = 51 \text{ MHz}$ . Pour les niveaux au delà de  $v_e = 74$ , les constantes rotationnelles ont été extrapolées par la méthode NDE ("near-dissociation expansion") [25]. Ces niveaux correspondent au mouvement de vibration dans le **puits externe** du potentiel  $0_g^-(6s^2S_{1/2}, 6p^2P_{3/2})^3$ . Leur énergies, ajustées dans le cadre de l'approximation RKR, donnent une courbe de potentiel effectif pour la région du puits externe qui est en bon accord avec les calculs *ab initio* ([48], [80]), comme le montre l'analyse détaillée du spectre, ainsi que du potentiel RKR, qui se trouve dans l'article de Fioretti et al. [25]. Donc, le potentiel  $0_g^-(6s^2S_{1/2} + 6p^2P_{3/2})$  calculé théoriquement est bien vérifié dans la zone du puits externe par les données expérimentales. Mais, le potentiel RKR ne donne aucune information sur la hauteur ou la forme de la bosse située à  $R \approx 15ua$  (le potentiel RKR est montré sur la figure 5.6). On va accentuer ce trait: dans le cadre de ce travail, ces raies qu'on a apellées "régulières" se caractérisent surtout par le fait qu'elles concernent exclusivement le puits externe du potentiel, sans donner d'information sur le puits interne, ni sur la bosse.

2) Le spectre contient aussi de l'**information portant sur la zone interne, respectivement la bosse du potentiel**  $0_g^-(6s^2S_{1/2} + 6p^2P_{3/2})$ . Cette information vient de la présence de **deux structures avec des grandes constantes rotationnelles, dans la zone d'énergie de quelques  $\text{cm}^{-1}$  sous la limite de dissociation**. Il y a **trois structures "géantes" dans cette zone des petits décalages vers le rouge**: elles sont marquées avec des étoiles sur la figure 5.2 et elles sont quatre à cinq fois plus intenses par rapport aux raies voisines qui se trouvent dans le même domaine d'énergie. D'autre part, leur intensité est comparable avec celle de certaines raies qui correspondent aux niveaux vibrationnels de  $v$  bas (par exemple à  $-70 \text{ cm}^{-1}$ ). Leurs énergies (toujours par rapport à la limite de dissociation  $6s^2S_{1/2} + 6p^2P_{3/2}$ ) sont:  $-2.14 \text{ cm}^{-1}$ ,  $-6.15 \text{ cm}^{-1}$  et  $-6.43 \text{ cm}^{-1}$ . Dans cette même ordre on va les appeler  $G_1$ ,  $G_2$  et  $G_3$ . Dans les figures 5.3, 5.4 et 5.5 on présente en détail le spectre expérimental, dans les zones qui correspondent à ces trois structures. Pour les deux premières ( $G_1$  et  $G_2$ ) on peut identifier les structures rotationnelles et déduire les constantes rotationnelles. Dans ce qui suit on va présenter ces attributions, tout en faisant l'observation qu'il s'agit vraiment d'une *structure* pour les raies qui sont géantes, et qu'il y a une complexité du spectre qui sera encore plus mise en valeur quand on va présenter les résultats de notre calcul.

Les attributions en  $J$  pour  $G_1$  et  $G_2$  sont marquées sur les figures 5.3b), 5.4a) et le tableau 5.1 contient les valeurs  $E_{vJ}$  des énergies attribuées aux différents  $J$ . Dans les figures 5.3c), 5.4b) on a représenté les énergies  $E_{vJ}$  des niveaux  $J$  appartenant à la même structure rotationnelle en fonction de  $J(J+1)$ . Il est évident que le  $J=0$  n'est pas facile à attribuer, ce qui donne une erreur dans la détermination des constantes rotationnelles  $B_v$  comme étant les pentes de la droite:  $E_{vJ} = B_v J(J+1)$ . Pourtant, la dépendance linéaire est assez bien respectée.

2.  $B_v$  désigne la constante rotationnelle du niveau vibrationnel  $v$ , dont la fonction vibrationnelle est  $\Psi_v$ :

$$B_v = \langle \Psi_v | \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} | \Psi_v \rangle \quad (5.2)$$

$\mu$  est la masse réduite des deux atomes de Cs ( $\mu = 121135.828ua$ ) et  $R$  est la distance internucléaire. Ce paramètre peut être défini si les variations des fonctions d'onde  $\Psi_{vJ}$  avec  $J$  (nombre quantique rotationnel) ne sont pas grandes, et donc cette moyenne n'est pas sensible en  $J$ . Une analyse plus attentive de cette quantité sera faite dans ce qui suit.

3. En effet,  $B_v = \frac{\hbar^2}{2\mu \langle R \rangle^2} < 0.0017 \text{ cm}^{-1}$  implique un ordre de grandeur de la moyenne  $\langle R \rangle$  plus grande que  $23 ua$ .

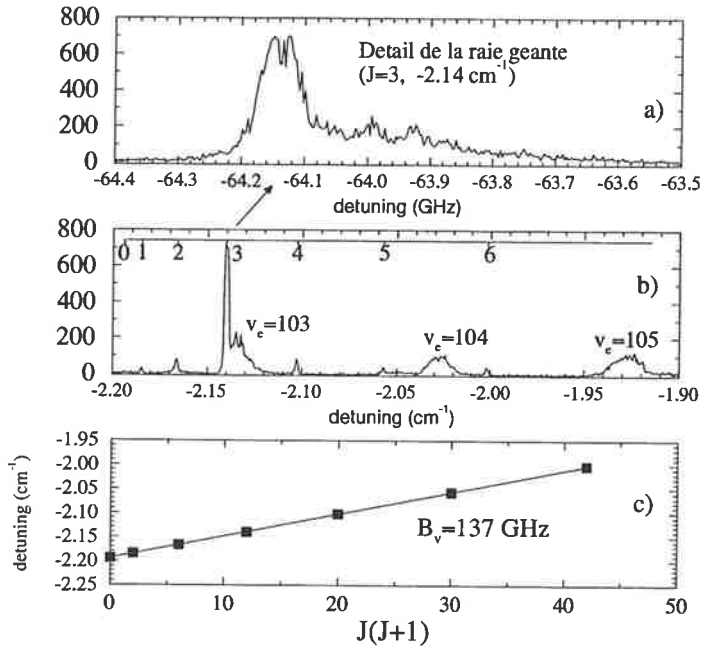


FIG. 5.3 – Structure  $G_1$ , avec une raie géante située à  $-2.14 \text{ cm}^{-1}$  ( $J=3$ ). a) et b) Spectre expérimental en fonction du detuning. a) Détail dans la zone de la raie géante correspondant à  $J=3$  dans la progression rotationnelle. b) Le spectre expérimental avec l'identification des raies de  $J=0$  à  $J=6$ . La structure rotationnelle des niveaux du puits externe  $v_e = 103, 104, 105$  n'est pas résolue. c) Croissance linéaire des énergies des niveaux attribués aux différents  $J$  en fonction de  $J(J+1)$ . La pente de cette droite donne une constante rotationnelle  $B_v = 137 \pm 4 \text{ MHz}$ .

$G_1$	Expérience		$G_2$	Expérience	
	$E_{vJ}(\text{cm}^{-1})$	$B_v(\text{MHz})$		$E_{vJ}(\text{cm}^{-1})$	$B_v(\text{MHz})$
$J = 0$	-2.1940	$137 \pm 4$	$\mathbf{J = 0}$	<b>-6.17...</b>	$243 \pm 8$
$J = 1$	-2.1848		$\mathbf{J = 1}$	<b>-6.1536</b>	
$J = 2$	-2.1663		$J = 2$	-6.1166	
$\mathbf{J = 3}$	<b>-2.1399</b>		$J = 3$	-6.0662	
$J = 4$	-2.1026		$J = 4$	-6.0012	
$J = 5$	-2.0571		$J = 5$	-5.9285	
$J = 6$	-2.0020				

TAB. 5.1 – Valeurs expérimentales  $E_{vJ}$  des énergies attribuées aux différentes  $J$  pour les structures  $G_1$  et  $G_2$  (les  $J$  correspondant aux raies géantes sont renforcés). L'erreur sur la pointée est de  $0.0001 \text{ cm}^{-1}$ . Pour une structure donnée, la constante rotationnelle  $B_v$  est déduite à partir de la relation:  $E_{vJ} = B_v J(J+1)$ .

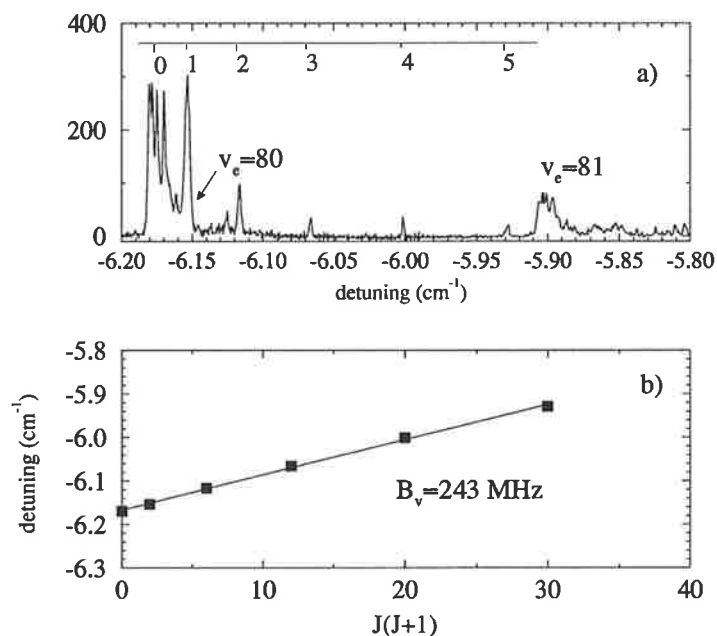


FIG. 5.4 – Structure  $G_2$ , avec plusieurs raies géantes située autour de  $-6.155$  cm<sup>-1</sup>. a) Spectre expérimental en fonction du detuning. Identification d'une progression rotationnelle, avec l'attribution en  $J$  marquée sur la figure. La composante  $J=0$  est difficile à attribuer, car elle est superposée sur le niveau  $v_e = 80$  du puits externe. b) Croissance linéaire des énergies des niveaux en fonction de  $J(J+1)$ , donnant une constante rotationnelle  $B_v = 243 \pm 8$  MHz (l'erreur vient de la difficulté d'attribution).

• **La structure  $G_1$**  est donc représentée dans la figure 5.3, avec les attributions en J. La constante rotationnelle déduite à partir de cette attribution est  $B_v = 137 \pm 4$  MHz. Dans cette structure de grande  $B_v$ , il y a une raie qui est "géante", celle située à  $-2.14$   $cm^{-1}$ , pour J=3. Si on regarde la figure 5.3a) on voit que cette raie géante est superposée sur un niveau du puits externe (le  $v_e = 103$  du spectre expérimental). À cet endroit il y a toute une structure, mais ce n'est pas facile d'attribuer les pics qu'on voit autour de -64 GHz, soit  $-2.133$   $cm^{-1}$ . Les autres niveaux du puits externe, situés dans le voisinage,  $v_e = 104, 105$ , ne peuvent pas non plus être résolus rotationnellement. Le J=3 se trouve superposé sur la structure correspondante à  $v_e = 103$ .

• **Pour la structure  $G_2$**  (figure 5.4) on peut déduire une constante rotationnelle  $B_v = 243 \pm 8$  MHz. L'erreur sur ce  $B_v$  vient du fait que le J=0 est difficile à attribuer, plusieurs grands pics étant présents autour de  $-6.17$   $cm^{-1}$ , à l'endroit où un niveau régulier du puits externe devrait se trouver, le  $v_e = 80$ . Les autres J apparaissent plus clairement, et l'existence de cette structure de grande  $B_v$  est certaine. Les raies "géantes", c'est-à-dire quelque fois plus intenses que les voisines, sont donc J=0 et J=1.

*Les valeurs des  $B_v$  obtenues pour  $G_1$  et  $G_2$  sont beaucoup plus grandes que celles des autres niveaux du spectre, étant typiques pour un mouvement vibrationnel dans la région du puits interne. L'ordre de grandeur de  $\langle R \rangle$  déduit à partir de la valeur du  $B_v$  est de  $\langle R \rangle \approx 14$  ua pour  $G_1$  et de  $\langle R \rangle \approx 10.7$  ua pour  $G_2$ .*

On va rappeler que, dans cette zone du spectre (de detuning plus petit que  $-8$   $cm^{-1}$ ), les niveaux vibrationnels ne peuvent pas être résolus rotationnellement, les seules exceptions étant les raies géantes présentées ici. Il y a *l'extrapolation des constantes rotationnelles par la méthode NDE*. Les valeurs données par NDE sont:  $B_v \approx 12.7$  MHz pour des niveaux situés à  $-6.45, -6.19$   $cm^{-1}$  et  $B_v = 3.9$  MHz pour  $-2.14$   $cm^{-1}$ . (4)

Ces raies, ayant des grandes constantes rotationnelles, doivent avoir une partie significative de la fonction d'onde localisée aux petites distances et donc peuvent être interprétées comme étant des niveaux du puits interne peuplés par effet tunnel à travers la barrière de potentiel. Si cette hypothèse est confirmée, il serait possible de modéliser la forme de la barrière en essayant de trouver par calcul ces deux niveaux-là, c'est-à-dire leurs énergies et leurs constantes rotationnelles. C'est ce qu'on va essayer de faire dans ce qui suit, en sachant que, dans le potentiel qu'on a, la forme du puits externe est correcte.

L'existence d'une raie géante de grande structure rotationnelle à une énergie de  $-2.14$   $cm^{-1}$  fixe une limite inférieure pour le sommet de la bosse, qui devra être plus haut que cette énergie.

• **La troisième ligne géante,  $G_3$** , est située à  $-6.430$   $cm^{-1}$ , étant bien à l'endroit d'un niveau externe du puits  $0_g^-$  ( $v_e = 78$ ), ce qui fait qu'elle a été considérée pour le fit RKR. L'extrapolation NDE donne, pour cette raie, une constante rotationnelle  $B_v = 0.00043$   $cm^{-1} = 12.9$  MHz. On ne peut pas distinguer, sur le spectre, la structure rotationnelle de cette raie. Dans les figures 5.5a,b,c on

4. Les constantes rotationnelles pour la zone du puits externe du potentiel  $0_g^-(6s + 6p^2P_{3/2})$  peuvent être sorties d'un *calcul théorique*: résolution de l'équation de valeurs propres pour le potentiel  $0_g^-(6s + 6p^2P_{3/2})$ . Les valeurs obtenues sont:  $B_v \approx 16.35$  MHz, pour des niveaux situés à  $-6.45, -6.19$   $cm^{-1}$  (l'écart entre deux niveaux est environ  $0.26$   $cm^{-1}$ ) et  $B_v \approx 10.2$  MHz pour une énergie de  $-2.2$   $cm^{-1}$ . (résultats obtenus pour le potentiel théorique  $0_g^-(6s + 6p^2P_{3/2})$ , dont la hauteur de la bosse va jusqu'à  $-5$   $cm^{-1}$ ). Les constantes rotationnelles données par l'extrapolation NDE seront forcément plus petites, car cette extrapolation, partant des caractéristiques des niveaux du puits externe, n'a aucun moyen d'intégrer l'existence de la bosse, ni la possibilité d'un effet tunnel

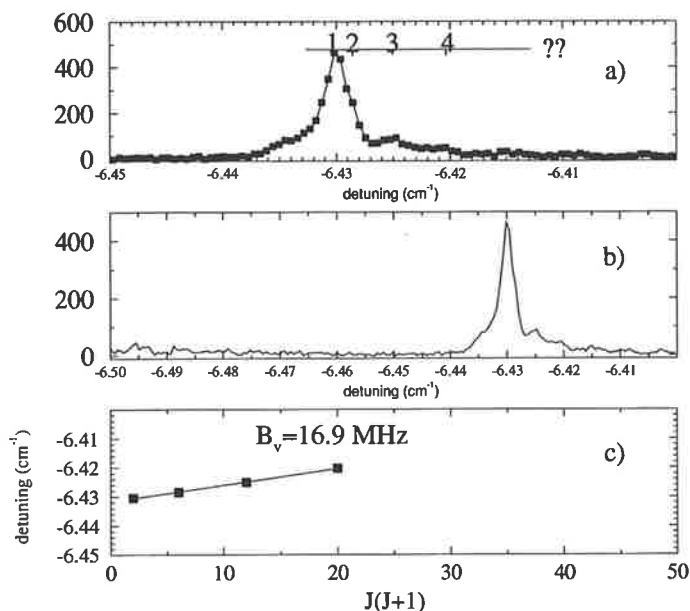


FIG. 5.5 – Détails de la raie géante  $G_3$  située autour de  $-6.43 \text{ cm}^{-1}$ . a) et b) Spectre expérimental en fonction du detuning. L'identification d'une progression rotationnelle n'est pas sûre. c) Représentation des énergies attribués aux différents  $J$  en fonction de  $J(J+1)$ .

montre la zone correspondante du spectre avec un essai d'attribution rotationnelle, qui donnerait une constante rotationnelle  $B_v = 16.9 \text{ MHz}$ , mais qui est, comme la figure le montre, assez incertaine. On a cherché une explication possible de cette raie dans le couplage dû à la *structure hyperfine* (ce qui expliquerait la "sélection" en  $J$ , qui donne une "raie fine") entre l'état  $0_g^-(6s^2S_{1/2} + 6p^2P_{3/2})$  et l'état  $1_u(6s^2S_{1/2} + 6p^2P_{3/2})$ , dont les courbes de potentiel "se croisent" autour  $-9 \text{ cm}^{-1}$  sous la limite de dissociation  $6s^2S_{1/2} + 6p^2P_{3/2}$  (correspondant à une distance  $R \approx 16 \text{ ua}$ ). Mais, la discussion que nous avons eue avec Anne Crubellier nous a fait comprendre que, à cette distance-là, les états de structure hyperfine sont vraiment purs, et on ne peut pas parler d'un "croisement évité".<sup>5</sup>

On voudrait accentuer le fait que, actuellement, l'intensité des raies dépend du mode de détection (il y a deux étages dans la ionisation des molécules froides) et donc son interprétation est difficile. Dans ce qui suit, on ne s'occupera pas de cette troisième raie "géante", mais seulement des deux premières structures qui ont été résolues rotationnellement. Pour comprendre ces raies, nous allons faire un calcul de vecteurs et valeurs propres pour le potentiel  $0_g^-$  et essayer de fitter ce potentiel pour obtenir les niveaux et les constantes rotationnelles trouvés expérimentalement. On continue par présenter la méthode numérique qui nous a permis de faire ce calcul.

5. Un calcul des niveaux des potentiels couplés, avec un couplage localisé au "croisement" ayant une intensité maximale de  $5 \text{ GHz} \div 10 \text{ GHz}$  montrait qu'un niveau du puits interne  $1_u$ , couplé avec un niveau du puits externe  $0_g^-$  donnerait des fonctions vibrationnelles avec une localisation non-négligeable dans la zone des petites distances. Pour  $1 \text{ GHz}$  cet effet disparaît complètement.

## 5.2 Description de la méthode numérique utilisée pour la résolution de l'équation aux valeurs propres: FGH avec une grille à pas variable

Nous allons décrire, dans cette partie, la méthode numérique utilisée pour obtenir les valeurs et les vecteurs propres de l'Hamiltonien  $H$  radial, décrivant un mouvement dans le potentiel électronique  $V(R)$ <sup>6</sup>:

$$H\Psi_v(R) = E_v\Psi_v(R) \quad (5.3)$$

$$H = T + V \quad (5.4)$$

( $T$  est l'opérateur énergie cinétique,  $V$  est l'opérateur potentiel et  $R$  est la distance internucléaire).

Pour obtenir les énergies  $E_v$  et les fonctions vibrationnelles  $\Psi_v(R)$ , la matrice hamiltonienne est d'abord évaluée sur une grille de points et ensuite diagonalisée. Toute cette démarche s'inscrit dans le cadre de l'utilisation de la méthode de Fourier pour la représentation de l'Hamiltonien sur une grille de points (Fourier Grid Hamiltonian). La méthode FGH a été proposée pour le calcul des états liés par Marston et Balint-Kurti [81], à la suite des articles de R. Kosloff [82], [83] qui a introduit la méthode de la transformée de Fourier dans la résolution numérique des problèmes quantiques dépendants du temps. FGH est un cas particulier de la méthode DVR [69] de représentation sur des variables discrètes (elle-même une application de la méthode générale de collocation [84]), La méthode est bien connue comme très efficace pour le calcul des états propres des voies couplées: elle a été utilisée par Monnerville et Robbe pour décrire la predissociation due à l'interaction d'une voie liée avec une voie dissociative [85], [86] et par Dulieu et Julienne [87] pour le calcul des états liés des dimères alcalins.

En ce qui nous concerne, nous utilisons un programme numérique mis au point par O. Dulieu et P. Julienne [87], qui a été très récemment amélioré par V. Kokoouline et al. [40]. La nouvelle variante utilise une grille à pas variable, réduisant considérablement le nombre de points de la grille, ce qui la rends très puissante, car elle permet le calcul des fonctions vibrationnelles jusqu'à des grandes distances interatomiques  $R$ .

On va commencer par présenter la méthode, puis on va décrire le passage à une grille à pas variable.

### 5.2.1 La Méthode de Fourier pour la représentation de l'Hamiltonien sur une grille de points (FGH)

Dans cette section on va rappeler les formules de base donnant l'opérateur Hamiltonien  $H = T + V$  sur une grille de points. L'Hamiltonien peut être décrit soit dans la représentation des positions, soit dans celle duale des impulsions. Dans la méthode de Fourier les deux sont utilisées pour rendre la résolution du problème plus facile. Ainsi, la méthode part de l'observation que  $H$

6. L'équation doit être plutôt vue comme étant matricielle, car la méthode numérique peut résoudre des équations pour plusieurs voies couplées. On utilise la forme unidimensionnelle seulement à cause de sa simplicité dans une description de base de la méthode numérique.

est une somme entre un opérateur potentiel  $V$  local dans l'espace des positions (ou, autrement dit, diagonal dans la représentation  $|R\rangle$  de la position) et l'opérateur de l'énergie cinétique  $T$ , non-local en  $R$ , mais qui est diagonal dans la représentation  $|k\rangle$  de l'impulsion ( $p = \hbar k$ ). Les éléments de matrice de chaque opérateur sont calculés dans la représentation qui lui est la plus naturelle.

### A. Elements de matrice de $H$ dans une représentation sur une grille de points

On va noter par  $|R\rangle$ , respectivement  $|k\rangle$  les vecteurs de base dans les deux représentations, qui vérifient des relations d'orthogonalité et de complétude:

$$\langle R|R'\rangle = \delta(R - R'), \quad \langle k|k'\rangle = \delta(k - k') \quad (5.5)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |R\rangle\langle R|dR = \hat{I}_R, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} |k\rangle\langle k|dk = \hat{I}_k \quad (5.6)$$

( $\hat{I}_R$  et  $\hat{I}_k$  sont des opérateurs identité).

Le passage d'une représentation à l'autre se fait avec les éléments de matrice:

$$\langle k|R\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-ikR} \quad (5.7)$$

Les éléments de matrice diagonaux des opérateurs  $T$  et  $V$  seront:

$$\langle R'|V|R\rangle = V(R)\delta(R - R') \quad (5.8)$$

$$\langle k'|T|k\rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \delta(k - k') \quad (5.9)$$

Donc, les éléments de matrice de l'opérateur  $H$  dans la représentation de la position:

$$\langle R'|H|R\rangle = \langle R'|T|R\rangle + V(R)\delta(R - R') = \quad (5.10)$$

$$= \langle R'|T(\int_{-\infty}^{+\infty} |k\rangle\langle k|)R\rangle dk + V(R)\delta(R - R') = \quad (5.11)$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \langle R'|k\rangle \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \langle k|R\rangle dk + V(R)\delta(R - R') \quad (5.12)$$

À la fin:

$$\langle R'|H|R\rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(R'-R)} \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} dk + V(R)\delta(R - R') \quad (5.13)$$

La méthode FGH s'appuie sur cette formule: la représentation matricielle de  $H$  en fonction de coordonnées  $R$  contient une partie diagonale en  $V(R)$  à laquelle s'ajoute un terme non-diagonal en  $R$  qui peut être vu comme provenant d'une transformation de Fourier directe (de  $R$  vers  $k$ ), suivie d'une transformation de Fourier inverse.

### B. La discrétisation de l'espace des phases position - impulsion

Les calculs numériques imposent un espace discretisé - les coordonnées continues sont remplacées par des valeurs discrètes: on va parler de la grille spatiale ( $x_i$ ) et de la grille pour l'espace des impulsions ( $k_i$ ).

La méthode de Fourier, permettant d'obtenir une représentation discrète pour l'espace Hilbert des fonctions d'ondes de la mécanique quantique, a été discutée en détail par R. Kosloff [72], comme un cas particulier des schémas de collocation orthogonaux. Cette méthode sera présentée en détail dans un autre chapitre. Dans ce paragraphe on va seulement rappeler qu'elle permet une représentation duale, dans l'espace des positions comme dans celui de l'impulsion, facilitant de cette manière la référence à l'espace des phases ( $x, k$ ).

Deux grilles uniformes à  $N$  points sont définies: la grille spatiale de longueur  $L$ , avec un pas constant  $dx$ , et la grille en impulsion, d'impulsion maximum  $k_{max}$ , avec un pas  $dk$ . Ces deux grilles sont réciproquement dépendantes: l'impulsion maximale qu'on doit représenter ( $k_{max}$ ) impose le pas  $dx$  de la grille des positions et la longueur  $L$  de la grille spatiale sur laquelle on a besoin de décrire le problème physique est liée au pas  $dk$  de la grille des impulsions. Donc la dimension maximale d'une grille détermine la discrétisation dans l'autre. On va écrire plus bas les relations qui existent entre les paramètres des deux grilles<sup>7</sup>:

$$\text{Grille spatiale (x):} \left\{ \begin{array}{ll} \text{pas minimal:} & dx = \frac{\pi}{k_{max}} \\ \text{nombre de points:} & N \\ \text{longueur:} & L = (N - 1)dx \\ \text{extension:} & [0, L] \\ \text{points de la grille:} & x_i = (i - 1)dx, i = 1, \dots, N \end{array} \right.$$

$$\text{Grille des impulsions (k):} \left\{ \begin{array}{ll} \text{pas:} & dk = \frac{2\pi}{L} \\ \text{nombre de points:} & N \\ \text{impulsion maximum:} & k_{max} = \frac{\pi}{dx} \\ \text{extension:} & [-k_{max}, k_{max}] \end{array} \right.$$

Une fonction d'onde  $\phi$  sera donnée sur les  $N$  points de la grille spatiale comme:

$$\langle x_i | \phi \rangle = \phi(x_i) = \phi_i \tag{5.14}$$

Dans l'équation 5.13, l'intégrale sera remplacée avec une somme discrète sur les points de la grille. Le grand avantage du FGH vient justement du fait que la sommation peut être faite analytiquement [86], [76], de sorte qu'on a des formules exactes pour les éléments de matrice discrets  $T_{ij}$  (n'étant pas besoin de calculer numériquement la transformée de Fourier). Pour un nombre de points  $N$  pair, ces éléments de matrice s'écrivent:

$$T_{ii} = \frac{h^2}{4\mu L^2} \frac{N^2 + 2}{6} \tag{5.15}$$

$$T_{ij} = (-1)^{i-j} \frac{h^2}{4\mu L^2} \frac{1}{\sin^2[(i - j)\pi/N]} \quad \text{pour } i \neq j \tag{5.16}$$

<sup>7</sup> la méthode de Fourier est exposée plus en détail dans le chapitre des applications dépendantes du temps, où une déduction de ces relations est faite.



Quant au potentiel, il est un opérateur local dans la représentation de la position et il suffit de l'avoir défini sur les points  $x_i$  de la grille:

$$V_{ij} = V(x_i)\delta_{ij} \quad (5.17)$$

L'Hamiltonien sera représenté par une matrice  $N \times N$ :  $H_{ij} = T_{ij} + V_{ij}$ , qui, diagonalisée, aura  $N$  valeurs propres  $E_\alpha$  correspondant aux  $N$  vecteurs propres  $\psi_\alpha$  qui, bien sûr, seront obtenus dans cette représentation discrète de la position comme  $\psi_\alpha(x_i)$ .

Cette formulation matricielle pour le problème des valeurs propres est également valable pour plusieurs voies. Par exemple, dans le cas des deux potentiels  $V_1$ ,  $V_2$  couplés par l'élément non-diagonal  $V_{12}$ , l'Hamiltonien:

$$H = \begin{pmatrix} T & 0 \\ 0 & T \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_1 & V_{12} \\ V_{12} & V_2 \end{pmatrix}$$

sera représenté par une matrice  $2N \times 2N$  et la diagonalisation donnera  $2N$  valeurs propres pour le système des deux voies couplées.

La méthode FGH est très efficace pour le calcul des états liés des potentiels ayant un double puits, comme c'est notre cas, ou pour deux voies couplées - et ça vient de son caractère global, permettant d'obtenir toutes les valeurs propres à la suite d'une seule diagonalisation (une méthode de type itératif comme Numerov n'est point recommandable dans des cas comme ceux énoncés avant). D'autre part, ce qui peut poser des problèmes est la dimension  $N$  de la matrice à diagonaliser, c'est-à-dire le nombre de points de la grille spatiale sur laquelle on décrit le problème. Si on veut obtenir des états très excités d'un potentiel, par exemple les fonctions propres correspondant à des mouvements de vibration de grande amplitude, le  $N$  sera d'autant plus grand, ce qui fait que des contraintes numériques sérieuses peuvent apparaître dans l'obtention des derniers états liés d'un puits de potentiel.

### 5.2.2 Introduction d'une grille à pas variable ("Mapped Fourier Method")

On expose dans ce qui suit les lignes principales de l'introduction d'une grille à pas variable dans la méthode FGH, proposée par R. Kosloff et al. et généralisée aux potentiels en  $R^{-3}$ ,  $R^{-6}$ , etc. par V. Kokoouline et al. [40]. On va passer en revue les idées principales de la méthode, qui est exposée en détail dans la référence citée, aussi que dans la thèse de Slava Kokoouline.

#### A. Grille à pas constant: "la grille numérique de travail"

La méthode numérique FGH est construite avec la représentation de l'Hamiltonien sur une grille uniforme. Le pas constant  $\Delta x$  de la grille est lié à l'impulsion maximum dans le potentiel  $V(R)$ :

$$p_{max} = \sqrt{2\mu(V_{max} - V_{min})}, \quad (5.18)$$

où  $(V_{max} - V_{min})$  est la profondeur du puits de potentiel. Le pas de la grille uniforme doit vérifier:

$$\Delta x \leq \frac{\pi}{p_{max}} = \frac{\pi}{\sqrt{2\mu(V_{max} - V_{min})}}. \quad (5.19)$$

Une valeur minimale est donc choisie pour le pas constant, afin que, à toute distance, la densité de points soit suffisante pour décrire le mouvement vibrationnel. Il y a la même densité de points partout, même si toutes les zones du  $R$  n'exigent pas une telle représentation: en effet, il est suffisant qu'à chaque distance  $R$  le pas de la grille soit assez petit pour représenter correctement l'énergie cinétique locale.

**B. Grille à pas variable: "la grille physique"** En conséquence, il faut chercher une transformation  $x \rightarrow R$ , permettant de passer à une grille variable, dont le pas  $s(R)$  satisfait la condition:

$$s(R) = \frac{\pi}{p(R)} = \frac{\pi}{\sqrt{2\mu(V_{max} - V(R))}}. \quad (5.20)$$

La fonction de transformation  $g(R)$ :  $x = g(R)$  ( $x_i = g(R_i), i = 1, N$ ) qui va lier les deux grilles pourra être déduite immédiatement:

$$dx = g'(R)dR \quad (5.21)$$

$$\Delta x = g'(R)s(R) \quad (5.22)$$

comme:

$$x = g(R) = g(R_0) + \int_{R_0}^R \frac{\sqrt{2\mu(V_{max} - V(r))}}{\pi} dr. \quad (5.23)$$

où, dans la relation 5.23, le pas de la grille  $x$  a été pris:  $\Delta x = 1$ .

La grille physique est adaptée aux différentes régions du potentiel: le pas  $s(R)$  varie selon la profondeur locale du puits de potentiel, il devient plus grand dans la région asymptotique. Une grille construite de cette manière arrive à résoudre le problème des valeurs propres dans la région des grandes distances, car le nombre  $N$  de points nécessaires est beaucoup réduit, et donc la diagonalisation d'une matrice  $N \times N$  (ou  $2N \times 2N$ , etc.) ne pose plus des problèmes numériques.

### C. L'introduction d'un "potentiel enveloppe" pour le calcul du pas variable

Dans l'équation 5.20, qui définit un pas local maximal, le potentiel réel  $V(R)$  peut être remplacé par un autre potentiel  $V_{env}(R)$ , à condition que l'énergie cinétique exigée par ce dernier soit plus grande ou au moins égale avec celle imposée par  $V(R)$  (ce qui donnerait un pas de grille plus petit ou égal au pas  $s(R)$ ). Ce potentiel, appelé "potentiel enveloppe", va donc envelopper la courbe réelle, en se situant toujours plus bas que celle-ci. Ce remplacement concerne surtout la situation où on a plusieurs potentiels couplés et il faut définir une grille commune qui doit bien décrire tous les potentiels à la fois. Les détails concernant les différentes manières de choisir ce potentiel et la convergence des calculs sont discutés dans [40]. Le nouveau pas variable sera:

$$s_{env}(R) = \frac{\pi}{\sqrt{2\mu(V_{max} - V_{env}(R))}} \leq s(R) \quad (5.24)$$

On définit donc une grille plus fine qu'avant, avec un nombre plus grand de points, ce qui est aussi une très bonne manière de contrôler la convergence des calculs, à travers le paramètre auxiliaire  $\beta(R) = s_{env}(R)/s(R) \leq 1$ . Pour simplifier les discussions en ce qui concerne la dépendance en  $R$  du

$\beta(R)$ , on peut choisir le pas de la grille à partir d'un  $\beta < 1$  constant (ça devrait être la plus petite valeur de  $\beta(R)$ ), qui définit le pas de grille utilisé réellement dans les calculs comme:

$$s_\beta(R) = \beta s(R) \quad (5.25)$$

On considère donc un pas plus petit que  $s(R)$ , en cherchant pour quelle valeur de  $\beta$  nos calculs sont convergés.

Dans les calculs présentés ici, pour deux potentiels électroniques couplés, la convergence des résultats a été obtenue pour  $\beta = 0.6$ . Le nombre de points de la grille nécessaire pour décrire les potentiels couplés est  $N = 418$ . La précision dans le calcul des valeurs propres, c'est-à-dire, pour les énergies des états vibrationnels calculés, est de  $0.001 \text{ cm}^{-1}$ .

**D. Transformation de l'opérateur Hamiltonien** . On introduit donc un changement de variable dans la méthode FGH (méthode qui consiste toujours à résoudre l'équation de valeurs propres sur une grille à pas constant). Ça veut dire que l'équation à résoudre n'est plus:

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} \psi + V(R)\psi = E\psi \quad (5.26)$$

mais une autre obtenue à travers le changement de variable  $R(x)$ :

$$R(x) : dR = J(x)dx, J(x) = R'(x) \quad (5.27)$$

c'est-à-dire:

$$\left( -\frac{1}{2\mu J^2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{J'}{2\mu J^3} \frac{d}{dx} \right) \psi + V(x)\psi = E\psi, \quad (5.28)$$

avec  $J' = \frac{dJ}{dx}$ . Dans la représentation FGH, l'Hamiltonien de l'équation 5.28 n'est plus symétrique, car les éléments de matrice de l'opérateur énergie cinétique  $T_{ij} \neq T_{ji}$ .

Pour réintroduire une matrice hamiltonienne symétrique dans la représentation FGH, on fait une transformation de la fonction d'onde qui conduit à un Hamiltonien symétrique, tel qu'il est montré dans la thèse de Slava Kokoouline et dans l'article Kokoouline et al [40]:

$$\psi(x) = J^{-\frac{1}{2}}(x)\phi(x), \quad (5.29)$$

L'équation 5.28 sera écrite dans une forme symétrique:

$$\left( -\frac{1}{4\mu} \left( \frac{1}{J^2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dx^2} \frac{1}{J^2} \right) + V^{eff} \right) \phi = E\phi \quad (5.30)$$

avec le potentiel effectif:

$$V^{eff}(x) = V(x) + \frac{1}{2\mu} \left( \frac{7(J')^2}{4J^4} - \frac{1J''}{2J^3} \right) \quad (5.31)$$

À la fin, c'est l'équation 5.30 qui est résolue avec la méthode FGH. Les nouveaux éléments de matrice de l'opérateur énergie cinétique, après le changement de variable et la symétrisation, sont:

$$\tilde{T}_{ij} = \tilde{T}_{ji} = (-1)^{i-j} \frac{\pi^2}{2\mu L^2} \frac{1}{\sin^2[(i-j)\pi/N]} \left( \frac{1}{J_i^2} + \frac{1}{J_j^2} \right), \text{ pour } i \neq j \quad (5.32)$$

$$\tilde{T}_{i,i} = \frac{\pi^2}{\mu L^2} \frac{N^2 + 2}{6} \frac{1}{J_i^2}, \quad (5.33)$$

Biensûr, dans les relations ci-dessus,  $J_i = J(x_i)$ .

La matrice qui est diagonalisée pour obtenir les valeurs et les vecteurs propres est constitué à partir des éléments non-diagonaux  $\tilde{T}_{ij}$ , des éléments diagonaux  $\tilde{T}_{ii}$  et de  $V_i^{eff} = V^{eff}(x_i)$ .

Il y a une autre image qui aide à comprendre l'efficacité du "mapping", celle donnée par le volume occupé par le problème dans *l'espace de phase position-impulsion* [64]: sa capacité de construire, du point de vue numérique, un volume dans l'espace de phase position-impulsion qui est le volume effectivement utilisé par le problème. L'espace de phase décrit numériquement est restreint au volume caractéristique du problème: il ne reste pas de volume construit numériquement, mais qui n'est pas utilisé par le problème physique (voir l'article de V. Kokoouline et al. [40]).

### 5.3 Effet tunnel dans un seul potentiel ayant une structure en double puits: $0_g^-(6s^2S_{1/2} + 6p^2P_{3/2})$

Le *potentiel théorique* représenté dans la figure 5.6 est le potentiel  $0_g^-(6s^2S_{1/2} + 6p^2P_{3/2})$ , construit dans le cas *c* de Hund, à partir des potentiels  $^3\Sigma_g^+(6s + 6p)$  et  $^3\Pi_g(6s + 6p)$  du cas *a*, en mettant la structure fine atomique du niveau  $6p$ . Les potentiels  $^3\Sigma_g^+$  et  $^3\Pi_g$  sont construits en reliant les résultats *ab initio* de Spies et Meyer [48] (considérés jusqu'à environ 25 ua<sup>8</sup>) aux courbes asymptotiques calculées en utilisant les coefficients à longue portée  $C_3$ ,  $C_6$  et  $C_8$  de Marinescu et Dalgarno [42] et en incluant la contribution de l'énergie d'échange asymptotique [25]. Son comportement à grande distance est en  $1/R^3$ . La courbe  $0_g^-$  est ensuite obtenue en diagonalisant une structure fine constante. Le *potentiel RKR* est aussi montré dans la figure 5.6, et on voit le très bon accord avec la courbe théorique dans la région du puits externe. Dans la figure 5.14 de la section suivante on montre plus en détail les deux potentiels à l'endroit de la bosse. Là aussi on peut parler d'un bon accord, parce que *la précision des calculs de chimie quantique est de quelques dizaines de cm<sup>-1</sup>*. Dans ce qui suit, c'est justement cet argument qui nous permet de chercher, dans le cadre de ces limites, les changements possibles des potentiels qui peuvent apporter un meilleur accord avec les résultats expérimentaux.

8. la référence [25] contient les détails sur le choix des points de prolongement asymptotique, qui est fait séparément pour chaque potentiel du cas *a*.

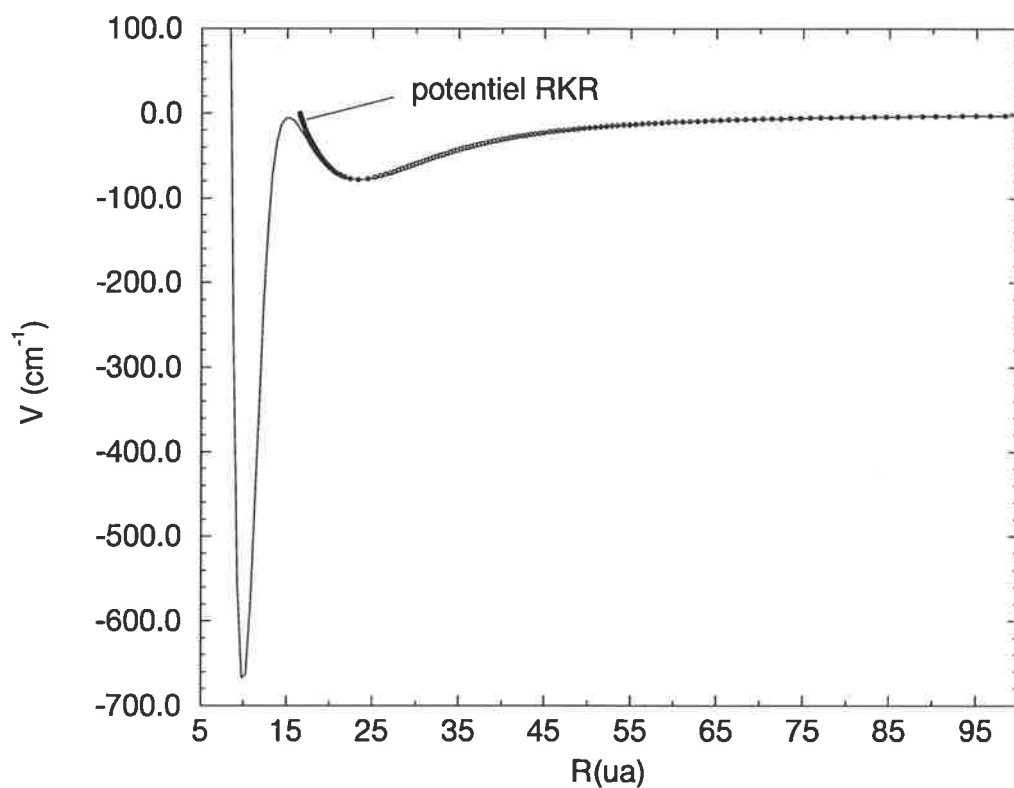


FIG. 5.6 – Potentiel  $0_g^-(6s^2S_{1/2} + 6p^2P_{3/2})$  du  $Cs_2$  (cas c de Hund) construit à partir des potentiels  $^3\Sigma_g^+(6s, 6p)$  et  $^3\Pi_g(6s, 6p)$  en mettant la structure fine atomique du niveau  $6p$ . Avec des cercles est représenté le potentiel RKR.

Précisons plus sur la structure en *double puits*: le puits *interne* a une profondeur d'environ  $680 \text{ cm}^{-1}$ , étant situé dans le domaine de distance de  $5 \text{ ua}$  jusqu'à  $15 \text{ ua}$ . La spectroscopie de photoassociation a donné des informations sur le puits *externe*, dont la profondeur est  $80 \text{ cm}^{-1}$ . L'hypothèse est que la photoassociation a lieu à de grandes distances  $R$ , les niveaux du puits interne restant inaccessibles, avec la seule exception possible des niveaux vibrationnels situés tout près de la limite de dissociation  $6s+6P_{3/2}$ , où la barrière de potentiel qui séparent les deux puits est suffisamment diminuée pour permettre l'effet tunnel vers la zone interne. D'après le spectre expérimental, on peut supposer qu'un tel effet se fait voir dans le cas des deux niveaux avec des grandes constantes rotationnelles, trouvés à  $-6 \text{ cm}^{-1}$  et à  $-2 \text{ cm}^{-1}$  sous la limite de dissociation. Revenant au potentiel théorique  $0_g^-$ , tel qu'il est montré dans la figure 5.6, la *bosse* qui sépare les deux puits a une hauteur qui va jusqu'à  $-5 \text{ cm}^{-1}$ . La première chose à dire sera donc que, pour pouvoir trouver deux niveaux liés correspondant à ces deux lignes du spectre, une augmentation de la hauteur de cette bosse, à quelques  $\text{cm}^{-1}$ , sera nécessaire.

Avant de poser le problème des éventuelles modifications du potentiel permettant à obtenir les résultats prédits expérimentalement, analysons les niveaux vibrationnels de ce potentiel. La structure en double puits va donner deux types de fonctions d'onde vibrationnelles: celles dont la probabilité de présence est localisée dans le puits interne, et celles qui sont localisées dans le puits externe. Pour faire cette distinction, on dit que les fonctions correspondent aux "niveaux du puits interne" respectivement aux "niveaux du puits externe". Sans doute, dans la zone où la barrière de potentiel est petite, la fonction d'onde aura une probabilité de présence importante dans les deux puits à la fois, elle n'appartenant plus à un seul puits. On aura une caractérisation globale du puits, qui va indiquer à la fois la distribution énergétique des niveaux et la localisation spatiale de leur fonction d'onde vibrationnelle, si on représente les constantes rotationnelles  $B_v$  des différents niveaux vibrationnels en fonction d'énergie.

### Fonctions d'onde vibrationnelles. Conditions de définition d'une constante rotationnelle $B_v$ .

La notion de constante rotationnelle joue un rôle très important dans ce qui suit, et, pour cette raison, on va essayer d'insister un peu sur les conditions de sa définition et surtout sur les limites de cette définition dans le cadre de notre travail. On va préciser la liaison entre ce qu'on calcule et ce qui est mesuré à partir du spectre expérimental.

#### A. Grandeurs sorties du calcul.

Le modèle qu'on expose ici est basé sur l'étude des niveaux vibrationnels d'un certain potentiel électronique. Dans l'approximation Born-Oppenheimer, l'équation radiale associée au mouvement des noyaux dans un potentiel électronique  $V(R)$  (on va noter avec  $\phi_{el}(\vec{r}_i, R)$  la fonction électronique correspondante) s'écrit:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{J(J+1)}{R^2} \right) \Psi_{vJ} = E_{vJ} \Psi_{vJ} \quad (5.34)$$

$\vec{J}$  est le moment cinétique total du système sans spin.<sup>9</sup> Le terme rotationnel  $\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{J(J+1)}{R^2}$  provient

9. on suppose aussi que la rotation des noyaux est découplée du moment cinétique orbital des électrons.

de la moyenne de l'opérateur  $\vec{J}^2$  dans l'état électronique  $\phi_{el}$ : l'opérateur  $\langle \phi_{el} | \vec{J}^2 | \phi_{el} \rangle$  donne une valeur propre  $\hbar^2 J(J+1)$ .

On suppose qu'il n'y a pas de couplage entre les J différents, et donc une équation donnant les valeurs propres  $E_{vJ}$  peut être écrite pour chaque J. Parlons d'un niveau vibrationnel  $v$  donné. Les énergies correspondants aux différents J sont:

$$E_{vJ} = \langle \Psi_{vJ} | T + V | \Psi_{vJ} \rangle + \langle \Psi_{vJ} | \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} | \Psi_{vJ} \rangle J(J+1) \quad (5.35)$$

Pour  $J=0$ :

$$E_{v0} = \langle \Psi_{v0} | T + V | \Psi_{v0} \rangle \quad (5.36)$$

Nous résolvons numériquement l'équation 5.34 pour chaque J, et on déduit: les énergies  $E_{vJ}$ , les fonctions d'onde vibrationnelles  $\Psi_{vJ}$  et la moyenne  $\langle \Psi_{vJ} | \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} | \Psi_{vJ} \rangle$ . Cette dernière quantité on va la noter  $B_v^J$ :

$$B_v^J = \langle \Psi_{vJ} | \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} | \Psi_{vJ} \rangle \quad (5.37)$$

**B. Ce qui est mesuré expérimentalement** ce sont les énergies  $E_{vJ}$ , pour lesquelles est trouvée une loi linéaire en  $J(J+1)$ , qui suppose une relation du type:

$$E_{vJ} = E_{v0} + B_v J(J+1) \quad (5.38)$$

où  $B_v$  est le paramètre appelé "constante rotationnelle" qui est mesuré à partir du spectre expérimental.

La remarque qu'on fait est la suivante: pour qu'une relation comme 5.38 puisse être écrite, il faut que la moyenne de l'opérateur  $\frac{\hbar^2}{2\mu R^2}$  calculé dans les états  $\Psi_{vJ}$  ne diffère pas beaucoup d'un état à l'autre. Ou qu'on puisse affirmer que  $B_v^J$  ne dépend pas beaucoup de J, ou dire que, pour un  $v$  donné, les fonctions vibrationnelles ne changent pas trop avec J. Ça peut justifier une définition de la constante rotationnelle d'un niveau vibrationnel  $v$  à partir de la fonction vibrationnelle pour  $J=0$ :

$$B_v \equiv \langle \Psi_{v0} | \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} | \Psi_{v0} \rangle \quad (5.39)$$

*Dans ce qui suit, on calcule, pour tous les états vibrationnels, la moyenne de l'opérateur  $\frac{\hbar^2}{2\mu R^2}$  (ou  $\frac{1}{2\mu R^2}$  en unités atomiques). Dans le texte on se réfère à cette quantité en l'appelant "constante rotationnelle" et, à travers elle, on cherche une indication sur la localisation en  $R$  des fonctions d'onde vibrationnelles. On doit tout de même attirer l'attention sur le fait que la liaison entre ce  $B_v^J$  calculé comme la moyenne de l'équation 5.37 et ce qui est déduit du spectre expérimental comme  $B_v$  (à partir de la relation 5.38) n'est pas immédiate.*

Après ces précisions, on va revenir à la présentation du calcul des niveaux vibrationnels pour le potentiel à deux puits décrit auparavant. Les niveaux vibrationnels et les fonctions d'onde qui leur sont associées sont obtenus numériquement par la résolution de l'équation de Schrödinger:

$$(T + V)\Psi_v = E_v \Psi_v \quad (5.40)$$

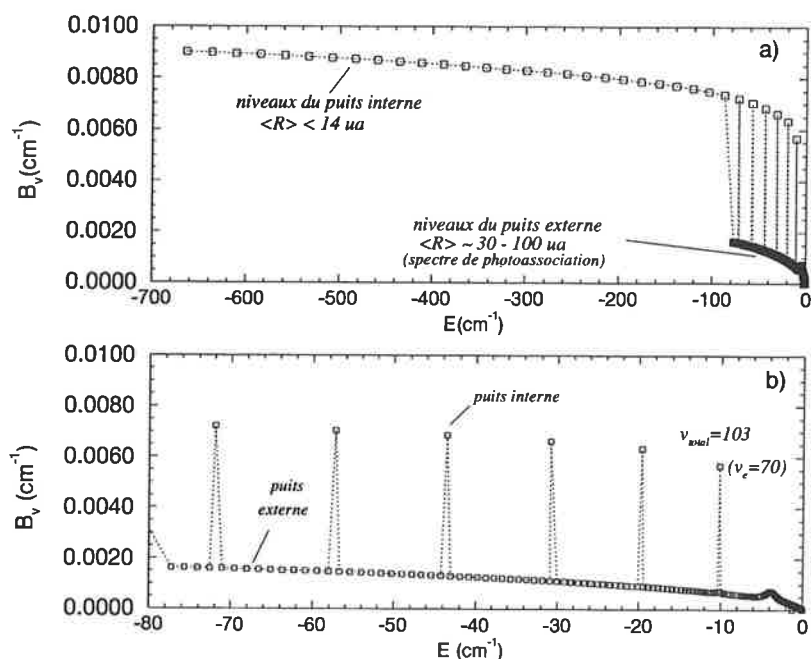


FIG. 5.7 – Les constantes rotationnelles des niveaux vibrationnels du potentiel  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$  du  $Cs_2$  en fonction d'énergie (la hauteur de la bosse  $\approx -5 \text{ cm}^{-1}$ ), pour  $J=0$ . a) zone des deux puits, interne et externe. b) zone énergétique du puits externe

avec la méthode FGH avec une grille à pas variable, qui a été décrite dans la section précédente. On considère l'équation pour  $J=0$ .  $T$  est l'opérateur énergie cinétique et  $V$  est le potentiel électronique  $0_g^-$  à double puits représenté dans la figure 5.6.

Dans la figure 5.7a on peut voir les énergies des niveaux et leur "appartenance" à un puits ou à l'autre: des grandes constantes rotationnelles pour les niveaux du puits interne (autour de  $0.008 \text{ cm}^{-1} = 240 \text{ MHz}$ , ce qui correspond à des distances moyennes  $\langle R \rangle < 14 \text{ ua}$ ), et des constantes  $B_v^0$  beaucoup plus petites pour le puits externe (autour de  $0.001 \text{ cm}^{-1} = 30 \text{ MHz}$ , correspondant à des  $\langle R \rangle$  de 30 jusqu'à 100 ua). Nous sommes spécialement intéressés par la zone d'énergie associée au puits externe du potentiel, qui correspond à la spectroscopie par photoassociation. Dans la figure 5.7b on a représenté  $B_v^0(E)$  pour ce domaine d'énergie. Dans cette zone-là, le calcul donne aussi 6 niveaux du puits interne, dont le dernier est situé à  $-10.185 \text{ cm}^{-1}$ . La petite augmentation des constantes rotationnelles visible vers  $\approx -5 \div -4 \text{ cm}^{-1}$  sur la figure 5.7b est typique au comportement des fonctions vibrationnelles situées dans la zone du sommet de la bosse. Dans cette zone il y a de l'effet tunnel, mais, en plus, la présence de la bosse "tient séparée", dans la zone interne, une partie encore importante de la fonction d'onde. Pour de plus faibles décalages, quand cette petite barrière de potentiel n'existe plus, les petites distances ne sont plus privilégiées et les fonctions vibrationnelles redeviennent des fonctions d'ondes localisées aux grandes distances. Dans la figure 5.8 on a représenté la fonction vibrationnelle  $|\Psi_v(R)|$  du dernier niveau du puits interne, situé à  $-10.185 \text{ cm}^{-1}$  et celles des niveaux voisins (niveaux du puits externe, avec des fonctions d'ondes localisées aux grandes distances). Les niveaux avec  $v_{total} = 102, 103$  ont le même nombre de noeuds dans la région du puits externe:  $v_e = 70$ .



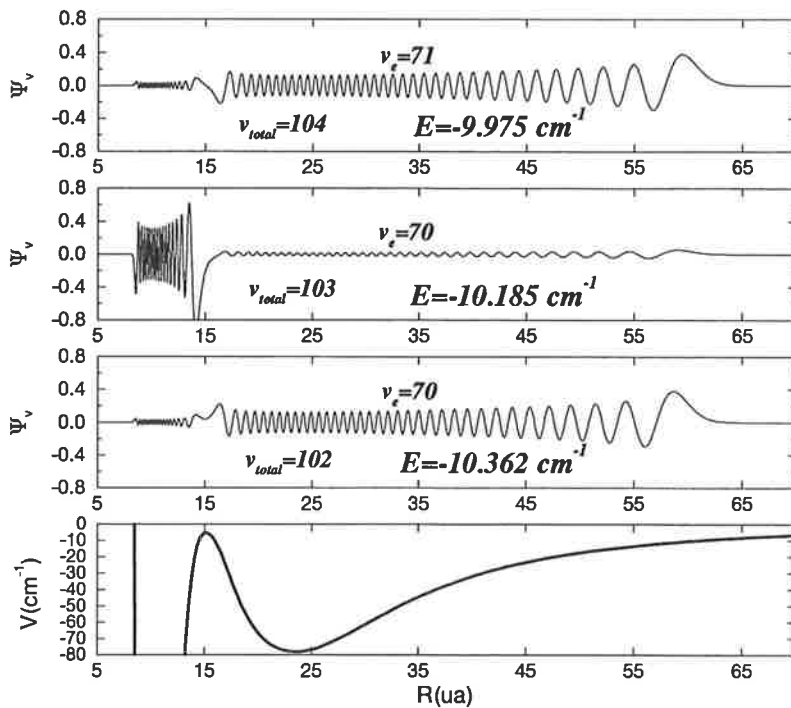


FIG. 5.8 – Fonctions vibrationnelles du dernier niveau du puits interne ( $v = 103$ ) du potentiel  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$ , et des niveaux voisins.

Voilà donc le type de résultats qu'on obtient pour le potentiel  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$  avec les valeurs numériques représentés sur la figure 5.6. Les niveaux du puits externe sont bien ceux donnés par le spectre de photoassociation. Mais au contraire, les deux raies géantes du spectre expérimental ne peuvent être obtenues: elles sont écartées de  $4$  cm<sup>-1</sup>, alors que dans le calcul l'écart entre les derniers niveaux est  $10$  cm<sup>-1</sup>.

La question qu'on se pose est la suivante:

*Qu'est-ce qu'on pourrait modifier dans le potentiel  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$  pour retrouver les deux derniers niveaux du puits interne localisés à  $-6.15$  cm<sup>-1</sup> et  $-2.14$  cm<sup>-1</sup>, comme les raies géantes dans le spectre expérimental? Etant donné le très bon accord pour la zone du puits externe entre le potentiel calculé et le potentiel RKR fitté d'après l'expérience, cette partie du potentiel théorique ne sera pas mise en question dans le cadre de ce travail.*

La réponse va vers une modification de la bosse: augmentation de la hauteur de la bosse, jusqu'à quelques cm<sup>-1</sup> au-dessus de la limite de dissociation  $6s + 6P_{3/2}$ , ce qui permettrait l'existence d'un niveau lié du puits interne à une énergie d'environ  $-2$  cm<sup>-1</sup>. Sur la figure 5.9 on montre les résultats d'un tel calcul. En montant la hauteur de la bosse à  $2$  cm<sup>-1</sup> au-dessus de la limite de dissociation, on modifie les derniers niveaux du puits interne et, bien sûr, l'effet tunnel vers la zone interne. L'écart entre les deux derniers niveaux localisés dans le puits interne reste toujours grand par rapport à ce qu'on cherche, même si, ici, il est diminué à  $8$  cm<sup>-1</sup>.

Il se trouve que, pour des raisons qu'on va exposer des deux manières différentes dans ce qui suit, aucun changement raisonnable qui permettrait de trouver les deux niveaux recherchés n'est possible

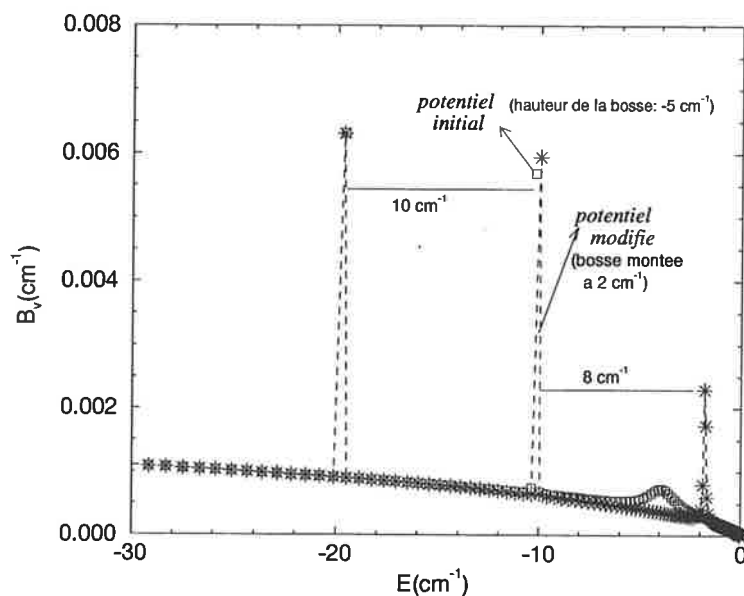


FIG. 5.9 – Constantes rotationnelles du potentiel  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$  modifié (bosse montée à  $2 \text{ cm}^{-1}$  au-dessus de la limite de dissociation) - étoiles. Comparaison avec le potentiel initial - carrés.

pour le potentiel  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$ :

- Un premier argument est lié à l'écart entre deux niveaux dans le puits interne du potentiel  $0_g^-$ : on voit que l'écart en énergie entre les derniers niveaux est d'environ 8 jusqu'à  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Passer d'un puits dont la distance entre les niveaux est typiquement de  $10 \text{ cm}^{-1}$  à un puits dont les niveaux sont espacés de seulement  $4 \text{ cm}^{-1}$ , suppose un changement de la profondeur du potentiel qui est de l'ordre de  $600 \text{ cm}^{-1}$ : c'est parce que le potentiel devra avoir une pente beaucoup plus petite pour pouvoir diminuer à ce point l'écart entre les niveaux. Une telle situation n'est pas envisageable dans notre cas, l'erreur sur le calcul du potentiel étant seulement de l'ordre des dizaines de  $\text{cm}^{-1}$ .
- Un deuxième argument suit un autre chemin pour arriver à la même conclusion, mais en raisonnant cette fois à partir des constantes rotationnelles des deux niveaux recherchés. Si on veut estimer la distance  $\langle R \rangle$  caractéristique pour un certain niveau vibrationnel  $v$  (qui va indiquer le point tournant extérieur pour la fonction d'onde), on pourra faire une déduction à partir de la constante rotationnelle du niveau. Avec l'approximation:

$$B_v \approx \frac{1}{2\mu} \left\langle \frac{1}{R^2} \right\rangle \quad (5.41)$$

on pourra déduire les valeurs suivantes pour les  $\langle R \rangle$  des deux niveaux:

$$-2.14 \text{ cm}^{-1}, B_v = 137 \text{ MHz} \implies \langle R \rangle \approx 14 \text{ ua} \quad (5.42)$$

$$-6.15 \text{ cm}^{-1}, B_v = 243 \text{ MHz} \implies \langle R \rangle \approx 10.7 \text{ ua} \quad (5.43)$$

### 5.3 Effet tunnel dans un seul potentiel ayant une structure en double puits: $0_g^-(6s^2S_{1/2} + 6p^2P_{3/2})$ 39

On voit bien que de tels nombres exigent une pente du potentiel de  $2 \text{ cm}^{-1}$  par unité atomique de distance, ce qui signifie une pente presque horizontale par rapport au potentiel qu'on a.

On finit donc l'analyse du potentiel  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$  avec la conclusion que, avec ce potentiel seul, on ne pourra pas expliquer les deux lignes géantes du spectre.

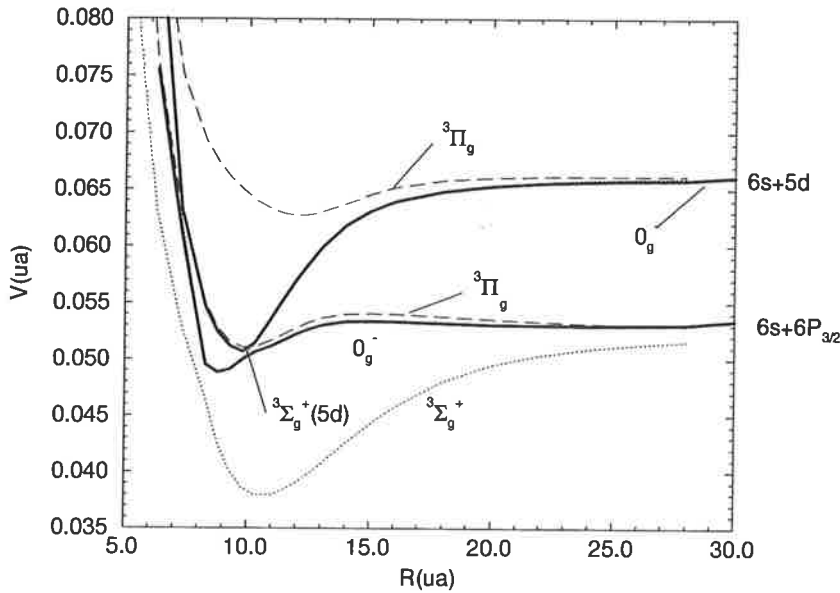


FIG. 5.10 – Potentiels moléculaires  $0_g^-(6s + 6p^2 P_{3/2})$  et  $0_g^-(6s + 5d^2 D_{3/2})$  (trait plein) dans le cadre du cas c de Hund. Structure fine moléculaire. Calcul de Spies.

#### 5.4 Effet tunnel dans un modèle à deux voies couplées: $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$ et $0_g^-(6s + 5d)$

Le potentiel  $0_g^-(6s + 6p^2 P_{3/2})$  décrit auparavant a été obtenu en introduisant seulement la structure fine atomique du niveau  $6p$ , donc par une diagonalisation partielle de l'opérateur de structure fine entre les courbes du cas (a) de Hund. Dans ce qui suit, on va appeler ce potentiel  $V_1$ . Dans la figure 5.10 sont représentées les courbes moléculaires d'un calcul du cas (c) de Hund, complètement adiabatique, avec la structure fine moléculaire (calcul de Spies [48]). Ce calcul (qui peut être interprété comme une diagonalisation de l'opérateur de structure fine incluant le  $6s + 5d$ ) montre un croisement évité entre les potentiels adiabatiques  $0_g^-(6s + 6p^2 P_{3/2})$  et  $0_g^-(6s + 5d^2 D_{3/2})$  (on les appellera  $V_1^{ad}$  et  $V_2^{ad}$ ). Il y a donc un couplage radial entre ces deux courbes moléculaires, couplage qui pourra être estimé dans le cadre d'un modèle Landau-Zener. On interprète ce résultat par un mélange de configurations, dû à l'interaction de structure fine.

Dans la figure 5.11 est montrée la zone d'interaction des deux potentiels adiabatiques  $0_g^-$ . Notons avec  $2V_0$  l'écart énergétique entre les deux courbes moléculaires à l'endroit du croisement. On peut déduire un domaine pour l'intensité  $V_0$  du couplage Landau-Zener qui va du  $V_0 = 0.00025 \text{ ua}$  jusqu'à  $V_0 = 0.00035 \text{ ua}$  et une probabilité Landau-Zener de passage d'une courbe adiabatique à l'autre courbe adiabatique  $P_{LZ} \in [0.57, 0.45]$ . Cette estimation confirme l'importance de l'interaction radiale entre les deux courbes, et la situation de fort mélange, qui fait qu'on ne peut pas décider facilement d'un caractère plutôt adiabatique ou plutôt diabatique. On devra faire un calcul des niveaux vibrationnels pour le système des deux potentiels en interaction.

Si on compare (figure 5.12) les deux potentiels *adiabatiques*  $V_1^{ad}$  et  $V_2^{ad}$  avec le potentiel  $V_1$

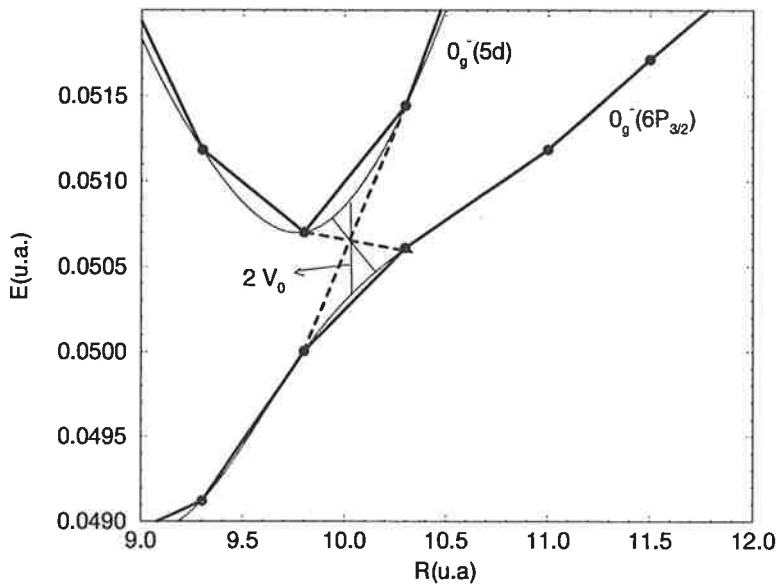


FIG. 5.11 – Zone du croisement évité des potentiels adiabatiques  $0_g^-(6s + 6p^2 P_{3/2})$  et  $0_g^-(6s + 5d^2 D_{3/2})$ , notés  $V_1^{ad}$  et  $V_2^{ad}$ . Les lignes pointillés indiquent la diabatisation.

considéré initialement, on voit que celui-ci correspond à un potentiel *diabatique*  $0_g^-(6s + 6p^2 P_{3/2})$ , qui sera noté  $V_1^d$  (on a accentué sur la figure les points donnant ce potentiel).

Les figures 5.13 et 5.14 montrent la comparaison du potentiel diabatique  $V_1^d$  avec le potentiel initial  $V_1$ , et pour le puits externe, avec le potentiel RKR aussi. Dans le potentiel diabatique  $V_1^d$  de Spies la bosse monte jusqu'à  $-1 \text{ cm}^{-1}$ .

### 5.4.1 Interaction radiale. Procédure de diabatisation

On veut faire un calcul des niveaux et des fonctions vibrationnelles pour les deux potentiels  $0_g^-$  couplés par l'interaction radiale. Il y a deux possibilités pour l'écriture des équations couplées: dans la base adiabatique, où la matrice de potentiel est diagonale et les couplages sont de type cinétique (des termes en  $\frac{d}{dR}$ ,  $\frac{d^2}{dR^2}$ ) ou dans la base diabatique, où le potentiel n'est plus diagonal. Les figures 5.10 et 5.11 montrent les potentiels  $0_g^-$  adiabatiques sortis des calculs de chimie quantique. Mais, ce serait difficile à utiliser ces potentiels, tant qu'on ne connaît pas les termes de couplages en  $\frac{d}{dR}$ . On est donc obligé de faire appel à une *procédure de diabatisation*, qui fournit, à partir de ces potentiels, des courbes de potentiels diabatiques croisés. Bien sûr, la diabatisation est faite dans la zone du croisement évité, tel qu'il est indiqué sur la figure 5.11. La matrice de potentiel correspondante a comme termes diagonaux les potentiels diabatiques ( $V_1^d(R)$  et  $V_2^d(R)$ ) et comme terme non-diagonal une interaction localisée au croisement ( $V_{12}(R)$ ), dont l'intensité  $V_0$  est issue d'un modèle Landau-Zener.

On fait les précisions suivantes sur les potentiels utilisés dans le calcul et leur couplage:

1. Les potentiels  $V_1^d(R)$  et  $V_2^d(R)$  (le calcul de Spies vont jusqu'à  $30 \text{ ua}$ ) sont prolongés aux

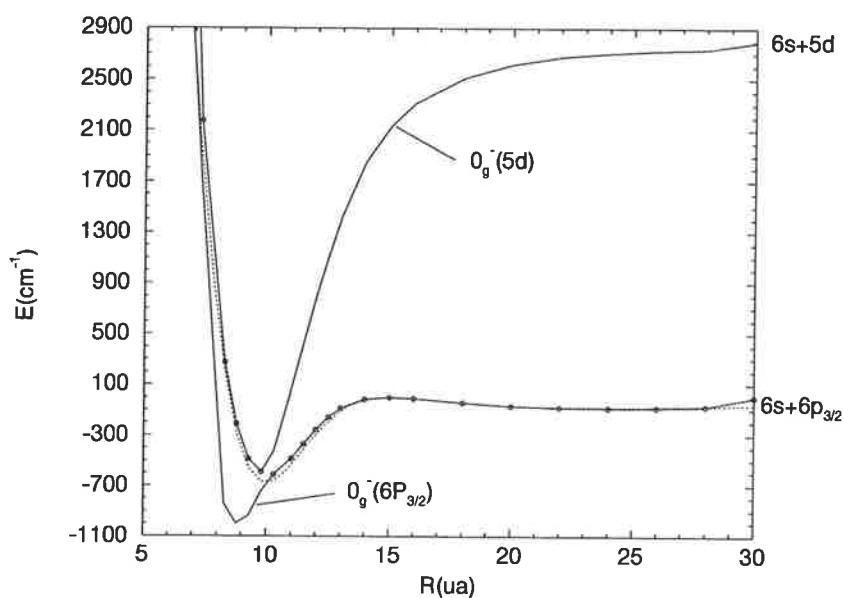


FIG. 5.12 – Comparaison des potentiels adiabatiques  $V_1^{ad}$  et  $V_2^{ad}$  (trait plein), avec le potentiel initial  $V_1$  (trait pointillé).

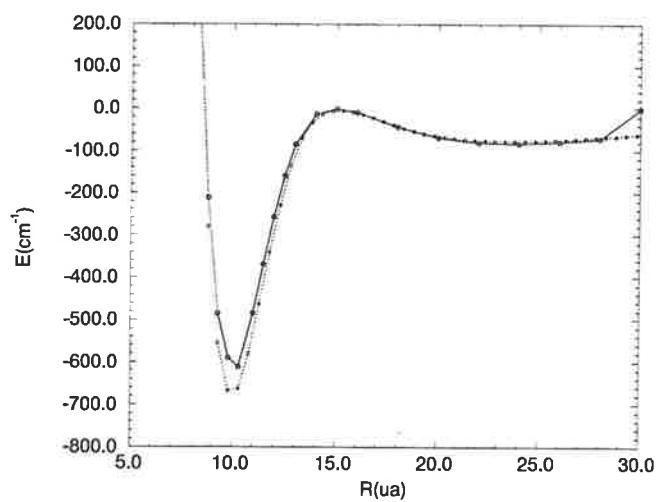


FIG. 5.13 – Potentiel diabatique  $V_1^d$  construit d'après Spies (structure fine atomique  $6p$  et  $5d$ )-trait plein. Potentiel  $V_1$  initial (structure fine  $6p$ ) - trait pointillé. Origine des énergies:  $6s + 6P_{3/2}$ .

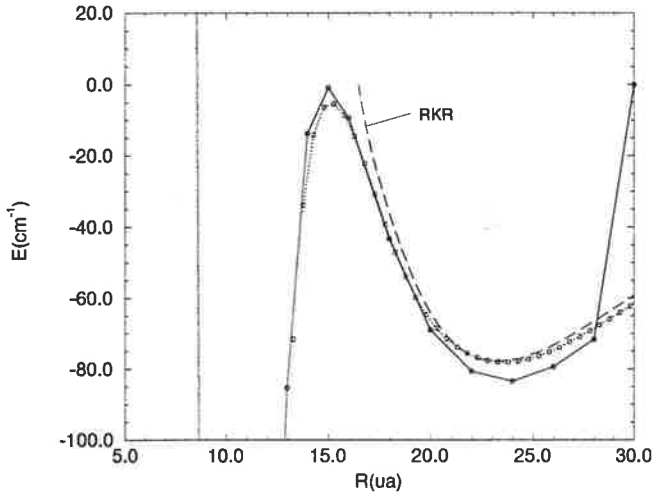


FIG. 5.14 – Zone de la bosse et du puits externe: Potentiel  $V_1^d$  diabatique construit d'après Spies - trait plein, potentiel  $V_1$  initial - trait pointillé, potentiel RKR - long dashed.

grandes distances:

- pour le potentiel  $V_1^d(R)$  ( $0_g^-(6s + 6p^2P_{3/2})$ ) on peut considérer comme bien valable, à partir de  $R = 18 \text{ ua}$ , la partie du potentiel  $V_1$  initial (voir la figure 5.14) analysé antérieurement, dont le puits externe est validé par le potentiel RKR.
- le potentiel  $V_2^d(R)$  ( $0_g^-(6s + 5d)$ ) est prolongé à partir de  $R = 25.6 \text{ ua}$  avec le développement asymptotique du potentiel  ${}^3\Sigma_g^+(5d)$ :

$$V_{as}({}^3\Sigma_g^+(5d)) = -\frac{C_5}{R^5} - \frac{C_6}{R^6} \quad (5.44)$$

avec  $C_5 = 1443 \text{ ua}$  et  $C_6 = 6253 \text{ ua}$  de Marinescu et Dalgarno [42].

2. L'interaction, de type Landau-Zener, est localisée au croisement et donnée comme une gaussienne:

$$V_{12}(R) = V_0 \exp\left(-\frac{(R - R_0)^2}{w^2}\right) \quad (5.45)$$

où  $2V_0$  est l'écart en énergie entre les courbes adiabatiques correspondant au point du croisement  $R_0 \approx 10 \text{ ua}$ , et  $w = 2 \text{ ua}$  est la valeur de la largeur qu'on a considérée.

Dans la figure 5.15 on montre les potentiels électroniques considérés dans le calcul, désignés comme  $V_1^d(R)$  et  $V_2^d(R)$  dans les formules qu'on va écrire plus bas.

#### 5.4.2 Equation de valeurs et vecteurs propres vibrationnels pour deux voies électroniques couplées

On résoud numériquement (toujours en utilisant la méthode FGH avec le "mapping") l'équation de Schrödinger relative au mouvement vibrationnel, pour un nombre quantique rotationnel  $J$  donné:

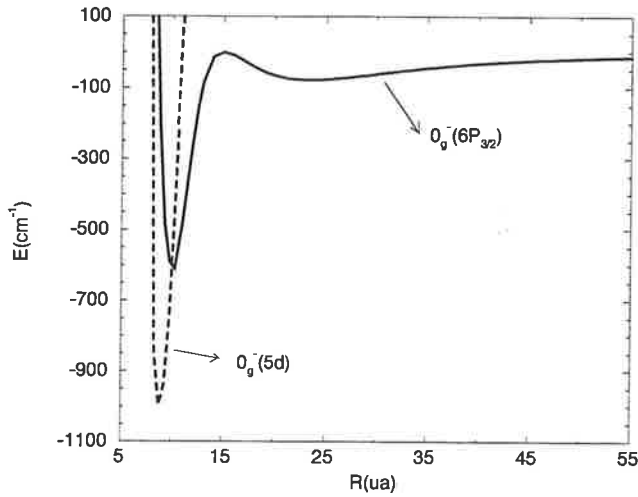


FIG. 5.15 – Potentiels diabatiques ( $V_1^d(R)$  et  $V_2^d(R)$ ) utilisés dans le calcul des valeurs et vecteurs propres pour deux voies couplées:  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$  (trait plein) et  $0_g^-(6s + 5d)$  (trait pointillé). Origine des énergies:  $6s + 6P_{3/2}$ .

$$H\Psi_{vJ} = E_{vJ}\Psi_{vJ} \quad (5.46)$$

avec l'Hamiltonien:

$$H = \begin{pmatrix} T & 0 \\ 0 & T \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_1^d(R) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} & V_{12} \\ V_{12} & V_2^d(R) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} \end{pmatrix}$$

Dans les équations écrites ci-dessus  $T$  est l'opérateur énergie cinétique des noyaux,  $V_1^d(R)$  et  $V_2^d(R)$  sont les potentiels électroniques représentés dans la figure 5.15 et  $V_{12}(R)$  est le couplage radial localisé au croisement, donné par la formule 5.45.

Le vecteur  $\Psi_{vJ}(R)$  a la forme:  $\Psi_{vJ}(R) = \begin{pmatrix} \chi_{vJ}^{(1)}(R) \\ \chi_{vJ}^{(2)}(R) \end{pmatrix}$ ,  $\chi_{vJ}^{(1,2)}(R)$  étant les composantes vibrationnelles sur chaque surface électronique.<sup>10</sup>

On calcule les énergies  $E_{vJ}$  des niveaux vibrationnels et les vecteurs  $\Psi_{vJ}(R)$  associés aux deux surfaces. On va représenter graphiquement:

- La densité de probabilité de présence:

$$|\Psi_{vJ}(R)|^2 = |\chi_{vJ}^{(1)}(R)|^2 + |\chi_{vJ}^{(2)}(R)|^2 \quad (5.47)$$

- Les "constantes rotationnelles" obtenues comme moyennes de l'opérateur  $\frac{\hbar^2}{2\mu R^2}$  dans l'état  $\Psi_{vJ}$ .

$$B_v^J = \langle \Psi_{vJ} | \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} | \Psi_{vJ} \rangle = \langle \chi_{vJ}^{(1)} | \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} | \chi_{vJ}^{(1)} \rangle + \langle \chi_{vJ}^{(2)} | \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} | \chi_{vJ}^{(2)} \rangle \quad (5.48)$$

10. ce sont des fonctions vibrationnelles correspondant à des fonctions électroniques orthogonales.



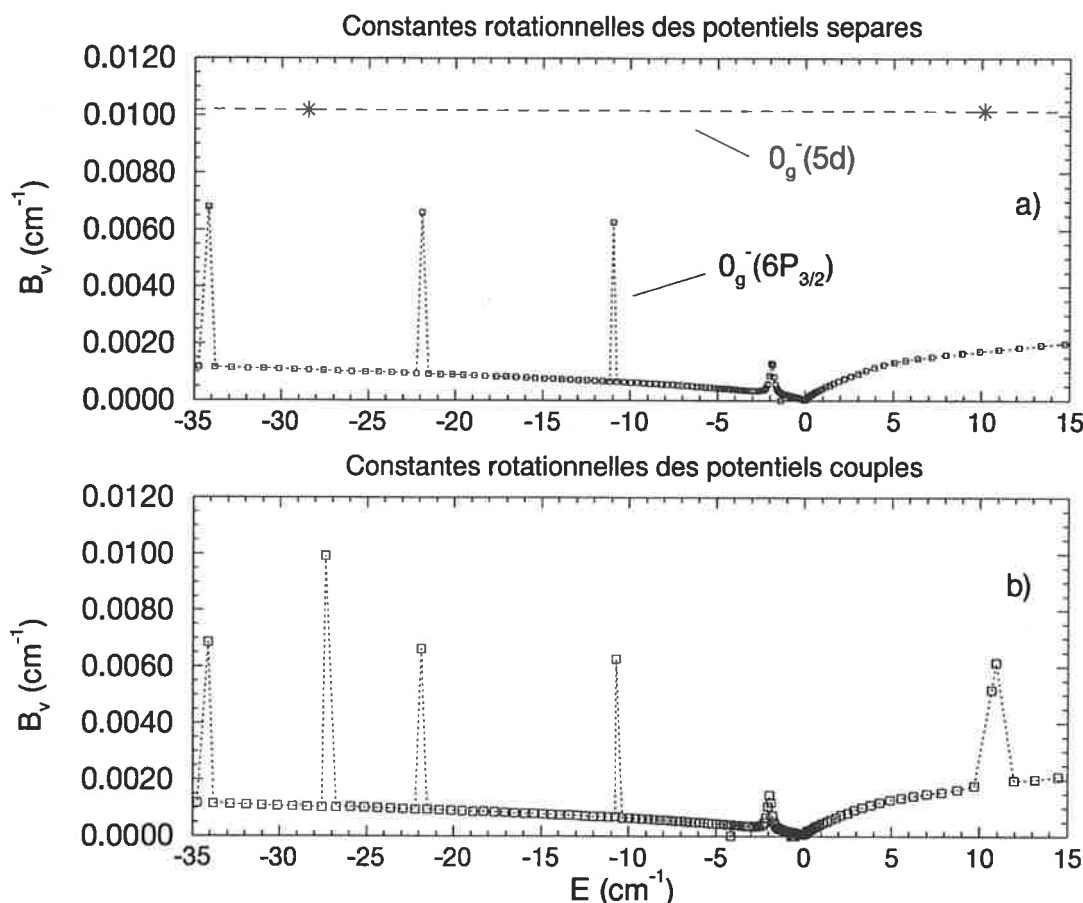


FIG. 5.16 – a) Constantes rotationnelles des potentiels  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$  ( $V_1^d$ ) et  $0_g^-(6s + 5d)$  ( $V_2^d$ ) pris séparément. b) Constantes rotationnelles des potentiels couplés ( $J=0$ ). L'intensité du couplage est de 0.000258 ua.

### 5.4.3 Résultats obtenus pour deux potentiels couplés, pour $J = 0$ .

On va montrer, dans cette section, quels sont les niveaux vibrationnels et les constantes rotationnelles pour les deux potentiels couplés représentés sur la fig. 5.15. On va d'abord rappeler, que par rapport au potentiel initial  $V_1$ , le nouveau potentiel diabatique  $0_g^-(6s + 6p^2P_{3/2})$ , noté  $V_1^d$ , a une bosse dont la hauteur va jusqu'à  $-1 \text{ cm}^{-1}$ , et un puits interne qui est avec une cinquantaine de  $\text{cm}^{-1}$  moins profond, comme on peut le voir sur la figure 5.13).

Regardons sur la fig. 5.16a) comment sont situés les niveaux vibrationnels pour chaque potentiel pris séparément (on a représenté le domaine d'énergie qui nous intéresse):

- $0_g^-(6s + 6p^2P_{3/2})$  ( $V_1^d$ ) a les niveaux du puits interne espacés d'environ  $10 \text{ cm}^{-1}$ , dont le dernier se situe à  $-11 \text{ cm}^{-1}$ . Le sommet de la bosse étant situé à  $-1 \text{ cm}^{-1}$ , on peut voir se manifester, vers  $-2 \text{ cm}^{-1}$ , cet effet du voisinage du sommet de la bosse, qu'on décrivait auparavant: il y a plusieurs niveaux du puits externe dont la probabilité de localisation aux petites distances est augmentée, parce que l'effet tunnel devient important à travers la faible barrière de potentiel. Quand la barrière n'existe plus, les fonctions vibrationnelles seront comme toutes fonctions de grandes distances: la partie de la fonction d'onde localisée aux petites distances est négligeable

(la barrière avait la propriété de "coincer" une partie de la fonction d'onde à l'intérieur).

On peut comparer ces niveaux aux niveaux du potentiel  $V_1$  initial, donnés par la figure 5.7b): ici le dernier niveau du puits interne est un peu plus haut et, bien sûr, on voit que la hauteur de la bosse n'est pas la même d'après le fait que la légère croissance des constantes rotationnelles ne se fait pas à la même énergie.

- $0_g^-(6s + 5d)$  ( $V_2^d$ ) a les niveaux vibrationnels espacés de  $\approx 40 \text{ cm}^{-1}$ , et, en prenant toujours comme origine des énergies  $6s + 6p^2P_{3/2}$ , on trouve deux niveaux succesifs situés à  $-28 \text{ cm}^{-1}$  et à  $10 \text{ cm}^{-1}$ .

On peut remarquer qu'il y a trois valeurs de  $B_v$ , représentatives pour le problème des potentiels séparés: les  $B_v$  petites du puits externe  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$ , qui se situent autour de  $0.0015 \text{ cm}^{-1}$ , les  $B_v$  grandes du puits interne  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$ , d'environ  $0.007 \text{ cm}^{-1}$ , et les  $B_v$  encore plus grandes du puits  $0_g^-(6s + 5d)$ , proches de  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ . On attend que le couplage produit quelque chose d'intermédiaire entre ces deux dernières valeurs grandes de  $B_v$ . On a fait des calculs avec des différentes intensités du couplage, situées dans un domaine:  $V_0 \in [0.00025, 0.00035]ua$ .

Dans la fig. 5.16b) on montre les résultats obtenus pour ces deux potentiels couplés, les paramètres du couplage étant:  $V_0 = 0.000258 \text{ ua}$ ,  $R_0 = 10.03 \text{ ua}$ ,  $w = 2 \text{ ua}$ .

## 5.5 Changements dans les potentiels. Nouveaux résultats pour $J=0$ .

On voudrait donc trouver, comme résultat du couplage entre les potentiels  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$  et  $0_g^-(6s + 5d)$ , les deux niveaux vibrationnels du spectre expérimental, situés à peu près à  $-2.14 \text{ cm}^{-1}$  et à  $-6.15 \text{ cm}^{-1}$ , qui ont des constantes rotationnelles autour de  $0.00457 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement  $0.00629 \text{ cm}^{-1}$ .

Nous allons chercher, pour  $J=0$ , deux niveaux vibrationnels ayant des propriétés semblables à celles-là.

En faisant le calcul avec les deux potentiels diabatiques décrits auparavant on n'obtient pas ces deux niveaux. On se pose donc de nouveau le problème des éventuels changements de ces potentiels (étant donnée la précision des calculs de chimie quantique qui est de quelques  $\text{cm}^{-1}$ ) qui permettraient de trouver des résultats qui s'approchent le plus possible du spectre expérimental.

On sait déjà (voir les calculs avec un seul potentiel modifié) qu'il est possible d'obtenir un niveau du puits interne du  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$  autour de  $-2 \text{ cm}^{-1}$ , si la hauteur de la bosse est montée au dessus du seuil de dissociation  $6s + 6P_{3/2}$ . En ce qui concerne le deuxième niveau, vers  $-6 \text{ cm}^{-1}$ , il pourrait provenir du couplage entre un niveau du puits  $0_g^-(5d)$  qui viendrait perturber les niveaux serrés du puits externe du potentiel  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$ .

Plus précisément, voilà les directions dans lesquelles nous avons choisi à faire les changements:

1. Un déplacement global du  $0_g^-(6s + 5d)$  serait nécessaire pour que le niveau placé avant à  $+10 \text{ cm}^{-1}$  vient perturber les niveaux du puits  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$  vers  $-6 \text{ cm}^{-1}$ . Les calculs théoriques donnant généralement des potentiels moins profonds que les "potentiels réels", le potentiel a été abaissé, le déplacement pouvant varier, par exemple, entre  $-16 \text{ cm}^{-1}$  et  $-20 \text{ cm}^{-1}$ .

2. *Changements dans le potentiel  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$* : il se trouve que la bosse doit être montée, de quelques  $cm^{-1}$ , pour augmenter la valeur de  $B_v$  du dernier niveau du puits interne. Il faut souligner que la constante rotationnelle se montre très sensible à la hauteur de la bosse. En même temps, dans le travail d'ajustement qu'on a été obligés de faire pour s'approcher de la bonne position énergétique des niveaux, le fond du puits interne a été descendu, pour déplacer le dernier niveau lié du puits interne.
3. Un autre paramètre important dans ce "réglage" est l'intensité du couplage.

*On doit souligner le fait que, finalement, on a travaillé sur l'ajustement de 4 paramètres, et que leur équilibre, censé de donner des valeurs des énergies et des constantes rotationnelles aussi proches que possible des valeurs expérimentales, est un équilibre assez fragile. Étant donné que chacun de ces paramètres influence les détails des résultats, c'est assez difficile d'espérer bien reproduire quantitativement toutes les caractéristiques des résultats expérimentaux.*

On va montrer ici les modifications dans les potentiels qui ont donné les meilleurs résultats, avec le couplage correspondant:

- $0_g^-(6s + 5d)$  déplacé globalement de  $-20 cm^{-1}$ .
- $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$ : bosse montée jusqu'à  $1 cm^{-1}$  au-dessus de la limite de dissociation  $6s + 6P_{3/2}$ , et fond du puits interne abaissé de  $-40 cm^{-1}$ . Dans ces deux changements seulement le point le plus haut de la bosse, respectivement le point le plus bas du puits interne ont été modifiés dans les données du potentiel.

*Le calcul se montre spécialement sensible à la forme de la bosse du potentiel  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$ . On a très peu de points dans cette zone, et les différentes interpolations possibles changent sensiblement l'effet tunnel. Tout de même, ça ne modifie pas, à notre avis, les phénomènes mis en évidence avec les résultats de ce calcul.*

- Les paramètres du couplage sont:  $V_0 = 0.000258 ua = 56.62 cm^{-1}$ ,  $R_0 = 10.02 ua$  et  $w = 2 ua$ .

On va noter avec  $n$  le nombre quantique principal, qui dénombre les niveaux vibrationnels des potentiels couplés, montrant leur succession en énergie. Comme il s'agit des états vibrationnels appartenant à deux potentiels électroniques couplés, on ne peut pas définir simplement un nombre quantique de vibration total. Mais le nombre vibrationnel  $v_e$  correspondant au puits externe reste "valable" et il sera donné pour chaque niveau. Le nombre quantique  $n=1$  correspond au niveau le plus bas des deux potentiels couplés, qui est, comme on peut se rendre compte en regardant la figure 5.15, le  $v = 0$  du puits  $0_g^-(5d)$ .

Dans la figure 5.17b sont représentées les  $B_v$  des niveaux vibrationnelles obtenus par le couplage des deux potentiels modifiés. L'ajustement a été fait pour trouver les énergies des niveaux et les  $B_v$  les plus proches possibles de valeurs expérimentales. **Les niveaux avec  $n = 139$  et  $n = 163$  ont, effectivement, des énergies et des constantes rotationnelles proches de celles recherchées** (dont les valeurs sont dans la table 5.1). Les valeurs calculées sont:

$$n = 139 (v_e = 83) : E = -6.221 cm^{-1}, B_v^0 = 0.00807 cm^{-1} = 242 MHz \quad (5.49)$$

$$n = 163 (v_e = 105) : E = -2.150 cm^{-1}, B_v^0 = 0.00465 cm^{-1} = 139.5 MHz \quad (5.50)$$

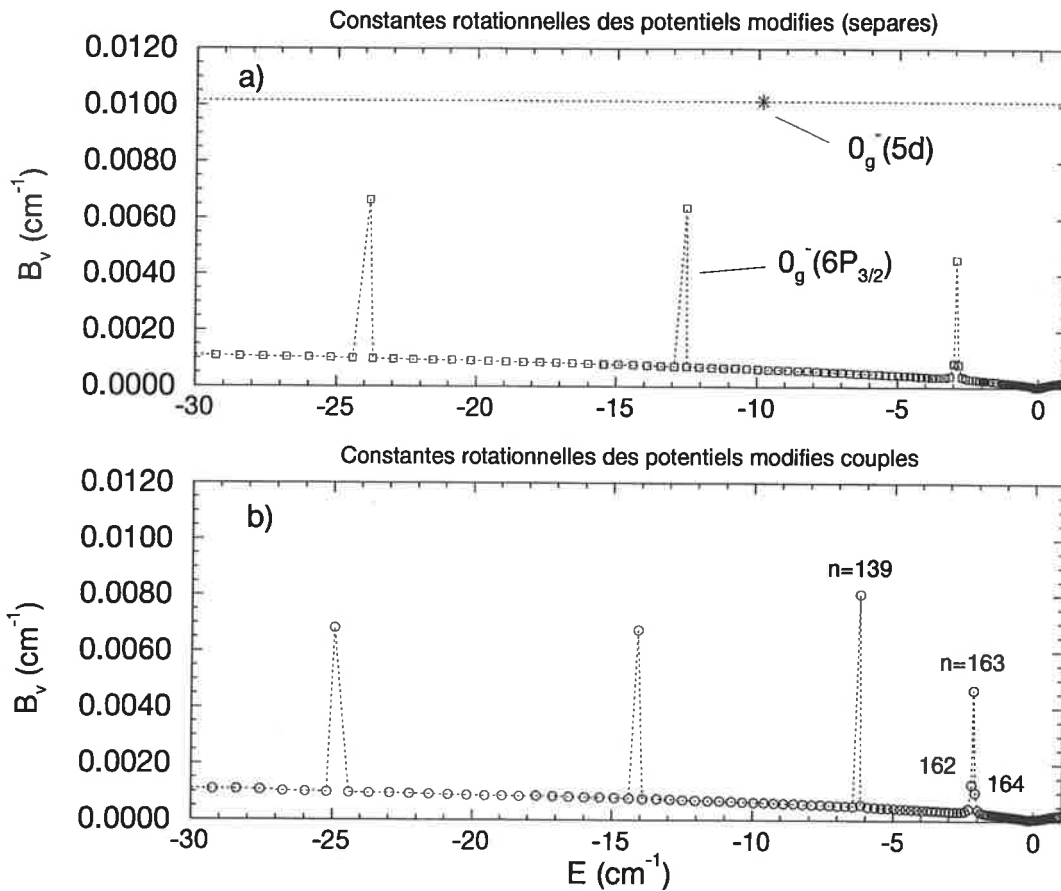


FIG. 5.17 – a) Constantes rotationnelles des potentiels modifiés  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$  et  $0_g^-(6s + 5d)$  pris séparément. b) Constantes rotationnelles des potentiels couplés ( $J=0$ ). L'intensité du couplage est de  $0.000258 \text{ ua}$ . Nous rappelons que, dans le spectre expérimental, les structures  $G_1$  et  $G_2$  se situent autour de  $-2.14 \text{ cm}^{-1}$  et  $-6.15 \text{ cm}^{-1}$ .

Le nombre quantique  $v_e$  n'est pas exactement le même que dans le spectre expérimental, parce que le potentiel théorique du puits externe est légèrement différent du potentiel RKR.

Tel qu'on peut voir sur la figure 5.17, ces niveaux sont issus de l'interaction d'un niveau vibrationnel du  $0_g^-(6s + 5d)$  avec les derniers niveaux liés du puits  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$ . Les constantes rotationnelles des potentiels séparés sont montrées dans la figure 5.17a. Bien que tous les deux sont sortis du couplage, c'est surtout pour le niveau situé à  $-6.221 \text{ cm}^{-1}$  que le mélange de deux états est fort (le calcul qui donne l'amplitude de probabilité sur chaque état électronique le montre aussi).

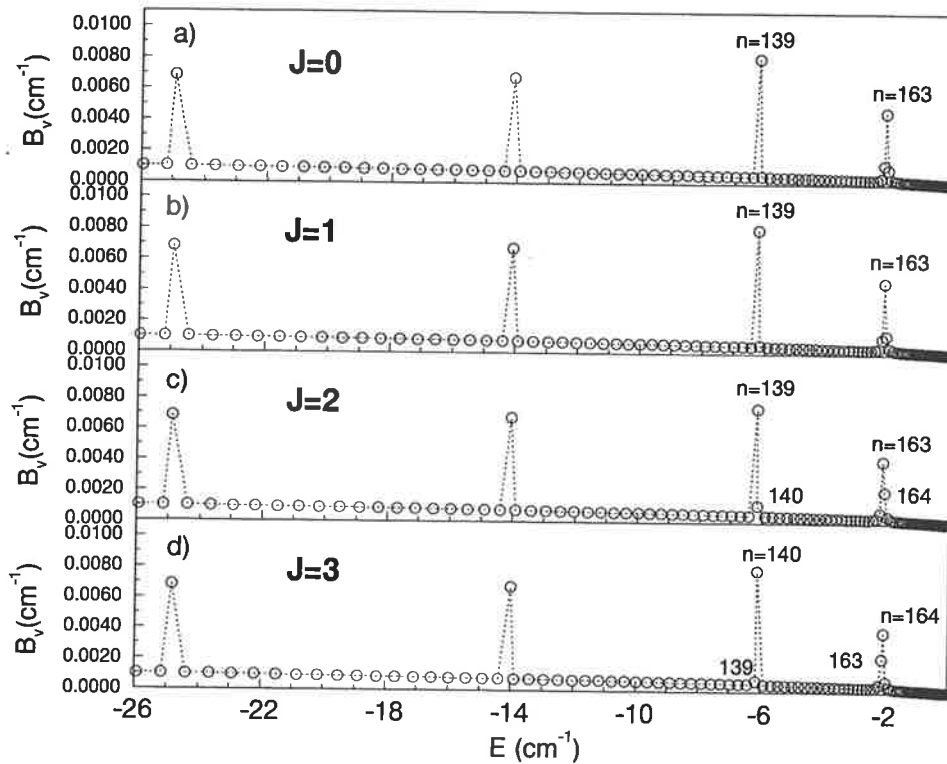


FIG. 5.18 – Constantes rotationnelles des potentiels couplés, pour  $J=0,1,2,3$ . L'effet tunnel change légèrement avec  $J$ . Il faut remarquer les niveaux  $n=139,140$  situés autour de  $-6.15 \text{ cm}^{-1}$ , pour  $J=2$ .

## 5.6 Résultats en fonction de $J$ . Comparaison avec le spectre expérimental.

Maintenant qu'on dispose de ces deux niveaux, qui ont les positions et les constantes rotationnelles convenables, on peut accéder à une description en fonction de  $J$ , mais dans laquelle on néglige le couplage entre niveaux de  $J$  différent. On obtient les solutions numériques de l'équation des valeurs propres pour chaque  $J$ , en considérant comme potentiels électroniques  $V_1$  et  $V_2$  les potentiels modifiés. On peut considérer le même couplage qu'avant, car le terme en  $J$  est trop petit pour créer une différence appréciable dans le croisement Landau-Zener.

Dans la figure 5.18 on a représenté, pour comparaison, les constantes rotationnelles obtenues pour  $J=0,1,2,3$ . On voit qu'une différence en fonction de  $J$  est visible aux endroits où se trouvent les deux raies en discussion.

*La précision numérique sur les énergies calculées est de  $\approx 0.001 \text{ cm}^{-1}$ .*

On va écrire plus bas les valeurs des énergies et des constantes rotationnelles pour les différents  $J$ , non seulement pour les niveaux qui donnent les raies géantes, mais aussi pour les niveaux voisins:

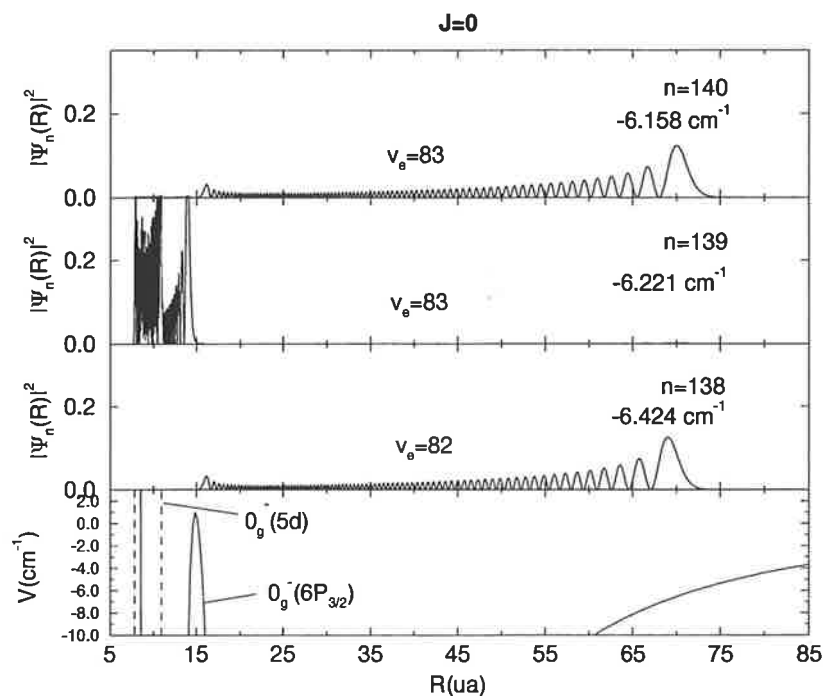


FIG. 5.19 – Les modules carrés des amplitudes des fonctions d'ondes vibrationnelles pour deux voies couplées pour les niveaux  $n=138, 139, 140$  ( $J=0$ ), situés autour de  $-6 \text{ cm}^{-1}$ . Le nombre vibrationnel  $v_e$  correspond au puits externe. En bas est représenté la zone des potentiels où sont localisés les niveaux.

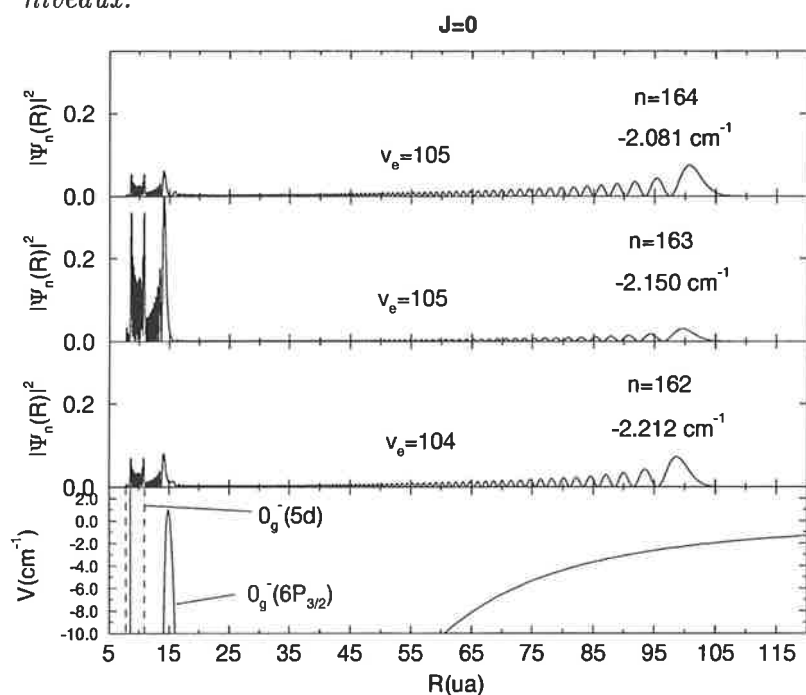


FIG. 5.20 – Les modules carrés des amplitudes des fonctions d'ondes vibrationnelles pour deux voies couplées pour les niveaux  $n=162, 163, 164$  ( $J=0$ ), situés autour de  $-2 \text{ cm}^{-1}$ . On a marqué aussi le nombre vibrationnel  $v_e$  correspondant au puits externe. En bas est représentée la zone des potentiels où sont localisés les niveaux.

**J=0**

$$n = 138 (v_e = 82) : E = -6.424 \text{ cm}^{-1}, B_v^0 = 0.000499 \text{ cm}^{-1} = 14.97 \text{ MHz} \quad (5.51)$$

$$n = 139 (v_e = 83) : E = -6.221 \text{ cm}^{-1}, B_v^0 = 0.00807 \text{ cm}^{-1} = 242 \text{ MHz} \quad (5.52)$$

$$n = 140 (v_e = 83) : E = -6.158 \text{ cm}^{-1}, B_v^0 = 0.000542 \text{ cm}^{-1} = 16.26 \text{ MHz} \quad (5.53)$$

$$n = 162 (v_e = 104) : E = -2.212 \text{ cm}^{-1}, B_v^0 = 0.00129 \text{ cm}^{-1} = 38.7 \text{ MHz} \quad (5.54)$$

$$n = 163 (v_e = 105) : E = -2.150 \text{ cm}^{-1}, B_v^0 = 0.00465 \text{ cm}^{-1} = 139.5 \text{ MHz} \quad (5.55)$$

$$n = 164 (v_e = 105) : E = -2.081 \text{ cm}^{-1}, B_v^0 = 0.000991 \text{ cm}^{-1} = 29.7 \text{ MHz} \quad (5.56)$$

**J=1**

$$n = 138 (v_e = 82) : E = -6.423 \text{ cm}^{-1}, B_v^1 = 0.000499 \text{ cm}^{-1} = 14.97 \text{ MHz} \quad (5.57)$$

$$n = 139 (v_e = 83) : E = -6.205 \text{ cm}^{-1}, B_v^1 = 0.00802 \text{ cm}^{-1} = 240 \text{ MHz} \quad (5.58)$$

$$n = 140 (v_e = 83) : E = -6.157 \text{ cm}^{-1}, B_v^1 = 0.000586 \text{ cm}^{-1} = 17.58 \text{ MHz} \quad (5.59)$$

$$n = 162 (v_e = 104) : E = -2.210 \text{ cm}^{-1}, B_v^1 = 0.00103 \text{ cm}^{-1} = 30.9 \text{ MHz} \quad (5.60)$$

$$n = 163 (v_e = 105) : E = -2.141 \text{ cm}^{-1}, B_v^1 = 0.00465 \text{ cm}^{-1} = 139.5 \text{ MHz} \quad (5.61)$$

$$n = 164 (v_e = 105) : E = -2.078 \text{ cm}^{-1}, B_v^1 = 0.00124 \text{ cm}^{-1} = 37.2 \text{ MHz} \quad (5.62)$$

**J=2**

$$n = 138 (v_e = 82) : E = -6.421 \text{ cm}^{-1}, B_v^2 = 0.000498 \text{ cm}^{-1} = 14.94 \text{ MHz} \quad (5.63)$$

$$n = 139 (v_e = 83) : E = -6.174 \text{ cm}^{-1}, B_v^2 = 0.00744 \text{ cm}^{-1} = 223.2 \text{ MHz} \quad (5.64)$$

$$n = 140 (v_e = 83) : E = -6.154 \text{ cm}^{-1}, B_v^2 = 0.00116 \text{ cm}^{-1} = 34.8 \text{ MHz} \quad (5.65)$$

$$n = 162 (v_e = 104) : E = -2.207 \text{ cm}^{-1}, B_v^2 = 0.000719 \text{ cm}^{-1} = 21.6 \text{ MHz} \quad (5.66)$$

$$n = 163 (v_e = 105) : E = -2.123 \text{ cm}^{-1}, B_v^2 = 0.00408 \text{ cm}^{-1} = 122.4 \text{ MHz} \quad (5.67)$$

$$n = 165 (v_e = 105) : E = -2.072 \text{ cm}^{-1}, B_v^2 = 0.00207 \text{ cm}^{-1} = 62.1 \text{ MHz} \quad (5.68)$$

**J=3**

$$n = 138 (v_e = 82) : E = -6.418 \text{ cm}^{-1}, B_v^3 = 0.000496 \text{ cm}^{-1} = 14.88 \text{ MHz} \quad (5.69)$$

$$n = 139 (v_e = 83) : E = -6.154 \text{ cm}^{-1}, B_v^3 = 0.000718 \text{ cm}^{-1} = 21.54 \text{ MHz} \quad (5.70)$$

$$n = 140 (v_e = 83) : E = -6.122 \text{ cm}^{-1}, B_v^3 = 0.00788 \text{ cm}^{-1} = 236.4 \text{ MHz} \quad (5.71)$$

$$n = 162 (v_e = 104) : E = -2.203 \text{ cm}^{-1}, B_v^3 = 0.000507 \text{ cm}^{-1} = 15.21 \text{ MHz} \quad (5.72)$$

$$n = 163 (v_e = 105) : E = -2.104 \text{ cm}^{-1}, B_v^3 = 0.00223 \text{ cm}^{-1} = 66.9 \text{ MHz} \quad (5.73)$$

$$n = 164 (v_e = 105) : E = -2.054 \text{ cm}^{-1}, B_v^3 = 0.00390 \text{ cm}^{-1} = 117 \text{ MHz} \quad (5.74)$$



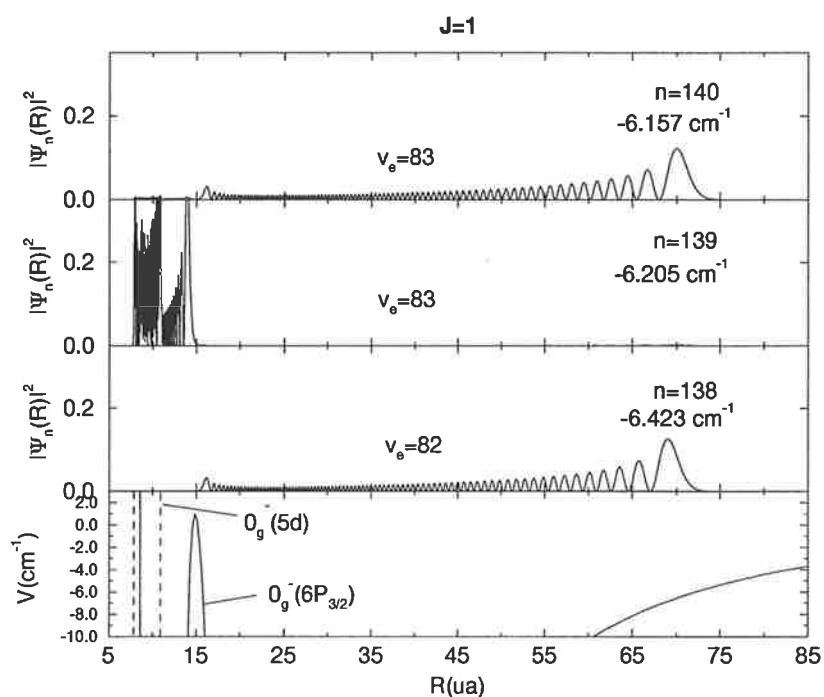


FIG. 5.21 – Modules carrés des amplitudes des fonctions d'ondes vibrationnelles pour deux voies couplées, pour  $J=1$ . Niveaux autour de  $-6 \text{ cm}^{-1}$ .

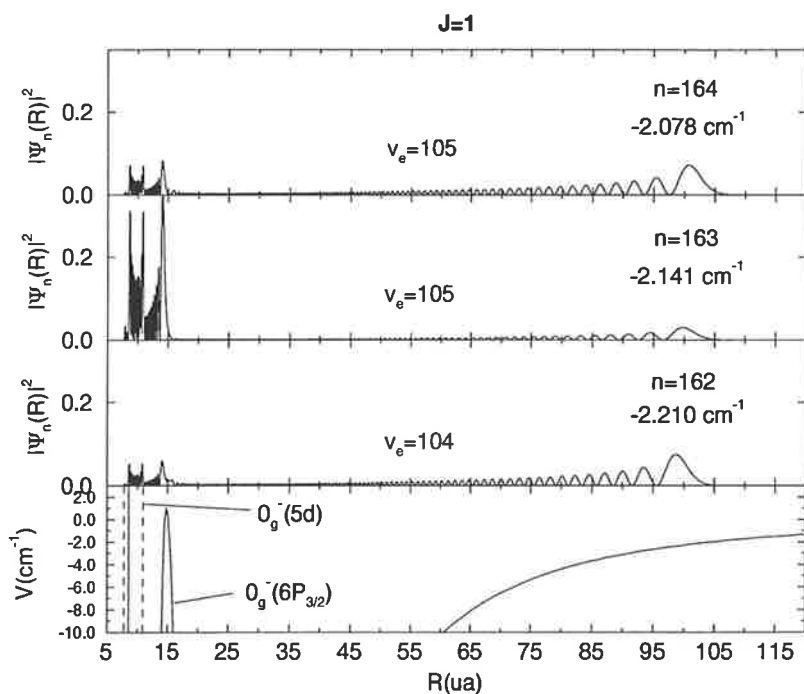


FIG. 5.22 – Modules carrés des amplitudes des fonctions d'ondes vibrationnelles pour deux voies couplées, pour  $J=1$ . Niveaux autour de  $-2 \text{ cm}^{-1}$ .

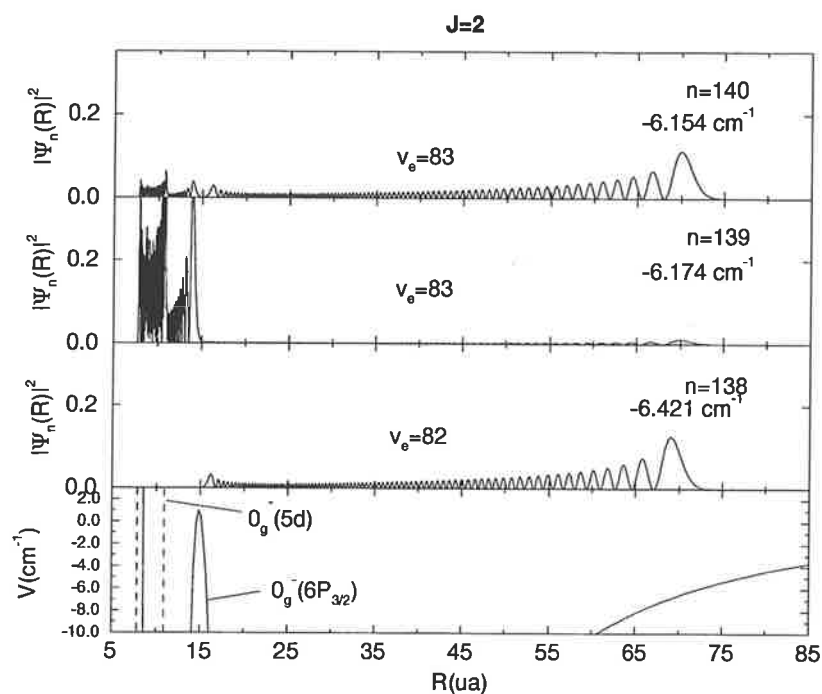


FIG. 5.23 – Modules carrés des amplitudes des fonctions d'ondes vibrationnelles pour deux voies couplées, pour  $J=2$ . Niveaux autour de  $-6 \text{ cm}^{-1}$ .

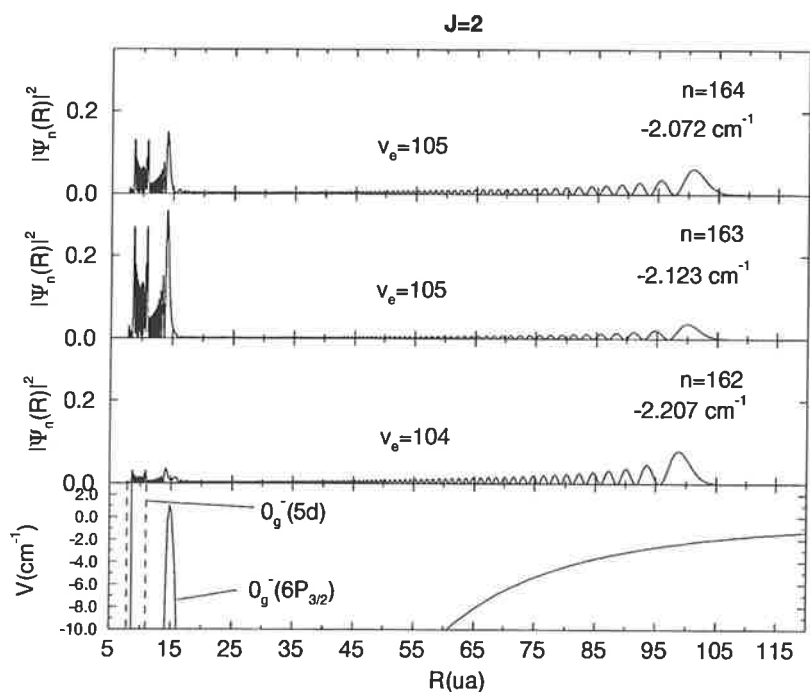


FIG. 5.24 – Modules carrés des amplitudes des fonctions d'ondes vibrationnelles pour deux voies couplées, pour  $J=2$ . Niveaux autour de  $-2 \text{ cm}^{-1}$ .

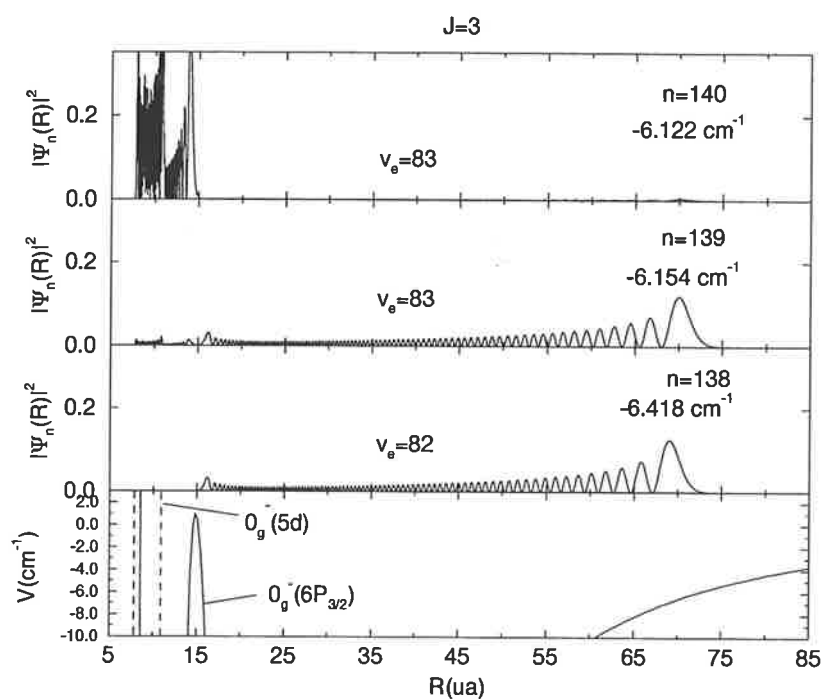


FIG. 5.25 – Modules carrés des amplitudes des fonctions d'ondes vibrationnelles pour deux voies couplées, pour  $J=3$ . Niveaux autour de  $-6 \text{ cm}^{-1}$ .

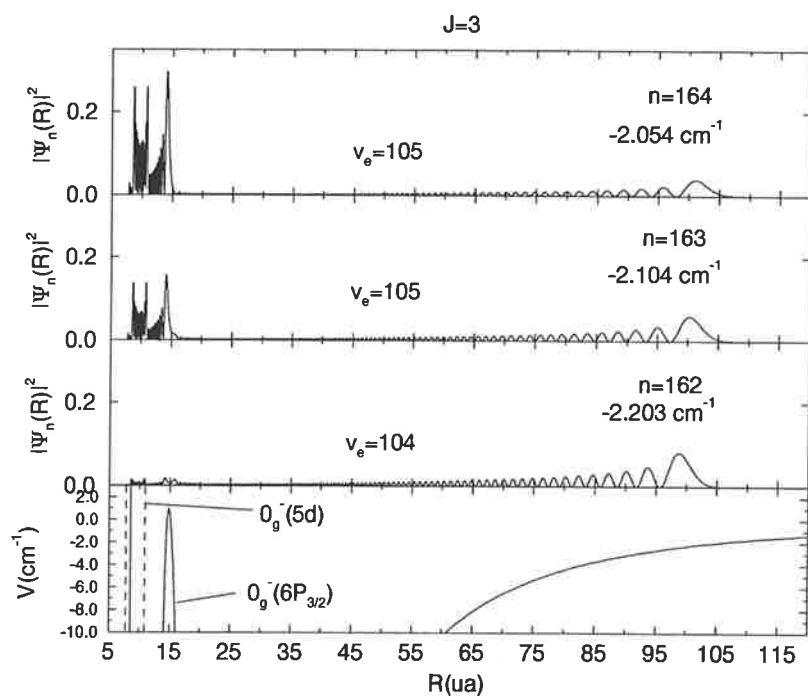


FIG. 5.26 – Modules carrés des amplitudes des fonctions d'ondes vibrationnelles pour deux voies couplées, pour  $J=3$ . Niveaux autour de  $-2 \text{ cm}^{-1}$ .

unités	n=138 ( $v_e=82$ ) (puits externe)			n=139 et n=140 (pour les deux $v_e=83$ )					
	$E_{vJ}$ $cm^{-1}$	$B_v^J$ MHz	$B_v$ MHz	$E_{vJ}$ $cm^{-1}$	$B_v^J$ MHz	$B_v$ MHz	niveau couplé à $G_2$		
							$E_{vJ}$ $cm^{-1}$	$B_v^J$ MHz	
$J = 0$	-6.424	14.97		-6.221	<b>242</b>		-6.158	16.3	
$J = 1$	-6.423	14.95		-6.205	<b>240</b>		-6.157	17.6	
<b><math>J=2</math></b>	-6.421	14.94	15	<b>-6.174</b>	<b>223</b>	<b>244.5</b>	<b>-6.1544</b>	<b>34.8</b>	effet tunnel
$J = 3$	-6.418	14.88		-6.122	<b>236</b>		-6.1542	21.5	
$J = 4$	-6.414	14.85		-6.058	<b>242</b>		-6.149	15.3	
$J = 5$	-6.409	14.85		-5.977	<b>242</b>		-6.145	14.7	

TAB. 5.2 – Résultats du calcul à deux potentiels couplés pour la structure  $G_2$  et pour les deux niveaux voisins.  $n=138$  est un niveau localisé dans le puits externe  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$  ( $v_e = 82$ ).  $G_2$  est la structure avec une grande constante rotationnelle (pour  $J=0,1,2,3$  le niveau correspondant est  $n=139$ , pour  $J=4,5$  c'est  $n=140$ ). On a une loi linéaire des énergies en fonction de  $J(J+1)$ , ce qui fait qu'on peut déduire un  $B_v = 244.5$  MHz à partir de la relation:  $E_{vJ} = B_v J(J+1)$ . Le niveau couplé à  $G_2$  est un niveau localisé dans le puits externe, mais qui pour  $J=2$  (aussi pour  $J=3$ ) présente de l'effet tunnel, visible dans la valeur plus grande de la constante rotationnelle.

Dans les figures 5.19 - 5.26 sont représentés les modules carrés de l'amplitude de probabilité des fonctions vibrationnelles qui correspondent aux différents  $J$ , c'est-à-dire le  $|\Psi_{vJ}(R)|^2$  de la formule 5.47. On peut remarquer qu'il y a **trois types de fonctions vibrationnelles** qui apparaissent: des fonctions appartenant clairement au puits interne (*type I*), des fonctions localisées seulement dans le puits externe (*type II*) et des fonctions réparties sur les deux (*type III*).

Les tables 5.3 et 5.2 contiennent les résultats du calcul à deux potentiels couplés, pour plusieurs niveaux situés dans la zone d'énergie des structures  $G_1$  et  $G_2$ . Les quantités présentées sont: les énergies des niveaux vibrationnelles pour un  $J$  donné,  $E_{vJ}$ , les constantes rotationnelles<sup>11</sup>  $B_v^J$  qui sont une mesure pour la localisation de la fonction d'onde  $\Psi_{vJ}$  aux petites ou grandes distances  $R$ , et la constante rotationnelle  $B_v$ , qui est la constante de linéarité des énergies  $E_{vJ}$  en fonction de  $J(J+1)$ , tant qu'une loi linéaire du type  $E_{vJ} = B_v J(J+1)$  est encore respectée. (En d'autres termes, si en représentant les énergies d'un niveau vibrationnel pour différents valeurs de  $J$  en fonction de  $J(J+1)$  on obtient une droite, on peut extraire le paramètre  $B_v$  comme la pente de cette droite.)

Pour caractériser très vite les résultats obtenus, on peut dire qu'il y a deux sortes d'états vibrationnels qui se montreront intéressants dans nos interprétations ultérieures:

- Les niveaux avec une très grande constante rotationnelle sont ceux qui doivent donner les structures  $G_1$  et  $G_2$ , à qui appartiennent les raies géantes. Comme le montre leur grande  $B_v^J$ , ce sont des niveaux dont les fonctions vibrationnelles sont localisés principalement aux petites distances.

11. calculées comme  $B_v^J = \langle \Psi_{vJ} | \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} | \Psi_{vJ} \rangle$

unités	n = 162			G <sub>1</sub> , n = 163			n = 164			n = 165		
	$E_{vJ}$ cm <sup>-1</sup>	$B_v^J$ MHz	$B_v$ MHz	$E_{vJ}$ cm <sup>-1</sup>	$B_v^J$ MHz	$B_v$ MHz	$E_{vJ}$ cm <sup>-1</sup>	$B_v^J$ MHz	$B_v$ MHz	$E_{vJ}$ cm <sup>-1</sup>	$B_v^J$ MHz	$B_v$ MHz
J = 0	-2.212	38.7		-2.150	<b>139.5</b>		-2.081	29.7		-1.979	11.9	
J = 1	-2.210	30.9		-2.141	<b>139.5</b>		-2.078	37.2		-1.978	12.6	
J = 2	-2.207	21.6	16	-2.123	<b>122</b>	<b>115</b>	-2.072	62	67.5	-1.976	14.7	15
J = 3	-2.203	15.2		-2.104	66.9		-2.054	<b>117</b>		-1.973	21.1	
J = 4	-2.199	11.8		-2.093	25.8		-2.018	<b>130</b>		-1.964	49.5	
J = 5	-2.196	10		-2.087	13.9		-1.989	48		-1.934	<b>129</b>	

TAB. 5.3 – Résultats du calcul à deux potentiels couplés pour la structure G<sub>1</sub> et pour quelques niveaux voisins. Pour les niveaux n=163, 164 et 165 on peut observer un comportement quasi-linéaire des énergies  $E_{vJ}$  en fonction de  $J(J+1)$  seulement jusqu'à  $J=3$ . Donc, pour ces trois niveaux, les constantes  $B_v$  sont déduites à partir des valeurs des énergies pour  $J=0,1,2,3$ .

Tout de même, ce qui est visible surtout pour l'état situé autour de  $-2 \text{ cm}^{-1}$ , c'est qu'elles ont une probabilité de présence aussi aux grandes distances. Ceci est la marque de l'effet tunnel, qui est moins évident pour  $-6 \text{ cm}^{-1}$ , mais il est présent et se fait visible sur ces résultats pour  $J=2$ , et, un peu, pour  $J=3$ .

- Il y a aussi les états voisins couplés aux états appartenant aux structures G<sub>1</sub> et G<sub>2</sub>, qui ont la localisation principale de la fonction d'onde dans le puits externe  $0_g^-(6p_{3/2})$ , mais pour qui l'effet tunnel peut devenir important, ce qui se manifeste dans leurs constante rotationnelle agrandie pour certains J.

L'effet tunnel étant considérablement différent à  $-6$  et à  $-2 \text{ cm}^{-1}$ , on va discuter séparément les deux cas et on va commencer avec le cas dont le commentaire des résultats est plus simple, à  $-6 \text{ cm}^{-1}$ .

I. À  $-6 \text{ cm}^{-1}$  (voir les figures 5.19, 5.21, 5.23 et 5.25), les états avec n=139 et 140 proviennent du couplage entre le niveau  $0_g^-(5d)$  et le niveau vibrationnel du puits externe  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$  avec  $v_e = 83$ . La table 5.2 contient les résultats du calcul, pour ces deux niveaux, mais aussi pour un niveau voisin du puits externe, n=138, qui ne présente pas un effet tunnel visible, et dont la constante rotationnelle est beaucoup plus petite que pour les deux autres. On trouve la structure G<sub>2</sub>, dont les niveaux ont des très grandes constantes rotationnelles (ce  $B_v^J \approx 242 \text{ MHz}$ ). Ce qui est intéressant ici c'est que l'effet tunnel dépend de J. Il se fait visible pour  $J=2$ , et aussi, dans une moindre mesure, pour  $J=3$ . Dans ces deux cas le niveau appartenant à la structure G<sub>2</sub> a une constante rotationnelle diminuée ( $B_v^J = 223 \text{ MHz}$ , pour  $J=2$ ), et le niveau du puits externe qui lui est couplé a une constante rotationnelle agrandie ( $B_v^J = 34.8 \text{ MHz}$ , par rapport à 16-17 MHz). Sur la figure 5.23 on voit apparaître, pour le niveau n=139, un bout de fonction d'onde aux grandes distances. En même temps, la présence du niveau n=140 aux petites distances est très claire.

II. À  $-2 \text{ cm}^{-1}$  (voir les figures 5.20, 5.22, 5.24 et 5.26), l'effet tunnel est beaucoup plus important, et concerne plusieurs états. Pour chaque J, il existe un état de grande  $B_v^J$  ( $B_v^J = 139.5 \text{ MHz}$ ,

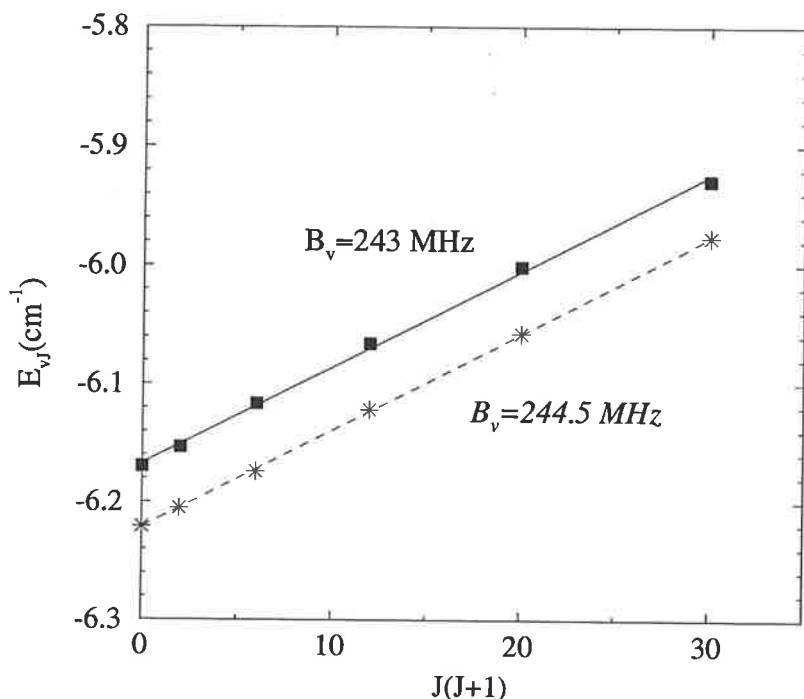


FIG. 5.27 – Comparaison avec le spectre expérimental pour la structure  $G_2$ . Les énergies des niveaux vibrationnels sont représentées en fonction de  $J(J+1)$ . Expérience - carrés noirs,  $B_v = 243 \pm 8$  MHz. Calcul - étoiles,  $B_v = 244.5$  MHz.

pour  $J=0,1$ ) qui a la plus importante probabilité de présence aux petites distances (tel  $n=163$  sur la figure 5.20), mais on y trouve aussi les états voisins, qui ont une probabilité de présence importante aux petites comme aux grandes distances. Leurs constantes rotationnelles sont nettement plus grandes que celles des niveaux du puits externe  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$ . Pour des  $J$  plus élevés, comme on monte en énergie, l'effet tunnel deviendra de plus en plus grand, et pour un  $J$  donné, il n'y aura pas un seul, mais plutôt deux états ayant des  $B_v^J$  grandes (quoi que, toujours, une est deux fois plus grande que l'autre).

Maintenant il faut voir comment on va se rapporter au spectre expérimental, avec ces résultats en fonction de  $J$ . Il y a deux caractéristiques du spectre, qui, d'une certaine manière, vont dans des sens contraires:

- on a une loi linéaire en  $B_v J(J+1)$ , qui se traduit pour nous dans le fait que, pour un certain niveau vibrationnel, les  $B_{vJ}$  pour des  $J$  différents obtenus comme moyenne  $B_{vJ} = \langle \Psi_{vJ} | \frac{1}{2\mu R^2} | \Psi_{vJ} \rangle$  ne pouvant pas être très différents, les fonctions d'onde  $\Psi_{vJ}$  ne peuvent pas être très différentes.

- d'autre part, on a une forte sélectivité en  $J$ , car les raies géantes sont observées à un  $J$  donné, les autres  $J$  donnant des raies d'intensité normale. Cela signifie qu'une certaine différence doit exister, pour que les processus d'excitation et d'émission à partir de ces fonctions d'onde soient différents.

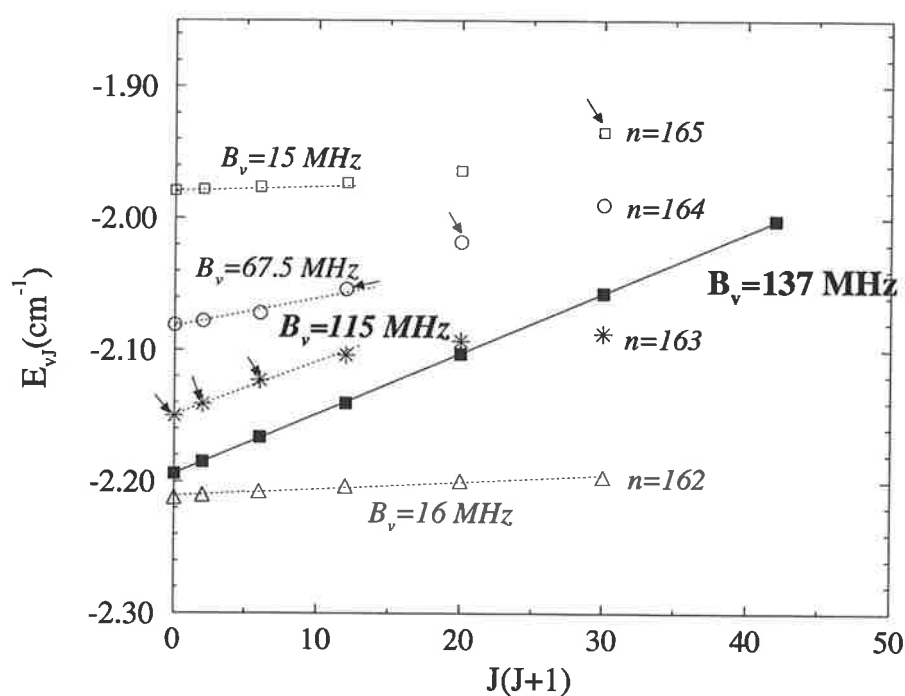


FIG. 5.28 - Comparaison avec le spectre expérimental pour la structure  $G_1$ . Les énergies des niveaux vibrationnels en fonction de  $J(J+1)$ . **Expérience** - carrés noirs,  $B_v = 137 \pm 4 \text{ MHz}$ . **Calcul** avec des potentiels couplés - niveaux:  $n=162$  (triangles),  $n=163$  (étoiles)  $n=164$  (cercles) et  $n=165$  (carrées). Pour ces derniers trois niveaux, une loi quasi-linéaire des énergies en fonction de  $J(J+1)$  s'arrête à  $J=3$ , à cause du fort effet tunnel. Les flèches indiquent quel est le niveau avec le plus grand  $B_vJ$ , pour chaque  $J$ .

### 1) Les énergies $E_{vJ}$ en fonction de $J(J+1)$ . Constante rotationnelle $B_v$ .

Ici aussi, les résultats obtenus pour les deux structures ont un comportement différent, tel qu'on peut voir sur les figures 5.27 et 5.28, où sont représentés les énergies  $E_{vJ}$  en fonction de  $J(J+1)$ .

Pour la **structure  $G_2$** , située autour de  $-6 \text{ cm}^{-1}$ , les énergies  $E_{vJ}$  s'alignent bien comme une droite, en fonction de  $J(J+1)$ . Cette droite est parallèle à celle déduite de l'expérience, ce qui montre qu'on a trouvé une constante rotationnelle  $B_v = 244.5 \text{ MHz}$  vraiment très proche de la valeur expérimentale qui est de  $243 \pm 8 \text{ MHz}$ . Sans doute, cette linéarité bien respectée est liée au fait que, à  $-6 \text{ cm}^{-1}$ , l'effet tunnel n'est pas très fort.

Tout change pour les niveaux situés autour de  $-2 \text{ cm}^{-1}$  (**structure  $G_1$** ), où l'effet tunnel est important pour plusieurs niveaux à la fois. Pour un  $J$  donné, à côté du niveau avec le plus grand effet tunnel, il existe un autre niveau, pour lequel l'effet tunnel est aussi important. Pour des  $J$  élevés, ces deux niveaux étant de plus en plus excités et l'effet tunnel plus grand, on est obligé à les considérer ensemble dans nos résultats. Sur la figure 5.28 on a représenté les énergies en fonction de  $J(J+1)$  pour les niveaux avec  $n=162, 163, 164, 165$ . Tous ces niveaux pénètrent dans la zone interne. Leurs constantes rotationnelles, données dans la table 5.3 le montrent très bien - pour comprendre ça on va dire quelles sont les valeurs des constantes rotationnelles pour des niveaux qui sont localisés seulement dans le puits interne:  $n=159$  ( $-2.566 \text{ cm}^{-1}$ ) a un  $B_v \approx 9 \text{ MHz}$  et  $n=169$  ( $-1.598 \text{ cm}^{-1}$ ) a  $B_v \approx 7 \text{ MHz}$ . Pour  $n=162$ , il existe une dépendance linéaire des énergies en fonction de  $J(J+1)$ , d'où on peut extraire un  $B_v = 16 \text{ MHz}$ . Pour les trois autres niveaux, au-delà de  $J=3$  on n'a aucun moyen de trouver une loi linéaire. D'ailleurs, les constantes rotationnelles individuelles  $B_v^J$  varient beaucoup d'un  $J$  à l'autre. Sur la figure 5.28 on a marqué avec des flèches les niveaux avec la constante rotationnelle  $B_v^J$  la plus grande pour chaque  $J$ . C'est à partir de ces niveaux qu'on devrait identifier la structure  $G_1$ , mais, à la différence du spectre expérimental, leurs énergies n'ont pas une loi linéaire en fonction de  $J(J+1)$ . L'effet tunnel est beaucoup trop fort, *ce qui est un signe que la bosse du potentiel  $0_g^-(6p_{3/2})$  considéré dans les calculs n'est pas suffisamment large.*

En plus, comme notre ajustement a été fait pour  $J=0$  ( $-2.15 \text{ cm}^{-1}$ ) les énergies de nos niveaux se trouvent au-dessus des énergies expérimentales ( $-2.14 \text{ cm}^{-1}$  à  $J=3$ ) ce qui rend l'effet tunnel encore plus important. Plus loin, on va montrer les résultats d'un ajustement fait à partir de  $J=3$ , pour tenter de trouver un niveau de grand  $B_v$  aussi proche que possible de  $-2.14 \text{ cm}^{-1}$ .

### 2) Pourquoi observe-t-on des "raies géantes" ?

De manière générale, le fait que les raies qui ont des grandes constantes rotationnelles sont géantes peut être expliqué à partir de leurs fonctions vibrationnelles concentrées aux petites distances, favorisant l'émission spontanée vers des états vibrationnels profonds de l'état fondamental  $^3\Sigma_v^+$  (nous reviendrons sur ce point au paragraphe 7). Dans l'étape de détection, qui suppose l'excitation de ces états vers des niveaux d'un état électronique moléculaire corrélé avec la limite de dissociation  $6s^2S_{1/2} + 5d^2D_{3/2,5/2}$  (fig.5.1b), ces états devraient être privilégiés par la valeur du moment dipolaire électrique aux petites distances, alors que cette transition est asymptotiquement interdite. Donc, à travers ce chemin, *les états dont les fonctions vibrationnelles sont localisées principalement dans la zone interne, pourront donner un signal plus intense que les autres raies de la même région d'énergie, mais qui appartiennent au puits externe.*

Cependant, il faut encore trouver l'explication pour le fait qu'il y a certains  $J$  qui donnent les raies géantes, et les autres non. Comme on l'a déjà montré, les fonctions d'onde radiales correspondantes ne diffèrent pas beaucoup dans la zone interne.

À  $-6 \text{ cm}^{-1}$  il y a deux  $J$  pour lesquels les raies correspondantes sont "géantes": elles sont quatre



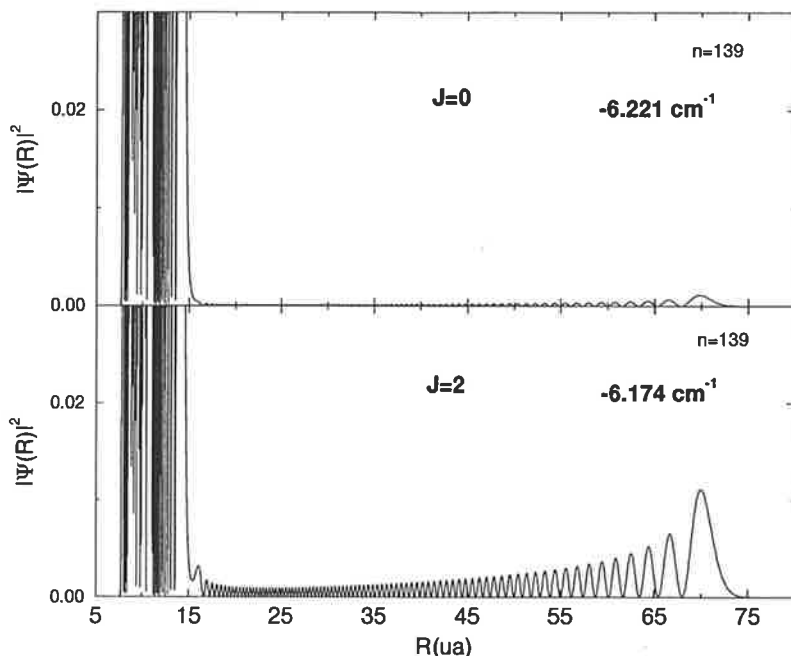


FIG. 5.29 – Comparaison des fonctions vibrationnelles dans la zone des grandes distances, pour  $J=0$  et  $J=2$ .

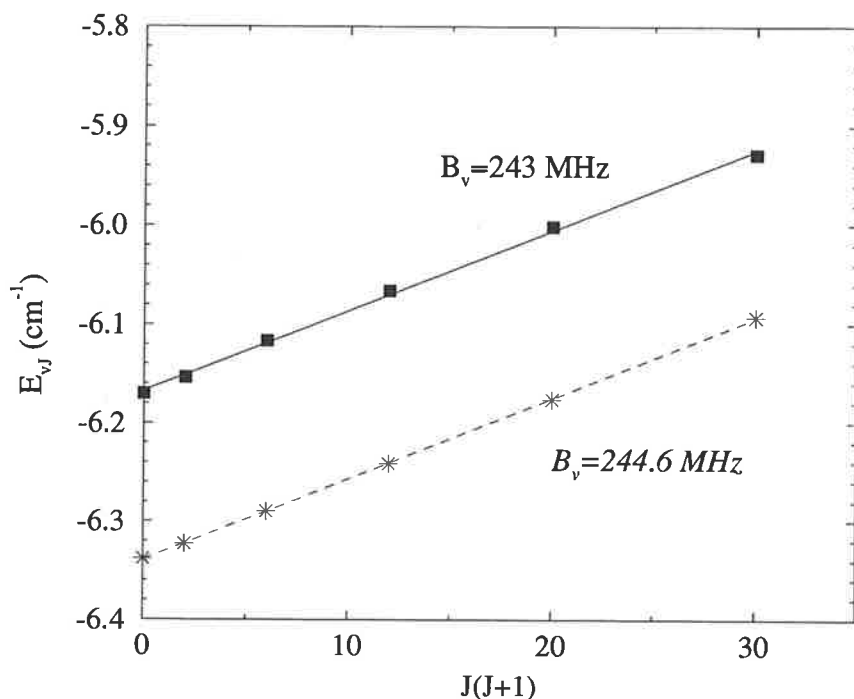
ou cinq fois plus intenses que les raies des autres  $J$ . Les calculs montrent que l'effet tunnel varie avec  $J$  suffisamment pour qu'il existe une différence dans les fonctions d'onde aux grandes distances. Pour  $J=2$ , la fonction d'onde a une probabilité de présence aux grandes distances nettement plus importante que pour les autres  $J$ , ce qui rend la probabilité d'être excitée par photoassociation plus grande. *Donc, dans le cadre de ce calcul, la raie géante serait celle qui est située à  $-6.174 \text{ cm}^{-1}$  ( $J=2$ ). Le cas favorable suivant est  $J=3$ .*

Dans la figure 5.29 on montre, pour la comparaison, le module carré des fonctions vibrationnelles dans la zone des grandes distances, pour  $J=0$  et  $J=2$ .

En même temps, si l'effet tunnel permet d'avoir un signal fort pour un certain  $J$  de la structure  $G_2$ , ce sera aussi le cas pour le niveau du puits externe couplé avec  $G_2$ . Quand il y a effet tunnel, l'absorption aux grandes distances et l'émission aux petites distances est favorisé pour ces deux niveaux à la fois. On peut dire que, dans le calcul, il se passe pour  $J=2$  ce qui a lieu dans le spectre expérimental pour  $J=0$ . Nous pensons que cette explication qualitative est suffisante: un changement assez fin de la bosse pourrait déplacer l'effet observé de  $J=2$  à  $J=0$ , mais cela n'a pas grand sens comme nous avons des potentiels imprécis.

À  $-2 \text{ cm}^{-1}$ , la raie géante on la trouve à  $J=3$  dans le spectre expérimental. Le fait est que cette raie, géante à  $J=3$ , a aussi une structure, qui vient du fait qu'elle est superposée sur un niveau du puits externe. Nos commentaires antérieures ont déjà rendu évident qu'on n'est pas capable d'expliquer cette partie du spectre sans une connaissance supplémentaire sur la bosse du potentiel  $0_g^-(6p_{3/2})$ .

Pour nous, l'effet tunnel étant très important à cette énergie, il y aura plusieurs niveaux susceptibles de donner un signal plus intense, si on est toujours d'accord sur la contribution d'exception

FIG. 5.30 – Comparaison avec le spectre pour  $-6.15 \text{ cm}^{-1}$ . Calcul 2

d'une fonction vibrationnelle localisée dans la zone interne.

Nous avons quand même essayé **un autre ajustement**, fait pour les niveaux vibrationnels calculés pour l'équation de Schrödinger dans le cas  $J=3$ , qui a pour but de trouver un niveau de grand  $B_v$  aussi proche que possible de  $-2.14 \text{ cm}^{-1}$  (l'autre ajustement a été fait pour  $J=0$  et les énergies de nos niveaux se trouvent au-dessus des énergies expérimentales, ce qui accroît l'effet tunnel). Pour ça, on a fait de petits changements de même type que ceux discutés précédemment: sur la hauteur de la bosse, le fond du puits interne, le couplage (valeurs très peu différentes des précédentes). On va écrire les valeurs de ces paramètres, pour donner une idée des modifications apportées dans les résultats avec de "petits changements": la bosse est montée à  $1.5 \text{ cm}^{-1}$ , le fond du puits interne abaissé d'encre  $5 \text{ cm}^{-1}$  (ce qui fait  $-45 \text{ cm}^{-1}$  par rapport à  $-40 \text{ cm}^{-1}$  avant), l'intensité du couplage:  $0.000257 \text{ ua}$ . Sur les figures 5.30 et 5.31 on montre les résultats de ce deuxième calcul. Ils ne pourront pas être commentés d'une manière différente que les précédents. Mais ce calcul confirme l'observation faite avant pour l'effet tunnel autour de  $-6 \text{ cm}^{-1}$ , qui change avec des petits changements des potentiels: **cette fois c'est pour  $J=4$  que l'effet tunnel se fait voir sur la structure  $G_2$ .**

Pour la structure  $G_1$  "on ne peut pas faire mieux", mais nous avons essayé de voir de plus près ce cas de fort effet tunnel, qui entraîne des changements non-linéaires en fonction de  $J$  pour plusieurs niveaux. Pour avoir une idée sur le nombre des niveaux qui présentent beaucoup d'effet tunnel à une énergie donnée (parce que, à une même énergie, il y a des contributions venant des  $J$  différents),

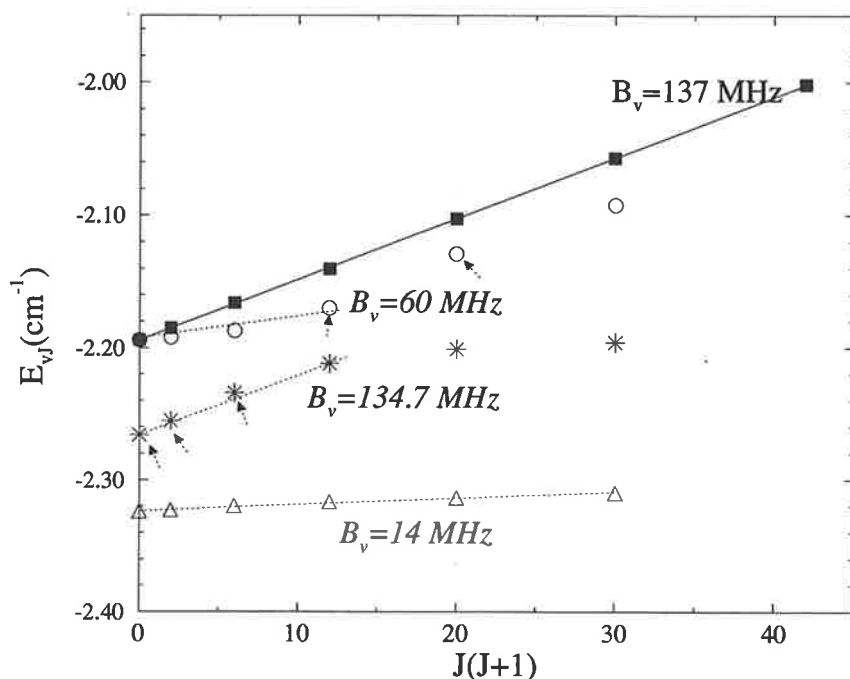


FIG. 5.31 – Comparaison avec le spectre pour  $-2.14 \text{ cm}^{-1}$ . Calcul 2

on a représenté, dans la figure 5.32, les constantes rotationnelles  $B_v^J$  en fonction de l'énergie pour plusieurs J. La zone qui nous intéresse est autour de  $-2 \text{ cm}^{-1}$ . Dans le cadre de notre raisonnement, un  $B_v^J$  grand signifie un niveau qui peut contribuer plus que les autres au signal. Dans les deux calculs qu'on a fait, une accumulation des plusieurs niveaux de  $B_v^J$  grand est visible autour de  $J=3$ .

### Remarques sur les résultats obtenus

C'est jusqu'ici que les investigations permises par notre modèle peuvent aller. On dispose de trop peu de points dans la description de la bosse du potentiel  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$  pour pouvoir reproduire de manière plus précise l'effet tunnel. Nos calculs permettent de dire que, si on veut s'en tenir aux valeurs des constantes rotationnelles trouvées expérimentalement pour les deux raies géantes, une augmentation de la hauteur de la bosse n'est pas envisageable: les valeurs de  $B_v$  deviendraient trop grandes. Par contre, il est bien probable que la bosse soit plus large que celle qu'on a considérée dans les calculs, ce qui va dans le sens d'un effet tunnel plus faible à  $-2 \text{ cm}^{-1}$ , tel que la loi linéaire de  $B_v$  le demande. D'ailleurs, si on regarde la figure 5.14, on voit que le potentiel RKR, allongeant la partie externe de la bosse, est plus raide que le potentiel théorique.<sup>12</sup>

12. Une modélisation de cette partie du potentiel est en cours...

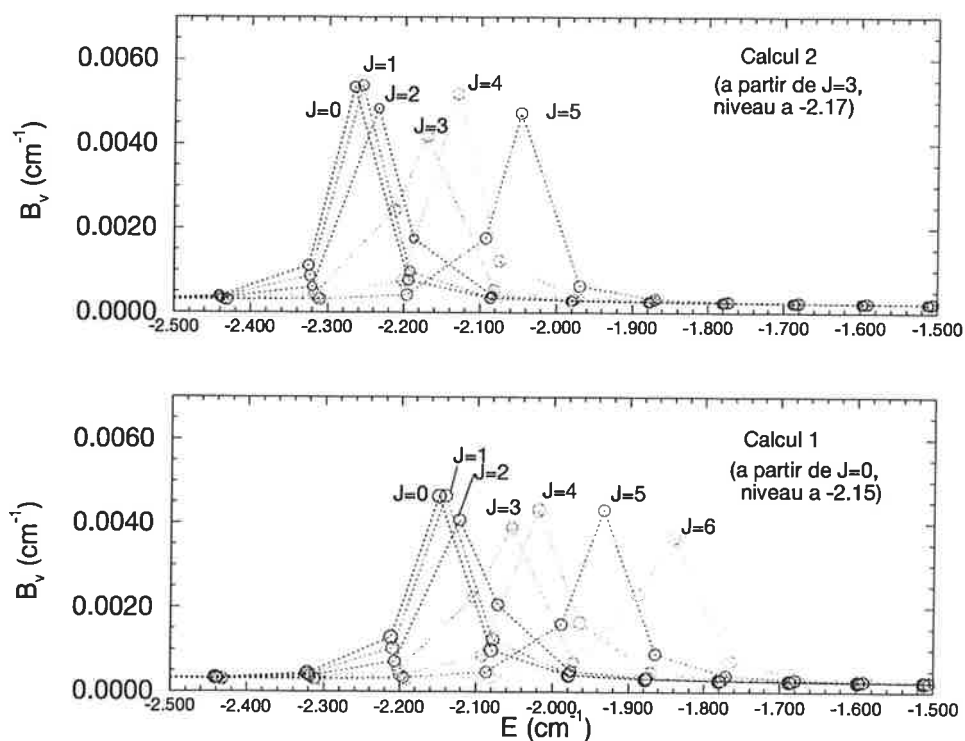


FIG. 5.32 – Constantes rotationnelles des différents niveaux en fonction de l'énergie, pour plusieurs  $J$ . C'est pour voir combien des niveaux, avec un  $B_v$  grand, donc fortement localisés dans la zone interne, existent à une énergie donnée.

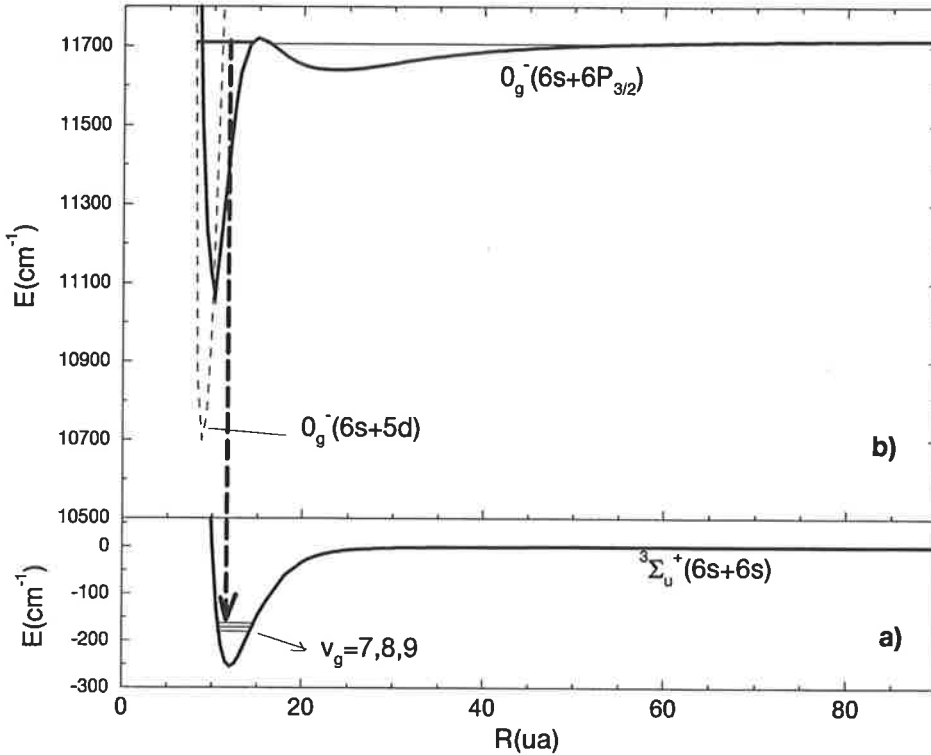


FIG. 5.33 – Potentiels électroniques de l'état fondamental  ${}^3\Sigma_u^+(6s + 6s)$  (a) et des états couplés  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$  et  $0_g^-(6s + 5d)$  (b). L'origine des énergies est  $6s+6s$ .

## 5.7 Le recouvrement Franck-Condon avec les fonctions vibrationnelles de l'état fondamental ${}^3\Sigma_u^+$ . Formation de molécules froides dans de bas niveaux vibrationnels.

Dans cette section on va montrer que les niveaux vibrationnels qu'on a mis en évidence, et qui ont une forte probabilité de présence aux petites distances à cause de l'effet tunnel, se désexcitent par émission spontanée créant des molécules froides dans des niveaux vibrationnels peu excités de l'état fondamental. Comme on ne connaît pas les moments dipolaires de transition correspondants, on va se limiter à montrer les recouvrements Franck-Condon entre ces états vibrationnels  $0_g^-$  et les fonctions vibrationnelles du fondamental. Les potentiels correspondants sont représentés dans la figure 5.33.

Si on note avec  $\Psi_E$  une des fonctions d'onde correspondant à un des niveaux vibrationnels calculés pour deux voies couplées  $0_g^-$  et montrés dans le paragraphe précédent<sup>13</sup>, elle va s'écrire, dans l'approximation Born-Oppenheimer:

$$\Psi_E(\vec{r}_i, R) = \phi_1^{el}(\vec{r}_i, R)\chi_{vJ}^{(1)}(R) + \phi_2^{el}(\vec{r}_i, R)\chi_{vJ}^{(2)}(R) \quad (5.75)$$

13. Pour la raie  $G_2$  située autour de  $-6 \text{ cm}^{-1}$  il s'agit des états notés  $n=139$  et  $n=140$  ( $n=138$  étant un état du puits externe  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$ ). Pour la raie  $G_1$  situé à  $-2 \text{ cm}^{-1}$  l'effet tunnel est important surtout pour  $n=163,164$ , mais aussi pour  $n=162$ .

Les indices 1 et 2 correspondent aux voies électroniques  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$ , respectivement  $0_g^-(6s + 5d)$ .  $\phi_{1,2}^{el}(\vec{r}_i, R)$  sont les fonctions électroniques correspondantes ( $\vec{r}_i$  désignent les coordonnées électroniques).  $\chi_{vJ}^{1,2}(R)$  sont les deux composantes de la fonction vibrationnelle sur chacune des voies (ce qu'on avait représenté était la somme de leurs modules carrés en fonction de  $R$ ).

Une fonction d'onde moléculaire de l'état fondamental  $a^3\Sigma_u^+$  aura la forme:

$$\Psi_G(\vec{r}_i, R) = \phi_g^{el}(\vec{r}_i, R)\chi_{v_g}(R) \quad (5.76)$$

où, de manière analogue,  $\phi_g^{el}(\vec{r}_i, R)$  est la fonction électronique de  $a^3\Sigma_u^+$  et  $\chi_{v_g}(R)$  la fonction vibrationnelle correspondant au nombre quantique de vibration  $v_g$ . Le puits de potentiel de  $a^3\Sigma_u^+$  du  $Cs_2$  a environ 50 états vibrationnels liés.

La probabilité d'émission spontanée de l'état excité  $\Psi_E$  vers le fondamental  $\Psi_G$  est proportionnelle à l'élément de matrice du moment dipolaire électrique  $\vec{d}(\vec{r}_i)$  entre ces deux états. La composante du vecteur moment dipolaire pour une polarisation  $\vec{e}$  donnée, c'est-à-dire  $\vec{e} \cdot \vec{d}(\vec{r}_i)$ , a comme élément de matrice:

$$\langle \Psi_E(\vec{r}_i; R) | \vec{e} \cdot \vec{d}(\vec{r}_i) | \Psi_G(\vec{r}_i; R) \rangle = \langle \chi_{vJ}^{(1)}(R) | d_1^e(R) | \chi_{v_g}(R) \rangle + \langle \chi_{vJ}^{(2)}(R) | d_2^e(R) | \chi_{v_g}(R) \rangle \quad (5.77)$$

$$\approx d_1^e \langle \chi_{vJ}^{(1)}(R) | \chi_{v_g}(R) \rangle + d_2^e \langle \chi_{vJ}^{(2)}(R) | \chi_{v_g}(R) \rangle \quad (5.78)$$

où  $d_{1,2}^e(R)$ :

$$d_{1,2}^e(R) = \langle \phi_{1,2}^{el}(\vec{r}_i; R) | \vec{e} \cdot \vec{d}(\vec{r}_i) | \phi_g^{el}(\vec{r}_i; R) \rangle \quad (5.79)$$

sont les deux moments dipolaires de transition entre les états électroniques excités  $0_g^-(6P_{3/2})$ , respectivement  $0_g^-(5d)$  et l'état fondamental  $^3\Sigma_u^+$  de la molécule.

Dans l'équation 5.78 on a supposé que la dépendance en  $R$  des moments dipolaires de transition  $d_{1,2}^e(R)$  est suffisamment faible pour qu'une valeur représentative  $d_{1,2}^e$  puisse être sortie de l'intégration.

Les quantités calculées ici sont les **recouvrements Franck-Condon** avec les fonctions vibrationnelles de l'état fondamental  $^3\Sigma_u^+$ :

$$\mathcal{F}_C(0_g^-(6P_{3/2})) = \langle \chi_{vJ}^{(1)}(R) | \chi_{v_g}(R) \rangle = \int dR \chi_{vJ}^{(1)}(R) \chi_{v_g}(R) \quad (5.80)$$

$$\mathcal{F}_C(0_g^-(5d)) = \langle \chi_{vJ}^{(2)}(R) | \chi_{v_g}(R) \rangle = \int dR \chi_{vJ}^{(2)}(R) \chi_{v_g}(R) \quad (5.81)$$

Avec ces notations, l'équation 5.78 devient:

$$\langle \Psi_E(\vec{r}_i; R) | \vec{e} \cdot \vec{d}(\vec{r}_i) | \Psi_G(\vec{r}_i; R) \rangle = d_1^e \mathcal{F}_C(0_g^-(6P_{3/2})) + d_2^e \mathcal{F}_C(0_g^-(5d)) \quad (5.82)$$

Dans l'équation 5.82, les moments dipolaires  $d_{1,2}^e$  doivent sortir des calculs de chimie quantique. Dans le cadre de ce travail, nous calculons seulement les deux facteurs de Franck-Condon. On a choisi de montrer leurs valeurs pour les fonctions  $0_g^-$  excités obtenues pour  $\mathbf{J}=\mathbf{2}^{14}$ .

14. qui avait l'effet tunnel le plus important à  $-6 \text{ cm}^{-1}$ .

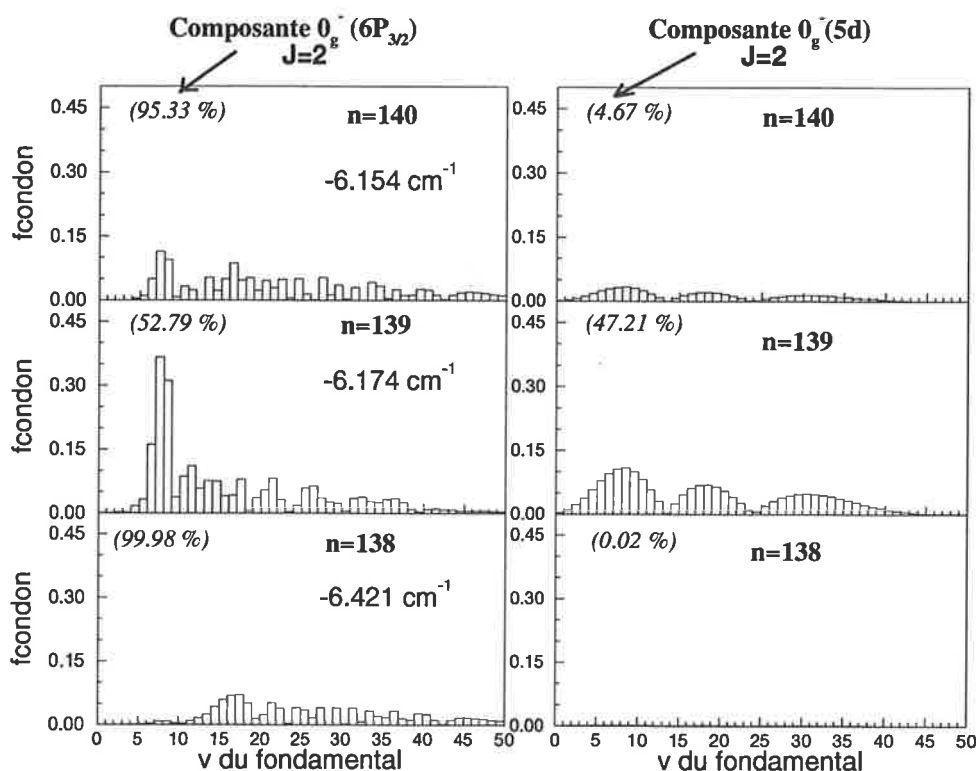


FIG. 5.34 – Les recouvrements des fonctions d'onde des niveaux vibrationnels  $n=138, 139, 140$  ( $n=139$  donne la raie géante située à  $-6 \text{ cm}^{-1}$ ) des potentiels  $0_g^-$  couplés avec les fonctions vibrationnelles du fondamental. Colonne de gauche:  $\mathcal{F}_C(0_g^-(6P_{3/2}))$ . Colonne de droite:  $\mathcal{F}_C(0_g^-(5d))$ .

Pour  $G_2$  ( $-6 \text{ cm}^{-1}$ ), la raie géante correspond à  $n=139$ , et dans la figure 5.34, on a représenté les recouvrements des deux composantes de cette fonction avec tous les états vibrationnels du fondamental (la même chose pour les états voisins). Sur la figure on a noté aussi le pourcentage qui revient, dans la fonction totale  $\Psi_E$ , à chaque composante  $0_g^-$ .<sup>15</sup> La fonction  $n=139$  est la plus mélangée de toutes (étant celle issue directement de l'état du puits interne  $0_g^-(5d)$ ), la seule qui est moitié  $6P_{3/2}$  - moitié  $5d$ . Elle se désexcite avec une grande probabilité vers les  $v_g = 6, 7, 8$  du fondamental. (pour la composante  $6P_{3/2}$ , les facteurs de Franck-Condon correspondants sont: 0.16 pour  $v_g = 6$ , 0.367 pour  $v_g = 7$  et 0.311 pour  $v_g = 8$ ).

Pour  $G_1$  ( $-2 \text{ cm}^{-1}$ ), les recouvrements correspondants sont donnés dans la figure 5.35. Les fonctions  $n=163$  et  $n=164$  ont les recouvrements les plus favorables avec  $v_g = 7, 8, 9$  du fondamental. Pour  $n=163$ , la composante  $6P_{3/2}$ , le facteur de Franck-Condon le plus grand est 0.373 pour  $v_g = 8$ .

## 5.8 Conclusion

Notre conclusion est que l'effet tunnel à plusieurs voies peut expliquer les deux structures  $G_1$  et  $G_2$ , avec des grandes constantes rotationnelles, présentes dans le spectre de photoassociation  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$  du  $Cs_2$ .

15. c'est-à-dire, avec les notations de la formule 5.75:  $\int dR |\chi_{vJ}^{(1)}(R)|^2$  pour  $0_g^-(6P_{3/2})$  et  $\int dR |\chi_{vJ}^{(2)}(R)|^2$  pour  $0_g^-(5d)$ .

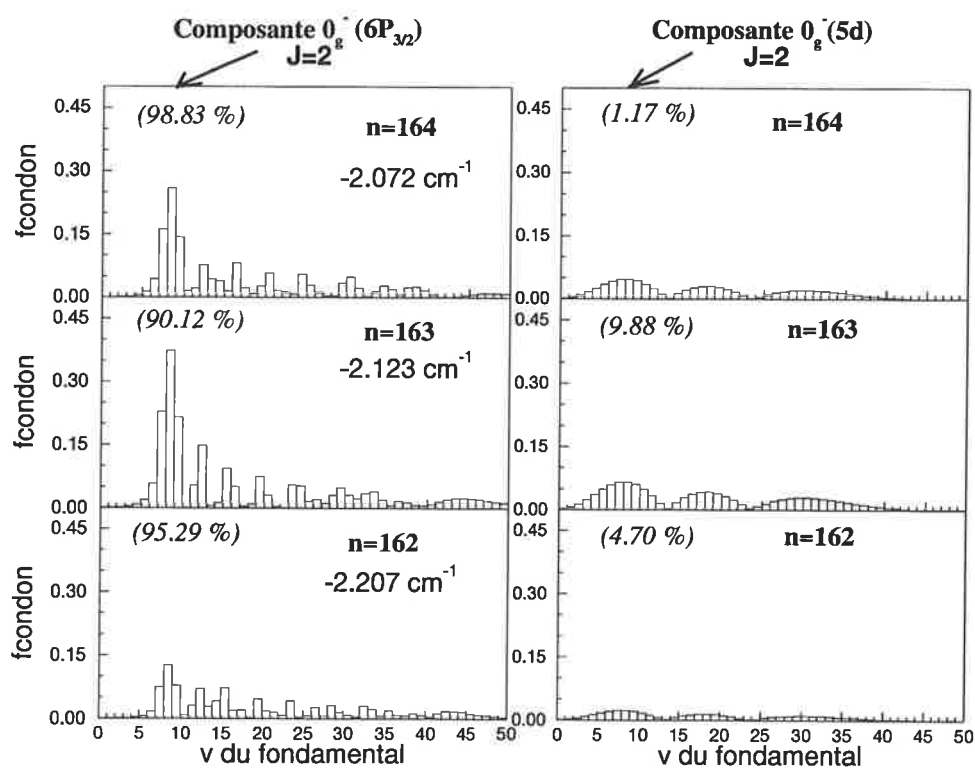


FIG. 5.35 – Les recouvrements des fonctions d'onde des niveaux vibrationnels  $n=162, 163, 164$  (situées à  $-2 \text{ cm}^{-1}$ ) des potentiels  $0_g^-$  couplés avec les fonctions vibrationnelles du fondamental. Colonne de gauche:  $\mathcal{F}_C(0_g^-(6P_{3/2}))$ . Colonne de droite:  $\mathcal{F}_C(0_g^-(5d))$ .

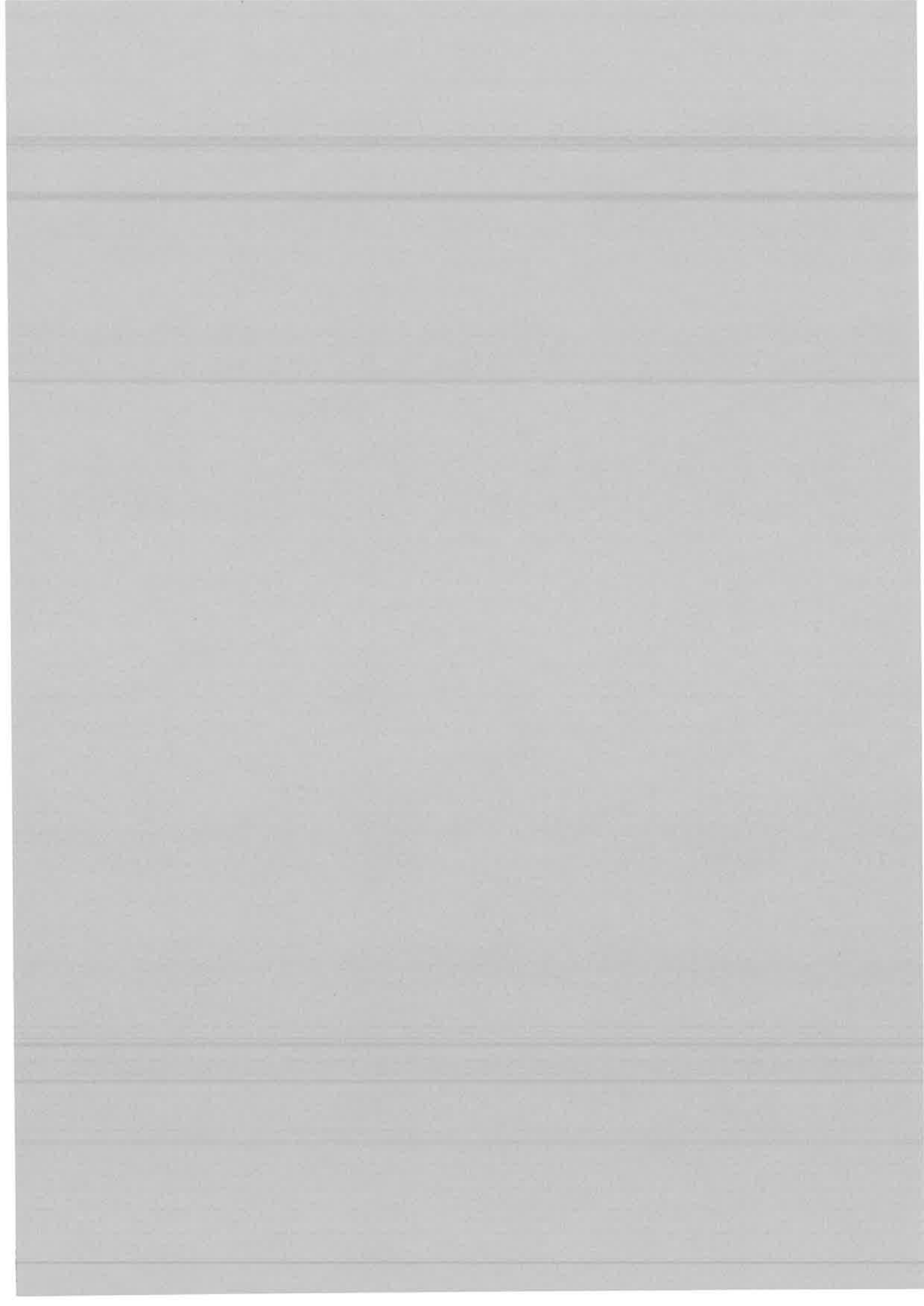


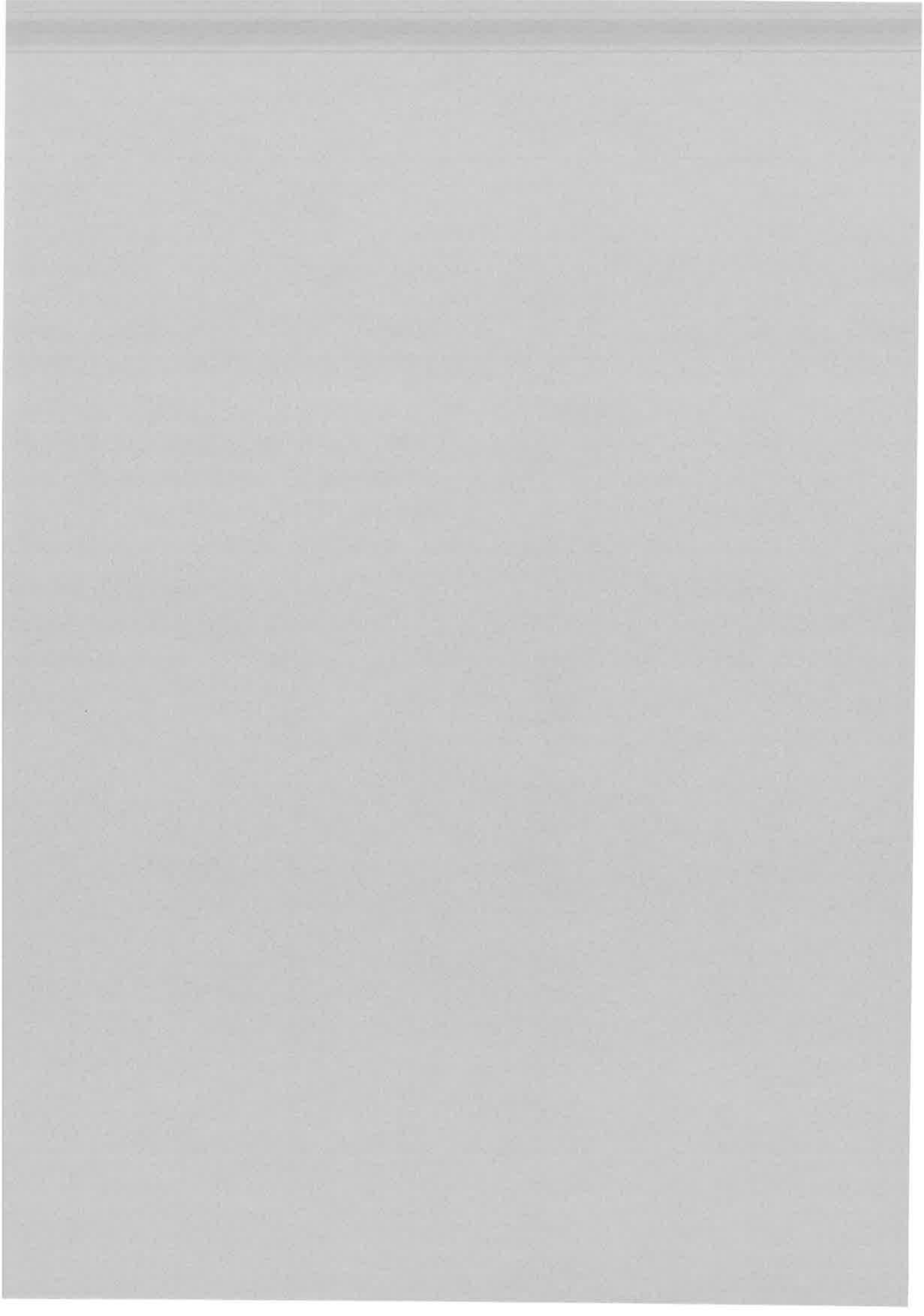
Avec des modifications raisonnables des courbes de potentiels existantes, nous avons réussi à obtenir un bon accord des résultats théoriques avec l'expérience, avec l'observation que des potentiels *ab initio* plus précises sont nécessaires pour des meilleurs conclusions.

Les "raies géantes" observées dans le spectre peuvent être interprétées comme la signature d'un processus très efficace de formation de molécules froides dans de bas niveaux vibrationnels du fondamental  $a^3\Sigma_v^+$ , processus qui est rendu "visible" à travers l'étape de détection. Une investigation détaillée du schéma de détection serait nécessaire pour faire une analyse quantitative des intensités des raies.

On peut conclure en disant que l'effet tunnel pour un système aussi lourd que la molécule de césium est réellement une observation intéressante et que le potentiel  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$  du  $Cs_2$  est un cas heureux pour la photoassociation: il permet pas seulement la spectroscopie des niveaux vibrationnels de longue portée, mais également la possibilité de peupler la zone des petites distances et d'obtenir ainsi des molécules froides du point de vue de la translation, vibration et rotation.







## Chapitre 6

# Étude sur l'efficacité d'une méthode de filtre pour le calcul des niveaux et des fonctions vibrationnelles des molécules diatomiques de longue portée

Dans les chapitres précédentes nous avons étudié différents aspects liés au problème de la photoassociation entre atomes froids, qui est un cas particulier de processus appartenant au contexte des collisions froides. En s'intéressant à la dynamique de la photoassociation, nous avons simplifié au maximum le problème d'une collision froide, en négligeant la rotation, la structure fine et la structure hyperfine. En réalité, il existe de nombreuses voies qui peuvent être ouvertes dans une collision entre atomes froids, quand ces couplages sont considérés. La généralisation à plusieurs voies des méthodes que nous avons utilisées risque de poser de problèmes, car il y a trop d'états liés qui doivent être calculés. Pour cette raison, chercher seulement les états appartenant à un domaine d'énergie donné, semble une voie qui mérite d'être explorée. Le but de ce chapitre est de montrer les résultats obtenus en essayant une nouvelle méthode numérique pour le calcul des niveaux et des fonctions vibrationnelles d'un puits de potentiel  $V(R)$ , dans un domaine d'énergie donnée. Cette méthode a été proposée par R. Kosloff, et le programme numérique que nous avons utilisé a été écrit par F. Masnou-Seeuws. Une première utilisation, pour des puits de potentiel pas profonds, est montrée dans la référence [88].

La spécificité de cette méthode vient du fait qu'on peut calculer les valeurs propres et les fonctions propres d'un hamiltonien unidimensionnel:

$$H = T + V(R) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V(R) \quad (6.1)$$

dans un certain domaine d'énergie, sans calculer tout le spectre de  $H$ .

Dans la première section du chapitre on va décrire la méthode, qui a deux étapes: la première est une étape de "propagation", qui consiste à "filtrer" une fonction d'onde dans un domaine d'énergie désirée (cette fonction devient, de cette manière, "représentative" pour le domaine d'énergie où on cherche les valeurs et les vecteurs propres de  $H$ ); dans la deuxième étape cette fonction filtrée est utilisée pour engendrer un espace de Krylov, dont les vecteurs sont orthogonalisés avec une procédure Gram-Schmidt, ce qui en principe donne des vecteurs propres de  $H$ .

Il est important de préciser que cette méthode n'est pas théoriquement restreinte au calcul des états propres d'un seul potentiel (ce qui est le cas de Numerov), mais elle peut être aussi appliquée pour le calcul des états des potentiels couplés. Nous n'avons pas essayé une telle application, mais on a exploré des situations de complexité plus grande qui peuvent survenir dans le calcul des niveaux d'un seul potentiel: calcul des états très excités d'un potentiel profond (l'exemple qui sera montré, dans la deuxième section du chapitre, est celui du potentiel  $1_g(6s + 6P_{3/2})$  du  $Cs_2$ ) et calcul des niveaux d'un potentiel qui a un double puits (le potentiel  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$  du  $Cs_2$ ), montré dans la troisième section. D'ailleurs ces deux potentiels pour lesquels on va montrer nos exemples sont les mêmes qui ont été examinés de différentes manières et dans différents processus tout au long de ce travail. Les résultats obtenus pourront être comparés avec ceux donnés par d'autres méthodes: Numerov et FGH avec une grille à pas variable, qui a été décrite précédemment.

Dans le cas du potentiel  $1_g$  on compare les résultats obtenus avec ceux de Numerov, alors que pour le potentiel  $0_g^-$  à double puits ils seront comparés avec les résultats d'une méthode beaucoup plus performante que Numerov, qui est FGH avec une grille à pas variable.

Il est peut-être bien de donner, avant tout, quelques indications en ce qui concerne la spécificité de chacune de ces méthodes.

**La méthode de Numerov** est une méthode itérative: son principe consiste à rechercher, à une énergie donnée, s'il existe une solution correspondant à un état lié. Comme celle-ci est caractérisée par un comportement exponentiellement décroissant dans les deux régions classiquement interdites situées à gauche et à droite du puits de potentiel, on vérifie qu'on peut raccorder les deux solutions obtenues en propageant de la gauche vers la droite et de la droite vers la gauche une fonction à comportement asymptotique correct. La valeur propre est obtenue quand les deux solutions sont bien raccordées. Cette méthode demande en général beaucoup de points, car on doit décrire correctement toutes les oscillations d'une fonction d'onde. Si on ne suit pas l'évolution de la fonction d'onde avec une grille suffisamment fine on introduit un déphasage qui peut être important. Par ailleurs, utiliser cette méthode pose un problème quand on veut obtenir **toutes** les valeurs propres d'un potentiel irrégulier (double puits, par exemple): en effet l'écart d'énergie entre niveaux est alors arbitraire, et on peut toujours se demander si on a bien trouvé tous les niveaux.

**La méthode FGH** ("Fourier Grid Hamiltonian") permet de trouver en une seule fois toutes les valeurs propres et les fonctions propres d'un potentiel quelconque. Elle nécessite la diagonalisation d'une matrice  $N \times N$ ,  $N$  étant le nombre de points de la grille. Dans la variante "classique" de FGH, la grille est constituée des points équidistants: ce nombre de points est en général moins grand que pour Numerov, mais, quand même, pour obtenir des niveaux très excités et de grandes distances, la diagonalisation d'une telle matrice devient difficile. **L'introduction d'une grille à pas variable** par V. Kokoouline et al. [40] enlève tous ces problèmes et rend la méthode très puissante et performante. Nous avons utilisé cette méthode dans le calcul des niveaux du potentiel  $0_g^-$  à double puits, elle étant décrite en détail dans le chapitre antérieur.

L'intérêt d'essayer cette nouvelle **méthode** ("**Filtre + Krylov**") que nous allons décrire dans ce qui suit venait du fait que l'on pouvait examiner localement un domaine d'énergie, et d'être sûr de trouver toutes les valeurs propres adjacentes à une valeur propre donnée, sans en oublier aucune. En plus, le nombre de points nécessaire est en principe moins grand que pour Numerov.

Maintenant, on va décrire la méthode pour présenter, après, les résultats obtenus.

## 6.1 Description de la méthode

Avant de commencer la description de la méthode on doit préciser que, *pour la représentation des fonctions d'ondes et des opérateurs sur une grille de points on utilise la méthode de Fourier*, la même qui a été décrite et utilisée dans les calculs dépendants du temps. Dans la présentation détaillée de cette méthode on avait parlé du fait qu'elle permet facilement la représentation de la fonction d'onde aussi dans l'espace des positions que dans celui des impulsions, ou autrement dit, de la fonction et de sa transformée de Fourier. Nous allons profiter de cette facilité pour montrer les fonctions d'ondes dans cette double représentation:  $\Psi(R)$ , mais aussi sa transformée de Fourier  $\Phi(p)$ . Même si les deux facettes sont équivalentes, la possibilité de voir les deux aide à la compréhension des résultats.

### 6.1.1 Schéma de propagation pour "filtrer" une fonction d'onde dans un certain domaine d'énergie

La procédure de filtre que nous allons décrire s'appuie sur un *schéma de propagation*. Dans un article de 1994 sur l'utilisation des méthodes de propagation dans la dynamique moléculaire [71], R. Kosloff accentue cette idée: le schéma de propagation, utilisé initialement pour avancer un paquet d'ondes en temps<sup>1</sup>, est maintenant utilisé aussi pour des applications indépendantes du temps, dont fait partie cette méthode pour obtenir des vecteurs et des valeurs propres (voir aussi la référence [88]).

Dans notre cas, le *propagateur*, qui est la fonction suivante de l'hamiltonien H:

$$f(H) = e^{-(H-E_i)^2\tau} \quad (6.2)$$

a le rôle d'obtenir, à partir d'un vecteur initial  $\Psi(0)$ , un vecteur stationnaire dont la valeur propre par rapport à H est la plus proche possible de la valeur  $E_i$  [71].<sup>2</sup> Pour nous  $E_i$  sera l'énergie dans le voisinage de laquelle on cherche des valeurs et des vecteurs propres de l'opérateur H.  $\tau$  est le paramètre qui joue le rôle du temps dans la propagation habituelle, celui qui serve à "avancer" le propagateur.

Ce que nous faisons effectivement est que, à partir d'un paquet initial  $\Psi(0)$  (il est souhaitable que cette fonction initiale soit simple, donc on a utilisé un paquet gaussien) on "filtre" une fonction  $\Psi(\tau)$ :

1. Dans la propagation en temps:  $\Psi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}\Psi(0)$ , le propagateur est l'opérateur d'évolution temporelle  $f(H) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}$

2. un autre exemple, donné dans la référence [71] est la propagation d'un vecteur  $\Psi$  avec le propagateur  $e^{-H\tau}$ :

$$\phi = e^{-H\tau}\Psi \quad (6.3)$$

Quand  $\tau \rightarrow \infty$ ,  $\phi$  va approximer l'état fondamental de H avec une convergence exponentielle. Les choses peuvent être mieux comprises si on écrit le développement de  $\Psi$  d'après les vecteurs propres  $|u_n\rangle$  de H:

$$e^{-H\tau}\Psi = \sum_n c_n e^{-E_n\tau} |u_n\rangle = e^{-E_0\tau} (c_0 |u_0\rangle + e^{-(E_1-E_0)\tau} c_1 |u_1\rangle + \dots) \quad (6.4)$$

$e^{-H\tau}\Psi$  va converger vers l'état fondamental avec une rate  $e^{-(E_1-E_0)\tau}$ . En faisant la liaison avec la propagation en temps, on peut dire que le paramètre  $\tau$  est l'équivalent du temps t de l'opérateur d'évolution temporelle, comme si on remplaçait celui-ci avec un "temps imaginaire".

$$\Psi(\tau) = e^{-(H-E_i)^2\tau}\Psi(0) \quad (6.5)$$

pour laquelle on va calculer:

- l'énergie, comme la valeur moyenne de H:  $E = \langle H \rangle = \langle \Psi(\tau) | H | \Psi(\tau) \rangle$
- la dispersion en énergie:  $\Delta E = \sqrt{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}$

On parle de "fonction filtrée" parce que le but de cette procédure est d'obtenir une énergie  $E = \langle H \rangle$  très proche de  $E_i$  et une dispersion assez petite, pour que cette fonction soit suffisamment semblable à un état stationnaire d'énergie proche de  $E_i$ .

On va maintenant décrire l'algorithme avec lequel est calculé l'action du propagateur 6.2 sur la fonction initiale:  $f(H)\Psi(0)$  (relation 6.5). Dans un autre chapitre de cette thèse, où on décrivait les méthodes numériques utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger temporelle, on avait déjà discuté la construction de l'action d'une fonction d'opérateur sur une fonction d'onde. Il s'agissait de l'opérateur d'évolution temporelle, pour lequel on avait utilisé un développement sur des polynômes de Chebychev. Ici, un autre algorithme est employé, également décrit dans la référence [71]: l'action  $f(H)\Psi(0)$  est calculée avec un *développement polynomial newtonien avec des points d'interpolation Chebychev*.

On va présenter les principales étapes qui apparaissent dans l'implémentation numérique de la méthode.

La fonction  $f(z)$  est calculée sur un ensemble de points-support  $z_k$ , étant donnée par les valeurs dans ces points ( $z_k, f_k = f(z_k)$ ). Pour approcher la fonction on utilise l'interpolation polynomiale:

$$f(z) \approx P_N(z) \equiv \sum_{n=0}^N a_n R_n(z) \quad (6.6)$$

$R_n(z)$  étant les polynômes de Newton de degré  $n$  définis comme des produits:

$$R_n(z) \equiv \prod_{j=0}^{n-1} (z - z_j) \quad (6.7)$$

et avec  $R_0(z) = 1$ . Les coefficients  $a_n$  sont définis comme:

$$a_0 = f_0, \quad a_1 = \frac{f_1 - f_0}{z_1 - z_0} \quad \text{et} \quad a_n = \frac{f_n - P_{n-1}(z_n)}{R_n(z_n)}, \quad \text{pour } n > 1. \quad (6.8)$$

Dans le schéma d'interpolation basé sur des points-support Chebychev, les points  $z_k$  sont choisis comme étant les zéros d'un polynôme de Chebychev de degré  $N+1$ , ce qui définit des points dans l'intervalle  $[-2, 2]$ . Ce choix pour l'intervalle-support assure la stabilité des coefficients  $a_n$  [71]. L'algorithme nécessite donc une transformation linéaire de  $H$  qui déplace le spectre  $[\lambda_{min}, \lambda_{max}]$  de l'opérateur  $H^3$  dans le domaine  $[-2, 2]$ :

$$H \longrightarrow H_N = 4 \frac{H - \lambda_{min}}{\lambda_{max} - \lambda_{min}} - 2I \quad (6.9)$$

3.  $\lambda_{min}$  et  $\lambda_{max}$  sont les limites du domaine où se trouvent les valeurs propres de l'opérateur  $H$



(I étant l'opérateur identité)

C'est l'opérateur  $H_N$  qui est utilisé dans l'algorithme d'interpolation polynomiale. Les relations de récurrence sont les suivantes:

$$\begin{cases} \tilde{\phi}_0 = \Psi \\ \tilde{\phi}_1 = (H_N - z_0)\tilde{\phi}_0 \\ \dots \\ \tilde{\phi}_{n+1} = (H_N - z_N)\tilde{\phi}_n \end{cases}$$

Les résultats sont accumulés dans:

$$\tilde{\phi} = \sum_{n=0}^{N-1} a_n \tilde{\phi}_n \quad (6.10)$$

Dans le calcul, tout comme H,  $E_i$  aussi sera déplacé:

$$E_i \longrightarrow \alpha = 4 \frac{E_i - \lambda_{min}}{\lambda_{max} - \lambda_{min}} - 2 \quad (6.11)$$

On va souligner maintenant quelques points liés au calcul numérique. Pour un hamiltonien de type 6.1, qui est la somme de l'opérateur énergie cinétique T et d'un opérateur potentiel V(R) qui correspond par exemple à un potentiel comme celui représenté dans la figure 6.1, le domaine de valeurs propres de H est limité par les valeurs suivantes:

$$\lambda_{min} = V_{min}, \quad \lambda_{max} = T_{max} + V_{max} \quad (6.12)$$

$V_{min}$  respectivement  $V_{max}$  sont les valeurs minimale et maximale du potentiel V(R) considéré dans le calcul numérique.  $T_{max}$  est la valeur maximale de l'énergie cinétique sur la grille de calcul. Dans la méthode Fourier de représentation des fonctions et des opérateurs (décrite dans un autre chapitre), on avait montré que l'impulsion maximale qui peut être représentée sur une grille de points équidistante est liée au pas dR de la grille par la relation:  $p_{max} = \frac{\pi}{dR}$ , donc:

$$T_{max} = \frac{1}{2\mu} \left( \frac{\pi}{dR} \right)^2 \quad (6.13)$$

On va noter avec  $E_{max}$  cet interval d'énergie couvert par le domaine des valeurs propres de H:

$$E_{max} = \lambda_{max} - \lambda_{min} = T_{max} + V_{max} - V_{min} \quad (6.14)$$

En réalité, ce que nous calculons dans le programme est l'action d'un opérateur:

$$g(H) = e^{-(H_N - \alpha)^2 t'} \quad (6.15)$$

avec  $H_N$ ,  $\alpha$  et  $t'$  qui sont sans dimensions. Leur expressions, liées aux grandeurs physiques exprimées en **unités atomiques** sont:

$$H_N = 4 \frac{H - V_{min}}{E_{max}} - 2I, \quad \alpha = 4 \frac{E_i - V_{min}}{E_{max}} - 2, \quad \text{et } t' = \frac{t \cdot E_{max}}{4} \quad (6.16)$$

Ou, si on revient à nos grandeurs initiales, mais également en utilisant *les unités atomiques*,  $g(H)$  s'écrit:

$$g(H) = e^{-(H-E_i)^2 \frac{4}{E_{max}} t} \quad (6.17)$$

Cette fois, le paramètre  $t$  qui apparaît dans la relation ci-dessus a réellement les dimensions d'un temps. C'est à ce "temps" qu'on va se rapporter dans la présentation des résultats. C'est un temps en u.a., mais nous on va le présenter en picosecondes (la relation de transformation est:  $t_{ps} = t_{au} \cdot 2.418 \cdot 10^{-5}$ ).

L'étape élémentaire dans la propagation se fait avec un pas  $dt$ :

$$\Psi(dt) = e^{-(H-E_i)^2 \frac{4}{E_{max}} dt} \Psi(0) \quad (6.18)$$

Après  $N$  pas de temps ( $T_{filtre} = N \cdot dt$ ), on obtient la fonction "filtrée"  $\Psi(T_{filtre})$ , qui, ayant l'énergie  $E = \langle H \rangle = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$  près de  $E_i$  et une bonne dispersion, est le résultat désiré de cette étape de calcul.

#### Remarque

Le pas de temps  $dt$  qui doit être utilisé dans le calcul dépend, à travers  $E_{max}$ , du domaine d'énergie caractéristique de  $H$  et également de la grille utilisée pour le calcul.  $E_{max}$  lui-même est déterminé principalement par la profondeur du potentiel  $V(R)$  utilisé, en fonction de laquelle on choisit le pas  $dR$  de la grille de calcul (voir la section sur la méthode de Fourier du chapitre 3). Les observations qu'on peut faire sont les suivantes:

- pour un potentiel  $V(R)$  donné, passer à une grille ( $R$ ) plus fine ( $dR$  plus petit) nécessite l'augmentation du pas  $dt$  si on veut obtenir le "même effet" de l'action de l'opérateur  $f(H)$ .
- pour des potentiels plus profonds, on doit penser à utiliser des pas  $dt$  plus grands dans la propagation.

### 6.1.2 L'espace de Krylov engendré à partir de la fonction filtrée

En principe, la précédente étape de filtre est arrêtée une fois obtenue une fonction  $\Psi(T_{filtre})$  avec une énergie proche de  $E_i$  et une *bonne dispersion*. En fait, il faut que cette fonction soit caractéristique pour le domaine de valeurs propres souhaité. Le but de l'étape de filtre n'est pas d'obtenir un état stationnaire "exact", mais une superposition d'états du domaine d'énergie investigué. C'est à partir de cette superposition que la procédure Krylov peut engendrer plusieurs vecteurs propres de  $H$ . Pour cette raison, la dispersion  $\Delta E$  de la fonction filtrée ne doit pas être trop petite, ce qui serait l'indice d'un vecteur propre de  $H$  (qui ne peut être que reproduit, et non pas transformé dans plusieurs vecteurs). Il faut dire dès le début que tous ces principes qu'on vient d'exposer ne sont pas suffisantes pour la pratique de la méthode: en réalité, les valeurs de la moyenne  $\langle H \rangle$  et de la dispersion ne sont pas des indications précises quant à la "valeur" de la fonction filtrée, qui réside dans sa capacité de générer un bon espace Krylov, c'est-à-dire qui produit des bonnes fonctions propres de  $H$ . Il faut, en plus, visualiser la fonction elle-même, pas seulement connaître son énergie et sa dispersion.

À partir de la fonction d'onde filtrée  $\Psi(T_{filtre}) \equiv \varphi_0$ , il est généré un **espace de Krylov**:

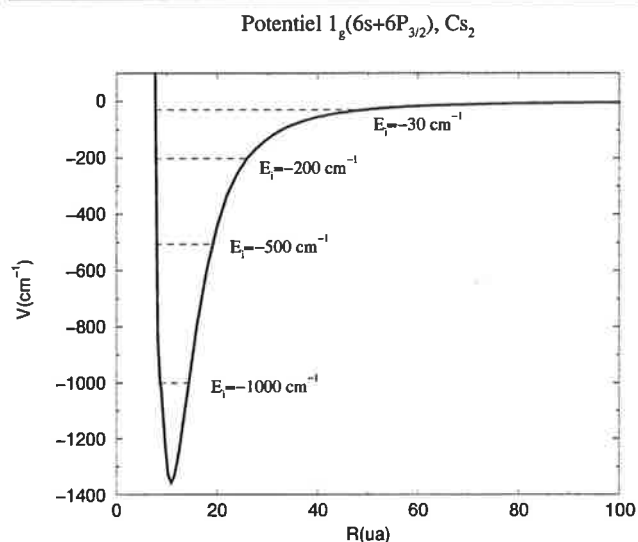


FIG. 6.1 – Potentiel  $1_g(6s + 6P_{3/2})$  du  $Cs_2$ . L'origine des énergies est la limite de dissociation  $6s + 6P_{3/2}$ .

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi_1 = H\varphi_0 \\ \varphi_2 = H^2\varphi_0 \\ \varphi_3 = H^3\varphi_0 \\ \dots \end{array} \right.$$

Le nombre de vecteurs ainsi construits ne doit pas être grand. L'article de R. Kosloff [71], qui est la référence théorique du travail ici exposé, donne une moyenne de 5 jusqu'à 12 vecteurs, car au-delà de ça des instabilités numériques se font sentir. Dans nos calculs nous n'avons pas utilisé un nombre plus grand de 5.

Ces vecteurs sont orthogonalisés avec une procédure Gram-Schmidt:

$$\left\{ \begin{array}{l} \xi_1 = H\varphi_1 \\ \xi_2 = \varphi_2 - \langle \varphi_2 | \xi_1 \rangle \xi_1 \\ \dots \end{array} \right.$$

Finalement, la diagonalisation de l'Hamiltonien  $H$  dans cet espace conduit à des valeurs et des vecteurs propres de  $H$ .

Dans la présentation de nos résultats, on va appeler, pour simplicité, "vecteurs Krylov" les vecteurs sortis d'après cette procédure et qui devraient être des vecteurs propres de  $H$ .

Dans ce qui suit on va appliquer cette méthode au calcul des niveaux des potentiels  $1_g(6s+6P_{3/2})$ , respectivement  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$  du  $Cs_2$ .

## 6.2 Recherche des niveaux et des fonctions vibrationnelles du potentiel $1_g(6s + 6P_{3/2})$ du $Cs_2$ , à une énergie donnée

On va commencer avec l'exemple du potentiel  $1_g(6s + 6P_{3/2})$  du  $Cs_2$ , qui est montré dans la figure 6.1. Sur la figure sont aussi marquées les énergies au voisinage desquelles on va chercher des niveaux vibrationnels:  $E_i = -1000, -500, -200 \text{ cm}^{-1}$ . Les résultats obtenus seront comparés

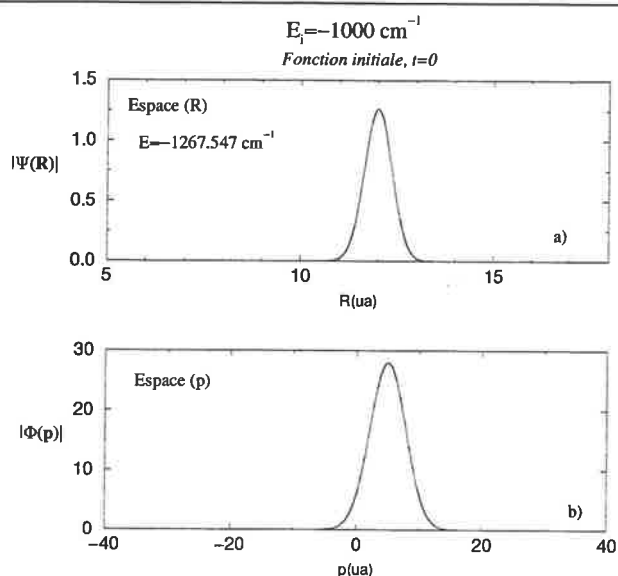


FIG. 6.2 – Fonction initiale  $\Psi(0)$  de l'étape de propagation: paquet gaussien avec  $R_0 = 12 \text{ ua}$ ,  $p_0 = 5 \text{ ua}$  et largeur  $a = 0.5 \text{ ua}$ . a) Fonction dans l'espace des positions ( $R$ ). b) Fonction dans l'espace des impulsions ( $p$ )

avec ceux donnés par la méthode de Numerov, dont la précision sur les valeurs propres qui seront montrées est de  $0.001 \text{ cm}^{-1}$ . La méthode de Numerov est très bien connue<sup>4</sup> et largement utilisée. Dans la variante numérique du programme Numerov que nous avons utilisé, le calcul des niveaux est basé sur une relation de récurrence qui permet de prévoir l'énergie approximative d'un niveau à partir de l'énergie du niveau plus bas. Plus précisément, l'hypothèse est que le fond du potentiel est harmonique, ce qui permet de prévoir l'énergie d'essai pour  $v=0$ , puis ensuite la relation de récurrence est utilisée pour fournir une énergie d'essai pour les niveaux suivants. Donc, pour avoir les niveaux qui se trouvent, par exemple, à  $-1000 \text{ cm}^{-1}$ , il faut avoir calculé tous les niveaux moins excités, à partir du niveau vibrationnel  $v=0$ . Les résultats Numerov ont été obtenus avec une grille de 8192 points, qui décrit le potentiel  $1_g$  jusqu'à 300 ua, donnant autour de 320 niveaux vibrationnels.

Pour obtenir les niveaux situés autour des énergies  $E_i$  écrites auparavant, on commence par filtrer une fonction avec une énergie proche de  $E_i$ . Pour tous ces cas nous avons commencé avec la même fonction initiale qui est le paquet gaussien  $\Psi(0)$  représenté dans la figure 6.2, et qui a l'énergie  $E_{init} = \langle \Psi(0) | H | \Psi(0) \rangle = -1267.547 \text{ cm}^{-1}$ . Les figures 6.2 a et b montrent le paquet gaussien, défini par les paramètres:  $R_0 = 12 \text{ ua}$  (centre du paquet dans l'espace des positions),  $p_0 = 5 \text{ ua}$  (impulsion initial), largeur  $a = 0.5 \text{ ua}$ , dans les représentations de la position et de l'impulsion.<sup>5</sup>

La grille ( $R$ ) utilisée pour les calculs contient 1024 de points et a le pas  $dR = 0.04 \text{ ua}$ , le domaine de distances pris en compte étant entre 7 et 48 ua, suffisant pour le calcul des niveaux vibrationnels situés pas plus haut de  $-200 \text{ cm}^{-1}$ . Pour des niveaux plus excités, une grille plus longue serait nécessaire.

4. une description de la méthode se trouve dans la Thèse de doctorat de Marie-Laure Almazor (1998, Université Paris-Sud).

5. L'expression analytique de cette gaussienne est donnée par la formule 3.142 du chapitre concernant la photoassociation.

Fonction filtrée, $T_{\text{filtre}} = 300$ ps			
$E(\text{cm}^{-1})$	dispersion ( $\text{cm}^{-1}$ )		
-1004.925	5.385		
v	Energies des vecteurs Krylov $E_v(\text{cm}^{-1})$	dispersion ( $\text{cm}^{-1}$ )	
		Niveaux Numerov $E_v(\text{cm}^{-1})$	
$v = 23$	-1022.284	0.947	-1022.359
$v = 24$	-1011.037	0.207	-1011.120
$v = 25$	-1000.209	0.120	-1000.295
$v = 26$	-989.775	0.699	-989.862

TAB. 6.1 – Niveaux vibrationnels obtenus autour de  $-1000 \text{ cm}^{-1}$ .

### 6.2.1 Recherche des niveaux autour de $E_i = -1000 \text{ cm}^{-1}$

Sur la figure 6.3 est montrée la fonction filtrée après  $T_{\text{filtre}}=300$  ps ( $dt=10$  ps), qui a l'énergie  $E = \langle H \rangle = -1004.925 \text{ cm}^{-1}$  et la dispersion  $5.385 \text{ cm}^{-1}$ . À partir de cette fonction est généré l'espace de Krylov, les vecteurs sont orthogonalisés et la diagonalisation de l'Hamiltonien conduit aux 4 fonctions propres de H, dont les énergies et les dispersions sont écrites dans la table 6.1. Nous obtenons les fonctions vibrationnelles avec le nombre quantique de vibration  $v=23, 24, 25, 26$ . Leurs énergies sont en très bon accord avec celles calculées par la méthode Numerov, présentées dans la même table. Quant aux fonctions vibrationnelles, une est représentée sur la figure 6.4, elle a la forme correcte et le bon nombre de noeuds.

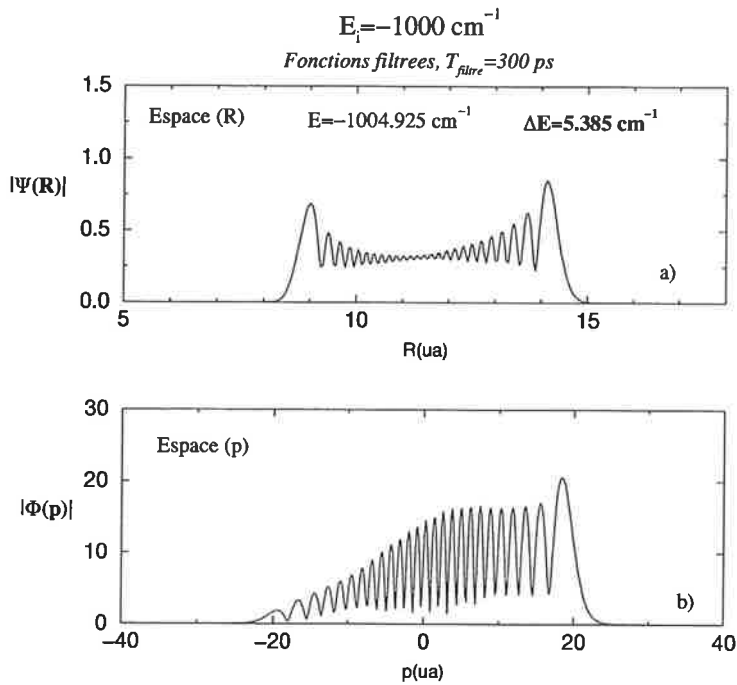


FIG. 6.3 – Fonction filtrée après 300 ps:  $|\Psi(t = 300\text{ps})|$ . a) Fonction dans l'espace des positions ( $R$ ). b) Fonction dans l'espace des impulsions ( $p$ )

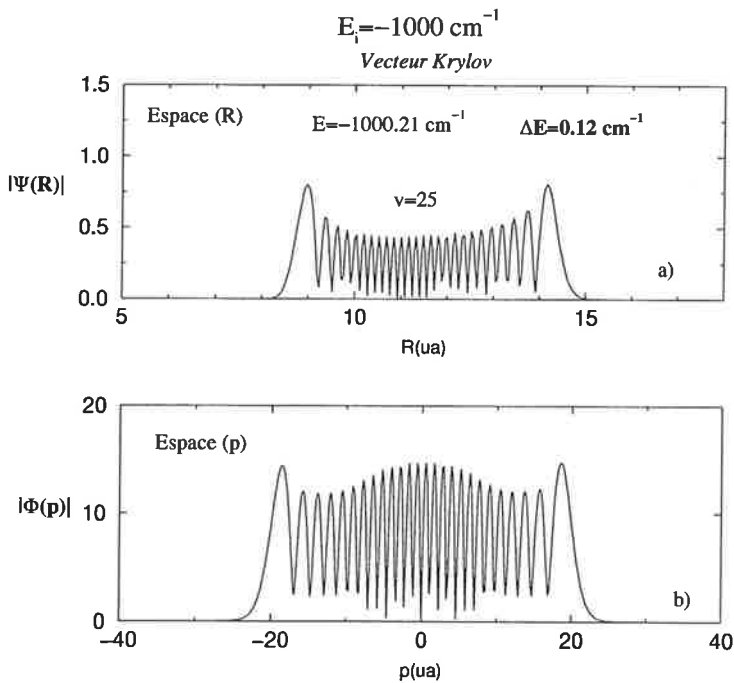


FIG. 6.4 – Un des vecteurs propres obtenus à partir de la fonction filtrée 6.3 avec la procédure Krylov,  $|\Psi_{K_r}|$ : fonction vibrationnelle avec  $v=25$ . a) Module de la fonction dans l'espace des positions ( $R$ ). b) Module de la fonction dans l'espace des impulsions ( $p$ )

		Fonction filtrée, $T_{filtre} = 600$ ps		
		$E(\text{cm}^{-1})$	dispersion ( $\text{cm}^{-1}$ )	
		-496.95	4.018	
v	Energies des vecteurs Krylov		Niveaux Numerov	
	$E_v(\text{cm}^{-1})$	dispersion ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_v(\text{cm}^{-1})$	
$v = 75$	-509.554	0.355	-510.571	
$v = 76$	-501.403	2.532	-502.470	
$v = 77$	-493.376	2.834	-494.449	
$v = 78$	-485.466	0.854	-486.508	

TAB. 6.2 – Niveaux vibrationnels obtenus autour de  $-500 \text{ cm}^{-1}$ .

### 6.2.2 Recherche des niveaux autour de $E_i = -500 \text{ cm}^{-1}$

Si on cherche des niveaux vibrationnels autour de  $E_i = -500 \text{ cm}^{-1}$ , en partant de la même fonction initiale qu'avant (le paquet gaussien avec l'énergie  $E_{init} = -1267.547 \text{ cm}^{-1}$ ), l'étape de filtre suppose une propagation plus longue, pour arriver à une fonction suffisamment bonne. Après  $T_{filtre}=600$  ps ( $dt=10$  ps) on obtient une fonction filtrée qui a l'énergie  $-496.95 \text{ cm}^{-1}$  et la dispersion  $4.018 \text{ cm}^{-1}$ , et qui est montrée sur la figure 6.5. Évidemment, elle est loin d'être semblable à une bonne fonction vibrationnelle, car elle manque d'avoir la zone des petits impulsions (ou des grandes distances internucléaires  $R$ ) bien représentée. Mais, l'étape Krylov produit des bonnes fonctions vibrationnelles, comme le montre la figure 6.6, où est représenté le module d'une de ces fonctions. Si nous avons utilisé une grille ( $R$ ) plus fine, la représentation de la fonction aurait été meilleure, mais il est clair que ce sont des fonctions correctes. La table 6.2 montrent les énergies et les dispersions des fonctions vibrationnelles obtenues, et leur comparaison avec les résultats Numerov, qui reste très satisfaisante.

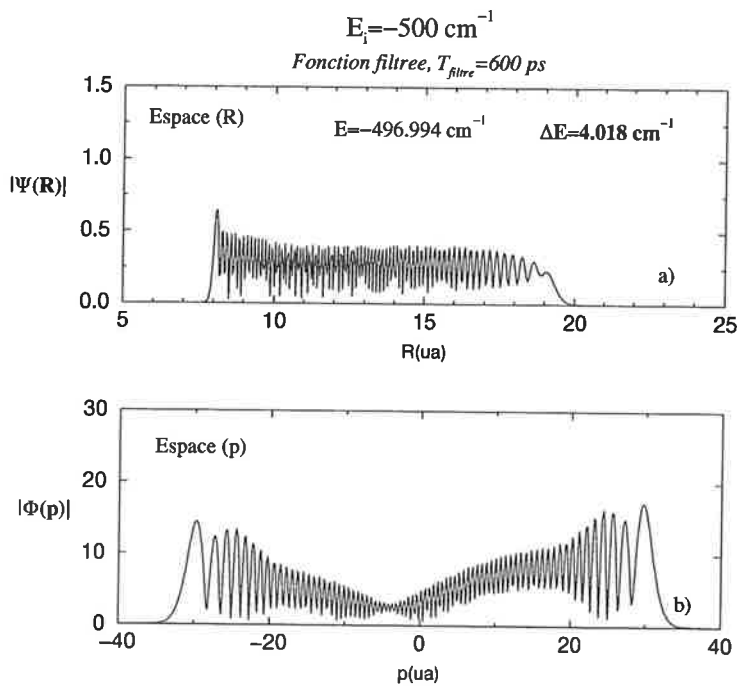


FIG. 6.5 – Fonction filtrée après 600 ps:  $|\Psi(t = 600\text{ps})|$ . a) Fonction dans l'espace des positions ( $R$ ). b) Fonction dans l'espace des impulsions ( $p$ )

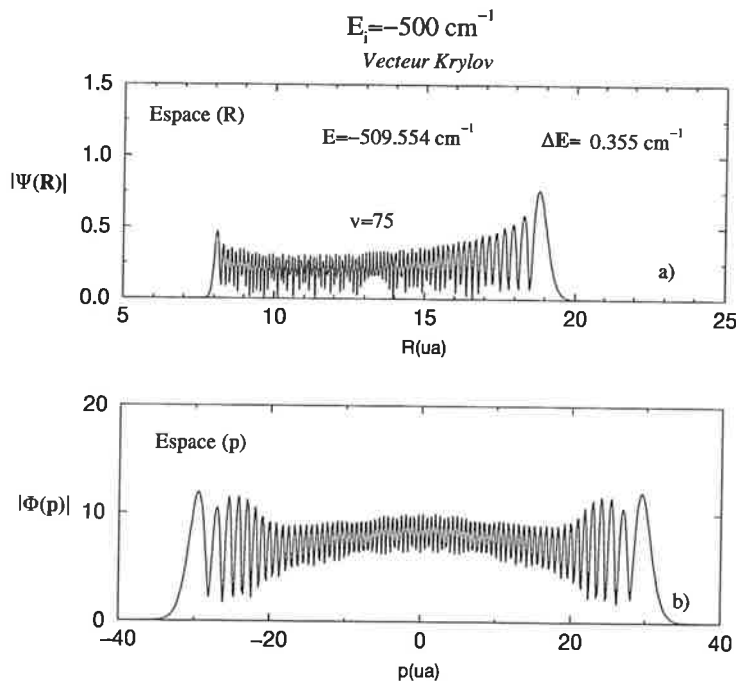


FIG. 6.6 – Un des vecteurs Krylov  $|\Psi_{Kr}|$  obtenus à partir de la fonction filtrée  $|\Psi(t = 600\text{ps})|$  montrée sur la figure 6.5. Fonction vibrationnelle avec  $v=75$ . a) Module de la fonction dans l'espace des positions ( $R$ ). b) Module de la fonction dans l'espace des impulsions ( $p$ )



### 6.2.3 Recherche des niveaux autour de $E_i = -200 \text{ cm}^{-1}$

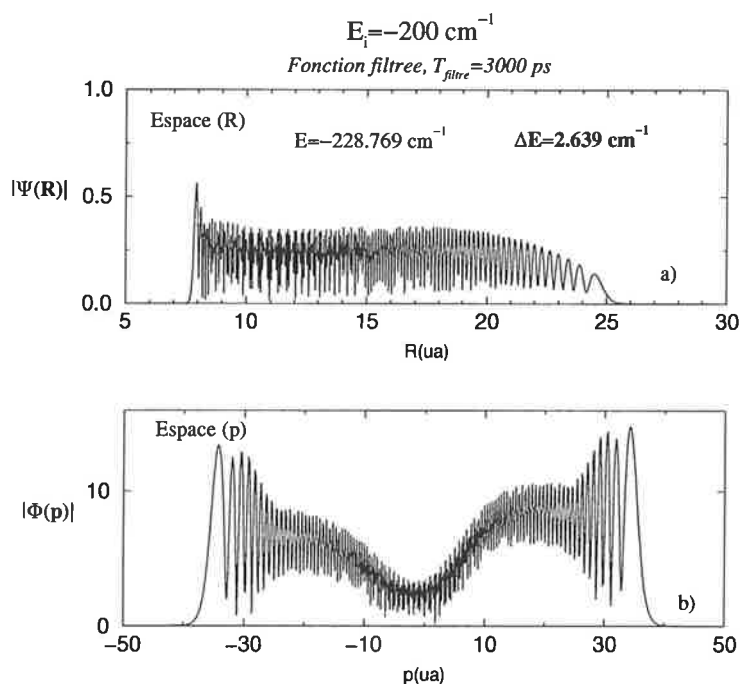
On va montrer maintenant comment il devient plus difficile d'obtenir de bons résultats pour des fonctions de plus en plus excitées et de plus en plus proches les unes des autres. C'est toujours plus facile d'obtenir les bonnes valeurs propres, mais beaucoup plus difficile d'avoir réellement des bonnes fonctions qui leur correspondent.

On cherche des niveaux avec  $E_i = -200 \text{ cm}^{-1}$ . Après  $T_{\text{filtre}}=3000 \text{ ps}$  ( $dt=30 \text{ ps}$ ), on obtient une fonction filtrée (montrée sur la figure 6.7) avec une énergie et une dispersion qui semblent suffisamment bonnes (l'énergie  $-228.769 \text{ cm}^{-1}$  et la dispersion  $2.639 \text{ cm}^{-1}$ ), et donc on pourrait s'arrêter pour regarder les vecteurs Krylov obtenus à partir de cette fonction. La table 6.3 montre leurs énergies, leurs dispersions et la comparaison avec les valeurs propres Numerov, qui est loin d'être mauvaise. C'est un bon accord, et on peut dire qu'on connaît les énergies des niveaux avec  $v=117, 118, 119, 120, 121$ . Si on regarde les fonctions vibrationnelles (figure 6.8), on comprend qu'on n'a pas encore convergé vers les fonctions correctes. Ce qui se voit sur leur forme (et qui ne pouvait pas se voir sur les énergies), c'est que ces fonctions sont très différentes (les distributions en impulsions le montrent un peu mieux): en fait, leurs énergies cinétiques, c'est-à-dire les moyennes de l'opérateur  $T = \frac{P^2}{2\mu}$ ,  $\langle T \rangle = \langle \Psi | T | \Psi \rangle$  dans ces différents états, sont très différentes. Certaines fonctions sont plus "pénétrantes" que d'autres, c'est -à-dire leur présence dans la zone interne du potentiel, zone qui correspond aux petites  $R$  et aux grandes impulsions, est plus importante. Évidemment, leur énergie cinétique sera plus grande. (c'est le cas du vecteur Krylov (2) montré dans la figure). Les vraies fonctions vibrationnelles ont toutes la même partie interne, correspondante à la partie profonde du puits de potentiel, et leur légère différence apparait exclusivement dans la zone du point tournant externe de la fonction (une très bonne illustration se trouve dans la référence [89] ), là où elles "sentent" la différence dans le potentiel. Autrement dit, l'orthogonalité des vraies fonctions est basée sur la différence des dernières arches de ces fonctions (elles sont strictement identiques dans la zone interne), alors que l'orthogonalité des vecteurs sortis de la procédure Krylov est naturellement obtenue considérant toute la fonction en  $R$ . Bien sûr, ces choses peuvent être aussi comprises en terme d'une précision qui n'est pas suffisante: si on filtre encore, on pourrait obtenir des bonnes fonctions vibrationnelles. Dans la figure 6.9 est montrée la fonction filtrée après  $T_{\text{filtre}}=30000 \text{ ps}$  ( $dt=30 \text{ ps}$ ), qui est la fonction vibrationnelle avec  $v=119$ . À partir de cette fonction on a généré un espace de Krylov de 5 vecteurs, parmi lesquels on trouve les deux vecteurs propres voisins à  $v=119$ : ils sont montrés dans la figure 6.10. La table 6.4 montre les énergies, les dispersions et les énergies cinétiques, qui sont cette fois, autour de la même valeur ( $\approx 280 \text{ cm}^{-1}$ ). L'accord avec Numerov est aussi raisonnable.

---

6. toujours la même fonction initiale qu'avant, paquet gaussien avec l'énergie  $E_{\text{init}} = -1267.547 \text{ cm}^{-1}$ .

Fonction filtrée, $T_{\text{filtre}} = 3000$ ps				
	$E(\text{cm}^{-1})$	dispersion ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\langle T \rangle$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	-228.769	2.639	$\approx 581$	
$v$	Energies des vecteurs Krylov			Niveaux Numerov
	$E_v(\text{cm}^{-1})$	dispersion ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\langle T \rangle$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_v(\text{cm}^{-1})$
$v = 117$	-237.253	3.244	$\approx 238$	-239.398
$v = 118$	-233.035	1.874	$\approx 420$	-234.613
$v = 119$	-228.847	2.257	$\approx 262$	-229.897
$v = 120$	-224.013	1.797	$\approx 252$	-225.252
$v = 121$	-219.177	3.144	$\approx 304$	-220.680

TAB. 6.3 – Niveaux vibrationnels obtenus autour de  $-200 \text{ cm}^{-1}$ .FIG. 6.7 – Fonction filtrée après 3000 ps:  $|\Psi(t = 3000\text{ps})|$ . a) Fonction dans l'espace des positions ( $R$ ). b) Fonction dans l'espace des impulsions ( $p$ )

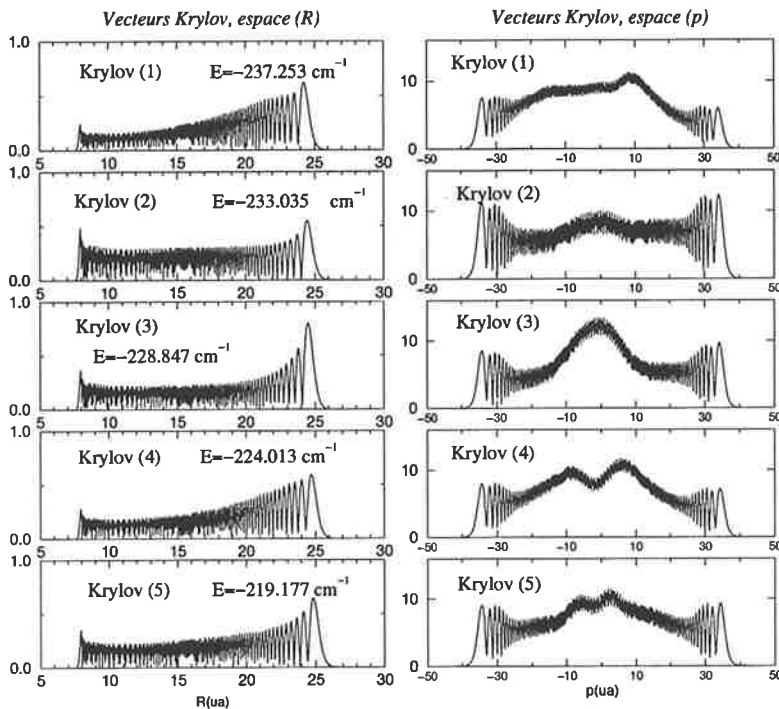


FIG. 6.8 – Vecteurs Krylov  $|\Psi_{K_r}|$  obtenus à partir de la fonction filtrée  $|\Psi_{filtre}(t = 3000ps)|$  (figure 6.7). Colonne de gauche: modul des fonctions dans l'espace des positions ( $R$ ). Colonne de droite: modul des fonctions dans l'espace des impulsions ( $p$ ).

Fonction filtrée, $T_{filtre} = 30000$ ps				
$v = 119$	$E(\text{cm}^{-1})$	dispersion ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\langle T \rangle$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	-228.396	0.009	$\approx 280$	-229.897
Energies des vecteurs Krylov				Niveaux Numerov
$v$	$E_v(\text{cm}^{-1})$	dispersion ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\langle T \rangle$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_v(\text{cm}^{-1})$
$v = 118$	-233.110	0.017	$\approx 280$	-234.613
$v = 120$	-223.753	0.003	$\approx 277$	-225.252

TAB. 6.4 – Niveaux vibrationnels obtenus autour de  $-200 \text{ cm}^{-1}$ .

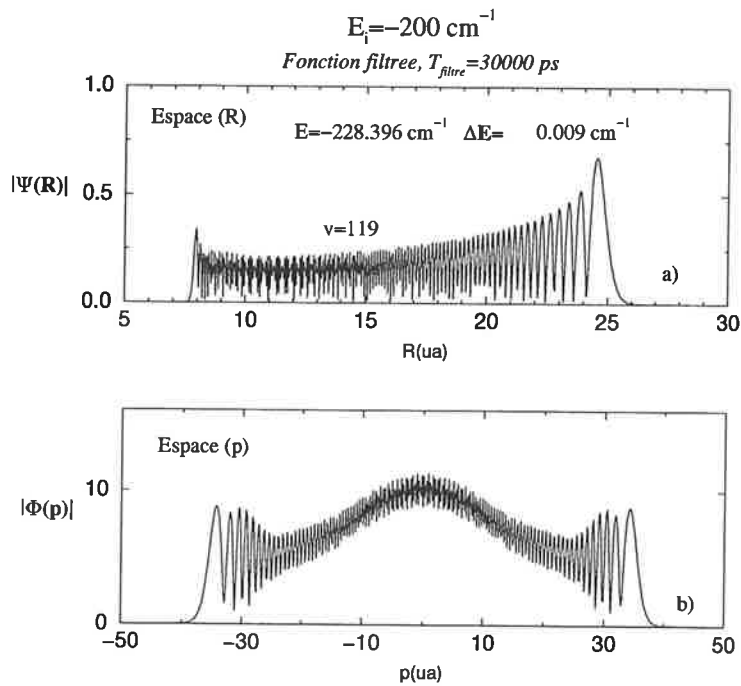


FIG. 6.9 – Fonction filtrée après 30000 ps:  $|\Psi(t = 30000 \text{ ps})|$ . a) Fonction dans l'espace des positions ( $R$ ). b) Fonction dans l'espace des impulsions ( $p$ )

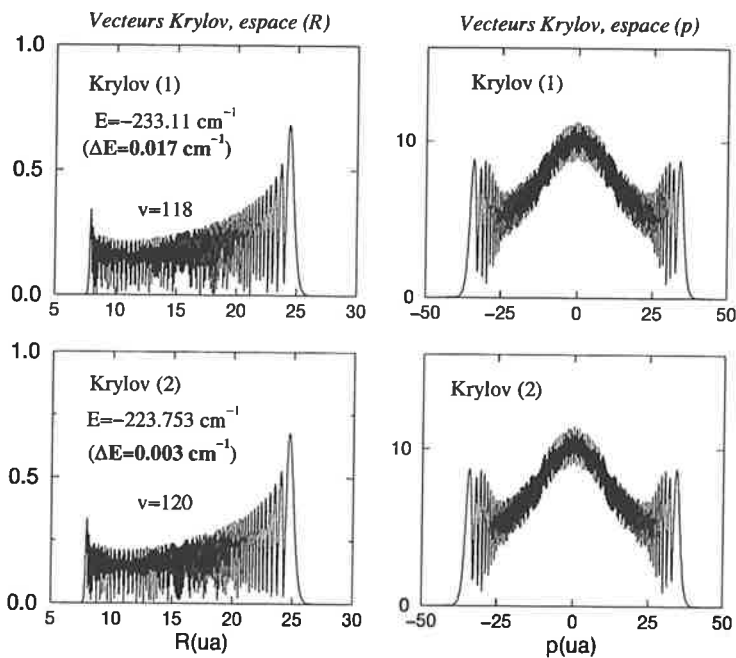


FIG. 6.10 – Vecteurs Krylov  $|\Psi_{Kr}|$  obtenus à partir de la fonction filtrée  $|\Psi_{\text{filtre}}(t = 30000 \text{ ps})|$  (figure 6.9). Colonne de gauche: modul des fonctions dans l'espace des positions ( $R$ ). Colonne de droite: modul des fonctions dans l'espace des impulsions ( $p$ ).

### 6.2.4 La difficulté d'obtenir des niveaux très excités ou situés près du seuil de dissociation

Obtenir des niveaux vibrationnels de plus en plus excités devient beaucoup plus difficile. L'exemple qu'on vient de donner, pour  $-200 \text{ cm}^{-1}$ , montrant la difficulté d'avoir "tout de suite" des bonnes fonctions vibrationnelles, est symptomatique pour ce qui se passe pour des énergies de plus en plus proches du seuil: c'est de plus en plus difficile de "filtrer" la zone des petites impulsions. En plus, la grille de calcul devra être plus longue et le nombre de points de plus en plus grand<sup>7</sup>. Le temps de calcul nécessaire à l'étape de filtre devient très long, et sans pouvoir bien contrôler la précision des résultats qui seront obtenus.

Nous avons essayé avec d'autres paquets initiaux, sans obtenir des meilleurs résultats qui changeraient les conclusions de cette analyse. D'autre part, l'exigence d'une fonction initiale qui ne soit plus un simple paquet gaussien, mais quelque chose de plus élaboré, réduirait fortement la simplicité de la méthode, surtout par rapport à une méthode comme Numerov, avec laquelle on peut calculer plus facilement ces niveaux d'énergie et les fonctions vibrationnelles correspondantes.

Nous allons finir ici la partie consacrée à la recherche des niveaux du potentiel  $1_g$ , avec la conclusion qu'on peut obtenir de bons résultats, dans un temps de calcul raisonnable, si on ne veut pas obtenir des niveaux trop excités. Et même dans ce cas, il est possible de faire un calcul "rapide" qui pourra fournir les valeurs propres (les énergies vibrationnelles) avec une bonne précision, même si les fonctions correspondantes ne sont pas bien construites, car la grille de travail utilisée n'a pas suffisamment de points. Il faut aussi préciser que nous ne sommes pas du tout placés dans un "cas favorable", car le potentiel  $1_g$  est plutôt profond, et ses niveaux près du seuil sont des fonctions très oscillantes (dans cette zone, le potentiel est en  $1/R^3$ ). Pour un potentiel moins profond, tous les niveaux pourraient être calculés sans beaucoup de difficulté.

Il faudrait aussi parler d'une certaine élasticité de la méthode, qui consiste dans le fait qu'on peut s'arrêter à différents moments de l'étape de filtre pour engendrer l'espace Krylov et on obtiendra des valeurs propres dans différents domaines d'énergies.<sup>8</sup>

Ce qui est remarquable c'est la possibilité d'investiguer une certaine zone d'énergie, sans avoir la contribution d'une information venant du reste du spectre.

---

7. dans la méthode de Fourier le nombre de points doit être une puissance de 2 (à cause de l'utilisation de l'algorithme FFT), c'est-à-dire  $2^n$ , donc on doit passer de 1024 points à 2048 points, etc.

8. C'est une méthode avec laquelle on peut beaucoup "jouer". Cette liberté la rend plutôt un instrument d'exploration que de calcul "très précis".

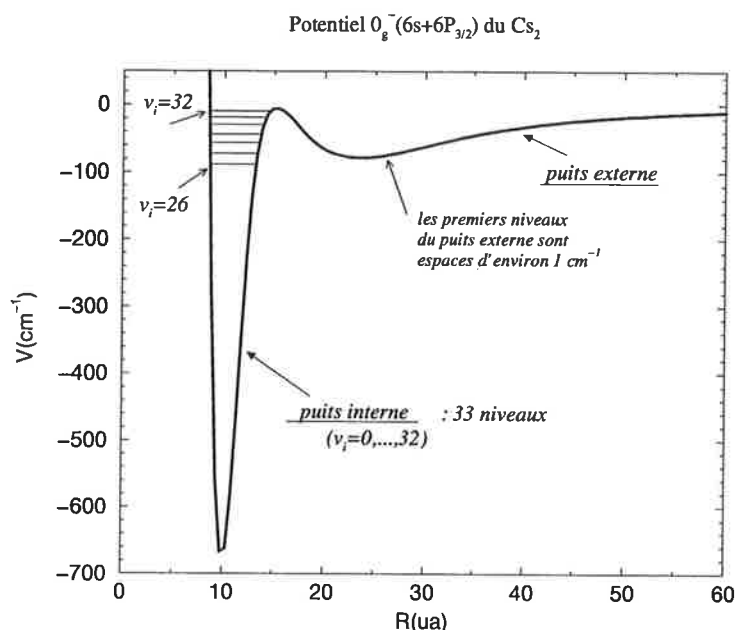


FIG. 6.11 – Potentiel  $0_g^-(6s + 6^2P_{3/2})$  du  $Cs_2$ , qui a un double puits, avec une bosse à  $R \approx 15$  ua dont l'hauteur va jusqu'à  $-5$   $cm^{-1}$  (appelé  $V_1$  dans le chapitre antérieur). Les niveaux vibrationnels ont été calculés précédemment avec la méthode FGH à pas variable. Le puits interne a 33 niveaux, sur la figure étant marqués les derniers 7, qui sont dans la zone du puits externe. Les niveaux du puits interne sont beaucoup plus rapprochés, formant presque un quasi-continuum par rapport aux ceux du puits interne. L'origine des énergies est la limite de dissociation  $6s + 6^2P_{3/2}$ .

### 6.3 Recherche des niveaux et des fonctions vibrationnelles du potentiel à double puits $0_g^-(6s + 6^2P_{3/2})$ du $Cs_2$ , à une énergie donnée

Nous avons essayé d'appliquer cette méthode pour chercher les niveaux vibrationnels d'un potentiel à double puits, pour lequel la méthode de Numerov n'est pas la plus indiquée, car, comme on avait écrit en début de chapitre, elle peut ne pas donner toutes les valeurs propres d'un certain domaine d'énergie. Les résultats obtenus cette fois seront donc comparés avec ceux de la méthode FGH (Fourier Grid Hamiltonian) avec une grille à pas variable [40], que nous avons utilisé dans le chapitre précédent pour analyser les niveaux du potentiel  $0_g^-$ . Ici on va seulement se limiter à comparer les résultats de la méthode de "filtre et Krylov", avec les résultats donnés par FGH à pas variable, qui est une méthode très précise et performante.

Le potentiel  $0_g^-$  est représenté dans la figure 6.11. Nous allons chercher des niveaux dans la zone d'énergie commune aux deux puits, où il y a deux types de niveaux: ceux qui sont localisés dans le puits interne, et les niveaux du puits externe.<sup>9</sup> Dans la figure 5.7 sont représentées les constantes rotationnelles des niveaux vibrationnels: d'après leurs valeurs on peut distinguer clairement l'ap-

9. Près du seuil, où l'effet tunnel devient possible, on trouve également des niveaux repartis sur les deux puits. Mais on ne va pas chercher des niveaux près du seuil, sachant déjà que c'est une recherche difficile avec cette méthode.

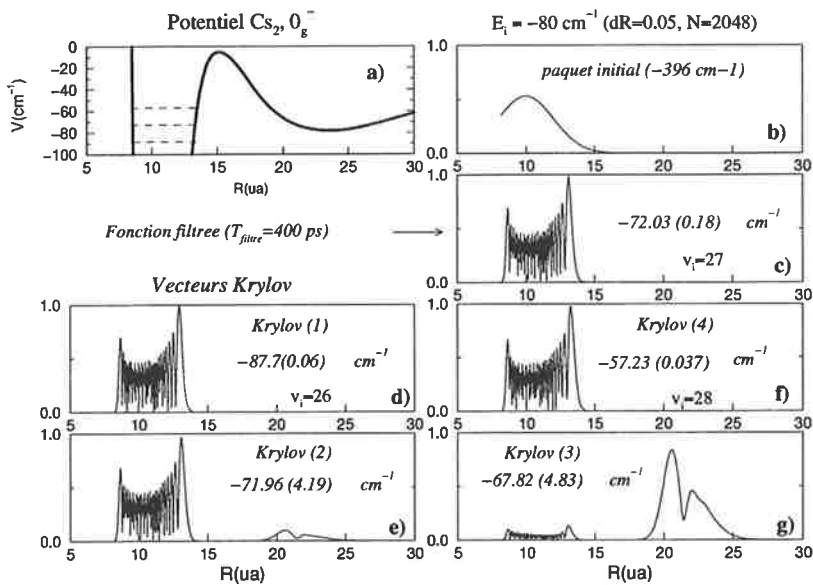


FIG. 6.12 -  $E_i = -80 \text{ cm}^{-1}$ . a) La zone du potentiel  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$  où on cherche des niveaux vibrationnels. Les lignes interrompues montrent la localisation des niveaux du puits interne qui sont obtenus. b) Paquet initial dans l'étape de filtre (un "morceau" de gaussienne), avec l'énergie  $E = -396 \text{ cm}^{-1}$ . c) Fonction filtrée après 400 ps,  $|\Psi(t = 400\text{ps})|$ , avec l'énergie  $-72.03 \text{ cm}^{-1}$  et la dispersion  $0.18 \text{ cm}^{-1}$ . C'est un niveau du puits interne, avec  $v_i = 27$ . d), e), f) Vecteurs Krylov obtenus à partir de la fonction filtrée, qui sont des fonctions vibrationnelles du puits interne. g) Vecteur Krylov non-convergé, qui tend à donner un des premiers niveaux du puits externe.

$v_i = 27$	Fonction filtrée, $T_{\text{filtre}} = 400$ ps		
	$E(\text{cm}^{-1})$	dispersion ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	-72.03	0.18	
puits interne	Energies des vecteurs Krylov		Niveaux FGH
	$E_v(\text{cm}^{-1})$	dispersion ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_v(\text{cm}^{-1})$
$v_i = 26$	-87.70	0.06	-87.634
$v_i = 27$	-71.96	4.19	-71.963
$v_i = 28$	-57.23	0.04	-57.225

TAB. 6.5 – Niveaux vibrationnels du puits interne  $0_g^-$ , obtenus autour de  $E_i = -80 \text{ cm}^{-1}$ , à partir d'un paquet initial avec  $E = -396 \text{ cm}^{-1}$ , figures 6.12.

partenance à un puits ou à l'autre, car les niveaux localisés dans le puits interne ont des constantes rotationnelles au moins quatre fois plus grandes. Le puits interne du potentiel  $0_g^-$  a 33 niveaux, dont les 7 derniers (espacés de 12 jusqu'à  $10 \text{ cm}^{-1}$ ) sont mêlés à la zone énergétique où on trouve également des niveaux du puits externe<sup>10</sup>, qui sont beaucoup plus rapprochés les uns des autres (au fond du puits externe l'intervalle est de  $1 \text{ cm}^{-1}$ ). On va noter avec  $v_i$  le nombre quantique de vibration (nombre de noeuds de la fonction vibrationnelle) dans le puits interne, et avec  $v_e$  celui correspondant au puits externe.

Ce qui nous intéresse est si la méthode est apte de nous donner les deux types des niveaux, lorsqu'il y a une coïncidence en énergie. La grille de calcul a un pas  $dR = 0.05$  ua et  $N = 2048$  points, couvrant une distance en R allant de 8 ua jusqu'à 110 ua.

Commençons par chercher des niveaux autour de  $E_i = -80 \text{ cm}^{-1}$  (figure 6.12a), ce qui correspond au fond du puits externe. Le paquet initial, représenté dans la figure 6.12b), est une partie d'une gaussienne, avec l'énergie  $E_{\text{init}} = -396 \text{ cm}^{-1}$ . La fonction filtrée après 400 ps est montrée dans la figure 6.12c): c'est, avec une bonne approximation, une fonction vibrationnelle du puits interne, avec le nombre quantique de vibration  $v_i = 27$ . La procédure Krylov génère trois vecteurs successifs du puits interne:  $v_i = 26, 27, 28$ . Un quatrième vecteur Krylov tente de donner une fonction du puits externe, mais il n'est pas convergé. (figures 6.12d),...g) ).

Si on filtre à partir d'un autre paquet initial, on obtient d'autres niveaux du même domaine. Donc, également autour de  $E_i = -80 \text{ cm}^{-1}$ , mais en filtrant à partir du paquet initial avec l'énergie  $-68.3 \text{ cm}^{-1}$ , représenté dans la figure 6.13, on obtient, en "ordre énergétique", un niveau du puits externe et les quatre premiers niveaux du fond du puits interne. Ces résultats sont montrés dans les figures 6.13. Les fonctions obtenues n'ont pas une très bonne précision: leurs énergies, les dispersions et la comparaison avec les résultats FGH sont donnés dans la table 6.6.

10. à partir de  $\approx -80 \text{ cm}^{-1}$



	Fonction filtrée, $T_{\text{filtre}} = 300$ ps		
	$E(\text{cm}^{-1})$	dispersion ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	-75.06	1.33	
	Energies des vecteurs Krylov		Niveaux FGH
	$E_v(\text{cm}^{-1})$	dispersion ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_v(\text{cm}^{-1})$
$v_i = 26$	-86.69	4.35	-87.634
$v_e = 0$	-76.67	1.30	-77.284
$v_e = 1$	-75.28	1.11	-75.715
$v_e = 2$	-73.75	1.86	-74.156
$v_e = 3$	-71.53	1.94	-72.609

TAB. 6.6 – Premiers niveaux vibrationnels du puits externe  $0_g^-$ , obtenus autour de  $E_i = -80 \text{ cm}^{-1}$ , à partir d'un paquet initial avec  $E = -68.3 \text{ cm}^{-1}$ , figures 6.13.

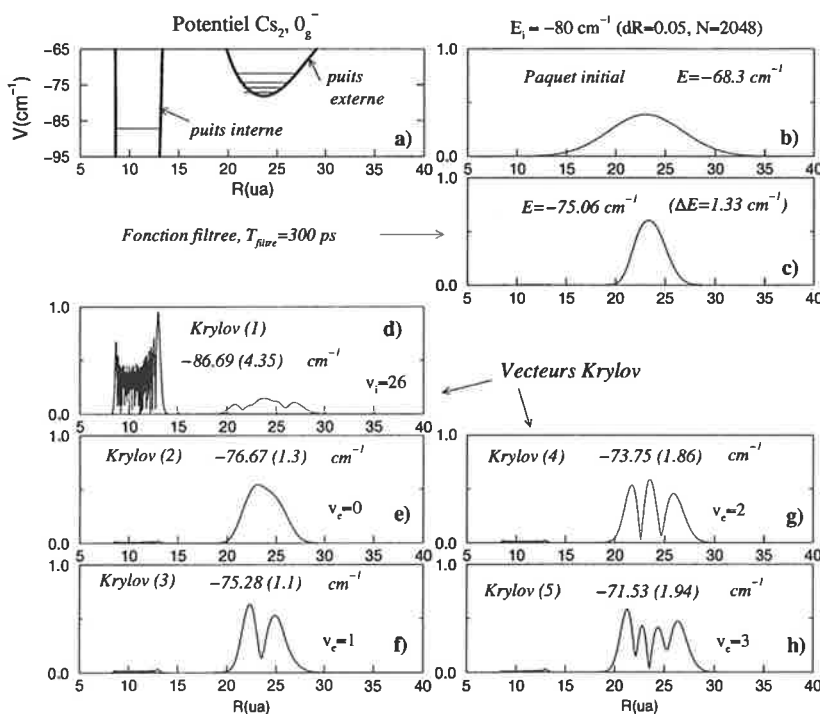


FIG. 6.13 –  $E_i = -80 \text{ cm}^{-1}$ . a) La zone du potentiel  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$  où se trouvent les niveaux vibrationnels obtenus dans ce calcul (un niveau du puits interne et les premiers niveaux du puits externe). b) Paquet initial gaussien, avec l'énergie  $-68.3 \text{ cm}^{-1}$ . c) Fonction filtrée après 300 ps,  $|\Psi(t = 300\text{ps})|$ , avec l'énergie  $-75.06 \text{ cm}^{-1}$  et la dispersion  $1.33 \text{ cm}^{-1}$ . d),...h) Vecteurs Krylov obtenus. Les dispersions qui correspondent aux énergies sont écrites dans les parenthèses. Avec une pas très bonne précision on obtient un niveau du puits interne et les premiers quatre niveaux du puits externe.

Fonction filtrée, $T_{\text{filtre}} = 6000$ ps			
$E(\text{cm}^{-1})$	dispersion ( $\text{cm}^{-1}$ )		
-65.81	0.75		
Energies des vecteurs Krylov		Niveaux FGH	
$E_v(\text{cm}^{-1})$	dispersion ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_v(\text{cm}^{-1})$	
$v_e = 6$	-68.16	3.66	-68.063
$v_e = 7$	-66.56	0.32	-66.586
$v_e = 8$	-65.11	1.11	-65.128
$v_e = 9$	-63.76	3.07	-63.685

TAB. 6.7 – Niveaux vibrationnels du puits externe  $0_g^-$ , obtenus autour de  $E_i = -70 \text{ cm}^{-1}$ , à partir du paquet initial avec  $E = -396 \text{ cm}^{-1}$ , figures 6.14.

On peut monter en énergie, pour obtenir des niveaux plus excités du puits externe. Dans les figures 6.14 sont montrées les fonctions vibrationnelles du puits externe avec  $v_e = 6, 7, 8, 9$ , obtenues en filtrant le paquet initial avec l'énergie  $-396 \text{ cm}^{-1}$  pour arriver à des énergies proches de  $E_i = -70 \text{ cm}^{-1}$ . Donc on peut très bien partir d'un paquet initial avec l'énergie très loin de "l'énergie d'arrivée" (dans ce cas ça signifie un fonction initiale localisée dans le puits interne), pour filtrer un tout autre domaine d'énergie (niveaux du puits externe). Si l'accord de leurs énergies avec les énergies FGH est assez bon (table 6.7), les fonctions d'ondes ont une probabilité de présence dans le puits interne nettement plus grande<sup>11</sup> (voir les figures 6.14d),...f) ) que les vraies fonctions, qui sont entièrement localisées dans le puits externe.

Cette partie interne de la fonction du puits externe est complètement éliminée si le paquet initial est choisi différemment, c'est-à-dire placée principalement dans le puits externe. Les figures 6.15 montrent un exemple, pour  $E_i = -50 \text{ cm}^{-1}$ . On obtient  $v_e = 15, 16, 17, 18, 19$ . L'accord avec les résultats FGH est assez bon, comme on peut le voir dans la table 6.8.

11. ce qui vient, sans doute, des caractéristiques du paquet initial gardées encore par la fonction filtrée

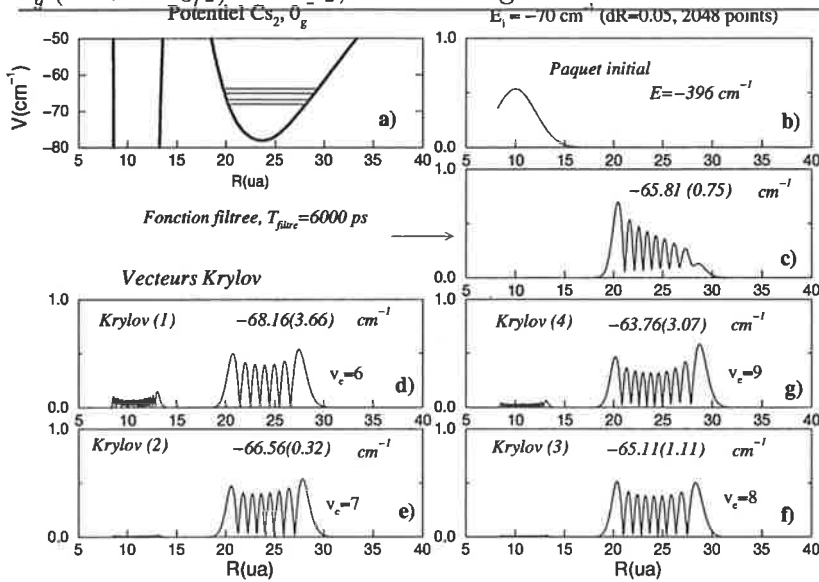


FIG. 6.14 –  $E_i = -70 \text{ cm}^{-1}$ . a) Potentiel  $0_g^-(6s + 6^2P_{3/2})$ . b) Paquet initial, avec l'énergie  $-396 \text{ cm}^{-1}$ . c) Fonction filtrée après  $6000 \text{ ps}$ ,  $|\Psi(t = 6000 \text{ ps})|$ , avec l'énergie  $-65.81 \text{ cm}^{-1}$  et la dispersion  $0.75 \text{ cm}^{-1}$ . d),...g) Vecteurs Krylov obtenus. Les dispersions qui correspondent aux énergies sont écrites dans les parenthèses. Fonctions vibrationnelles du puits externe avec  $v_e = 6, 7, 8, 9$ .

Pour le même  $E_i = -50 \text{ cm}^{-1}$ , en partant du paquet initial avec l'énergie  $-395.71 \text{ cm}^{-1}$ , "appartenant" donc au puits interne, on peut filtrer et après obtenir des vecteurs Krylov qui sont des fonctions vibrationnelles du puits interne (figures 6.16). Dans la table 6.9 sont écrites les énergies, les dispersions, et la comparaison avec les résultats FGH.

On donne un dernier exemple, pour montrer encore une fois le partage des fonctions d'ondes entre les deux puits. Dans les figures 6.17 sont représentées des fonctions obtenues autour de  $-20 \text{ cm}^{-1}$ , à partir d'un paquet initial avec l'énergie  $-36.74 \text{ cm}^{-1}$ , avec une valeur de  $E_i = -5 \text{ cm}^{-1}$ . À cette énergie, autour de  $-20$ , parmi les niveaux du puits externe, se trouve également un des niveaux du puits interne, le  $v_i = 31$ . Les résultats obtenus après l'étape Krylov signalent ce vecteur, mais sans l'obtenir vraiment, la précision de la méthode n'étant pas suffisante. Ceci est vrai pour l'utilisation générale de la méthode: on peut obtenir des bons résultats, mais c'est plutôt difficile d'augmenter leur précision. Les énergies des fonctions obtenues et la comparaison avec celles données par la méthode FGH apparaît dans la table 6.10.

	Fonction filtrée, $T_{\text{filtre}} = 3000$ ps		
	$E(\text{cm}^{-1})$	dispersion ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	-52.48	0.63	
	Energies des vecteurs Krylov		Niveaux FGH
	$E_v(\text{cm}^{-1})$	dispersion ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_v(\text{cm}^{-1})$
$v_e = 15$	-55.20	0.90	-55.385
$v_e = 16$	-54.08	0.18	-54.066
$v_e = 17$	-52.85	0.50	-52.767
$v_e = 18$	-51.51	0.26	-51.487
$v_e = 19$	-50.23	0.18	-50.226

TAB. 6.8 – Niveaux vibrationnels du puits externe  $0_g^-$ , obtenus autour de  $E_i = -50 \text{ cm}^{-1}$ , à partir du paquet initial avec  $E = -55.65 \text{ cm}^{-1}$ , figures 6.15.

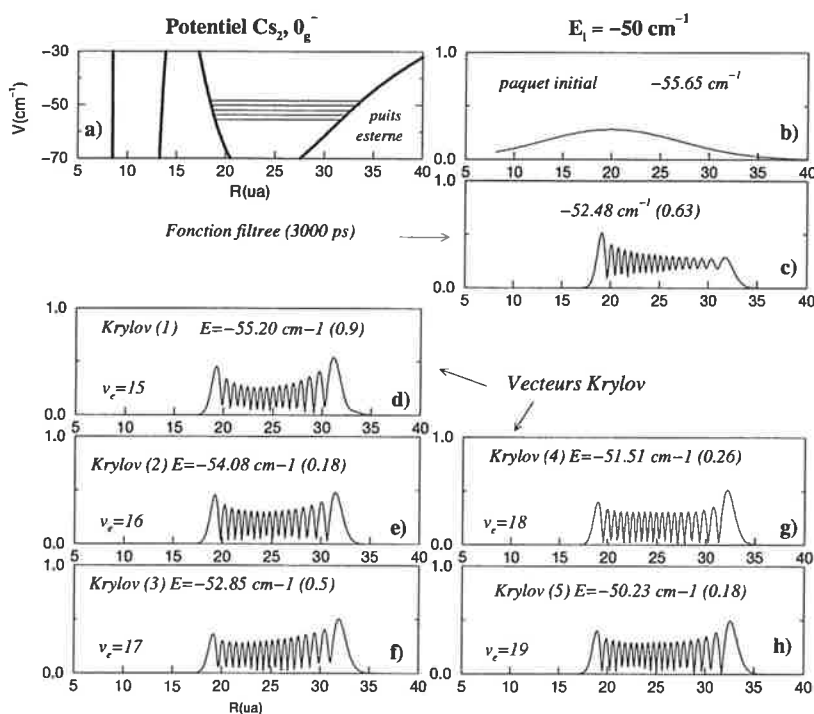


FIG. 6.15 –  $E_i = -50 \text{ cm}^{-1}$ . a) Potentiel  $0_g^- (6s + 6P_{3/2})$ . b) Paquet initial, avec l'énergie  $-55.65 \text{ cm}^{-1}$ . c) Fonction filtrée après 3000 ps,  $|\Psi(t = 3000\text{ps})|$ , avec l'énergie  $-52.48 \text{ cm}^{-1}$  et la dispersion  $0.63 \text{ cm}^{-1}$ . d),...h) Vecteurs Krylov obtenus. Les dispersions qui correspondent aux énergies sont écrites dans les parenthèses. Fonctions vibrationnelles du puits externe avec  $v_e = 15, 16, 17, 18, 19$ .

$v_i = 28$	Fonction filtrée, $T_{\text{filtre}} = 600$ ps $E(\text{cm}^{-1})$   dispersion ( $\text{cm}^{-1}$ ) -57.23   0.004	
	Energies des vecteurs Krylov $E_v(\text{cm}^{-1})$   dispersion ( $\text{cm}^{-1}$ )	Niveaux FGH $E_v(\text{cm}^{-1})$
$v_i = 27$	-71.86   5.14	-71.963
$v_i = 28$	-57.23   2.35	-57.225
$v_i = 29$	-43.48   0.90	-43.520

TAB. 6.9 – Niveaux vibrationnels du puits interne  $0_g^-$ , obtenus pour  $E_i = -50 \text{ cm}^{-1}$ , à partir du paquet initial avec  $E = -395.71 \text{ cm}^{-1}$ , figures 6.16.

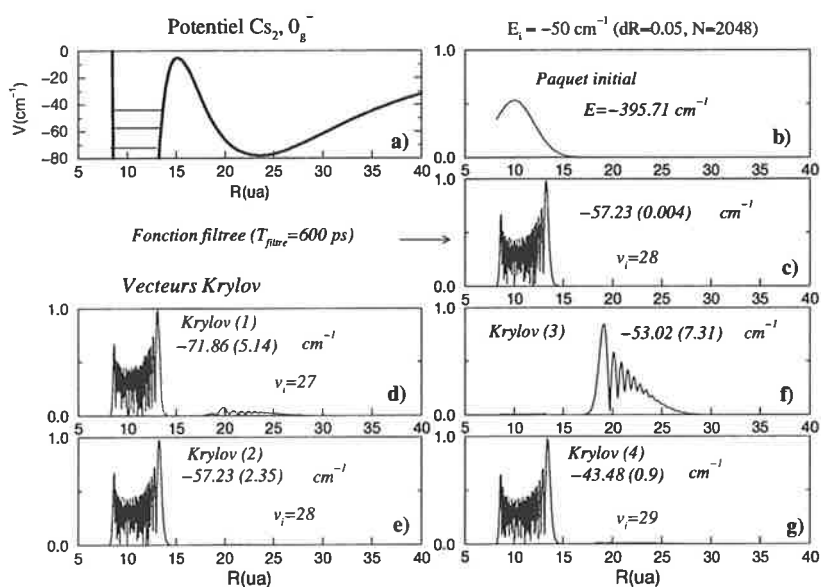


FIG. 6.16 –  $E_i = -50 \text{ cm}^{-1}$ . a) Potentiel  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$ . b) Paquet initial, avec l'énergie  $-395.71 \text{ cm}^{-1}$ . c) Fonction filtrée après 600 ps,  $|\Psi(t = 600\text{ps})|$ , avec l'énergie  $-57.23 \text{ cm}^{-1}$  et la dispersion  $0.004 \text{ cm}^{-1}$ , qui est une fonction vibrationnelle du puits interne,  $v_i = 28$ . d),...g) Vecteurs Krylov obtenus. Les dispersions qui correspondent aux énergies sont écrites dans les parenthèses. On obtient, avec une dispersion médiocre, trois fonctions vibrationnelles du puits externe, avec  $v_i = 27, 28, 29$ .

	Fonction filtrée, $T_{\text{filtre}} = 60000$ ps		
$v_e = 51$	$E(\text{cm}^{-1})$	dispersion ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	-20.16	0.20	
	Energies des vecteurs Krylov		Niveaux FGH
	$E_v(\text{cm}^{-1})$	dispersion ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_v(\text{cm}^{-1})$
$v_e = 49$	-21.41	1.41	-21.456
$v_e = 50$	-20.81	3.43	-20.780
$v_e = 51$	-20.07	13.60	-20.120
$v_i = 31$	-19.49	0.73	-19.608

TAB. 6.10 – Niveaux vibrationnels  $0_g^-$ , obtenus autour de  $-20 \text{ cm}^{-1}$  (la valeur de  $E_i = -5 \text{ cm}^{-1}$ ), à partir du paquet initial avec  $E = -36.74 \text{ cm}^{-1}$ , figures 6.17.

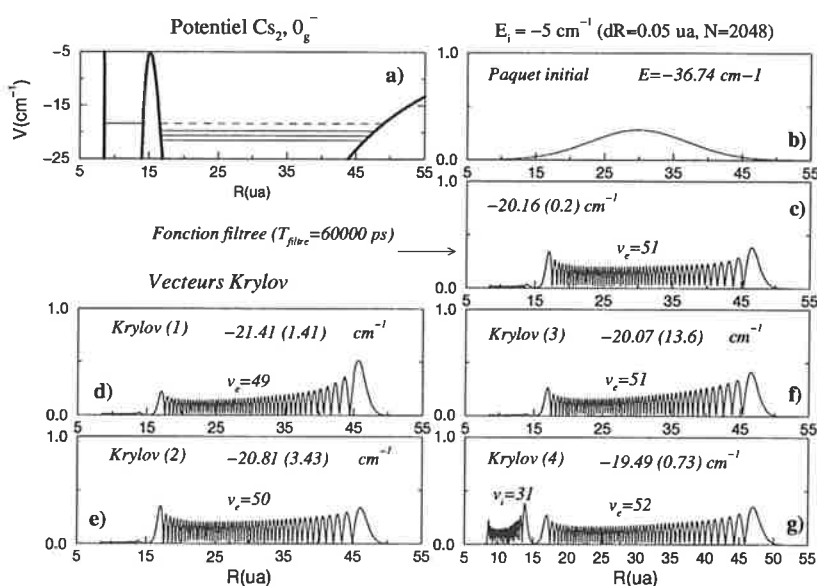


FIG. 6.17 –  $E_i = -5 \text{ cm}^{-1}$ . a) Potentiel  $0_g^- (6s+6P_{3/2})$ . b) Paquet initial, avec l'énergie  $-36.74 \text{ cm}^{-1}$ . c) Fonction filtrée après  $60000 \text{ ps}$ ,  $|\Psi(t = 60000\text{ps})|$ , avec l'énergie  $-20.16 \text{ cm}^{-1}$  et la dispersion  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ . C'est, avec une assez bonne précision, la fonction vibrationnelle  $v_e = 51$  du puits externe. d),...g) Vecteurs Krylov obtenus. Les dispersions qui correspondent aux énergies sont écrites dans les parenthèses. On obtient trois fonctions vibrationnelles du puits externe, avec  $v_e = 49, 50, 51$ . Le quatrième vecteur Krylov "tente à reproduire" un niveau du puits interne qui se trouve à cette énergie, mais il n'est pas convergé et la fonction d'onde se trouve également répartie dans les deux puits.

## 6.4 Conclusion sur les résultats obtenus

Nous avons essayé d'appliquer une nouvelle méthode numérique pour le calcul des niveaux et des fonctions vibrationnelles d'un puits de potentiel. Sa particularité vient du fait qu'elle permet l'investigation locale d'un domaine d'énergie et l'obtention des valeurs propres de ce domaine.

On voudrait partager notre commentaire en deux: une partie sera un regard sur les résultats présentés, d'un point de vue strict de l'efficacité d'obtenir des niveaux et des fonctions vibrationnelles. L'autre partie voudra plutôt souligner ce que cette méthode peut offrir de particulier et d'intéressant.

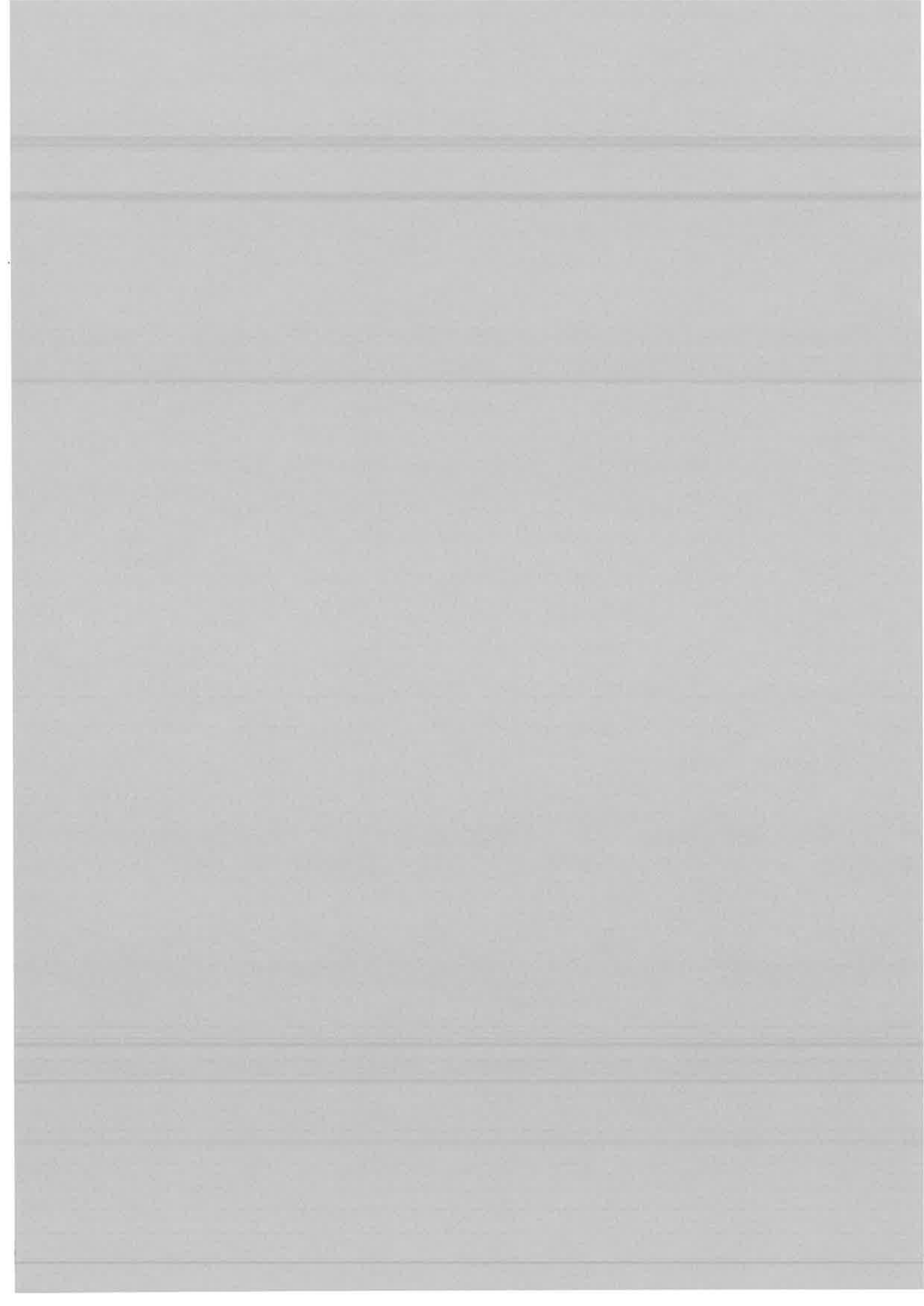
Premièrement, si on fait une critique des résultats obtenus, il est très claire que la méthode n'est pas spécialement efficace pour calculer les niveaux dans les cas montrés. Du point de vue de la précision des résultats, et encore plus du temps investi pour obtenir ces résultats, ses performances sont inférieures à celles des deux autres méthodes avec lesquelles nous l'avons comparée (Fourier Grid Hamiltonian et Numerov). De plus, elle a des limites importantes qui font qu'il est difficile de trouver des niveaux vibrationnels très excités d'un puits de potentiel, à cause du mauvais conditionnement de la région interne. Elle ne se caractérise pas par une simplicité en application, ni par l'obtention immédiate des résultats de précision. En général, on peut dire que c'est *plutôt une méthode d'investigation* d'une certaine région d'énergie, *qu'une méthode de calcul de précision* des niveaux et des fonctions vibrationnelles.

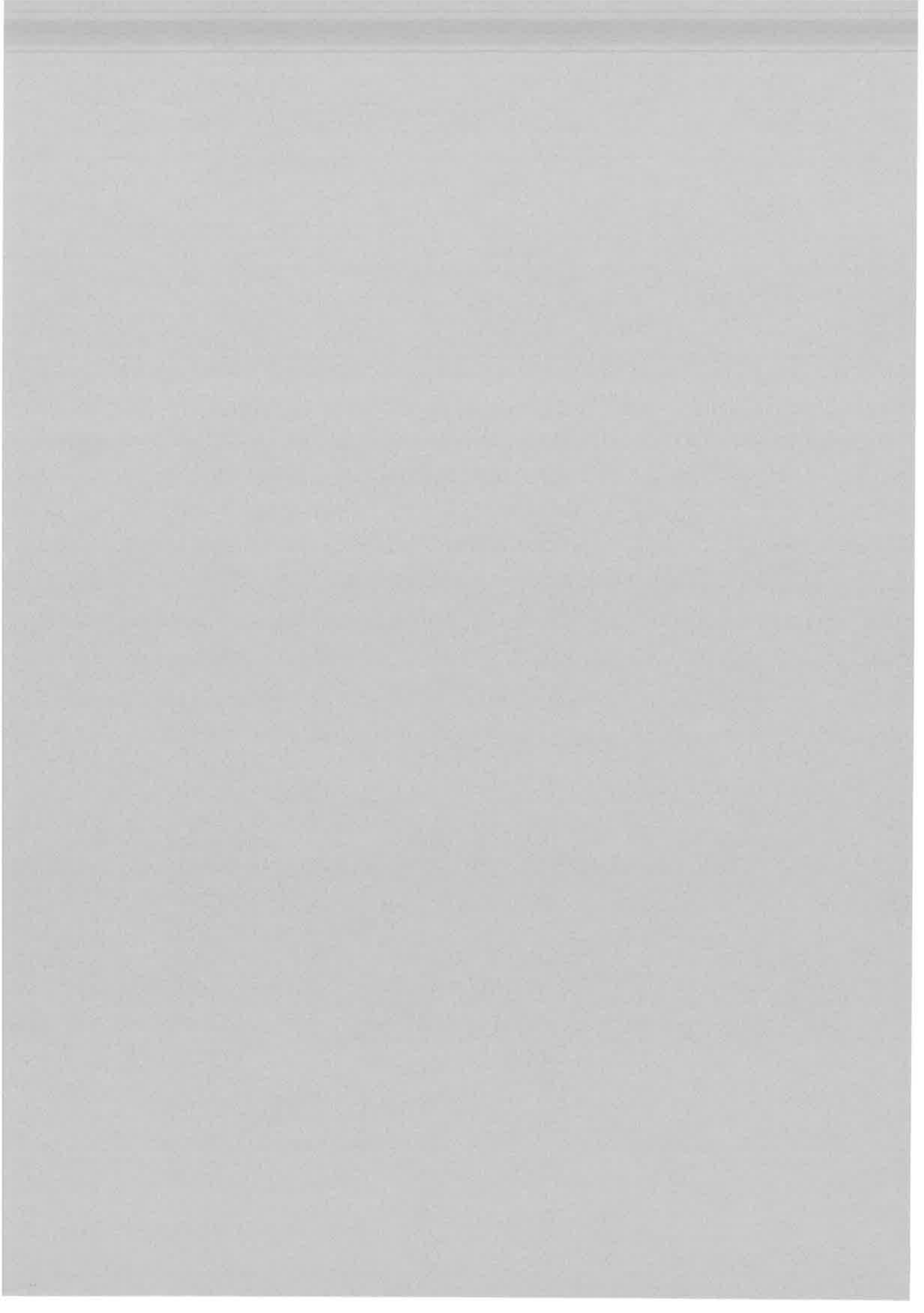
Si ce n'est pas très intéressant de la voir comme une méthode de *calcul* de niveaux et de fonctions, en échange, ce qui est intéressant vient de la liaison entre la fonction filtrée et les vecteurs propres construits à partir de cette fonction. Dans ce sens, la méthode fournit des superpositions intéressantes de fonctions propres dans un certain domaine d'énergie (donc des paquets d'ondes caractéristiques pour un domaine précis d'énergie). Les superpositions peuvent varier et avoir des propriétés différentes, d'après la fonction initiale qui est filtrée et d'après la manière de filtrer.

Notre commentaire serait qu'il a été beaucoup plus enrichissant de connaître la méthode, que ne le montrent les résultats obtenus avec elle. En fait, l'utiliser dans d'autres applications, peut-être avec des potentiels couplés qui ne sont pas profonds où pour des zones pas très régulières d'un potentiel seul, semblent des applications absolument envisageables.









# Chapitre 7

## Conclusions

Les sujets que nous avons abordés ici sont liés à la réaction de photoassociation de deux atomes froids, pour laquelle un grand nombre de résultats expérimentaux ont été obtenus ces dernières années, avec des applications à la photoassociation du césium, qui est étudiée expérimentalement au laboratoire Aimé Cotton. Nous avons modélisé le problème de la photoassociation dans une approche dépendante du temps, les paramètres étant choisis pour rester aussi proche que possible des expériences. Toutefois, dans cette première étape, nous nous sommes limités à des problèmes à un petit nombre d'états et dans ce travail les effets liés à la structure hyperfine ou à la rotation n'ont pas été introduits.

Nos conclusions porteront sur deux aspects du travail exposé ici: la *démarche méthodologique* qui a consisté dans l'exploration de méthodes numériques pouvant être appliquées au traitement de la photoassociation d'atomes froids et un commentaire des *processus physiques qui ont été étudiés*.

Une grande partie de la démarche de ce travail a consisté à explorer de nouvelles méthodes numériques pour étudier la photoassociation d'atomes froids. Il s'agit d'une part de la propagation en temps avec des paquets d'ondes (chapitres 3 et 4 de la thèse) et d'autre part de la méthode numérique qui consiste à filtrer une superposition fine d'états vibrationnels d'un potentiel électronique "réel" dans un domaine d'énergie donnée, à partir d'un paquet initial gaussien (chapitre 6). Ces deux types de méthodes numériques ont été appliquées pour modéliser des processus différents (photoassociation/photodissociation et recherche des niveaux vibrationnels) mais qui impliquent les mêmes potentiels électroniques: les potentiels  $1_g(6s, 6P_{3/2})$  et  $0_g^-(6s, 6P_{3/2})$  du  $Cs_2$ . D'autres méthodes numériques ont été utilisées, comme la méthode "Fourier Grid Hamiltonian" avec une grille à pas variable (chapitre 5) et la méthode de Numerov, mais dans le cadre "traditionnel" de leur application, où leur efficacité avait déjà été testée. Cette séparation entre instruments (où même méthodes de travail) nouveaux et instruments déjà testés est utile pour comprendre que les premiers ont été l'occasion d'une exploration qui est sans doute inachevée et perfectible, alors que les autres ont été un moyen de calcul "sûr", et de précision suffisante pour permettre une comparaison avec les spectres expérimentaux et le traitement d'effets subtils comme un effet tunnel à plusieurs voies (chapitre 5).

Encore quelques observations concernant les méthodes que nous avons explorées avec une partie assez importante d'inconnu, on peut dire. *La propagation en temps avec des paquets d'ondes* est une méthode largement utilisée pour des réactions rapides, qui ont lieu à des énergies thermiques. Pour de tels processus, les distances aussi bien que les temps caractéristiques impliqués dans la

propagation sont nettement plus petits que dans le cas du notre problème. Dans ce dernier cas, les durées de propagation sont longues et les grilles spatiales assez étendues. Nous n'avons pas fait nos calculs sur les machines les plus rapides, mais sur des stations de travail HP ou SUN (sur lesquelles on pouvait travailler à la fois à Orsay et à Bucarest), qui se sont révélées souvent des instruments assez lents pour obtenir des résultats, s'agissant surtout de méthodes appliquées pour la première fois à des processus physiques suffisamment nouveaux pour ne pas avoir des "intuitions claires" sur les résultats qui pourraient être obtenus. Une première conclusion de ce travail est la nécessité d'améliorer l'efficacité de l'algorithme de propagation en temps, pour qu'il soit mieux adaptée à notre problème. Une chose à faire est d'utiliser une grille spatiale à pas variable pour la propagation, comme l'ont déjà fait avec beaucoup de succès S. Kokoouline et al. [40] pour la méthode FGH indépendante du temps que nous avons utilisée dans le chapitre 5. Une telle grille nécessitera un nombre de points beaucoup plus petit, et donc l'effort numérique sera diminué. En ce qui concerne *la méthode numérique de filtre* que nous avons exposée dans le dernier chapitre de la thèse, elle permet d'obtenir des résultats dans un domaine limité d'énergie, ce qui sera indispensable quand on voudra traiter un grand nombre de voies couplées. Elle ne permet pas, dans les conditions actuelles, d'obtenir la précision spectroscopique dans le calcul des niveaux vibrationnels près du seuil de dissociation, comme ceux qui sont excités dans le processus de photoassociation. Ici aussi la voie est ouverte pour une amélioration de la méthode ou une meilleure application de celle-ci. C'est intéressant d'observer la partie de similarité de ces deux méthodes de propagation: dépendante du temps et indépendante du temps (ou de "propagation en temps imaginaire", comme il est dit aussi pour la méthode de filtre). On peut imaginer que ce serait intéressant de les utiliser ensemble: par exemple étudier comment se comportent dans une évolution temporelle les superpositions d'états filtrés à une énergie donnée, ou, inversement, se poser la question si on ne pourrait pas obtenir ce type de superpositions à la suite d'une évolution temporelle.

On va maintenant faire quelques commentaires sur les études dépendantes du temps qui sont montrées dans les chapitres 3 et 4 de la thèse. Notre travail a été motivé par le fait qu'il y a quand même un grand nombre d'aspects qui ne sont pas bien compris dans la photoassociation d'atomes froids, en dépit du grand succès lié à l'explication des spectres expérimentaux de photoassociation, avec les nombreuses informations qui peuvent être extraites à partir d'ici. Bien sûr, tout abord d'un problème dépend du type de compréhension ou de résultat qui est envisagé. Disons que nous avons commencé une étude dépendant du temps à cause d'un manque d'intuition sur le processus de photoassociation, qui n'était pas assouvi par les descriptions stationnaires du processus. La question était: qu'est-ce qu'on peut comprendre de plus si on fait une description en temps avec un modèle simple à deux voies, le continuum de l'état initial et l'état moléculaire lié vibrant à grande distance, les deux couplés par le champ? Il y avait surtout une chose qui paraissait très intéressante justement parce qu'on n'était pas sûr de la manière la plus juste de la penser: ce passage de grandes distances interatomiques (continuum des deux atomes lents) à petites distances (quand même, une molécule devra être formée) qui signifie que plusieurs temps caractéristiques et plusieurs types de mouvement sont présents dans le problème (mouvement lent à grande distance, mouvement très rapide à petites distances). Ce type de problème peut difficilement être "vu" par un traitement stationnaire. De fait, les méthodes dépendantes du temps ce sont beaucoup développées ces dernières années et la tentation de les utiliser était vraiment grande. Mais, si on veut étudier l'évolution temporelle avec un modèle simple à deux voies, qui utilise des paquets d'ondes, il existe un point qui est difficile: c'est de définir le paquet d'ondes décrivant l'état initial de deux atomes

froids en collision qui subissent le processus de photoassociation. C'est pour cette raison que nous avons commencé à nous intéresser au processus inverse, la photodissociation<sup>1</sup> à partir d'un état vibrationnel excité de longue portée (dans nos exemples pour le potentiel  $1_g(6s, 6P_{3/2})$  du césium, son point tournant externe était à 150 ua). Un tel état vibrationnel peut être formé dans le processus de photoassociation et nous pouvons lui associer un temps caractéristique de vibration  $T_{vib}$  (défini à partir de l'écart des niveaux vibrationnels) qui est de l'ordre des centaines de ps (600 ps), alors que la durée de vie radiative est environ 30 ns (toujours pour  $Cs_2$ ). On a étudié le comportement de cet état quand il est couplé avec le continuum de l'état triplet fondamental  $a^3\Sigma_u^+$ , dans le but de mettre en évidence des temps caractéristiques associés à la vibration et au couplage induit par le champ. Nous avons choisi des intensités du champ beaucoup plus grandes (dizaines de kW/cm<sup>2</sup>) que celles utilisées actuellement dans les expériences de photoassociation avec des lasers continus (centaines de W/cm<sup>2</sup>), mais qui sont des intensités habituelles pour des lasers nanoseconde. On a fait ce choix justement pour avoir une période de Rabi  $T_{Rabi} = \frac{\pi}{\Omega}$  caractéristique du couplage  $\hbar\Omega$  qui soit suffisamment petite pour être distincte de la période de vibration, de manière à rendre plus facile l'analyse des temps caractéristiques. Nous avons mis en évidence une dynamique intéressante (oscillations de Rabi atténuées par la vibration dans le puits  $1_g$  et "revival" - recurrence - de ces oscillations une fois que le paquet  $1_g$  revient au point tournant externe ou le couplage est actif) pour la photodissociation à partir d'états vibrationnels de longue portée, sur des périodes de temps de jusqu'à 2 ns, beaucoup plus petites que celles où l'émission spontanée devra être considérée (30 ns) et dans des conditions de champ fort (dans le sens d'un couplage  $\hbar\Omega$  qui est comparable ou plus grand que l'écart  $\Delta E_v$  entre les niveaux vibrationnels qui photodissocient).

Cette dynamique remarquable de la photodissociation en champ fort permet de penser que dans la photoassociation aussi on pourrait observer des effets similaires, et d'autant plus qu'on s'approche des conditions de champ fort. En général, avec les intensités considérées dans les expériences de photoassociation, on est dans une condition de champ faible, ce qui justifie l'approche perturbative des traitements stationnaires qui ont été faits. Pourtant, ça devient de moins en moins vrai si l'excitation a lieu près de la limite de dissociation  $6s + 6P_{3/2}$ , donc pour des décalages  $\hbar\Delta_L$  petits. Dès qu'on s'approche de la limite de dissociation, les niveaux vibrationnels étant de plus en plus rapprochés, on n'est plus dans des conditions de champ faible: c'est ce que nous montrons dans l'étude dépendant du temps pour la photoassociation  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 1_g$ , pour un décalage  $\hbar\Delta_L = 1 \text{ cm}^{-1}$ , quand l'intensité du laser est de l'ordre de 1000 W/cm<sup>2</sup>, qui est celle correspondant aux conditions de l'expérience d'Aimé Cotton. Dans ce cas, on observe des oscillations de Rabi dans l'évolution des populations sur les deux voies (figure 3.4c) et un échange permanent de population entre les deux voies. Il existe une autre chose que nous avons voulu rendre plus claire avec notre traitement dépendant du temps, qui concerne la vibration de l'état moléculaire excité pendant son couplage avec l'état initial. Il est clair qu'on forme un paquet qui vibre à grandes distances, mais quel est le domaine de distances dans lequel ce paquet vibre et peut-il être trouvé aussi à des distances petites? Ceci est important à savoir pour des effets qui peuvent survenir si on considère des périodes d'évolution plus longues: l'émission spontanée pourrait aussi avoir lieu à des distances petites (avec formation de molécules froides) et même, il y aura peut-être des cas où l'émission stimulée à petites distances devient importante. Ces deux choses devront être explorées plus tard, dans la continuation de ce travail. Quant au traitement dépendant du temps de la photoassociation  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 0_g^-$  (étudiée

---

1. dans le chapitre 4

expérimentalement<sup>2</sup> à Orsay et montrant la structure en double puits de l'état excité) il nous a permis d'observer la dynamique de l'effet tunnel dans l'état  $0_g^-$  dans les conditions de la photoassociation à grandes distances. Les résultats obtenus mettent en évidence des effets dynamiques dont l'observation peut être utile:

1. la vibration dans le puits peut dépeupler temporairement le puits interne du potentiel  $0_g^-$  qui a été peuplé par effet tunnel à travers la barrière, et
2. on remarque que la population de l'état excité (mais, bien sûr, de l'état initial aussi) oscille en temps, avec une période qui dépend de la période de Rabi, mais également du recouvrement avec l'état initial. Cet effet est d'autant plus visible que le décalage  $\hbar\Delta_L$  est faible, donc la probabilité de photoassociation grande. Nous n'avons pas pu considérer des périodes de temps plus grandes pour mieux mettre en évidence ces oscillations (à cause des difficultés numériques), mais cet effet se voit bien sur la figure 3.23c, où la période de ces oscillations est de 1600 ps, valeur qui est très probablement liée à un temps caractéristique de l'effet tunnel à travers la barrière du  $0_g^-$ , car la période de Rabi est de seulement 640 ps.

Dans le traitement dépendant du temps de la photoassociation que nous avons fait il reste bien de remarques possibles sur *le choix du paquet initial* et implicitement sur la signification de nos résultats par rapport à des calculs stationnaires qui, eux, donnent un *taux de photoassociation*: quantité globale, définie comme nombre de molécules formées par unité de temps et par nombre d'atomes. Dans les traitements stationnaires l'état initial est défini à travers une matrice densité, par exemple, qui décrit le continuum d'une paire d'atomes faisant partie d'un ensemble dans des conditions de température et de densité données (disons  $T < 1mK$  et densités de l'ordre de  $10^{11}$  atomes/cm<sup>3</sup>). Ces conditions font que les distances interatomiques caractéristiques sont de l'ordre de dizaines de mille d'unités atomiques et les vitesses relatives des atomes de l'ordre de cm/s. Comme l'excitation dans la photoassociation a lieu à des distances interatomiques qui sont de l'ordre de centaines d'unités atomiques, par rapport au nombre total d'atomes (présents dans un piège magnéto-optique par exemple), seulement un petit nombre vont subir la photoassociation pour former des molécules. Les valeurs des taux de photoassociation calculés avec des méthodes stationnaires montrent la faible proportion de paires d'atomes qui forment effectivement une molécule excitée<sup>3</sup>. Notre choix de considérer un paquet initial centré à l'endroit où a lieu l'excitation conduisant à la photoassociation des atomes dans une molécule signifie simplement que nous nous occupons seulement des atomes qui sont suffisamment proches pour subir la photoassociation, voire d'une de ces paires. Donc, pour obtenir un taux de photoassociation qui, en ce cas, dépendrait du temps, il faudrait multiplier la population de l'état excité donnée par notre calcul avec le nombre de paires d'atomes qui se trouvent à la distance à laquelle la photoassociation a lieu. Il faudrait aussi considérer l'évolution temporelle sur des périodes plus longues, et prendre en compte l'émission spontanée.

D'autre part, nous aurions dû considérer des paquets initiaux plus larges que ceux avec qui on a travaillé, car un paquet de large extension spatiale est équivalent à une distribution en impulsion étroite, qui, centrée sur un petit impulsion initiale, correspond bien aux conditions des expériences de photoassociation. Un tel paquet resterait presque immobile au croisement pendant la durée du couplage et n'aurait pas les composantes de grande impulsion qui font que les paquets que

2. l'intensité du champ étant  $I=200$  W/cm<sup>2</sup>

3. Comme exemple, on peut donner la valeur de la référence [58] pour le césium. À la température Doppler de 0.125 mK, avec une densité d'atomes de  $10^{11}$  cm<sup>-3</sup>, si on excite à  $1$  cm<sup>-1</sup> sous la limite de dissociation  $6s + 6P_{3/2}$ , 12300 molécules peuvent être formées à partir de  $10^7$  atomes, donc un pourcentage de 0.12/100.

nous considérons gagnent trop vite la zone des petites distances.<sup>4</sup> Nous avons expliqué déjà les contraintes numériques qui ne nous ont pas permis beaucoup de choix, ni une exploration d'un plus grand nombre de données initiales. Ce problème devra être repris, avec une grille spatiale plus longue et un paquet initial plus large, si on veut s'intéresser réellement à la dynamique sur la voie initiale, ou à l'émission stimulée aux petites distances, avec une éventuelle formation de molécules froides.

Souvent, au cours de ce travail, nous avons précisé qu'on étudie la photoassociation induite par un laser continu, mais, en considérant des périodes d'évolution de l'ordre de 2 ns, (qui nous permettent de négliger l'émission spontanée), ce calcul est aussi valable pour une excitation avec des lasers nanoseconde, qui excitent donc dans un domaine de fréquences de l'ordre de GHz, qui est encore une largeur en fréquence plus petite que l'écart entre les niveaux vibrationnels considérés dans nos calculs.

Pour conclure sur le travail dépendant du temps, on peut dire qu'il représente un premier abord de ce genre pour la photoassociation d'atomes froids et qu'il nous a permis d'approfondir un certain nombre d'aspects de la photoassociation qui tiennent de la dynamique et qui ne peuvent pas être saisis facilement avec une méthode stationnaire. Quelques-uns de ces points intéressants seraient: la visualisation de l'état vibrationnel excité et de son comportement dynamique au cours de la photoassociation, l'aspect "champ fort" dans la photoassociation qui n'est pas considéré dans les traitements stationnaires perturbatifs, et les modulations des populations en temps (la durée du processus de photoassociation d'atomes froids est toujours suffisamment longue pour "voir" la période de Rabi due au champ, même si ce champ est faible). La continuation de ce travail nécessitera l'amélioration de la méthode de propagation temporelle pour pouvoir considérer plusieurs voies électroniques et des grilles spatiales d'évolution plus longues. Ceci permettrait également un meilleur choix de l'état initial, et donc une dynamique plus réaliste sur cette voie.

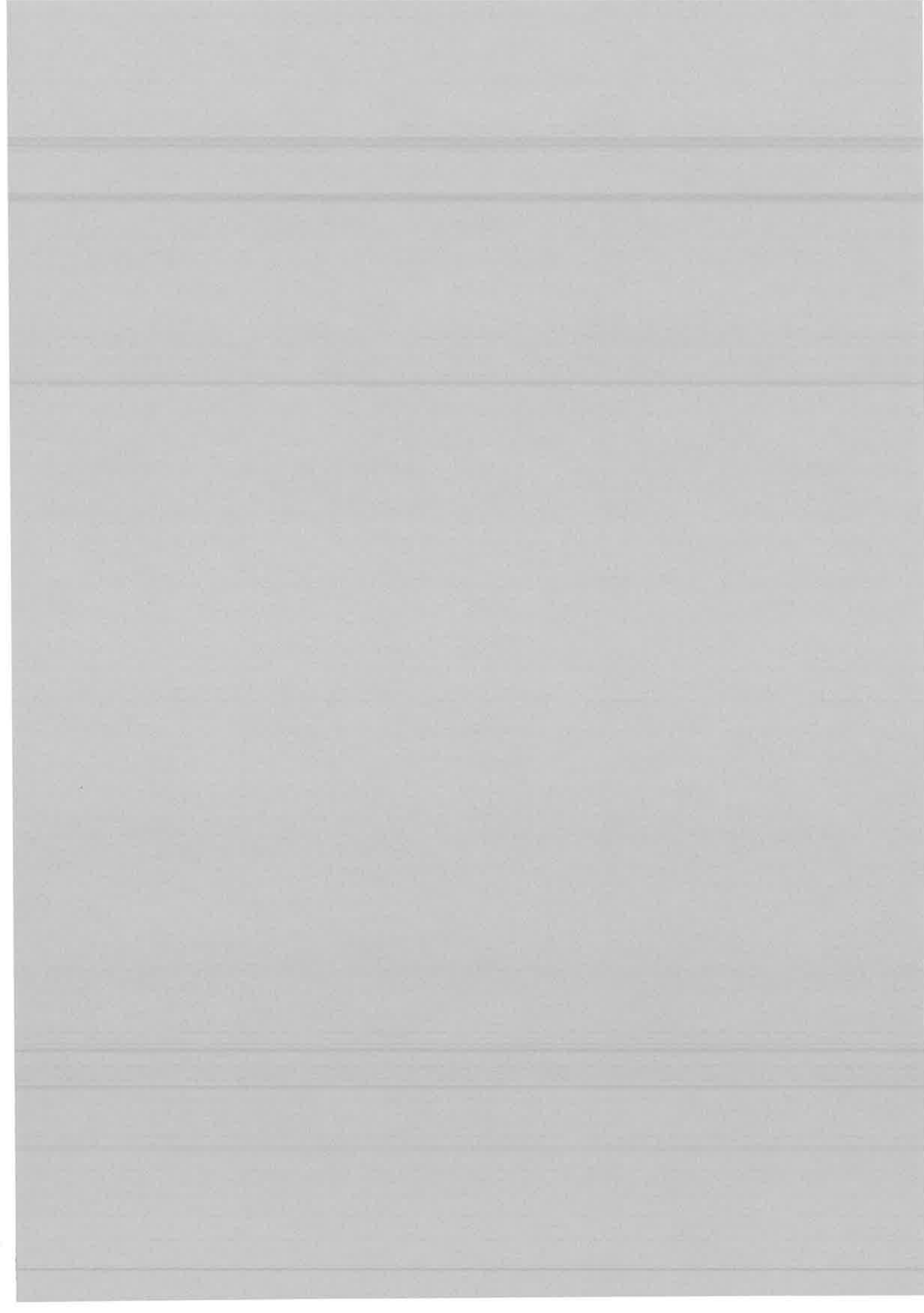
Nous allons finir cette conclusion avec quelques commentaires sur le chapitre 5 de la thèse, qui est, au contraire, une étude spectroscopique analysant des traits particuliers du spectre expérimental de photoassociation  $0_g^-(6s, 6P_{3/2})$  du  $Cs_2$ , obtenu à Aimé Cotton, et qui montre qu'ils peuvent être expliqués par l'effet tunnel à travers la barrière du double puits  $0_g^-(6s, 6P_{3/2})$  qui est couplé aux petites distances avec le potentiel  $0_g^-(6s, 5d)$ . Ce phénomène d'effet tunnel est inattendu pour un système aussi lourd que la molécule de  $Cs_2$ . Nous parvenons à bien modéliser l'expérience à condition de fitter les potentiels existantes, qui sont remarquablement précis pour des calculs *ab initio*, mais ne peuvent atteindre la précision expérimentale. Cette analyse théorique est allée aussi loin qu'il était possible dans les conditions actuelles de connaissance des potentiels moléculaires, en essayant, si on ne pouvait pas avoir plus de précision à cet égard, à conserver au moins celle qui était disponible. Nous montrons que les raies intenses et de grandes constantes rotationnelles présentes dans le spectre expérimental correspondent à des niveaux vibrationnels qui ont une grande probabilité de localisation dans le puits interne  $0_g^-$ , mais qui peuvent être peuplés par photoassociation à grande distance à cause de l'effet tunnel. Ces niveaux se désexcitent de manière prépondérante vers de bas niveaux vibrationnels du triplet fondamental  $a^3\Sigma_u^+$ , ce qui est montré par un calcul

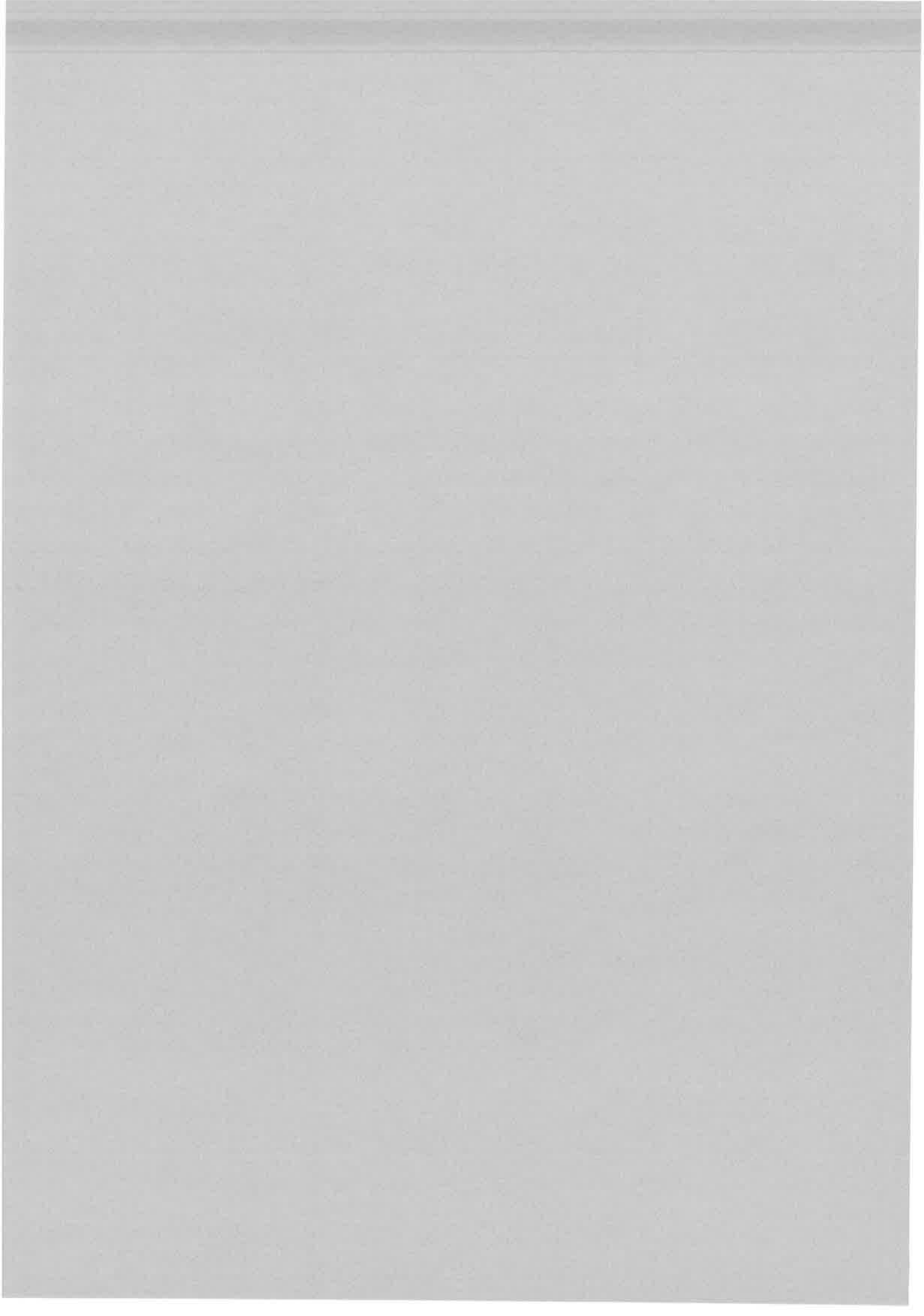
---

4. On doit faire ici l'observation que ça ne changera pas beaucoup le transfert de population sur la voie excitée, ni le mouvement de vibration sur cette voie, pas pour les périodes de temps considérées ici, à cause du couplage qui est localisé aux grandes distances. Il est bien possible que cette localisation du couplage à grande distance soit une approximation qui ne pourra pas être maintenue pour des champs trop forts, et que peut-être des croisements à petites distances devront être considérés.

du recouvrement entre leurs fonctions vibrationnelles et celles de l'état  $a^3\Sigma_u^+$ . Cette formation de molécules vibrationnellement froides est mise en évidence par l'étape de détection, dans laquelle le signal d'ions est obtenu en excitant à partir des molécules de  $Cs_2$  dans l'état  $a^3\Sigma_u^+$ . Ceci expliquerait pourquoi l'intensité de ces raies est quelques fois plus grande que celle des raies voisines. Pour une analyse quantitative des intensités des raies, une investigation détaillée du schéma de détection serait nécessaire, ce qui est un projet futur dans la continuation du travail ici-présenté.







## Bibliographie

- [1] H.R. Thorsheim, J. Weiner, and P.S. Julienne, Laser-Induced Photoassociation of Ultracold Sodium Atoms, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2420 (1987).
- [2] P.S. Julienne, A.M. Smith, and K. Burnett, Theory of Collisions between Laser Cooled Atoms, In D.R. Bates and B. Bederson, editor, *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics*, volume 30, page 141, Academic Press, San Diego, (1993).
- [3] T. Walker and P. Feng, Measurements of Collisions between Laser-Cooled Atoms, In D.R. Bates and B. Bederson, editor, *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics*, volume 34, page 125, Academic Press, San Diego, (1994).
- [4] P. S. Julienne and Jacques Vigue, Cold collisions of ground- and excited-state alkali-metal atoms, *Phys. Rev. A*, **44**(7), 4464 (1991).
- [5] K.-A. Suominen, Y. B. Band, I. Tuvi, K. Burnett, and P.S. Julienne, Quantum and semiclassical calculations of cold-atom collisions in light fields, *Phys. Rev. A*, **57**(5), 3724 (1998).
- [6] K.-A. Suominen, Theories for cold atomic collisions in light fields, *J. Phys. B: Atomic Molecular and Optical Physics*, **29**, 5981–6007 (1996).
- [7] Y.B. Band and P. S. Julienne, Optical-Bloch-equation method for cold-atom collisions: Cs loss from optical traps, *Phys. Rev. A*, **46**(1), 330 (1992).
- [8] W. K. Lai, K.-A. Suominen, B.M. Garraway, and S. Stenholm, Dissipation effects on wave packets in level crossings: A comparison between two numerical approaches, *Phys. Rev. A*, **47**(6), 4779 (1993).
- [9] M. J. Holland, K.-A. Suominen, and K. Burnett, Quantal Treatment of Cold Collisions in a Laser Field, *Phys. Rev. Lett.*, **72**(15), 2367 (1994).
- [10] M. J. Holland, K.-A. Suominen, and K. Burnett, Cold collisions in a laser field: Quantum Monte-Carlo treatment of radiative heating, *Phys. Rev. A*, **50**(2), 1513 (1994).
- [11] P.S. Julienne, K.-A. Suominen, and Y. Band, Complex-potential model of collisions of laser-cooled atoms, *Phys. Rev. A*, **49**(5), 3890 (1994).
- [12] H.M.J.M. Boesten, B.J. Verhaar, and E. Tiesinga, Quantum suppression of collisional loss rates in optical traps, *Phys. Rev. A*, **48**(2), 1428 (1993).
- [13] H.M.J.M. Boesten and B.J. Verhaar, Simple quantum-mechanical picture of cold optical collisions, *Phys. Rev. A*, **49**(5), 4240 (1994).
- [14] K.-A. Suominen, M. J. Holland, K. Burnett, and P.S. Julienne, Excited-state survival probabilities for cold collisions in a weak laser field, *Phys. Rev. A*, **49**(5), 3897 (1994).

- [15] J. Weiner, *Advances in Ultracold Collisions: Experimentation and Theory*, In D.R. Bates and B. Bederson, editor, *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics*, volume 35, page 45, Academic Press, San Diego, (1995).
- [16] P. D. Lett, K. Helmerson, W. D. Philips, L. P. Ratliff, S. L. Rolston, and M. E. Wagshul, Spectroscopy of  $Na_2$  by photoassociation of laser-cooled Na, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2200 (1993).
- [17] V. Bagnato, L. Marcassa, C. Tsao, Y. Wang, and J. Weiner, Two-color spectroscopy of colliding ultracold atoms, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 3225 (1993).
- [18] L. P. Ratliff, M. E. Wagshul, P. D. Lett, S. L. Rolston, and W. D. Philips, Photoassociative ionization of the  $1_g$ ,  $0_u^+$  and  $0_g^-$  states of  $Na_2$ , *J. Chem. Phys.*, **101**, 2638 (1994).
- [19] K.M. Jones, S. Maleki, L.P. Ratliff, and P. D. Lett, Two-colour photoassociation spectroscopy of ultracold sodium, *J. Phys. B: Atomic Molecular and Optical Physics*, **30**, 289 (1997).
- [20] J. D. Miller, R. A. Cline, and D. J. Heinzen, Photoassociation spectrum of ultracold Rb atoms, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2204 (1993).
- [21] D. Leonhardt and J. Weiner, Direct two-color photoassociative ionization in a rubidium magneto-optic trap, *Phys. Rev. A*, **52**, R4332 (1995).
- [22] E. R. I. Abraham, N. W. M. Ritchie, W. I. McAlexander, and R. G. Hulet, Photoassociative spectroscopy of long-range states of ultracold  ${}^6Li_2$  and  ${}^7Li_2$ , *J. Chem. Phys.*, **103**, 7773 (1995).
- [23] H. Wang, P. L. Gould, and W.C. Stwalley, Photoassociative spectroscopy of ultracold  ${}^{39}K$  atoms in a high density vapor-cell magneto-optical trap, *Phys. Rev. A*, **53**, R1216 (1996).
- [24] A. Fioretti, D. Comparat, A. Crubellier, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, and P. Pillet, Formation of cold  $Cs_2$  molecules through photoassociation, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 44202 (1998).
- [25] A. Fioretti, D. Comparat, C. Drag, C. Amiot, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, and P. Pillet, Photoassociative spectroscopy of the  $Cs_2$   $0_g^-$  long-range state, *Eur. Phys. J. D*, **5**, 389–403 (1999).
- [26] K. M. Jones, P. S. Julienne, P. D. Lett, W. D. Phillips, E. Tiesinga, and C. J. Williams, Measurement of the atomic  $Na(3P)$  lifetime and of retardation in the interaction between two atoms bound in a molecule, *Europhys. Lett.*, **35**, 85 (1996).
- [27] H. Wang, P. L. Gould, and W.C. Stwalley, Long-range interaction of the  ${}^{39}K(4s) + {}^{39}K(4p)$  asymptote by photoassociative spectroscopy. I. The  $0_g^-$  pure long-range state and the long-range potential constants, *J. Chem. Phys.*, **106**, 7899 (1997).
- [28] K. M. Jones, S. Malecki, P. D. Lett, C. J. Williams, H. Richling, H. Knockel, E. Tiemann, H. Wang, P.L. Gould, and W.C. Stwalley, Direct measurement of the ground state dissociation energy of  $Na_2$ , *Phys. Rev. A*, **54**, R1006 (1996).
- [29] W. I. McAlexander, E. R. I. Abraham, N.W.M. Ritchie, C. J. Hulet, H. T. C. Stoof, and R. G. Hulet, Precise atomic radiative lifetime via photoassociative spectroscopy of ultracold lithium, *Phys. Rev. A*, **51**, R871 (1995).
- [30] W. I. McAlexander, E. R. I. Abraham, and R. G. Hulet.
- [31] H. Wang, J. Li, X. T. Wang, C. J. Williams, P. L. Gould, and W.C. Stwalley, Precise determination of the dipole matrix element and radiative lifetime of the  ${}^{39}K4p$  state by photoassociative spectroscopy, *Phys. Rev. A*, **55**, R1569 (1997).

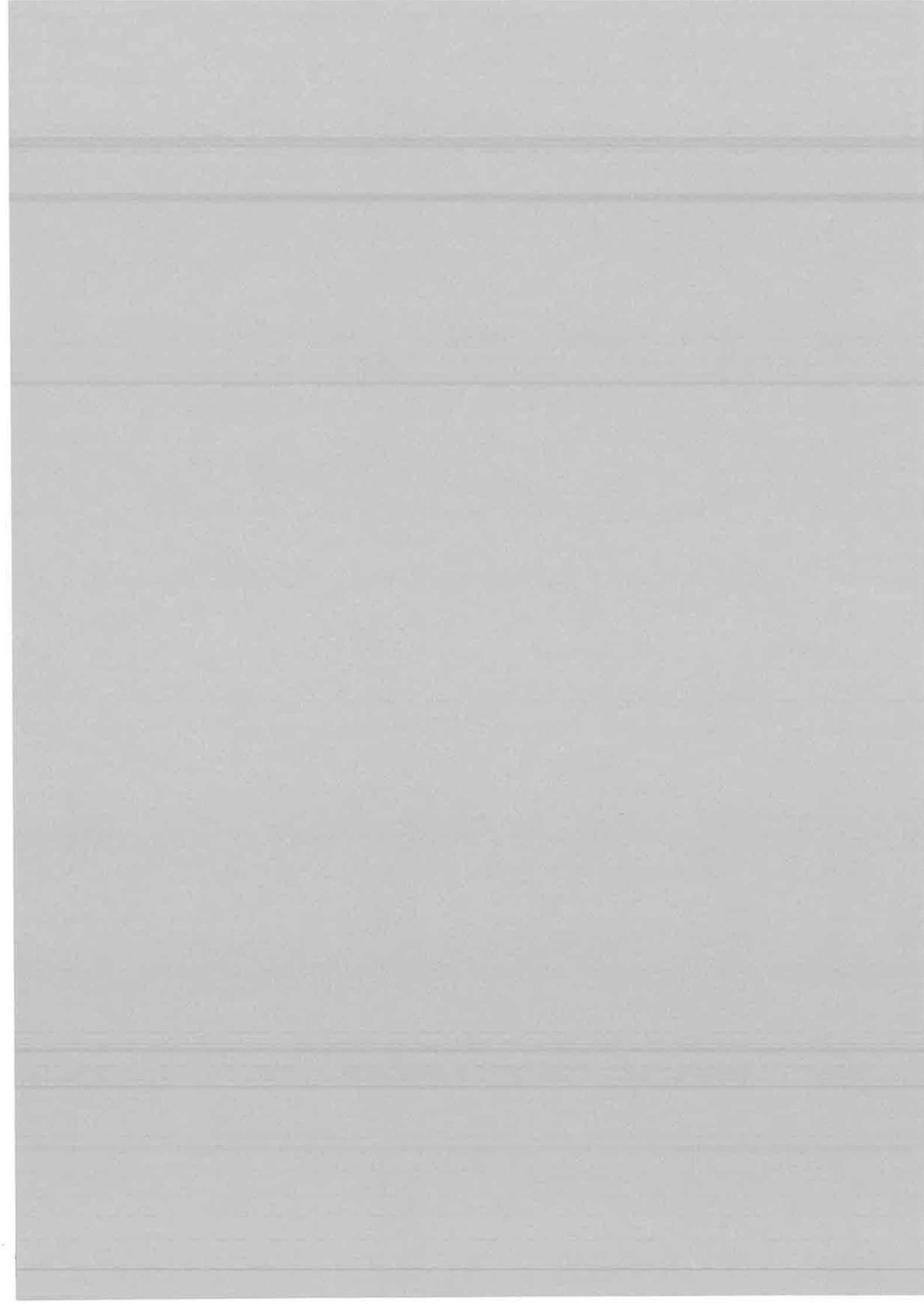
- [32] E. R. I. Abraham, W. I. McAlexander, C. A. Sackett, and R. G. Hulet, Spectroscopic determination of the s-wave scattering length of lithium, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1315 (1995).
- [33] E.R.I Abraham, W.I. Alexander, J.M. Gerton, R.G. Hulet, R. Côtè, and A. Dalgarno, Singlet s-wave scattering lengths of  ${}^6\text{Li}$  and  ${}^7\text{Li}$ , *Phys. Rev. A*, **53**, R3713 (1996).
- [34] E.R.I Abraham, W.I. Alexander, J.M. Gerton, R.G. Hulet, R. Côtè, and A. Dalgarno, Triplet s-wave resonance in  ${}^6\text{Li}$  collisions and scattering lengths of  ${}^6\text{Li}$  and  ${}^7\text{Li}$ , *Phys. Rev. A*, **55**, R3299 (1997).
- [35] E. Tiesinga, C. J. Williams, P. S. Julienne, K. M. Jones, P. D. Lett, and W. D. Phillips, A spectroscopic determination of scattering lengths for sodium atom collisions, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **101**, 505 (1996).
- [36] J. R. Gardner, R. A. Cline, J. D. Miller, D. J. Heinzen, H. M. J. M. Boesten, and B. J. Verhaar, Collisions of doubly spin-polarized ultracold  ${}^{85}\text{Rb}$  atoms, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 3764 (1995).
- [37] C.C. Tsai, R.S. Freeland, J.M. Vogels, H. M. J. M. Boesten, B. J. Verhaar, and D. J. Heinzen, Two-colour photoassociation spectroscopy of ground state  $\text{Rb}_2$ , *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 1245 (1997).
- [38] P.S. Julienne et al., *Phys. Rev. A*, **58**, R797 (1998).
- [39] J. Javanainen and M. Mackie, *Phys. Rev. A*, **58**, R589 (1998).
- [40] V. Kokoouline, O. Dulieu, R. Kosloff, and F. Masnou-Seeuws, Mapped Fourier methods for long-range molecules: application to perturbations in the  $\text{Rb}_2(0_v^+)$  photoassociation spectrum, *J. Chem. Phys.*, **110**, 9865 (1999).
- [41] B. Bussery and M. Aubert-Frecon, Multipolar long-range electrostatic, dispersion, and induction energy terms for the interactions between two identical alkali atoms Li, Na, K, Rb, and Cs in various electronic states, *J. Chem. Phys.*, **82**(7), 3224 (1985).
- [42] M. Marinescu and A. Dalgarno, Dispersion forces and long-range electronic transition dipole moments of alkali-metal dimer excited states, *Phys. Rev. A*, **52**, 311 (1995).
- [43] G. Herzberg, In *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules (second edition)*, (1950).
- [44] C.Cohen-Tannoudji, J.Dupont-Roc, and G.Grynberg, In Editions du CNRS, editor, *Mécanique Quantique*, (1988).
- [45] M. Marinescu, H. R. Sadeghpour, and A. Dalgarno, Dispersion coefficients for alkali-metal dimers, *Phys. Rev. A*, **49**, 982 (1994).
- [46] Charlotte E. Moore, In *Atomic Energy Levels*, (1971).
- [47] A. Beswick, Cours de Physique Moléculaire, In Université Paris-Sud, DEA Lasers et Matière, editor, .
- [48] N.Spies, Ph.d thesis, Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern, (1989).
- [49] U. Marvet and M. Dantus, Femtosecond photoassociation spectroscopy: coherent bond formation, *Chem. Phys. Lett.*, **245**, 393–399 (1995).
- [50] M.V. Korolkov, J. Manz, G.K. Paramonov, and B. Schmidt, Vibrationally state-selective photoassociation by infrared sub-picosecond laser pulses: model simulations for  $\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{OH}(v)$ , *Chem. Phys. Lett.*, **260**, 604–610 (1996).

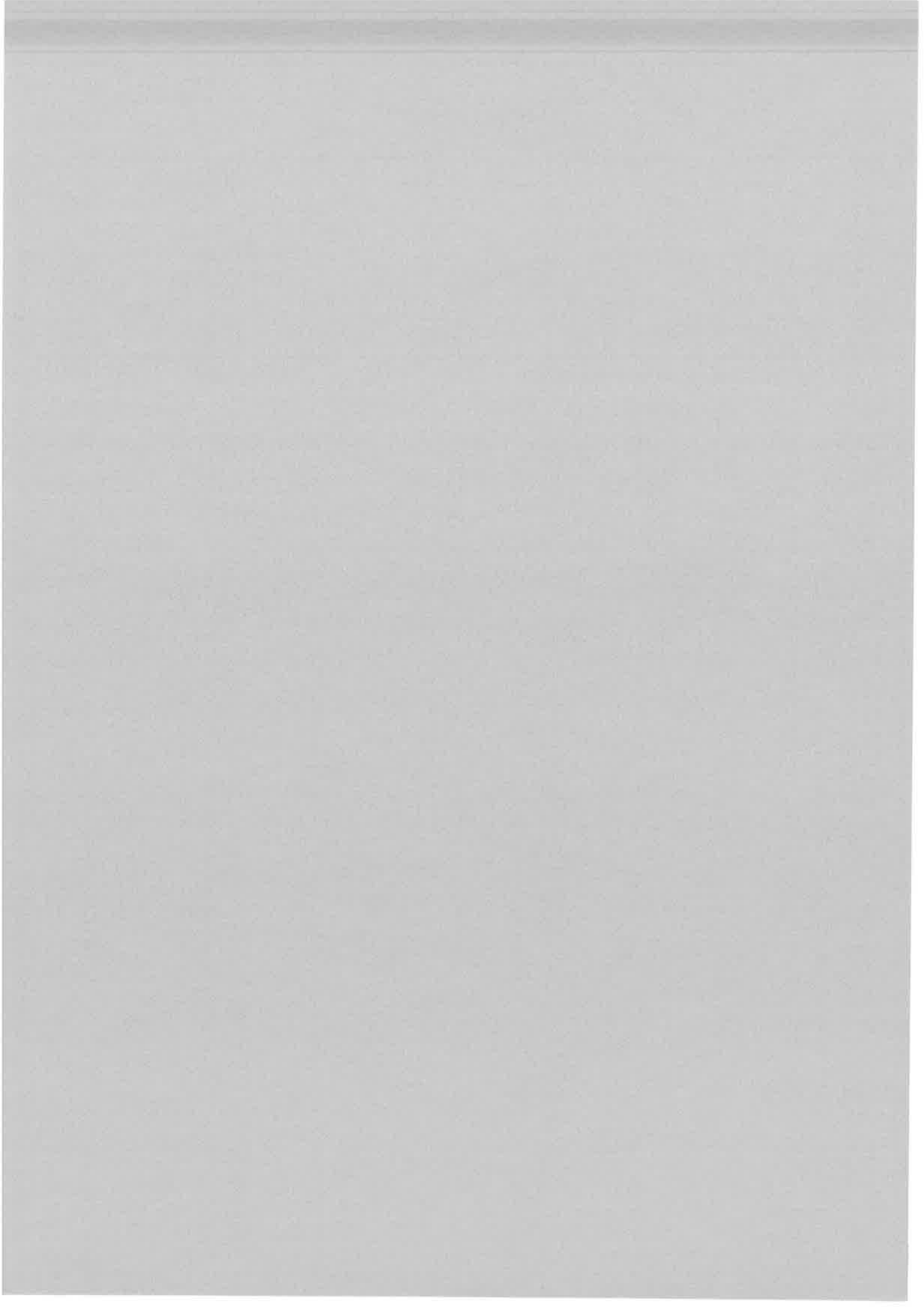
- [51] P. Backhaus, B. Schmidt, and M. Dantus, Control of photoassociation yield: A quantum dynamical study of the mercury system to explore the role of pulse duration from nanoseconds to femtoseconds., *Chem. Phys. Lett.*, page to appear (1997).
- [52] H. M. J. M. Boesten, C. C. Tsai, B. J. Verhaar, and D. J. Heinzen, Observation of a Shape Resonance in Cold-Atom Scattering by Pulsed Photoassociation, *Phys. Rev. Lett.*, **77**(26), 5194 (1996).
- [53] S.D. Gensemer and P.L. Gould, Ultracold Collisions Observed in Real Time, *Phys. Rev. Lett.*, **80**(5), 936 (1998).
- [54] Carl J. Williams and Paul S. Julienne, Molecular hyperfine structure in the photoassociation spectroscopy of laser cooled atoms, *J. Chem. Phys.*, **101**(3), 2634 (1994).
- [55] C.J. Williams, E. Tiesinga, and P.S. Julienne, Hyperfine structure of the  $Na_2 0_g^-$  long-range molecular state, *Phys. Rev. A*, **53**(4), R1939 (1996).
- [56] R. Napolitano, J. Weiner, C. J. Williams, and P. S. Julienne, Line Shapes of High Resolution Photoassociation Spectra of Optically Cooled Atoms, *Phys. Rev. Lett.*, **73**(10), 1352 (1994).
- [57] J. L. Bohn and P.S. Julienne, Semianalytic treatment of two-color photoassociation spectroscopy and control of cold atoms, *Phys. Rev. A*, **54**(6), R4637 (1996).
- [58] P. Pillet, A. Crubellier, A. Bleton, O. Dulieu, P. Nosbaum, I. Mourachko, and F. Masnou-Seeuws, Photoassociation in a gas of cold alkali atoms: I. Perturbative quantum approach, *J. Phys. B: Atomic Molecular and Optical Physics*, **30**, 2801–2820 (1997).
- [59] M. Machholm, A. Giusti-Suzor, and F.H. Mies, Photoassociation of atoms in ultracold collisions probed by wave-packets dynamics, *Phys. Rev. A*, **50**(6), 5025 (1994).
- [60] A. Vardi, D. Abrashkevich, E. Frishman, and M. Shapiro, Theory of radiative recombination with strong laser pulses and the formation of ultracold molecules via stimulated photo-recombination of cold atoms, *J. Chem. Phys.*, **107**(16), 6166 (1997).
- [61] D. Comparat, C. Drag, A. Fioretti, O. Dulieu, and P. Pillet, Photoassociative Spectroscopy and Formation of Cold Molecules in Cold Cesium Vapor: Trap-Loss Spectrum versus Ion Spectrum, *J. Molec. Spect.*, **195**, 229–235 (1999).
- [62] C.Cohen-Tannoudji, J.Dupont-Roc, and G.Grynberg, In Editions du CNRS, editor, *Processus d'interaction entre photons et atomes*, page 340, (1988).
- [63] The University of Texas at Austin Daniel A. Steck, Cesium  $D_2$  Line Data, document available on-line at <http://www.ph.utexas.edu> (February 1999).
- [64] R. Kosloff, Quantum Molecular Dynamics on Grids., In R. E. Wyatt and J. Z. Zhang, editor, *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions*, pages 185–230, Marcel Dekker, (1996).
- [65] E.A. McCullough and R.E. Wyatt, , *J. Chem. Phys.*, **51**, 1253 (1969).
- [66] E.A. McCullough and R.E. Wyatt, , *J. Chem. Phys.*, **54**, 3578 (1971).
- [67] M.D. Feit, J.A. Fleck Jr., , *J. Chem. Phys.*, **78**, 301 (1983).
- [68] D. Kosloff and R. Kosloff, A Fourier Method Solution for the Time Dependent Schrödinger equation as a Tool in Molecular Dynamics, *J. Comp. Phys.*, **52**, 35–53 (1983).
- [69] J. C. Light, I. P. Hamilton, and J. V. Lill, Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics, *J. Chem. Phys.*, **82**, 1400 (1985).

- [70] H. Tal Ezer and R. Kosloff, An Accurate and Efficient Scheme for Propagating the Time Dependent Schrödinger Equation., *J. Chem. Phys.*, **81**, 3967–3970 (1984).
- [71] R. Kosloff, Propagation Methods for Quantum Molecular Dynamics, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **45**, 145–178 (1994).
- [72] R. Kosloff, The Fourier Method, In C. Cerjan, editor, *Numerical Grid Methods and Their Application to Schrödinger's equation*, pages 175–194, Kluwer Academic Publishers, (1993).
- [73] A. Askar and A.S. Cakmac, , *J. Chem. Phys.*, **68**, 2794 (1978).
- [74] M.D. Feit, J.A. Fleck Jr., and A. Steiger, , *J. Comp. Phys.*, **47**, 412 (1982).
- [75] R. Kosloff and D. Kosloff, A Fourier Method Solution for the Time Dependent Schrödinger Equation: A Study of the Reaction  $H^+ + H_2$ ,  $D^+ + D_2$  and  $D^+ + H_2$ . , *J. Chem. Phys.*, **79**, 1823–1833 (1983).
- [76] R. Meyer, Trigonometric interpolation method for one-dimensional quantum mechanical problems, *J. Chem. Phys.*, **52**, 2053 (1970).
- [77] H.J. Nussbaumer, , In Springer-Verlag, editor, *Fast Fourier Transform and Convolution Algorithms*, 2nd ed., (1982).
- [78] U. Banin and A. Bartana and S. Ruhman and R. Kosloff, Impulsive excitation of coherent vibrational motion ground surface dynamics induced by intense short pulses, *J. Chem. Phys.*, **101**, 8461 (1994).
- [79] E. E. Nikitin, Theory of Non-Adiabatic Transitions. Recent Development of the Landau-Zener (Linear) Model, In H. Hartmann, Heidberg,..., editor, *Chemische Elementarprozesse*, page 43, (1968).
- [80] M. Foucrault, Ph. Millié, and J. P. Daudey, Non-perturbative method for core-valence correlation in pseudopotential calculations: application to the  $Rb_2$  and  $Cs_2$  molecules, *J. Chem. Phys.*, **96**, 1257 (1992).
- [81] C. Clay Marston and Gabriel G. Balint-Kurti, The fourier grid hamiltonian method for bound state eigenvalues and eigenfunctions, *J. Chem. Phys.*, **91**, 3571 (1989).
- [82] R. Kosloff and H. Tal-Ezer, A Direct Relaxation Method for Calculating Eigenfunctions and Eigenvalues of the Schrödinger Equation On a Grid., *Chem. Phys. Lett.*, **127**, 223–230 (1986).
- [83] R. Kosloff, Time Dependent Methods in Molecular Dynamics, *J. Phys. Chem.*, **92**, 2087–2100 (1988).
- [84] G. Balint-Kurti and A. Vibok, , In C. Cerjan, editor, *Numerical grid methods and their application to Schrödinger's equation*, page 412, Kluwer Academic, (1993).
- [85] M. Monnerville, *Contribution théorique à l'étude de la dynamique de processus indirects de type  $A + BC \rightarrow AB + C$  par l'approche quantique dépendante du temps*, Ph.D thesis, Université de Bordeaux I, (1991).
- [86] M. Monnerville and J. M. Robbe, Optical potential coupled to discrete variable representation for calculations of quibound states: application to the  $CO(b^1\Sigma^+ - D'1\Sigma^+)$  predissociating interaction, *J. Chem. Phys.*, **101**, 7580 (1994).
- [87] O. Dulieu and P. S. Julienne, Coupled channel bound states calculations for alkali dimers using the fourier grid method, *J. Chem. Phys.*, **103**, 60 (1995).

- [88] O. Dulieu, R. Kosloff, F. Masnou-Seeuws, and G. Pichler, Quasibound states in long-range alkali dimers: Grid method calculations, *J. Chem. Phys.*, **107**(24), 10633 (1997).
- [89] A. Crubellier, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, M. Elbs, H. Knockel, and E. Tiemann, Simple determination of  $\text{Na}_2$  scattering lengths using observed bound levels at the ground state asymptote., *Eur. Phys. J. D*, **6**, 211–220 (1999).



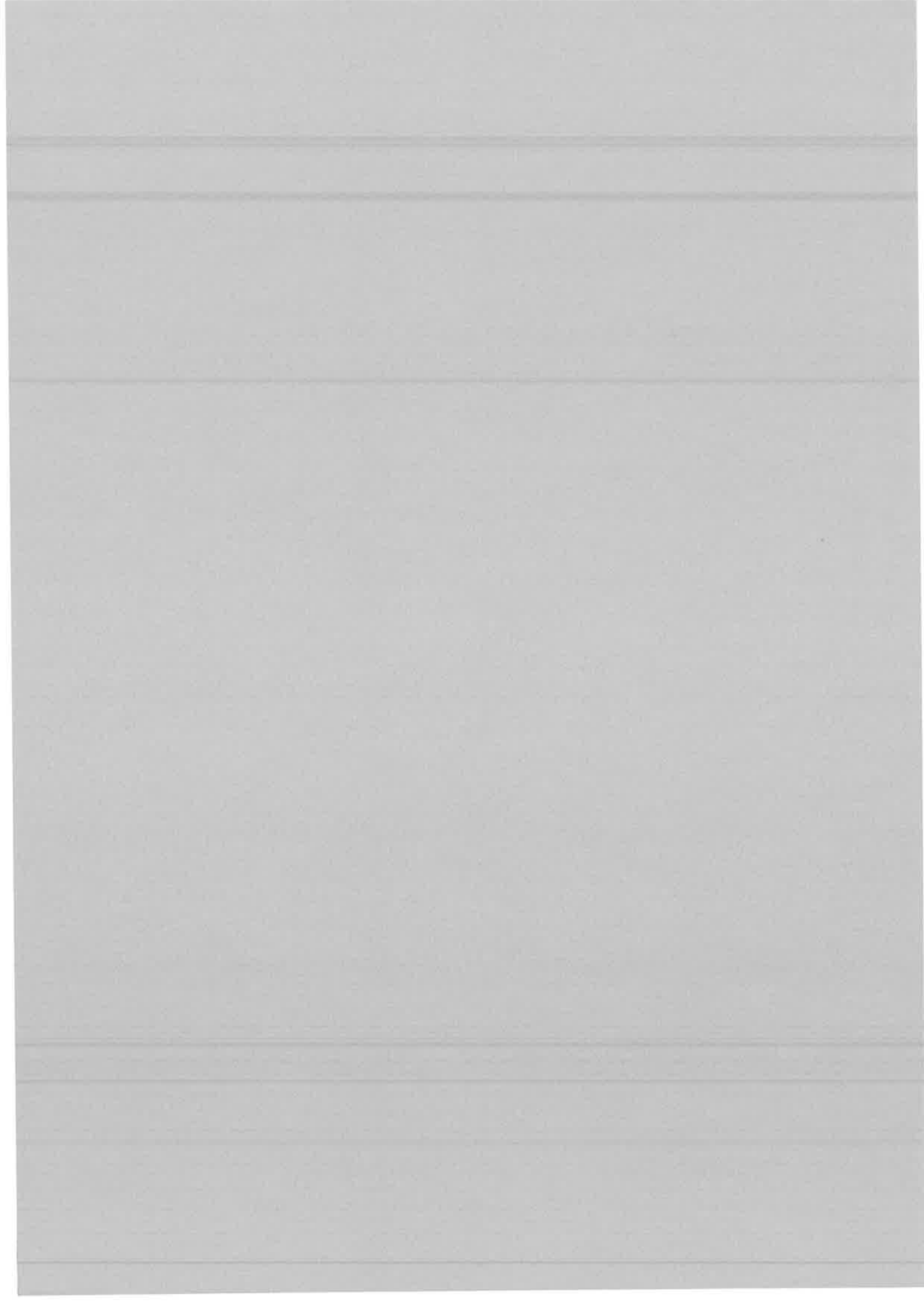


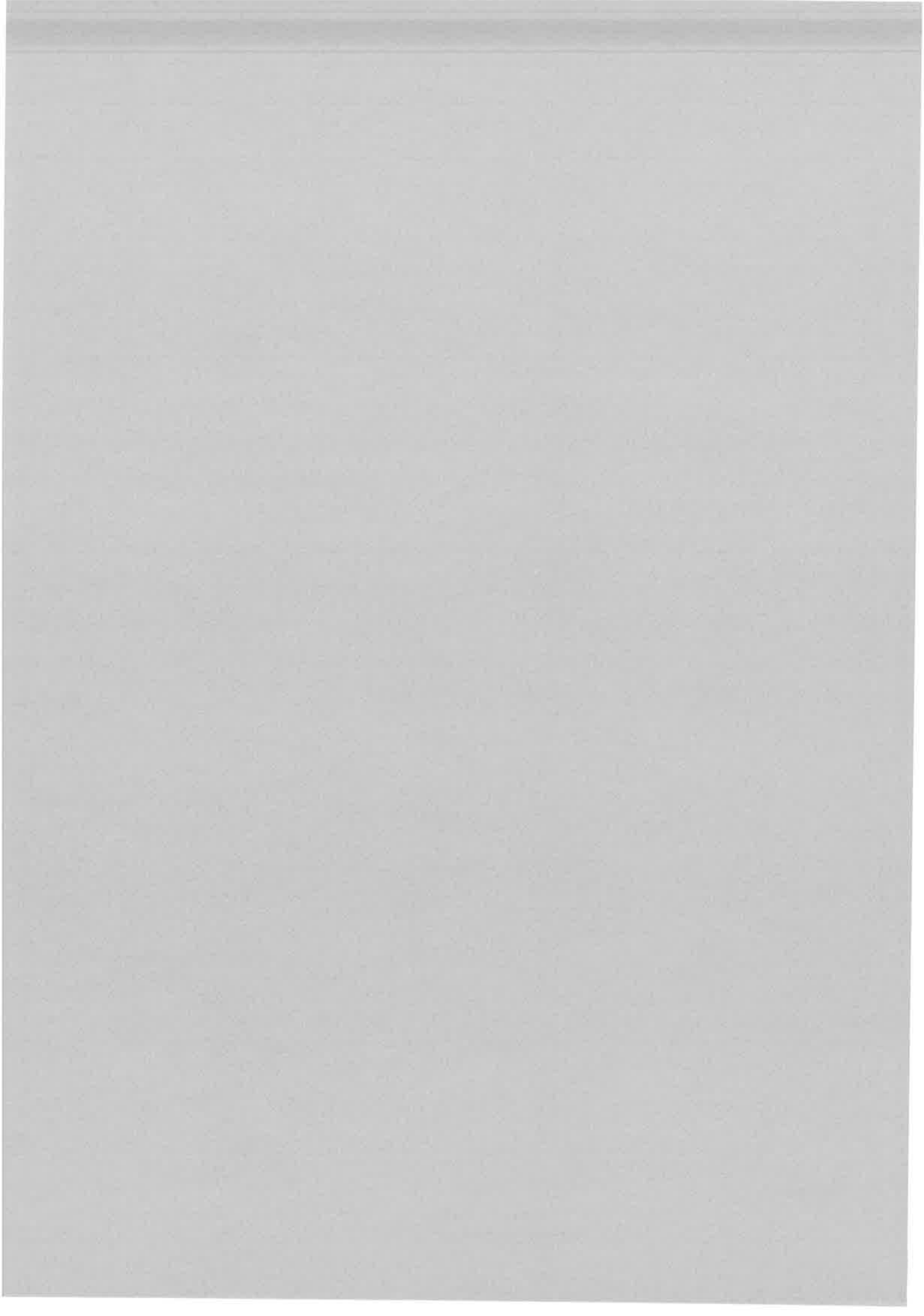


# Liste des Tables

- 2.1 Le rayon Le Roy ( $R_c$ ) et les coefficients  $C_3$  et  $C_6$ , valeurs calculées par Marinescu et Dalgarno [42], [45] (en *unités atomiques*). La dernière colonne montre la constante de structure fine atomique ( $E_{nP_{3/2}} - E_{nP_{1/2}} = \frac{3}{2}\mathcal{A}$ ). Les énergies  $E_{nP_{3/2}}$  et  $E_{nP_{1/2}}$  sont celles données par les Tables de Moore [46]. . . . . 17
- 5.1 Valeurs expérimentales  $E_{vJ}$  des énergies attribuées aux différentes J pour les structures  $G_1$  et  $G_2$  (les J correspondant aux raies géantes sont renforcés). L'erreur sur la pointée est de  $0.0001 \text{ cm}^{-1}$ . Pour une structure donnée, la constante rotationnelle  $B_v$  est déduite à partir de la relation:  $E_{vJ} = B_v J(J+1)$ . . . . . 122
- 5.2 Résultats du calcul à deux potentiels couplés pour la structure  $G_2$  et pour les deux niveaux voisins.  $n=138$  est un niveau localisé dans le puits externe  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$  ( $v_e = 82$ ).  $G_2$  est la structure avec une grande constante rotationnelle (pour  $J=0,1,2,3$  le niveau correspondant est  $n=139$ , pour  $J=4,5$  c'est  $n=140$ ). On a une loi linéaire des énergies en fonction de  $J(J+1)$ , ce qui fait qu'on peut déduire un  $B_v = 244.5 \text{ MHz}$  à partir de la relation:  $E_{vJ} = B_v J(J+1)$ . Le niveau couplé à  $G_2$  est un niveau localisé dans le puits externe, mais qui pour  $J=2$  (aussi pour  $J=3$ ) présente de l'effet tunnel, visible dans la valeur plus grande de la constante rotationnelle. . . . . 156
- 5.3 Résultats du calcul à deux potentiels couplés pour la structure  $G_1$  et pour quelques niveaux voisins. Pour les niveaux  $n=163, 164$  et  $165$  on peut observer un comportement quasi-linéaire des énergies  $E_{vJ}$  en fonction de  $J(J+1)$  seulement jusqu'à  $J=3$ . Donc, pour ces trois niveaux, les constantes  $B_v$  sont déduites à partir des valeurs des énergies pour  $J=0,1,2,3$ . . . . . 157
- 6.1 Niveaux vibrationnels obtenus autour de  $-1000 \text{ cm}^{-1}$ . . . . . 179
- 6.2 Niveaux vibrationnels obtenus autour de  $-500 \text{ cm}^{-1}$ . . . . . 181
- 6.3 Niveaux vibrationnels obtenus autour de  $-200 \text{ cm}^{-1}$ . . . . . 184
- 6.4 Niveaux vibrationnels obtenus autour de  $-200 \text{ cm}^{-1}$ . . . . . 185
- 6.5 Niveaux vibrationnels du puits interne  $0_g^-$ , obtenus autour de  $E_i = -80 \text{ cm}^{-1}$ , à partir d'un paquet initial avec  $E=-396 \text{ cm}^{-1}$ , figures 6.12. . . . . 190
- 6.6 Premiers niveaux vibrationnels du puits externe  $0_g^-$ , obtenus autour de  $E_i = -80 \text{ cm}^{-1}$ , à partir d'un paquet initial avec  $E=-68.3 \text{ cm}^{-1}$ , figures 6.13. . . . . 191
- 6.7 Niveaux vibrationnels du puits externe  $0_g^-$ , obtenus autour de  $E_i = -70 \text{ cm}^{-1}$ , à partir du paquet initial avec  $E=-396 \text{ cm}^{-1}$ , figures 6.14. . . . . 192
- 6.8 Niveaux vibrationnels du puits externe  $0_g^-$ , obtenus autour de  $E_i = -50 \text{ cm}^{-1}$ , à partir du paquet initial avec  $E=-55.65 \text{ cm}^{-1}$ , figures 6.15. . . . . 194

- 
- 6.9 Niveaux vibrationnels du puits interne  $0_g^-$ , obtenus pour  $E_i = -50 \text{ cm}^{-1}$ , à partir du paquet initial avec  $E = -395.71 \text{ cm}^{-1}$ , figures 6.16. . . . . 195
- 6.10 Niveaux vibrationnels  $0_g^-$ , obtenus autour de  $-20 \text{ cm}^{-1}$  (la valeur de  $E_i = -5 \text{ cm}^{-1}$ ), à partir du paquet initial avec  $E = -36.74 \text{ cm}^{-1}$ , figures 6.17. . . . . 196





## Liste des figures

- 2.1 Courbes des potentiels pour les états  $1_{g,u}$  et  $0_{g,u}^{+,-}$  du  $Na_2$ , qui correspondent à l'asymptote  $3s+3p$  ( $E_{3s} = 0$ ). Les états  $1_{g,u}$  ont été marqués avec a,b,c, pour les distinguer dans la présentation des moments dipolaires. . . . . 24
- 2.2 Moments dipolaires pour les transitions  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 1_g$  dans le cas du  $Na_2$ . Les courbes correspondent aux potentiels moléculaires notés a  $1_g$ , b  $1_g$  et c  $1_g$  sur la figure 2.1. a) Polarisation linéaire  $\pi$ . b) Polarisations circulaires  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ . . . . . 25
- 2.3 Moments dipolaires pour les transitions  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 0_g^-$  dans le cas du  $Na_2$ . Les potentiels moléculaires correspondantes sont montrés sur la figure 2.1. a) Polarisation linéaire  $\pi$ . b) Polarisations circulaires  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ . . . . . 25
- 2.4 Moments dipolaires pour les transitions  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 0_g^+$  dans le cas du  $Na_2$ . Polarisations circulaires  $\sigma_+$  ou  $\sigma_-$ . . . . . 26
- 2.5 Moments dipolaires pour les transitions  $^1\Sigma_g^+ \rightarrow 0_u^+$  dans le cas du  $Na_2$ . Polarisation linéaire  $\pi$ . . . . . 26
- 2.6 Moments dipolaires pour les transitions  $^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1_u$  dans le cas du  $Na_2$ . Polarisations circulaire  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ . Les trois courbes correspondent aux potentiels moléculaires notés a  $1_u$ , b  $1_u$  et c  $1_u$  sur la figure 2.1. . . . . 27
- 2.7 Courbes des potentiels pour les états  $1_{g,u}$  et  $0_{g,u}^{+,-}$  du  $K_2$ , qui correspondent à l'asymptote  $4s+4p$  ( $E_{4s} = 0$ ). Les états  $1_{g,u}$  ont été marqués avec a,b,c, pour les distinguer dans la présentation des moments dipolaires. . . . . 28
- 2.8 Moments dipolaires pour les transitions  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 1_g$  dans le cas du  $K_2$ . Les courbes correspondent aux potentiels moléculaires notés a  $1_g$ , b  $1_g$  et c  $1_g$  sur la figure 2.7. a) Polarisation linéaire  $\pi$ . b) Polarisations circulaires  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ . . . . . 28
- 2.9 Moments dipolaires pour les transitions  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 0_g^-$  dans le cas du  $K_2$ . Les potentiels moléculaires correspondantes sont montrés sur la figure 2.7. a) Polarisation linéaire  $\pi$ . b) Polarisations circulaires  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ . . . . . 29
- 2.10 Moments dipolaires pour les transitions  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 0_g^+$  dans le cas du  $K_2$ . Polarisations circulaires  $\sigma_+$  ou  $\sigma_-$ . . . . . 29
- 2.11 Moments dipolaires pour les transitions  $^1\Sigma_g^+ \rightarrow 0_u^+$  dans le cas du  $K_2$ . Polarisation linéaire  $\pi$ . . . . . 30
- 2.12 Moments dipolaires pour les transitions  $^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1_u$  dans le cas du  $K_2$ . Polarisations circulaire  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ . Les trois courbes correspondent aux potentiels moléculaires notés a  $1_u$ , b  $1_u$  et c  $1_u$  sur la figure 2.7. . . . . 30
- 2.13 Courbes des potentiels pour les états  $1_{g,u}$  et  $0_{g,u}^{+,-}$  du  $Rb_2$ , qui correspondent à l'asymptote  $5s+5p$  ( $E_{5s} = 0$ ). Les états  $1_{g,u}$  ont été marqués avec a,b,c, pour les distinguer dans la présentation des moments dipolaires. . . . . 31

- 2.14 Moments dipolaires pour les transitions  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 1_g$  dans le cas du  $Rb_2$ . Les courbes correspondent aux potentiels moléculaires notés a  $1_g$ , b  $1_g$  et c  $1_g$  sur la figure 2.13. a) Polarisation linéaire  $\pi$ . b) Polarisation circulaire  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ . . . . . 32
- 2.15 Moments dipolaires pour les transitions  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 0_g^-$  dans le cas du  $Rb_2$ . Les potentiels moléculaires correspondants sont montrés sur la figure 2.13. a) Polarisation linéaire  $\pi$ . b) Polarisation circulaire  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ . . . . . 32
- 2.16 Moments dipolaires pour les transitions  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 0_g^+$  dans le cas du  $Rb_2$ . Polarisation circulaire  $\sigma_+$  ou  $\sigma_-$ . . . . . 33
- 2.17 Moments dipolaires pour les transitions  $^1\Sigma_g^+ \rightarrow 0_u^+$  dans le cas du  $Rb_2$ . Polarisation linéaire  $\pi$ . . . . . 33
- 2.18 Moments dipolaires pour les transitions  $^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1_u$  dans le cas du  $Rb_2$ . Polarisation circulaire  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ . Les trois courbes correspondent aux potentiels moléculaires notés a  $1_u$ , b  $1_u$  et c  $1_u$  sur la figure 2.13. . . . . 34
- 2.19 Courbes des potentiels pour les états  $1_{g,u}$  et  $0_{g,u}^{+,-}$  du  $Cs_2$ , qui correspondent à l'asymptote  $6s+6p$  ( $E_{6s} = 0$ ). Les états  $1_{g,u}$  ont été marqués avec a,b,c, pour les distinguer dans la présentation des moments dipolaires. . . . . 35
- 2.20 Moments dipolaires pour les transitions  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 1_g$  dans le cas du  $Cs_2$ . Les courbes correspondent aux potentiels moléculaires notés a  $1_g$ , b  $1_g$  et c  $1_g$  sur la figure 2.19. a) Polarisation linéaire  $\pi$ . b) Polarisation circulaire  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ . . . . . 35
- 2.21 Moments dipolaires pour les transitions  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 0_g^-$  dans le cas du  $Cs_2$ . Les potentiels moléculaires correspondants sont montrés sur la figure 2.19. a) Polarisation linéaire  $\pi$ . b) Polarisation circulaire  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ . . . . . 36
- 2.22 Moments dipolaires pour les transitions  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 0_g^+$  dans le cas du  $Cs_2$ . Polarisation circulaire  $\sigma_+$  ou  $\sigma_-$ . . . . . 36
- 2.23 Moments dipolaires pour les transitions  $^1\Sigma_g^+ \rightarrow 0_u^+$  dans le cas du  $Cs_2$ . Polarisation linéaire  $\pi$ . . . . . 37
- 2.24 Moments dipolaires pour les transitions  $^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1_u$  dans le cas du  $Cs_2$ . Polarisation circulaire  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ . Les trois courbes correspondent aux potentiels moléculaires notés a  $1_u$ , b  $1_u$  et c  $1_u$  sur la figure 2.19. . . . . 37
- 3.1 Potentiels électroniques  $U_G(R)$ ,  $U_E(R)$ . L'état fondamental est l'état  $a^3\Sigma_u^+$  du  $Cs_2$ , ayant comme limite de dissociation  $6^2S_{1/2} + 6^2S_{1/2}$ . L'état excité est l'état attractif  $1_g$ , qui dissocie vers  $6^2S_{1/2} + 6^2P_{3/2}$ . L'origine des énergies est  $6^2S_{1/2} + 6^2S_{1/2}$ . . . . . 48
- 3.2 Les potentiels électroniques croisés  $U'_G(R)$  et  $U'_E(R)$ , dont la différence asymptotique en énergie est égale à  $\hbar\Delta_L$ . Ici l'origine des énergies est  $6^2S_{1/2} + 6^2P_{3/2}$ . . . . . 50
- 3.3 Photoassociation  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 1_g$ , à  $R=150$  ua. Potentiels électroniques de l'état fondamental  $a^3\Sigma_u^+$  du  $Cs_2$  (limite de dissociation  $6s+6s$ ) et de l'état excité  $1_g$ , qui dissocie vers  $6s + 6P_{3/2}$ . L'origine des énergies est  $6s + 6s$ . . . . . 70
- 3.4 a) Paquet initial dans l'état  $^3\Sigma_u^+$ , avec la **largeur a=10 ua**. b) Croisement des potentiels  $1_g$  et  $^3\Sigma_u^+$ , correspondant au décalage  $\hbar\Delta_L = 1 \text{ cm}^{-1}$ . c) Évolution des populations sur les deux voies, pour le couplage  $\hbar\Omega = 0.0584 \text{ cm}^{-1}$ . Entre 2000 et 2400 ps on voit des oscillations de Rabi avec la période  $T_{Rabi} \approx 280$  ps. . . . . 73



- 3.5 Évolution temporelle des paquets d'ondes (paquet initial  ${}^3\Sigma_u^+$  de largeur  $a = 10 \text{ ua}$ ) jusqu'à 600 ps, interval temporel qui correspond à la période d'oscillation classique dans le puits  $1_g$  à l'énergie de  $-1 \text{ cm}^{-1}$ . Les flèches horizontales indiquent la vibration dans le puits, celles verticales l'effet du couplage au point de croisement. . . . . 74
- 3.6 Évolution temporelle des paquets d'ondes dans l'intervall [700 - 1600] ps. . . . . 74
- 3.7 Évolution temporelle des paquets d'ondes dans l'intervall [1800 - 2400] ps. . . . . 75
- 3.8 a) Paquet initial dans l'état  ${}^3\Sigma_u^+$  d'extension spatiale plus petite: **largeur a=5 ua**, dans les mêmes conditions que dans le cas précédent. b) Croisement des potentiels  $1_g$  et  ${}^3\Sigma_u^+$ , correspondant au décalage  $\hbar\Delta_L = 1 \text{ cm}^{-1}$ . c) Évolution des populations sur les deux voies, pour le couplage  $\hbar\Omega = 0.0584 \text{ cm}^{-1}$ . . . . . 75
- 3.9 Potentiels électroniques de l'état fondamental  $a^3\Sigma_u^+$  du  $Cs_2$ , ayant comme limite de dissociation  $6^2S_{1/2} + 6^2S_{1/2}$  et de l'état excité  $0_g^-$ , qui dissocie vers  $6^2S_{1/2} + 6^2P_{3/2}$ . L'origine des énergies est  $6^2S_{1/2} + 6^2S_{1/2}$ . . . . . 78
- 3.10 Les potentiels électroniques croisés  $U'_G(R)$  et  $U'_E(R)$ , des états  $a^3\Sigma_u^+$  et  $0_g^-$ , utilisés dans le calcul avec des paquets d'ondes. Leur différence asymptotique est égale à  $\hbar\Delta_L$ . Ici l'origine des énergies est  $6^2S_{1/2} + 6^2P_{3/2}$ . . . . . 78
- 3.11 **Cas A.** a) Paquet initial gaussien  ${}^3\Sigma_u^+$ , centré au croisement, avec la **largeur a=5 ua**. b) Croisement des potentiels  $0_g^-$  et  ${}^3\Sigma_u^+$ , correspondant au décalage  $\hbar\Delta_L = 10 \text{ cm}^{-1}$ , situé en-dessous de la bosse du potentiel  $0_g^-$ , dont la hauteur va jusqu'à  $-5 \text{ cm}^{-1}$ . c) Évolution des populations sur les deux voies, pour le couplage  $\hbar\Omega = 0.026 \text{ cm}^{-1}$ . 80
- 3.12 **Cas A.** Évolution temporelle des paquets d'ondes (paquet initial  ${}^3\Sigma_u^+$  de largeur  $a = 5 \text{ ua}$ ). On voit la formation d'un état vibrationnel lié  $0_g^-$  ( $v=103$ ), et l'effet tunnel vers le puits interne. Vibration des paquets dans les puits de potentiel. La diminution de la population  $0_g^-$  accompagnée de vibration conduit à la disparition de la population de la zone interne: à  $t=600 \text{ ps}$  l'effet tunnel n'est plus "visible". . . 81
- 3.13 **Cas A.** a) Paquet initial  ${}^3\Sigma_u^+$  avec une largeur  $a = 10 \text{ ua}$ . b) Paquet  ${}^3\Sigma_u^+$  à  $t=1000 \text{ ps}$ . c) Paquet  $0_g^-$  à  $t=1000 \text{ ps}$ . d) Évolution des populations sur les deux voies. . . . 81
- 3.14 **Cas B.** a) Paquet initial gaussien  ${}^3\Sigma_u^+$ , avec la **largeur a=10 ua**. b) Croisement des potentiels  $0_g^-$  et  ${}^3\Sigma_u^+$ , correspondant au décalage  $\hbar\Delta_L = 5 \text{ cm}^{-1}$ . c) Évolution des populations sur les deux voies, pour le couplage  $\hbar\Omega = 0.026 \text{ cm}^{-1}$ . . . . . 82
- 3.15 **Cas B,**  $\hbar\Delta_L = 5 \text{ cm}^{-1}$ . Évolution temporelle des paquets d'ondes. Formation d'un état vibrationnel avec  $v=121$ . . . . . 83
- 3.16 **C.** a) Paquet initial gaussien  ${}^3\Sigma_u^+$ , centré au croisement, avec la **largeur a=10 ua**. b) Croisement des potentiels  $0_g^-$  et  ${}^3\Sigma_u^+$ , correspondant au décalage  $\hbar\Delta_L = 3 \text{ cm}^{-1}$ , situé au-dessus du sommet de la bosse du potentiel  $0_g^-$ . c) Évolution des populations sur les deux voies, pour le couplage  $\hbar\Omega = 0.026 \text{ cm}^{-1}$ . . . . . 83
- 3.17 **Cas C,**  $\hbar\Delta_L = 3 \text{ cm}^{-1}$ . Évolution temporelle des paquets d'ondes. L'état vibrationnel formé a  $v=133$ . . . . . 84
- 3.18 **D.** a) Paquet initial gaussien  ${}^3\Sigma_u^+$ , centré au croisement, avec la **largeur a=10 ua**. b) Croisement des potentiels  $0_g^-$  et  ${}^3\Sigma_u^+$ , correspondant au décalage  $\hbar\Delta_L = 2 \text{ cm}^{-1}$ , situé au-dessus du sommet de la bosse du potentiel  $0_g^-$ . c) Évolution des populations sur les deux voies, pour le couplage  $\hbar\Omega = 0.026 \text{ cm}^{-1}$ . . . . . 85
- 3.19 **Cas D,**  $\hbar\Delta_L = 2 \text{ cm}^{-1}$ . Évolution temporelle des paquets d'ondes. L'état vibrationnel formé a  $v=140$ . Les flèches horizontales montrent la vibration dans les puits, les flèches verticales l'effet du couplage localisé au croisement. . . . . 85

- 3.20 Évolution de la population  $0_g^-$  pour différents  $\hbar\Delta_L$ . Le passage sur la voie excitée croit avec la diminution de  $\hbar\Delta_L$ . . . . . 86
- 3.21 Fonctions vibrationnelles obtenues pour différents  $\hbar\Delta_L$  au cours de la photoassociation 87
- 3.22  $\hbar\Delta_L = 12.51 \text{ cm}^{-1}$ . a) Paquet initial  $^3\Sigma_u^+$ . b) Le paquet  $^3\Sigma_u^+$  à  $t=350 \text{ ps}$ . c) Puits de potentiel  $^3\Sigma_u^+$ . d) Puits de  $0_g^-$  modifié, avec le sommet de la bosse à  $1 \text{ cm}^{-1}$ . (pour les deux potentiels l'origine des énergies est  $6s + 6p^2 P_{3/2}$ ) e) État vibrationnel formé par photoassociation dans le puits externe  $0_g^-$ , à  $t=350 \text{ ps}$ . f) L'évolution des populations sur les deux voies couplés. . . . . 88
- 3.23 a) Paquet initial gaussien  $^3\Sigma_u^+$ , centré au croisement, avec la **largeur  $a=10 \text{ ua}$** . b) Croisement des potentiels  $0_g^-$  et  $^3\Sigma_u^+$ , correspondant au décalage  $\hbar\Delta_L = 3 \text{ cm}^{-1}$ , où un niveau du puits interne du potentiel  $0_g^-$  est présent. c) Évolution des populations sur les deux voies, pour le couplage  $\hbar\Omega = 0.026 \text{ cm}^{-1}$ . . . . . 89
- 3.24  $\hbar\Delta_L = 3 \text{ cm}^{-1}$ . Évolution temporelle des paquets d'ondes. . . . . 90
- 3.25  $\hbar\Delta_L = 3 \text{ cm}^{-1}$ . Évolution temporelle des paquets d'ondes. . . . . 90
- 3.26  $\hbar\Delta_L = 1 \text{ cm}^{-1}$ . a) Paquet initial  $^3\Sigma_u^+$ , avec  $R_0 = 132 \text{ ua}$ ,  $p_0 = -0.012 \text{ ua}$  et  $a=10 \text{ ua}$ . b) Le paquet  $^3\Sigma_u^+$  à  $t=600 \text{ ps}$ . c) Puits de potentiel  $^3\Sigma_u^+$ . d) Puits  $0_g^-$  modifié (sommet de la bosse à  $1 \text{ cm}^{-1}$ ). L'origine des énergies est  $6s + 6p^2 P_{3/2}$ . e) État vibrationnel formé par photoassociation dans le puits externe  $0_g^-$ , à  $t=600 \text{ ps}$ , avec  $v_{ext} = 119$ . f) L'évolution des populations sur les deux voies couplées. . . . . 91
- 3.27 a) Paquets initiaux  $^3\Sigma_u^+$  de largeurs différentes:  $a=10$  et  $20 \text{ ua}$ . b) Potentiels couplés,  $\hbar\Delta_L = 2 \text{ cm}^{-1}$ . c) Évolution des populations pour deux largeurs différentes du paquet initial gaussien. . . . . 92
- 3.28 a) Paquets initiaux  $^3\Sigma_u^+$  d'impulsions  $p_0$  différentes. b) Potentiels couplés,  $\hbar\Delta_L = 2 \text{ cm}^{-1}$ . c) Évolution de la population dans l'état excité  $0_g^-$  pour trois impulsions différentes du paquet initial:  $p_0 = -0.012, -0.1, -1 \text{ ua}$ . . . . . 93
- 3.29 Évolution temporelle des paquets d'ondes dans le cas où le paquet initial a une grande impulsion,  $p_0 = -1 \text{ ua}$ . À  $t=0$ , le paquet initial était centré à  $R_0 = 104 \text{ ua}$  (figure 3.28a). . . . . 94
- 4.1 **Cas A.** a) Fonction vibrationnelle  $1_g, v=290, E_{init} = -0.99 \text{ cm}^{-1}$ , qui est l'état initial du processus. b) Croisement des potentiels  $1_g$  et  $^3\Sigma_u^+$ , correspondant au décalage  $\hbar\Delta_L = 1 \text{ cm}^{-1}$ . c) Évolution des populations sur les deux voies, correspondant au couplage  $\hbar\Omega = 0.367 \text{ cm}^{-1}$ . Oscillations de Rabi avec la période  $T_{Rabi} = \frac{\pi}{\Omega} = 45.45 \text{ ps}$ . 102
- 4.2 **Cas A.** Evolution temporelle des paquets d'onde sur une période de temps courte, montrant le passage d'une voie à l'autre au cours des oscillations de Rabi. Le transfert se fait principalement aux grandes distances, parce que c'est là que l'amplitude de la probabilité de la fonction d'onde  $1_g$  est maximale. Il y a une battement entre les deux états, dans la région du point de croisement. . . . . 103
- 4.3 **Cas A.** Stades dans l'évolution temporelle des paquets d'onde sur une durée plus longue. Mouvement des paquets dans les puits de potentiel et sortie dans le continuum. . . . . 104

- 4.4 **Cas B.** a) Fonction vibrationnelle  $1_g$ ,  $v=290$ ,  $E_{init} = -0.99 \text{ cm}^{-1}$  (même état initial que pour le cas A. b) Croisement des potentiels  $1_g$  et  ${}^3\Sigma_u^+$ , correspondant au décalage  $\hbar\Delta_L = 1 \text{ cm}^{-1}$ . c) Évolution des populations sur les deux voies, correspondant au couplage  $\hbar\Omega = 0.0584 \text{ cm}^{-1}$ . La transition lié  $\rightarrow$  continuum est faiblement modulée par des oscillations de Rabi. La période calculée  $T_{Rabi} = \frac{\pi}{\Omega} \approx 286 \text{ ps}$  est plus grande que la modulation qui peut être observée sur la figure (entre 120 et 350 ps, donnant une période de 230 ps). . . . . 105
- 4.5 **Cas B.** Évolution temporelle des paquets d'onde montrant la la transition  $1_g$  lié  $\rightarrow$  continuum  ${}^3\Sigma_u^+$ . . . . . 106
- 4.6 **Cas C.** a) L'état initial du processus est la fonction vibrationnelle  $1_g$ ,  $v=259$ ,  $E_{init} = -4.3 \text{ cm}^{-1}$ . b) Le potentiel  $1_g$ , origine des énergie  $6s + 6p_{3/2}$ . c) Le potentiel  ${}^3\Sigma_u^+$  correspondant au  $\hbar\Delta_L = 5 \text{ cm}^{-1}$ , l'origine des énergies étant la même. d) Les potentiels  $1_g$  et  ${}^3\Sigma_u^+$ , qui se croisent à  $\hbar\Delta_L = 5 \text{ cm}^{-1}$ . La position de l'état initial est montrée sur la figure. . . . . 109
- 4.7 **Cas C** a) Évolution des populations sur les deux voies, correspondant au couplage  $\hbar\Omega = 1 \text{ cm}^{-1}$ . Oscillations de Rabi avec la période  $T_{Rabi} = \frac{\pi}{\Omega} = 16.68\text{ps}$ . "Revival" des oscillations de Rabi avec la période  $T_{rev} = 400\text{ps}$  b) Fonction d'autocorrélation  $1_g: \langle \chi_E(R; t) | \chi_E(R; 0) \rangle$ . . . . . 110
- 4.8 L'évolution temporelle des paquets d'onde. La forme des paquets au moments de maximum du revival des oscillations de Rabi, à  $t= 400 \text{ ps}$  et  $800 \text{ ps}$ , montre la reconstruction du paquet  $1_g$  aux grandes distances. Le paquet  ${}^3\Sigma_u^+$  sort dans le continuum (le mouvement est celui d'un paquet gaussien "libre" qui s'élargit). . . . . 111
- 4.9 **Cas D.** a) L'état initial du processus est la fonction vibrationnelle  $1_g$ ,  $v=259$ ,  $E_{init} = -4.3 \text{ cm}^{-1}$ . b) Le potentiel  $1_g$ , origine des énergie  $6s + 6p_{3/2}$ . c) Le potentiel  ${}^3\Sigma_u^+$  correspondant au  $\hbar\Delta_L = 4.3 \text{ cm}^{-1}$ , l'origine des énergies étant la même. d) Les potentiels  $1_g$  et  ${}^3\Sigma_u^+$ , qui se croisent à  $\hbar\Delta_L = 4.3 \text{ cm}^{-1}$ . La position de l'état initial est montrée sur la figure. . . . . 112
- 4.10 **Cas D.** a) Évolution des populations sur les deux voies, correspondant au couplage  $\hbar\Omega = 1 \text{ cm}^{-1}$ . Les oscillations rapides sont les oscillations de Rabi avec la période  $T_{Rabi} = \frac{\pi}{\Omega} = 16.68\text{ps}$ . b) Fonction d'autocorrélation  $1_g: \langle \chi_E(R; t) | \chi_E(R; 0) \rangle$  . . . . 113
- 4.11 **Cas D.** L'évolution temporelle des paquets d'onde, qui montre un échange intense de populations entre les deux voies. Le mouvement des deux paquets dans les puits de potentiel est très intense. Il n'y a pas de sortie du paquet  ${}^3\Sigma_u^+$  dans le continuum, mais seulement un couplage permanent qui transfère la population d'une voie à l'autre. . . 114
- 5.1 Transitions moléculaires dans l'expérience de photoassociation du Cs [25]. a) Photoassociation des deux atomes de Cs dans l'état fondamental, qui forment un état vibrationnel de l'état excité  $0_g^-(6s^2S_{1/2} + 6p^2P_{3/2})$ . L'émission spontanée vers l'état fondamental  $a^3\Sigma_u^+$  de la molécule de  $Cs_2$  est indiquée par une flèche. b) Détection des ions moléculaires  $Cs_2^+$ . . . . . 119
- 5.2 Le spectre expérimental de photoassociation (le nombre quantique vibrationnel  $v$  dénombre les niveaux du puits externe; dans le texte on l'a appelé  $v_e$ ). Extrait de l'article Fioretti et al [25], figure 4. . . . . 120

- 5.3 **Structure  $G_1$** , avec une raie géante située à  $-2.14 \text{ cm}^{-1}$  ( $J=3$ ). a) et b) Spectre expérimental en fonction du detuning. a) Détail dans la zone de la raie géante correspondant à  $J=3$  dans la progression rotationnelle. b) Le spectre expérimental avec l'identification des raies de  $J=0$  à  $J=6$ . La structure rotationnelle des niveaux du puits externe  $v_e = 103, 104, 105$  n'est pas résolue. c) Croissance linéaire des énergies des niveaux attribués aux différents  $J$  en fonction de  $J(J+1)$ . La pente de cette droite donne une constante rotationnelle  $B_v = 137 \pm 4 \text{ MHz}$ . . . . . 122
- 5.4 **Structure  $G_2$** , avec plusieurs raies géantes située autour de  $-6.155 \text{ cm}^{-1}$ . a) Spectre expérimental en fonction du detuning. Identification d'une progression rotationnelle, avec l'attribution en  $J$  marquée sur la figure. La composante  $J=0$  est difficile à attribuer, car elle est superposée sur le niveau  $v_e = 80$  du puits externe. b) Croissance linéaire des énergies des niveaux en fonction de  $J(J+1)$ , donnant une constante rotationnelle  $B_v = 243 \pm 8 \text{ MHz}$  (l'erreur vient de la difficulté d'attribution). . . . . 123
- 5.5 Détails de la raie géante  $G_3$  située autour de  $-6.43 \text{ cm}^{-1}$ . a) et b) Spectre expérimental en fonction du detuning. L'identification d'une progression rotationnelle n'est pas sûre. c) Représentation des énergies attribués aux différents  $J$  en fonction de  $J(J+1)$ . 125
- 5.6 Potentiel  $0_g^-(6s^2S_{1/2} + 6p^2P_{3/2})$  du  $Cs_2$  (cas c de Hund) construit à partir des potentiels  $^3\Sigma_g^+(6s, 6p)$  et  $^3\Pi_g(6s, 6p)$  en mettant la structure fine atomique du niveau  $6p$ . Avec des cercles est représenté le potentiel RKR. . . . . 133
- 5.7 Les constantes rotationnelles des niveaux vibrationnels du potentiel  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$  du  $Cs_2$  en fonction d'énergie (la hauteur de la bosse  $\approx -5 \text{ cm}^{-1}$ ), pour  $J=0$ . a) zone des deux puits, interne et externe. b) zone énergétique du puits externe . . . . . 136
- 5.8 Fonctions vibrationnelles du dernier niveau du puits interne ( $v = 103$ ) du potentiel  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$ , et des niveaux voisins. . . . . 137
- 5.9 Constantes rotationnelles du potentiel  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$  modifié (bosse montée à  $2 \text{ cm}^{-1}$  au-dessus de la limite de dissociation) - étoiles. Comparaison avec le potentiel initial - carrés. . . . . 138
- 5.10 Potentiels moléculaires  $0_g^-(6s + 6p^2P_{3/2})$  et  $0_g^-(6s + 5d^2D_{3/2})$  (trait plein) dans le cadre du cas c de Hund. Structure fine moléculaire. Calcul de Spies. . . . . 140
- 5.11 Zone du croisement évité des potentiels adiabatiques  $0_g^-(6s + 6p^2P_{3/2})$  et  $0_g^-(6s + 5d^2D_{3/2})$ , notés  $V_1^{ad}$  et  $V_2^{ad}$ . Les lignes pointillés indiquent la diabatisation. . . . . 141
- 5.12 Comparaison des potentiels adiabatiques  $V_1^{ad}$  et  $V_2^{ad}$  (trait plein), avec le potentiel initial  $V_1$  (trait pointillé). . . . . 142
- 5.13 Potentiel diabatique  $V_1^d$  construit d'après Spies (structure fine atomique  $6p$  et  $5d$ ) - trait plein. Potentiel  $V_1$  initial (structure fine  $6p$ ) - trait pointillé. Origine des énergies:  $6s + 6P_{3/2}$ . . . . . 142
- 5.14 Zone de la bosse et du puits externe: Potentiel  $V_1^d$  diabatique construit d'après Spies - trait plein, potentiel  $V_1$  initial - trait pointillé, potentiel RKR - long dashed. . . . . 143
- 5.15 Potentiels diabatiques ( $V_1^d(R)$  et  $V_2^d(R)$ ) utilisés dans le calcul des valeurs et vecteurs propres pour deux voies couplées:  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$  (trait plein) et  $0_g^-(6s + 5d)$  (trait pointillé). Origine des énergies:  $6s + 6P_{3/2}$ . . . . . 144
- 5.16 a) Constantes rotationnelles des potentiels  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$  ( $V_1^d$ ) et  $0_g^-(6s + 5d)$  ( $V_2^d$ ) pris séparément. b) Constantes rotationnelles des potentiels couplés ( $J=0$ ). L'intensité du couplage est de  $0.000258 \text{ ua}$ . . . . . 145

- 5.17 a) Constantes rotationnelles des potentiels modifiés  $0_g^-(6s+6P_{3/2})$  et  $0_g^-(6s+5d)$  pris séparément. b) Constantes rotationnelles des potentiels couplés ( $J=0$ ). L'intensité du couplage est de  $0.000258 ua$ . Nous rappelons que, dans le spectre expérimental, les structures  $G_1$  et  $G_2$  se situent autour de  $-2.14 cm^{-1}$  et  $-6.15 cm^{-1}$ . . . . . 148
- 5.18 Constantes rotationnelles des potentiels couplés, pour  $J=0,1,2,3$ . L'effet tunnel change légèrement avec  $J$ . Il faut remarquer les niveaux  $n=139,140$  situés autour de  $-6.15 cm^{-1}$ , pour  $J=2$ . . . . . 150
- 5.19 Les modules carrés des amplitudes des fonctions d'ondes vibrationnelles pour deux voies couplées pour les niveaux  $n=138, 139, 140$  ( $J=0$ ), situés autour de  $-6 cm^{-1}$ . Le nombre vibrationnel  $v_e$  correspond au puits externe. En bas est représenté la zone des potentiels où sont localisés les niveaux. . . . . 151
- 5.20 Les modules carrés des amplitudes des fonctions d'ondes vibrationnelles pour deux voies couplées pour les niveaux  $n=162, 163, 164$  ( $J=0$ ), situés autour de  $-2 cm^{-1}$ . On a marqué aussi le nombre vibrationnel  $v_e$  correspondant au puits externe. En bas est représentée la zone des potentiels où sont localisés les niveaux. . . . . 151
- 5.21 Modules carrés des amplitudes des fonctions d'ondes vibrationnelles pour deux voies couplées, pour  $J=1$ . Niveaux autour de  $-6 cm^{-1}$ . . . . . 153
- 5.22 Modules carrés des amplitudes des fonctions d'ondes vibrationnelles pour deux voies couplées, pour  $J=1$ . Niveaux autour de  $-2 cm^{-1}$ . . . . . 153
- 5.23 Modules carrés des amplitudes des fonctions d'ondes vibrationnelles pour deux voies couplées, pour  $J=2$ . Niveaux autour de  $-6 cm^{-1}$ . . . . . 154
- 5.24 Modules carrés des amplitudes des fonctions d'ondes vibrationnelles pour deux voies couplées, pour  $J=2$ . Niveaux autour de  $-2 cm^{-1}$ . . . . . 154
- 5.25 Modules carrés des amplitudes des fonctions d'ondes vibrationnelles pour deux voies couplées, pour  $J=3$ . Niveaux autour de  $-6 cm^{-1}$ . . . . . 155
- 5.26 Modules carrés des amplitudes des fonctions d'ondes vibrationnelles pour deux voies couplées, pour  $J=3$ . Niveaux autour de  $-2 cm^{-1}$ . . . . . 155
- 5.27 Comparaison avec le spectre expérimental pour la **structure**  $G_2$ . Les énergies des niveaux vibrationnels sont représentés en fonction de  $J(J+1)$ . **Expérience** - carrés noirs,  $B_v = 243 \pm 8 MHz$ . **Calcul** - étoiles,  $B_v = 244.5 MHz$  . . . . . 158
- 5.28 Comparaison avec le spectre expérimental pour la **structure**  $G_1$ . Les énergies des niveaux vibrationnels en fonction de  $J(J+1)$ . **Expérience** - carrés noirs,  $B_v = 137 \pm 4 MHz$ . **Calcul** avec des potentiels couplés - niveaux:  $n=162$  (triangles),  $n=163$  (étoiles)  $n=164$  (cercles) et  $n=165$  (carrées). Pour ces derniers trois niveaux, une loi quasi-linéaire des énergies en fonction de  $J(J+1)$  s'arrête à  $J=3$ , à cause du fort effet tunnel. Les flèches indiquent quel est le niveau avec le plus grand  $B_{vJ}$ , pour chaque  $J$ . 159
- 5.29 Comparaison des fonctions vibrationnelles dans la zone des grandes distances, pour  $J=0$  et  $J=2$ . . . . . 161
- 5.30 Comparaison avec le spectre pour  $-6.15 cm^{-1}$ . Calcul 2 . . . . . 162
- 5.31 Comparaison avec le spectre pour  $-2.14 cm^{-1}$ . Calcul 2 . . . . . 163
- 5.32 Constantes rotationnelles des différents niveaux en fonction de l'énergie, pour plusieurs  $J$ . C'est pour voir combien des niveaux, avec un  $B_v$  grand, donc fortement localisés dans la zone interne, existent à une énergie donnée. . . . . 164
- 5.33 Potentiels électroniques de l'état fondamental  $^3\Sigma_u^+(6s+6s)$  (a) et des états couplés  $0_g^-(6s+6P_{3/2})$  et  $0_g^-(6s+5d)$  (b). L'origine des énergies est  $6s+6s$ . . . . . 165

- 5.34 Les recouvrements des fonctions d'onde des niveaux vibrationnels  $n=138,139,140$  ( $n=139$  donne la raie géante située à  $-6 \text{ cm}^{-1}$ ) des potentiels  $0_g^-$  couplés avec les fonctions vibrationnelles du fondamental. Colonne de gauche:  $\mathcal{F}_C(0_g^-(6P_{3/2}))$ . Colonne de droite:  $\mathcal{F}_C(0_g^-(5d))$ . . . . . 167
- 5.35 Les recouvrements des fonctions d'onde des niveaux vibrationnels  $n=162,163,164$  (situées à  $-2 \text{ cm}^{-1}$ ) des potentiels  $0_g^-$  couplés avec les fonctions vibrationnelles du fondamental. Colonne de gauche:  $\mathcal{F}_C(0_g^-(6P_{3/2}))$ . Colonne de droite:  $\mathcal{F}_C(0_g^-(5d))$ . . . . . 168
- 6.1 Potentiel  $1_g(6s + 6P_{3/2})$  du  $Cs_2$ . L'origine des énergies est la limite de dissociation  $6s + 6P_{3/2}$ . . . . . 177
- 6.2 Fonction initiale  $\Psi(0)$  de l'étape de propagation: paquet gaussien avec  $R_0 = 12 \text{ ua}$ ,  $p_0 = 5 \text{ ua}$  et largeur  $a = 0.5 \text{ ua}$ . a) Fonction dans l'espace des positions (R). b) Fonction dans l'espace des impulsions (p) . . . . . 178
- 6.3 Fonction filtrée après 300 ps:  $|\Psi(t = 300ps)|$ . a) Fonction dans l'espace des positions (R). b) Fonction dans l'espace des impulsions (p) . . . . . 180
- 6.4 Un des vecteurs propres obtenus à partir de la fonction filtrée 6.3 avec la procédure Krylov,  $|\Psi_{K_r}|$ : fonction vibrationnelle avec  $v=25$ . a) Module de la fonction dans l'espace des positions (R). b) Module de la fonction dans l'espace des impulsions (p) 180
- 6.5 Fonction filtrée après 600 ps:  $|\Psi(t = 600ps)|$ . a) Fonction dans l'espace des positions (R). b) Fonction dans l'espace des impulsions (p) . . . . . 182
- 6.6 Un des vecteurs Krylov  $|\Psi_{K_r}|$  obtenus à partir de la fonction filtrée  $|\Psi(t = 600ps)|$  montrée sur la figure 6.5. Fonction vibrationnelle avec  $v=75$ . a) Module de la fonction dans l'espace des positions (R). b) Module de la fonction dans l'espace des impulsions (p) . . . . . 182
- 6.7 Fonction filtrée après 3000 ps:  $|\Psi(t = 3000ps)|$ . a) Fonction dans l'espace des positions (R). b) Fonction dans l'espace des impulsions (p) . . . . . 184
- 6.8 Vecteurs Krylov  $|\Psi_{K_r}|$  obtenus à partir de la fonction filtrée  $|\Psi_{filtre}(t = 3000ps)|$  (figure 6.7). Colonne de gauche: modul des fonctions dans l'espace des positions (R). Colonne de droite: modul des fonctions dans l'espace des impulsions (p). . . . . 185
- 6.9 Fonction filtrée après 30000 ps:  $|\Psi(t = 30000ps)|$ . a) Fonction dans l'espace des positions (R). b) Fonction dans l'espace des impulsions (p) . . . . . 186
- 6.10 Vecteurs Krylov  $|\Psi_{K_r}|$  obtenus à partir de la fonction filtrée  $|\Psi_{filtre}(t = 30000ps)|$  (figure 6.9). Colonne de gauche: modul des fonctions dans l'espace des positions (R). Colonne de droite: modul des fonctions dans l'espace des impulsions (p). . . . . 186
- 6.11 Potentiel  $0_g^-(6s + 6^2P_{3/2})$  du  $Cs_2$ , qui a un double puits, avec une bosse à  $R \approx 15 \text{ ua}$  dont l'hauteur va jusqu'à  $-5 \text{ cm}^{-1}$  (appelé  $V_1$  dans le chapitre antérieur). Les niveaux vibrationnels ont été calculés précédemment avec la méthode FGH à par variable. Le puits interne a 33 niveaux, sur la figure étant marqués les derniers 7, qui sont dans la zone du puits externe. Les niveaux du puits interne sont beaucoup plus rapprochés, formant presque un quasi-continuum par rapport aux ceux du puits interne. L'origine des énergies est la limite de dissociation  $6s + 6^2P_{3/2}$ . . . . . 188

- 6.12  $E_i = -80 \text{ cm}^{-1}$ . a) La zone du potentiel  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$  où on cherche des niveaux vibrationnels. Les lignes interrompues montrent la localisation des niveaux du puits interne qui sont obtenus. b) Paquet initial dans l'étape de filtre (un "morceau" de gaussienne), avec l'énergie  $E = -396 \text{ cm}^{-1}$ . c) Fonction filtrée après 400 ps,  $|\Psi(t = 400ps)|$ , avec l'énergie  $-72.03 \text{ cm}^{-1}$  et la dispersion  $0.18 \text{ cm}^{-1}$ . C'est un niveau du puits interne, avec  $v_i = 27$ . d), e), f) Vecteurs Krylov obtenus à partir de la fonction filtrée, qui sont des fonctions vibrationnelles du puits interne. g) Vecteur Krylov non-convergé, qui tend à donner un des premiers niveaux du puits externe. . . . . 189
- 6.13  $E_i = -80 \text{ cm}^{-1}$ . a) La zone du potentiel  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$  où se trouvent les niveaux vibrationnels obtenus dans ce calcul (un niveau du puits interne et les premiers niveaux du puits externe). b) Paquet initial gaussien, avec l'énergie  $-68.3 \text{ cm}^{-1}$ . c) Fonction filtrée après 300 ps,  $|\Psi(t = 300ps)|$ , avec l'énergie  $-75.06 \text{ cm}^{-1}$  et la dispersion  $1.33 \text{ cm}^{-1}$ . d),...h) Vecteurs Krylov obtenus. Les dispersions qui correspondent aux énergies sont écrites dans les parenthèses. Avec une pas très bonne précision on obtient un niveau du puits interne et les premiers quatre niveaux du puits externe. . . . . 191
- 6.14  $E_i = -70 \text{ cm}^{-1}$ . a) Potentiel  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$ . b) Paquet initial, avec l'énergie  $-396 \text{ cm}^{-1}$ . c) Fonction filtrée après 6000 ps,  $|\Psi(t = 6000ps)|$ , avec l'énergie  $-65.81 \text{ cm}^{-1}$  et la dispersion  $0.75 \text{ cm}^{-1}$ . d),...g) Vecteurs Krylov obtenus. Les dispersions qui correspondent aux énergies sont écrites dans les parenthèses. Fonctions vibrationnelles du puits externe avec  $v_e = 6, 7, 8, 9$ . . . . . 193
- 6.15  $E_i = -50 \text{ cm}^{-1}$ . a) Potentiel  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$ . b) Paquet initial, avec l'énergie  $-55.65 \text{ cm}^{-1}$ . c) Fonction filtrée après 3000 ps,  $|\Psi(t = 3000ps)|$ , avec l'énergie  $-52.48 \text{ cm}^{-1}$  et la dispersion  $0.63 \text{ cm}^{-1}$ . d),...h) Vecteurs Krylov obtenus. Les dispersions qui correspondent aux énergies sont écrites dans les parenthèses. Fonctions vibrationnelles du puits externe avec  $v_e = 15, 16, 17, 18, 19$ . . . . . 194
- 6.16  $E_i = -50 \text{ cm}^{-1}$ . a) Potentiel  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$ . b) Paquet initial, avec l'énergie  $-395.71 \text{ cm}^{-1}$ . c) Fonction filtrée après 600 ps,  $|\Psi(t = 600ps)|$ , avec l'énergie  $-57.23 \text{ cm}^{-1}$  et la dispersion  $0.004 \text{ cm}^{-1}$ , qui est une fonction vibrationnelle du puits interne,  $v_i = 28$ . d),...g) Vecteurs Krylov obtenus. Les dispersions qui correspondent aux énergies sont écrites dans les parenthèses. On obtient, avec une dispersion médiocre, trois fonctions vibrationnelles du puits externe, avec  $v_i = 27, 28, 29$ . . . . . 195
- 6.17  $E_i = -5 \text{ cm}^{-1}$ . a) Potentiel  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$ . b) Paquet initial, avec l'énergie  $-36.74 \text{ cm}^{-1}$ . c) Fonction filtrée après 60000 ps,  $|\Psi(t = 60000ps)|$ , avec l'énergie  $-20.16 \text{ cm}^{-1}$  et la dispersion  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ . C'est, avec une assez bonne précision, la fonction vibrationnelle  $v_e = 51$  du puits externe. d),...g) Vecteurs Krylov obtenus. Les dispersions qui correspondent aux énergies sont écrites dans les parenthèses. On obtient trois fonctions vibrationnelles du puits externe, avec  $v_e = 49, 50, 51$ . Le quatrième vecteur Krylov "tente à reproduire" un niveau du puits interne qui se trouve à cette énergie, mais il n'est pas convergé et la fonction d'onde se trouve également répartie dans les deux puits. . . . . 196





## Abstract

We have initiated a theoretical study of cold atoms photoassociation, from several points of view, in close relationship with experiments on cesium performed at Aimé Cotton Laboratory, in Orsay. The numerical tools used and adapted to this specific problem are: a wave packet propagation method for the treatment of the dynamics; a filtering method and a grid method with variable step to calculate the vibrational levels in a potential well.

We present the results of a time-dependent study of photoassociation induced by a cw-laser between two cold cesium atoms, in the case of two molecular transitions of  $Cs_2$ :  $a^3\Sigma_u^+(6s, 6s) \rightarrow 1_g(6s, 6P_{3/2})$  and  $a^3\Sigma_u^+(6s, 6s) \rightarrow 0_g^-(6s, 6P_{3/2})$ . We consider also the vibrational dynamics in the  $1_g(6s, 6P_{3/2}) \rightarrow a^3\Sigma_u^+(6s, 6s)$  photodissociation process induced by a strong laser field: we observe the Rabi oscillations induced by the field and the vibration in the potential well. A chapter of this dissertation is dedicated to the analysis of the  $Cs_2$   $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$  experimental photoassociation spectrum, for which we demonstrate the existence of a tunneling through the barrier of the double well potential. This phenomena is quite unexpected for a heavy system. We have shown the importance of the coupling between two excited channels and the formation of cold molecules in low vibrational levels.

## Keywords

photoassociation  
photodissociation  
cold atoms  
cold molecules  
Van der Waals molecules  
grid methods  
wave packets propagation  
molecular dynamics with long-range vibrational states



## Résumé

Nous avons abordé une étude théorique de la photoassociation d'atomes froids, sous différents aspects, en liaison avec des expériences sur le césium réalisées à Orsay, au laboratoire Aimé Cotton. Les outils numériques utilisés et adaptés à ce problème particulier sont: traitement de la dynamique par une méthode de propagation de paquets d'ondes; détermination de niveaux vibrationnels dans un puits de potentiel par une méthode de filtre et une méthode de grille à pas variable.

Nous montrons les résultats d'une étude dépendant du temps du processus de photoassociation induit par un laser continu entre deux atomes de césium froids, pour deux cas de transitions moléculaires dans  $Cs_2$ :  $a^3\Sigma_u^+(6s, 6s) \rightarrow 1_g(6s, 6P_{3/2})$  et  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 0_g^-(6s, 6P_{3/2})$ . La dynamique vibrationnelle dans le processus de photodissociation  $1_g(6s, 6P_{3/2}) \rightarrow a^3\Sigma_u^+(6s, 6s)$  induit par un champ fort est également considérée: nous observons les oscillations de Rabi induites par le champ et la vibration dans les puits de potentiel. Un chapitre de la thèse est consacré à l'analyse du spectre expérimental de photoassociation  $0_g^-(6s + 6P_{3/2})$  du  $Cs_2$ , pour lequel nous avons mis en évidence un effet tunnel à travers la barrière du double puits. Ce phénomène était peu attendu pour un système lourd. Nous avons montré l'importance du couplage entre deux voies et la formation de molécules froides dans de bas niveaux vibrationnels.

## Mots clés

dimères alcalins  
photoassociation  
photodissociation  
atomes froids  
molécules froides  
molécules de Van der Waals  
méthodes de grille  
propagation de paquets d'ondes  
effet tunnel  
vibration de grande amplitude

