

UNIVERSITÉ PARIS SUD
ORSAY

Laboratoire Armi Cotton

Aspects théoriques de la formation
de molécules froides.
Application à la photoassociation dans un
condensat de Bose-Einstein

Philippe Pellegrini

15 novembre 2004

Aspects théoriques de la formation
de molécules froides.
Application à la photoassociation dans un
condensat de Bose-Einstein

Philippe Pellegrini

15 novembre 2004

Table des matières

Introduction	6
I Méthodes Numériques	16
1 Introduction à la méthode de grille de Fourier	18
1.1 Introduction	18
1.2 Présentation de la méthode FGHR	20
1.2.1 Généralités	20
1.2.2 Choix des fonctions $g_n(x)$:	21
1.2.3 Représentations $ r\rangle$ et $ p\rangle$	22
1.2.4 Retour à la résolution de l'équation de Schrödinger	24
1.2.5 Point de vue plus général: représentation DVR et FBR	28
1.3 Lien avec la théorie de l'échantillonnage	29
1.3.1 Effet de la discrétisation et théorème de Shannon	29
1.3.2 Théorème de reconstitution de Shannon	31
1.4 Introduction d'une grille à pas variable	33
1.4.1 Principes de l'échantillonnage adapté	33
1.5 Avantages et inconvénients des méthodes de grille	34
1.6 Conclusion	35
2 Méthode du potentiel optique	36
2.1 Introduction	36
2.2 Fonction d'onde associée à une résonance	37
2.3 Méthodes des coordonnées complexes, ou rotation complexe	38
2.4 Méthode de stabilisation de Hazi et Taylor	39
2.5 Méthode du potentiel optique	40
2.5.1 Principe	41
2.5.2 Etude de la forme des fonctions d'onde dans la méthode du potentiel optique	42
2.5.3 Choix du potentiel optique	44
2.5.4 Un regard dans l'espace des impulsions	45
2.5.5 Choix d'un nouveau critère de validité des résultats	46
2.5.6 Lien avec les méthodes précédentes	47

2.5.7	Avantages et inconvénients de la méthode du potentiel optique	48
2.5.8	Test sur l'efficacité de la méthode	48

II Applications 50

1	Formation de dimères de césium par résonances de Feshbach stabilisées par émission spontanée	52
1.1	Introduction	52
1.2	Etude théorique du processus de formation de molécules	55
1.2.1	Hamiltonien du système	55
1.2.2	Modélisation de l'interaction	55
1.2.3	Choix du potentiel optique	56
1.2.4	Identification des résonances	57
1.3	Résultats	57
1.3.1	Modèle à deux états	57
1.3.2	Modèle à trois états	58
1.3.3	Estimation du taux de formation de molécules	59
1.4	Formation de molécules froides par résonances de Feshbach	60
1.5	Conclusion	61
2	Application à la spectroscopie: étude du puits de potentiel à grande distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+(3s + 5s)$ de Na_2	72
2.1	Introduction	72
2.2	Modèle	74
2.3	Procédure de diabatisation	75
2.3.1	Modèle Landau-Zener modifié	75
2.3.2	Modèle exponentiel	76
2.4	Résultats	76
2.5	Application à la formation de molécules froides	77
3	Photoassociation dans un condensat de Bose-Einstein: traitement non-perturbatif	94
3.1	Introduction	94
3.2	Modèle de la molécule habillée	97
3.2.1	Equations de Schrödinger couplées de la photoassociation	97
3.2.2	Expression du terme de couplage laser $\hbar\Omega$	101
3.2.3	La méthode de projection	101
3.3	Application à la photoassociation dans un gaz de césium ultra-froid	102
3.3.1	Etude non-perturbative de la photoassociation vers le potentiel $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$ de Cs_2	103
3.3.2	Photoassociation vers le niveau $v = 4$	104
3.3.3	Rôle du dernier état lié du potentiel fondamental	105
3.3.4	Photoassociation vers les niveaux $v = 4$ à $v = 10$ du puits externe du potentiel 0_g^- du césium	105

3.3.5	Modification de la longueur de diffusion du potentiel fondamental par le laser de photoassociation	109
3.3.6	Formation de molécules stables dans l'état fondamental	110
3.4	Application à la photoassociation dans un condensat de Bose-Einstein de sodium	111
3.5	Conclusion	111
Conclusion		124
III Annexes		128
A Rappels de théorie de la diffusion		130
A.1	Les états stationnaires de diffusion	130
A.1.1	La fonction d'onde radiale libre	130
A.1.2	Les ondes partielles de diffusion	132
A.1.3	Les solutions régulières $\Phi_{l,p}(\tau)$	133
A.2	Introduction de variables complexes	134
A.2.1	Propriétés analytiques de la solution régulière	134
A.2.2	Propriétés analytiques de la fonction de Jost	134
A.2.3	Etats liés	135
A.2.4	Résonances	135
A.2.5	Importance d'une impulsion complexe	136
A.3	Résonance de Feshbach	136
A.3.1	Equations du système et expression analytique de la largeur de la résonance	137
A.3.2	Dépendance en énergie de la largeur Γ	138
B Taux de formation de molécules		142
B.1	Expression du taux de formation de molécules	142
B.1.1	Expression générale	142
B.1.2	Expression en fonction de la matrice de diffusion	143
B.1.3	Choix d'une distribution de Maxwell pour les vitesses	143
B.2	Formation de molécules par résonance de Feshbach	144
B.2.1	Matrice de diffusion pour une résonance de Feshbach	144
B.2.2	Equation de conservation du flux et réversibilité	145
B.2.3	Formation de molécules par émission spontanée via une résonance de Feshbach	145
B.2.4	Evaluation de l'intégrale	146
B.3	Lien avec les taux de photoassociation	147
B.4	Taux de photoassociation aux températures ultra-froides	148
B.5	Taux de photoassociation dans un condensat de Bose-Einstein	148
B.6	Conclusion	149

C	Procédure de diabatisation	150
C.1	Base adiabatique et base diabatique	150
C.1.1	Hamiltonien moléculaire et équation de Schrödinger pour la molécule	150
C.1.2	Approximation de Born-Oppenheimer	151
C.1.3	Au delà de Born-Oppenheimer : états adiabatiques et diabatiques	152
C.1.4	Equation de Schrödinger en représentations adiabatique et diabatique	154
C.2	Procédure de diabatisation	154
C.2.1	Equation différentielle pour la matrice \mathbf{U}	154
C.2.2	Simplification de la matrice $\tau^{(1)}$	156
C.2.3	Principes de la diabatisation	157
C.2.4	Mise en oeuvre	157
C.3	Expression du couplage radial dans un modèle à deux états	158
C.4	Applications	159
C.4.1	Modèle Landau-Zener	159
C.4.2	Modèle Landau-Zener modifié	159
C.4.3	Modèle exponentiel	160
C.5	Formules analytiques pour les éléments de la matrice \mathbf{U}	160

Introduction

Cette thèse a été effectuée au sein de la composante théorique du groupe *Atomes et Molécules froids* du Laboratoire Aimé Cotton. Ce groupe théorique formé en 1994 sous l'impulsion de Françoise Masnou-Seeuws et d'Olivier Dulieu travaille en étroite collaboration avec le groupe expérimental dirigé par Pierre Pillet. Depuis la première mise en évidence expérimentale en 1998 de la formation de molécules froides stables de Cs_2 à une température de $40 \mu\text{K}$ [1], la formation de molécules froides est devenue un véritable thème de recherche en soi. Le but de cette introduction est de poser le contexte de la physique des molécules froides pour ensuite mieux situer les travaux théoriques réalisés pendant cette thèse.

Les atomes froids

L'année 2001 a vu le prix Nobel de physique attribué à Eric A. Cornell, Wolfgang Ketterle et Carl E. Wieman pour la réalisation de la condensation de Bose-Einstein [2, 3] dans les gaz dilués d'atomes alcalins [4]. Après le prix 1997, décerné à Steven Chu, Claude Cohen-Tannoudji et William D. Phillips [4] pour le développement de techniques de refroidissement et de piégeage d'atomes par la lumière, c'est le deuxième prix Nobel en moins de cinq ans récompensant la physique des atomes froids. Ces distinctions témoignent du regain d'intérêt de la communauté scientifique pour la physique atomique et de la créativité qui émane de ce domaine depuis la fin des années quatre-vingts.

On appelle atomes froids les atomes d'un gaz (typiquement des gaz alcalins dans les expériences actuelles [5]) dont la température est inférieure au milli-Kelvin. Les atomes froids se caractérisent par leur très faible énergie cinétique : la vitesse typique d'un atome est de l'ordre du cm.s^{-1} . Ce sont donc des conditions inhabituelles que l'on rencontre seulement en laboratoire.

La technique qui a permis le refroidissement d'atomes neutres aux moyen de faisceaux lasers [6, 7, 8], est le fruit d'une longue recherche dont le thème central est l'interaction entre la matière et le rayonnement. L'idée maîtresse du refroidissement par lasers est l'utilisation de la pression de radiation exercée

par des photons sur un atome de la même façon que le vent contraire gêne la progression d'un cycliste. Par transfert d'impulsion, après l'absorption d'un photon laser suivi d'une émission spontanée dans un cycle entre deux niveaux, un atome verra la composante de son impulsion dans la direction du laser modifiée de sorte que son mouvement sera ralenti. Ce principe, généralisé à trois dimensions et répété un grand nombre de fois, permet d'obtenir des gaz atomiques à une température de l'ordre du micro Kelvin, soit quelques millièmes de degré seulement au dessus du zéro absolu. [6].

Les techniques expérimentales de refroidissement et de piégeage sont bien établies maintenant [6, 7, 8], et les découvertes qui en ont découlé sont très nombreuses. A ce titre, l'obtention en 1995 d'un condensat de Bose-Einstein [9, 10] est certainement la réalisation la plus spectaculaire. On peut citer aussi des avancées considérables dans l'étude des collisions froides [11], en métrologie avec le développement des horloges atomiques [12] et enfin le développement de l'optique atomique. Ce dernier thème de recherche consiste à reproduire avec les atomes ce qui avait été réalisé avec les photons en optique photonique. Grâce aux atomes froids, les longueurs d'onde de de Broglie ont le bon ordre de grandeur pour rendre observables des phénomènes ondulatoires impliquant des atomes. [13]. Enfin, les propriétés de cohérence des condensats ont permis la mise au point des lasers à atomes [14] parachevant l'analogie avec l'optique photonique.

Vers les molécules froides

Après l'essor des recherches sur les atomes froids, il semblait naturel d'étendre les techniques de refroidissement laser à des systèmes plus complexes comme les molécules. Malheureusement, dans ce dernier cas, les techniques optiques précédentes se sont révélées inefficaces malgré les expériences pionnières de Herman *et al* en 1979 [15] qui ont dévié un jet moléculaire, et de Djeu *et al* en 1981 [16] qui ont refroidi en utilisant la diffusion anti Stokes. La difficulté vient du fait que les molécules ont une structure en énergie bien plus compliquée que les atomes et qui fait que l'on ne peut pas trouver dans ces systèmes des schémas fermés à deux niveaux utilisés dans les cycles de refroidissement [17].

En effet, sur le schéma de principe du refroidissement laser (figure 1) sont représentés les niveaux d'énergie d'un atome (à gauche) et d'une molécule (à droite). Nous avons choisi à titre d'exemple le cas du césium. Après absorption d'un photon d'un laser en résonance avec les niveaux hyperfins $|F = 4 >$ et $|F = 5 >$ (flèche montante en trait plein), le niveau excité $|F = 5 >$ peut se désexciter par émission spontanée (flèches descendantes en trait pointillé) vers le niveau $|F = 4 >$ d'où il peut réabsorber un photon et le cycle continue, ou vers le niveau $|F = 3 >$ qui ne participe pas au cycle de refroidissement. Pour éviter ces pertes, un laser de repompage est souvent ajouté pour transférer la population du niveau $|F = 3 >$ vers le niveau $|F = 4 >$. Pour une molécule, le principe du refroidissement est le même, sauf que contrairement au cas atomique, la désexcitation peut se faire vers un grand nombre d'états $|v >$ et l'emploi de la-

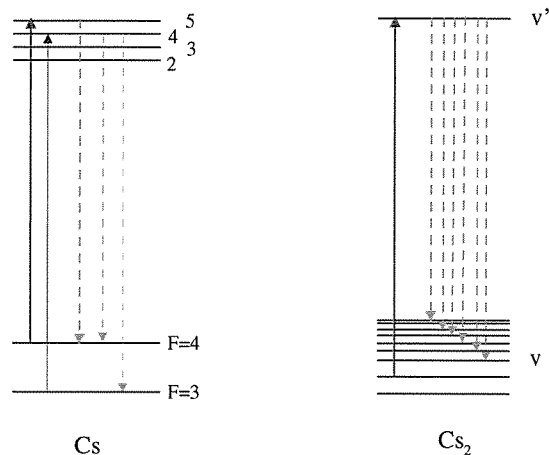


FIG. 1 – Schéma de principe du refroidissement laser pour un atome (à gauche) et une molécule (à droite). Le laser repompeur (flèche rouge entre les niveaux $F = 3$ et $F = 4$ de l'atome de césium permet de transférer la population du niveau fondamental $F = 3$ vers l'autre niveau fondamental $F = 4$. Dans le cas des molécules, il faudrait trop de lasers repompeurs.

sers de repompage est illusoire. Très vite le cycle absorption-émission spontanée s'arrête rendant le processus de refroidissement inefficace.

Puisque les techniques optiques ne marchent pas, d'autres solutions ont été proposées pour obtenir des molécules froides :

– Refroidissement par gaz tampon

Cette technique développée à Harvard dans le groupe de J. M. Doyle [18, 19] consiste à piéger des molécules (CaH en l'occurrence) dans un champ magnétique et à les refroidir avec de l'hélium cryogénique jusqu'à des températures de l'ordre de 400 mK.

– La décélération Stark

Cette technique très prometteuse a été développée à Rijnhuizen (Pays-Bas) par le groupe de Gerard Meijer [20, 21, 22]. Elle consiste à ralentir des molécules polaires (CO ou NH₃) en utilisant des champs électriques dépendants du temps. En piégeant les molécules dans des anneaux de stockage, on atteint des températures de l'ordre de 25 mK.

A l'heure actuelle, ces deux techniques ne permettent pas d'avoir des molécules avec une température inférieure au milli-Kelvin. Il faut donc encore gagner typiquement trois ordres de grandeur pour arriver aux températures comparables à celles obtenues par le refroidissement laser pour les atomes. Mais puisque l'on sait refroidir les atomes jusqu'au micro-Kelvin, pourquoi ne pas chercher à former directement des molécules à partir de ces atomes? Cette solution a été mise en oeuvre notamment au laboratoire Aimé Cotton [1] et utilise la réaction de photoassociation. C'est ce que nous allons voir à présent.

La photoassociation d'atomes froids

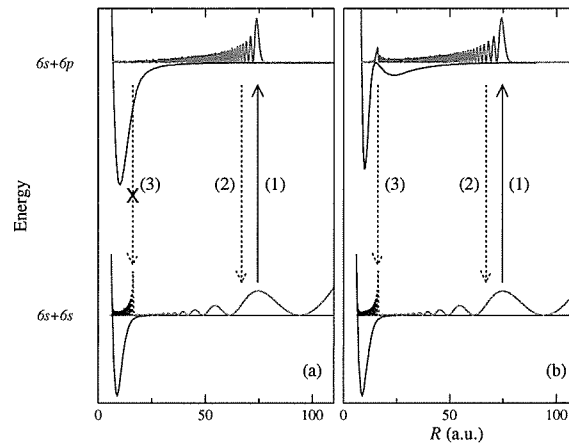


FIG. 2 – Schéma de la réaction de photoassociation. Une paire d'atomes en collision absorbe un photon pour former une molécule dans un état excité : (1). Par émission spontanée, la molécule formée peut se désexciter soit vers le continuum pour redonner une paire d'atomes (2) soit vers un niveau vibrationnel du potentiel fondamental pour donner une molécule stable (3). A gauche, le mouvement dans la zone interne est trop rapide pour que la molécule ait le temps de se désexciter à courte distance, rendant la transition (3) presque impossible. Au contraire, le cas représenté à droite où le potentiel est en double puits favorise la désexcitation vers un niveau stable car le mouvement est ralenti à courte distance.

La photoassociation est une réaction au cours de laquelle deux atomes en collision absorbent un photon de fréquence décalée vers le rouge par rapport à une transition atomique pour former une molécule dans un niveau vibrationnel proche de la limite de dissociation de l'état électronique excité. Cela est représenté figure 2. La réaction de photoassociation a été introduite dans le domaine des atomes froids par Thorsheim *et al* en 1987 [23] mais était connue bien

avant le développement des atomes froids [11]. Une fois formée dans un état excité, la molécule se désexcite par émission spontanée. La photoassociation seule ne permet donc pas de former des molécules stables. Dans la plupart des cas, l'émission spontanée se fera vers le continuum. Ce sera le cas notamment pour les potentiels à puits unique (partie gauche de la figure 2). En effet, pour un tel potentiel les fonctions d'ondes vibrationnelles sont telles que le recouvrement avec les fonctions d'onde liées fondamentales sont très faibles. La désexcitation ne peut se faire que vers le continuum.

Pour former des molécules froides stables, il faut augmenter la densité de probabilité de la molécule excitée dans la zone interne de façon à avoir des recouvrements vers les niveaux fondamentaux importants. La solution a été trouvée au Laboratoire Aimé Cotton en 1998 [1]. Certains potentiels moléculaires présentent une structure en double puits résultant de l'interaction de spin-orbite [24]. La barrière de potentiel à courte distance va ralentir le mouvement de vibration de la molécule et va donc augmenter la densité de probabilité à courte distance favorisant la désexcitation vers un niveau stable (partie droite de la figure 2). Dans la référence [1], ce sont les niveaux du puits externe du potentiel $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$ qui ont été photoassociés conduisant à la formation de molécules stables à une température de 300 μK .

Il faut remarquer que aussi bien les molécules excitées que les molécules stables sont translationnellement froides mais pas vibrationnellement. En effet, les niveaux vibrationnels atteints soit par photoassociation, soit par émission spontanée sont souvent proches de la limite de dissociation et correspondent à des niveaux vibrationnels très excités.

Pourquoi des molécules froides ?

Les molécules froides ouvrent un grand champ d'applications possibles qui vont de la physique moléculaire à la métrologie en passant par l'information quantique. Nous allons tenter ici de dresser le panorama de ce que peuvent apporter les molécules froides.

Applications en physique moléculaire

La spectroscopie par photoassociation d'atomes froids a été suggérée en 1987 par Thorsheim et al [23] et reste depuis, une des applications les plus marquantes des molécules froides. Ces nouvelles techniques sont discutées en détail dans les références [11, 25, 26].

En mesurant, soit la perte de fluorescence atomique [11], soit le signal d'ions moléculaires [1] en fonction de la fréquence du laser de photoassociation, on obtient le spectre des potentiels excités de façon analogue à ce qui se fait en spectroscopie classique. La différence cependant vient du fait que l'on part d'un état de diffusion pour faire une transition *libre-lié* au lieu d'une transition *lié-lié*. Comme la distribution thermique est très faible aux températures ultra-froides,

l'élargissement des raies est très faible et la résolution est comparable à celle des techniques de spectroscopie classique.

Des spectres de photoassociation ont été obtenus avec la plupart des espèces alcalines refroidies par lasers [1, 27, 28, 29, 30] ainsi qu'avec des dimères hétéro-nucléaires [31, 32] conduisant à une meilleure connaissance des interactions moléculaires à longue distance [5, 33, 34, 35]. Aussi, la spectroscopie par photoassociation est très utile pour déterminer des paramètres collisionnels importants comme la longueur de diffusion dont on sait le rôle qu'elle a dans la condensation de Bose-Einstein [36, 37].

Mesures de précision et métrologie

La grande précision de la spectroscopie par photoassociation permet la détermination de grandeurs atomiques à partir de données moléculaires. C'est le cas pour la durée de vie des niveaux excités des atomes alcalins.

Un potentiel analytique pour le puits externe de l'état $0_g^- (6s+6p_{3/2})$ incluant des paramètres asymptotiques ajustés sur le spectre expérimental obtenu par spectroscopie de photoassociation a été déterminé [38]. Partant de ce potentiel très précis, on peut déterminer le coefficient C_3 du développement multipolaire en C_n/R^n de l'interaction atome-atome aux grandes distances interatomiques. Ce coefficient est directement relié à la durée de vie radiative τ_{6p} de l'atome excité [38]. La précision obtenue est bien meilleure que les précédentes déterminations faites en physique atomique [38].

La précision d'une mesure dépend du temps d'interaction entre le système et le rayonnement, c'est pourquoi les molécules froides sont intéressantes. Une autre application concerne la mesure du moment dipolaire de l'électron en vue de tester les modèles non-standards. Les meilleures mesures en physique atomique (réalisées en utilisant l'état fondamental du thallium [39]) sont limitées en précision par les champs magnétiques résiduels. La précision pourrait gagner plusieurs ordres de grandeur en utilisant des molécules dipolaires froides (YbF, PbO) [40].

Applications à l'information quantique et au contrôle cohérent

D. DeMille, à Yale, a proposé la réalisation d'un ordinateur quantique avec des molécules diatomiques ultrafroides [41]. Les qubits sont les moments dipolaires électriques alignés ou contre-alignés sur un champ électrique externe. Les molécules polaires semblent être un excellent choix pour les qubits à cause de leur forte interaction. Ces molécules sont placées dans les sites d'un réseau optique à une dimension. A cette fin, la photoassociation de molécules de RbCs, fortement polaire, doit être réalisée dans un piège magnéto-optique [42].

Vala et al [43] ont réalisé l'algorithme de Deutsch-Jozsa dans un ensemble de molécules en phase gazeuse (Li_2 dans leur exemple), soumises à l'action d'une séquence de pulses lasers. Les qubits font intervenir des niveaux rovibrationnels des molécules. L'utilisation de molécules froides doit permettre un meilleur contrôle des processus mis en jeu dans l'exécution de l'algorithme. Aussi, elles doivent permettre de limiter la décohérence.

Condensation de systèmes complexes

Deux voies sont possibles pour obtenir un condensat moléculaire. La première consiste à partir d'un condensat atomique et à transférer soit par photoassociation [44] soit par résonance de Feshbach [45, 46] la population atomique en molécules. La deuxième consiste à former d'abord un gaz de molécules froides, puis à condenser ce gaz par refroidissement évaporatif de façon équivalente à ce qui se fait pour les atomes.

Le piégeage de molécules à déjà été réalisé au laboratoire Aimé Cotton [47, 48]. La formation et le piégeage de molécules froides offrent donc des perspectives intéressantes en termes de condensation de système complexe. Aussi, on peut imaginer pouvoir étendre aux molécules ce qui a été fait auparavant avec les atomes : on peut imaginer par exemple le développement de l'optique moléculaire à base de lasers à molécules

Vers la chimie ultra-froide

La photoassociation d'atomes froids est une réaction passionnante car elle permet de *fabriquer* des molécules à l'aide de la lumière. En effet, le processus de formation est entièrement contrôlé par l'expérimentateur car on peut choisir le niveau rovibrationnel de la molécule en jouant sur la polarisation ou la longueur d'onde du laser. C'est la première étape vers une photo-physico-chimie ultra-froide où la formation de molécules se ferait atome par atome. On peut penser aussi à des réactions à basse température dominées essentiellement par l'effet tunnel et des résonances que l'on contrôlerait soit par des impulsions lasers [49, 50] soit par des champs magnétiques [51].

Etude théorique de la formation de molécules froides

Parallèlement aux développements expérimentaux, un travail théorique est nécessaire afin d'une part, d'interpréter les résultats expérimentaux et d'autre part de proposer de nouveaux schémas de formation de molécules froides. L'apport théorique intervient essentiellement à deux niveaux :

- La détermination des propriétés électroniques par des calculs ou des fits sur des données expérimentales.
- La recherche de schémas de formation de molécules froides impliquant la dynamique moléculaire et l'interaction avec le rayonnement.

Dans les deux cas, le développement de nouvelles méthodes performantes tient une place importante.

La détermination des courbes de potentiel moléculaires sort du cadre de cette introduction. Une description des méthodes employées peut être trouvée dans la référence [52]. Nous allons par contre nous focaliser sur le deuxième aspect qui est directement en rapport avec le sujet de cette thèse.

La détermination des niveaux d'énergie de la molécule permet d'interpréter les spectres expérimentaux obtenus par spectroscopie de photoassociation. Aussi elle peut aider à guider les expériences sur la position des niveaux photoassociés.

La dynamique moléculaire gouverne quant à elle l'efficacité du processus de formation de molécules puisque c'est le mouvement de vibration dans le potentiel moléculaire qui fixe l'efficacité de la désexcitation vers les niveaux fondamentaux stables via les recouvrements des fonctions d'onde (facteurs de Franck-Condon) [53, 54].

Afin d'étudier théoriquement la formation de molécules froides, il faut disposer d'une méthode capable de fournir la position des niveaux vibrationnels mais aussi les fonctions d'onde puisque ce sont ces dernières et elles seules qui peuvent nous renseigner sur la dynamique moléculaire et partant de là, sur l'efficacité d'une réaction. Aussi, puisque les taux de formation de molécules font intervenir les facteurs de Franck-Condon [53], il faut que le calcul d'intégrales de recouvrement soit aussi simple que possible tout en étant précis.

Pour répondre à ce besoin, la méthode de grille de Fourier [55], issue de la physico-chimie, a été utilisée et améliorée afin d'être plus performante dans les conditions typiques des molécules froides [56, 57, 58, 59, 60]. Nous aurons l'occasion, au cours des prochains chapitres, de mettre en avant les caractéristiques et les avantages de cette méthode par rapport à des algorithmes plus anciens.

Travail réalisé dans cette thèse

Cette thèse s'inscrit dans la recherche de nouveaux schémas efficaces de formation de molécules froides. En effet, nous nous sommes intéressés aux possibilités de former des molécules par résonance de Feshbach [61]. Nous savons que pour former des molécules stables, il faut augmenter la densité de probabilité dans la zone interne. L'idée de départ était d'utiliser pour cela une résonance de Feshbach.

Une résonance de Feshbach se produit au cours d'une collision lorsque un niveau lié d'un potentiel (voie fermée) se trouve à la même énergie que le flux incident diffusé par la voie ouverte. Alors une partie du flux se trouve couplé à cet état lié.

Les résonances de Feshbach sont connues en physique nucléaire depuis la

fin des années 30, et elles retiennent particulièrement l'attention des physiciens atomistes depuis le développement des atomes froids et la condensation de Bose-Einstein. A l'aide de champs magnétiques, il est possible de contrôler la position d'une résonance [51, 62, 63, 64, 65] et ainsi de modifier à loisir les interactions entre particules via la longueur de diffusion. Une résonance de Feshbach a été observée dans un condensat de Bose-Einstein de sodium [66] ainsi que dans des gaz froids de rubidium [67] et de lithium [68]. Par ailleurs, la condensation de Bose-Einstein du césium a été obtenue en changeant la longueur de diffusion du césium avec des résonances de Feshbach contrôlées par des champs magnétiques [69]. Aussi dans la référence [70], la formation de molécules froides est contrôlée par une résonance de Feshbach. Une voie prometteuse utilise un champ laser plutôt qu'un champ magnétique : Fatemi et al [71] ont observé une résonance induite par laser et ont démontré les mêmes possibilités de contrôle des propriétés de diffusion qu'avec un champ magnétique.

Enfin, les résonances de Feshbach sont intensément étudiées car elles peuvent aboutir à la formation d'un condensat moléculaire. Ce sujet fait l'objet de travaux, aussi bien théoriques [45, 72] qu'expérimentaux [46].

Ainsi, les résonances de Feshbach sont au centre de perspectives importantes pour la physique des atomes et des molécules froids. Nous avons étudié l'apport des résonances dans les processus de formation de molécules froides. L'esprit de cette thèse est de s'ouvrir également à l'ensemble des processus mettant en jeu des résonances de Feshbach.

Le travail effectué comprend deux points :

- Le développement des outils numériques nécessaires pour traiter les résonances de Feshbach.
- L'application à des cas concrets.

La méthode de Fourier développée au cours des thèses précédentes [56, 59] est mal adaptée pour étudier les résonances. Afin de pouvoir traiter l'interaction avec un continuum, nous avons implémenté la méthode du potentiel optique [73, 74] dans la méthode de Fourier.

Nous avons ensuite appliqué cette méthode sur différents systèmes en apparence différents mais en réalité très proches car tous équivalents en terme de description : tous les problèmes étudiés feront intervenir une résonance de Feshbach, c'est à dire l'interaction d'un état lié avec un continuum.

La première application concerne l'étude d'un schéma de formation de molécules de Cs_2 par résonance de Feshbach à énergie thermique. La deuxième application, plus spectroscopique, traite un phénomène de prédissociation moléculaire dans Na_2 . Enfin, la dernière application traite la photoassociation de manière non-perturbative en nous ramenant, dans le modèle de la molécule habillée, à une résonance de Feshbach.

Plan du manuscrit

Ce manuscrit s'articule autour de trois grandes parties. La première partie présente les méthodes numériques employées dans ce travail, à savoir la méthode de Fourier (chapitre 1) et la méthode du potentiel optique (chapitre 2). La deuxième partie est consacrée uniquement aux applications : l'étude de la formation de molécules par résonances de Feshbach stabilisées par émission spontanée (chapitre 1), l'étude d'un phénomène de prédissociation dans Na_2 (chapitre 2) et enfin la photoassociation dans un condensat de Bose-Einstein de césium et de sodium (chapitre 3). La troisième partie comprend les annexes.

Première partie

Méthodes Numériques

Chapitre 1

Introduction à la méthode de grille de Fourier

Nous présentons dans ce chapitre la méthode numérique utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger radiale décrivant le mouvement relatif de deux atomes dans un potentiel d'interaction. La méthode est connue sous l'acronyme FGHR (pour Fourier Grid Hamiltonian Representation), et nous allons dans ce qui suit introduire ses principes et discuter ses avantages ainsi que ses inconvénients.

1.1 Introduction

En physique moléculaire, l'approximation de Born-Oppenheimer [75] consiste à séparer l'hamiltonien total en deux contributions que l'on résout séparément : la contribution des électrons et la contribution des noyaux. La première donne le potentiel d'interaction V dans lequel vont se mouvoir les noyaux. Le mouvement de ces derniers dans le potentiel moléculaire est décrit par l'équation de Schrödinger radiale :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \Psi(R) + V(R)\Psi(R) = E\Psi(R) \quad (1.1)$$

Avec μ la masse réduite des noyaux, \hbar la constante de Planck, R la distance interatomique. Ψ est la fonction d'onde radiale que l'on cherche à calculer. Un exemple d'une telle fonction est représenté figure 1.1.

La résolution numérique de l'équation radiale tient une place importante dans l'étude théorique de la formation de molécules froides. D'une part, d'un point de vue purement spectroscopique, la détermination des énergies propres permet d'interpréter les spectres de photoassociation d'atomes froids obtenus pour la plupart des espèces alcalines [5]. D'autre part la forme des fonctions d'onde donne des indications quant à l'efficacité d'un processus de formation de molécules froides (fonction d'onde dans un puits de potentiel externe par

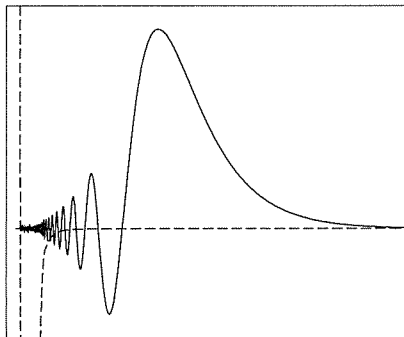


FIG. 1.1 – Exemple de fonction d'onde radiale Ψ (trait plein). Ici la fonction $v = 420$, du potentiel moléculaire fondamental $^1\Sigma_g^+$ de Na_2 (trait tireté).

exemple, voir chapitre d'introduction). Aussi, le calcul des taux de formation de molécules froides font intervenir des recouvrements entre fonctions d'onde (facteur de Franck-Condon) [54].

La méthode de grille de Fourier développée par R. Kosloff [55] est un cas particulier des méthodes de collocation (dites encore pseudo-spectrales) qui consistent à représenter les fonctions d'onde par des séries limitées de polynômes orthogonaux. Ce sont des méthodes très performantes issues à l'origine de la mécanique des fluides [76] et très vite utilisées en physico-chimie [55, 77].

Cette méthode a été utilisée précédemment au laboratoire Aimé Cotton pour des travaux de spectroscopie avec applications aux molécules froides, aussi bien dans une approche stationnaire [78] que dans une approche dépendante du temps [59]. Aussi des améliorations ont été et continuent à être apportées, notamment, l'introduction d'une grille à pas variable (voir paragraphe 1.4) [56]. K. Willner a discuté différents choix de bases pour augmenter la précision des niveaux calculés lorsque ceux-ci sont proches de la limite de dissociation [60].

Une description détaillée de cette méthode peut être trouvée dans les thèses précédemment citées ainsi que dans les références [55, 60]. Dans ce chapitre, nous dégagerons seulement ses concepts et ses caractéristiques. Nous établirons aussi le lien avec la théorie de l'échantillonnage, discuté au paragraphe 1.3, proposant un regard plus général sur la méthode.

1.2 Présentation de la méthode FGHR

1.2.1 Généralités

Les méthodes de collocation consistent à représenter l'hamiltonien total du système et les fonctions d'onde sur une base discrète de N fonctions. [55, 79, 80]

Soit $\Psi(x)$ une fonction d'onde associée à un système physique. Donnons-nous N fonctions analytiques $g_n(x)$, $n=0, \dots, N-1$ de façon à obtenir une base sur laquelle nous allons pouvoir développer notre fonction $\Psi(x)$ pour en obtenir une approximation utilisable numériquement.

Soit $\tilde{\Psi}(x)$ l'expression de $\Psi(x)$ sur la base $g_n(x)$, nous avons alors :

$$\Psi(x) \approx \tilde{\Psi}(x) = \sum_{n=0}^{N-1} a_n g_n(x) \quad (1.2)$$

Il suffit maintenant de déterminer les coefficients a_n du développement afin d'avoir la meilleure approximation possible de la fonction $\Psi(x)$.

La méthode de collocation consiste à déterminer ces coefficients en choisissant N points x_j appelés points de collocation, pour lesquels le développement de $\Psi(x)$ sera exact. On aura donc :

$$\Psi(x_j) = \tilde{\Psi}(x_j) = \sum_{n=0}^{N-1} a_n g_n(x_j) \quad \forall x_j \quad (1.3)$$

Ceci est équivalent à un système de N équations dont la formulation matricielle donne :

$$\Psi = Ga \quad (1.4)$$

avec

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi(x_1) \\ \Psi(x_2) \\ \vdots \\ \Psi(x_N) \end{pmatrix}, G = \begin{pmatrix} g_1(x_1) & g_2(x_1) & \dots \\ g_1(x_2) & g_2(x_2) & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, a = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix} \quad (1.5)$$

L'inversion de cette équation donne les coefficients a_n :

$$a = G^{-1}\Psi \quad (1.6)$$

On peut définir le produit scalaire de deux fonctions ψ et ϕ par :

$$\langle \psi | \phi \rangle = \sum_{nm} S_{nm} a_n^* b_n \quad S_{nm} = \int dx g_n(x)^* g_m(x) \quad (1.7)$$

Si on choisit les fonctions $g_n(x)$ orthonormées, on a $S_{nm} = \delta_{nm}$ et

$$\langle \psi | \phi \rangle = \sum_n a_n^* b_n \quad (1.8)$$

De plus si les fonctions $g_n(x)$ vérifient

$$\sum_{n=0}^{N-1} g_n(x_i) g_n^*(x_j) = \delta_{ij}, \quad (1.9)$$

Comme $a_n = \sum_j \Psi(x_j) g_n^*(x_j)$, $\langle \psi | \phi \rangle$ devient :

$$\langle \psi | \phi \rangle = \sum_{j=0}^{N-1} \psi^*(x_j) \phi(x_j) \quad (1.10)$$

On se ramène à un espace de Hilbert discretisé et on retrouve par conséquent les relations usuelles d'algèbre linéaire sur un espace vectoriel de dimension finie. ψ est représentée par un vecteur de N composantes $\psi(x_j)$ correspondant aux valeurs de ψ aux points de collocations. Le produit scalaire de deux fonctions d'onde est la somme du produit des composantes (relation 1.10). Déjà se dégage un des avantages de cette méthode puisque le recouvrement de deux fonctions d'onde s'obtient aisément avec une simple sommation. Dans cette base, l'hamiltonien du système agissant sur cet espace de Hilbert sera représenté par une matrice $N \times N$ dont la diagonalisation nous donnera N valeurs propres et N vecteurs propres.

Les fonctions ψ et ϕ étant par ailleurs développées sur les fonctions $g_n(x)$, on passe de cette ancienne base à la nouvelle via la matrice de changement de base G définie par la relation précédente: $\Psi = Ga$.

1.2.2 Choix des fonctions $g_n(x)$:

Le choix des fonctions de base $g_n(x)$ doit rendre la résolution du problème la plus simple possible. Ecrivons l'hamiltonien du système comme la somme d'un terme d'énergie cinétique T et d'un terme d'énergie potentielle V , alors :

$$H = T + V \quad (1.11)$$

Nous savons que (voir equation (1.1))

$$T = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \quad (1.12)$$

est un opérateur différentiel tandis que V est un opérateur multiplicatif. Il sera judicieux de choisir les fonctions $g_n(x)$ de façon à rendre locale l'action de ces deux opérateurs. Immédiatement, la notion de représentation position $|r\rangle$

et impulsion $|p\rangle$ vient à l'esprit puisqu'en effet V et T sont diagonaux respectivement dans ces deux représentations.

Avant d'introduire plus en détail comment interviennent ces deux représentations dans la méthode de collocation, il est bon de rappeler quelques propriétés élémentaires les concernant [81].

1.2.3 Représentations $|r\rangle$ et $|p\rangle$

Le but de ce paragraphe est de rappeler quelques formules de définition sur les transformées de Fourier afin de mieux faire ressurgir au paragraphe suivant les concepts même de la méthode de Fourier. Nous considérons ici des bases continues et infinies alors qu'elles seront discrètes et finies dans la méthode de Fourier. Néanmoins nous pourrions établir une analogie entre les formules utilisées numériquement et celles générales exposées ici.

Base des ondes planes

Soit $\psi(x)$ une fonction de carré sommable, on peut prendre sa transformée de Fourier :

$$\tilde{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi(x) e^{-\frac{ipx}{\hbar}} \quad (1.13)$$

La transformée inverse est donnée par :

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp \tilde{\psi}(p) e^{\frac{ipx}{\hbar}} \quad (1.14)$$

Soit $\nu_p(x)$ définie par $\nu_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}$, $\nu_p(x)$ est une onde plane d'impulsion p .

Soit $\{\nu_p(x)\}$ l'ensemble de toutes les ondes planes, c'est à dire pour $p = -\infty$ à $+\infty$, la relation (1.14) montre que toute fonction d'onde $\psi(x)$ de carré sommable peut être développée d'une façon et d'une seule sur une base continue $\{\nu_p(x)\}$ constituée des ondes planes. Le coefficient de développement sur chaque vecteur de la base est donné par $\tilde{\psi}(p)$.

On peut définir une relation de fermeture :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp \nu_p(x) \nu_p^*(x') = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{i\frac{p}{\hbar}(x-x')} = \delta(x-x'), \quad (1.15)$$

une relation d'orthonormalisation :

$$(\nu_p, \nu_{p'}) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{ix(p-p')} = \delta(p-p'), \quad (1.16)$$

une norme :

$$(\psi, \psi) = \int_{-\infty}^{+\infty} dp |\tilde{\psi}(p)|^2. \quad (1.17)$$

Base des fonctions δ de Dirac

Cette base est constituée par l'ensemble des fonctions $\{\xi_{x'}(x) = \delta(x-x')\}$ des fonctions δ aux divers points x' . De par les propriétés des fonctions δ , on a :

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \psi(x') \delta(x-x') = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \psi(x') \xi_{x'}(x) \quad (1.18)$$

$$\psi(x') = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \delta(x'-x) \psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \xi_{x'}^*(x) \psi(x) \quad (1.19)$$

Comme précédemment, on voit que $\psi(x)$ peut se développer d'une façon et d'une seule sur les fonctions $\{\xi_{x'}(x)\}$, la composante du développement sur chaque $\xi_{x'}(x)$ étant $\psi(x')$. On retrouve enfin les relations d'orthonormalisation et de fermeture :

$$\langle \xi_{x'} | \xi_{x''} \rangle = \int dx \delta(x-x') \delta(x-x'') = \delta(x'-x'') \quad (1.20)$$

$$\int dx' \xi_{x'}(x) \xi_{x'}^*(x'') = \int dx \delta(x-x') \delta(x''-x') = \delta(x-x'') \quad (1.21)$$

Le produit scalaire devient :

$$\langle \psi | \phi \rangle = \int dx' \psi^*(x') \phi(x'). \quad (1.22)$$

A chacune des fonctions appartenant à ces deux bases $\{\xi_{x'}(x)\}$ et $\{\nu_p(x)\}$ on peut associer un ket élément de l'espace de Hilbert du système :

$$\xi_{x'} \rightarrow |x' \rangle \quad (1.23)$$

Que l'on note habituellement $|x \rangle$ ou $|r \rangle$, et

$$\nu_p \rightarrow |p \rangle \quad (1.24)$$

On obtient alors deux représentations $\{|r \rangle\}$ et $\{|p \rangle\}$ de l'espace des états.

Passage d'une représentation à l'autre

Le passage d'une représentation à l'autre fait intervenir la transformée de Fourier:

$$\langle r|p \rangle = \langle p|r \rangle^* = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{ip \cdot r}{\hbar}} \quad (1.25)$$

$$\langle r|\psi \rangle = \int dp \langle r|p \rangle \langle p|\psi \rangle \quad (1.26)$$

(où on a utilisé la relation de fermeture sur $|r \rangle$) d'où :

$$\psi(r) = \frac{1}{(\sqrt{2\pi\hbar})^3} \int dp e^{\frac{ip \cdot r}{\hbar}} \psi(p) \quad (1.27)$$

$\psi(r)$ est la composante de $|\psi \rangle$ sur le ket $|r \rangle$.

De même

$$\langle p|\psi \rangle = \int dr \langle p|r \rangle \langle r|\psi \rangle \quad (1.28)$$

alors

$$\psi(p) = \frac{1}{(\sqrt{2\pi\hbar})^3} \int d^3r e^{\frac{-ip \cdot r}{\hbar}} \psi(r) \quad (1.29)$$

$\psi(p)$ est la composante de $|\psi \rangle$ sur le ket $|p \rangle$ de la représentation $\{|p \rangle\}$.

Dans le cas d'un opérateur A , on obtient pour les éléments de matrices respectivement dans les représentations $\{|r \rangle\}$ et $\{|p \rangle\}$:

$$\langle r'|A|r \rangle = A(r',r) \quad \text{et} \quad \langle p'|A|p \rangle = A(p',p) \quad (1.30)$$

On a alors :

$$A(p',p) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int d^3r \int d^3r' e^{\frac{i}{\hbar}(p \cdot r - p' \cdot r')} A(r',r) \quad (1.31)$$

1.2.4 Retour à la résolution de l'équation de Schrödinger

Reprenons l'hamiltonien de notre système, on a

$$H = T + V \quad (1.32)$$

avec

$$T = \frac{p^2}{2m} = \frac{-\hbar^2 \Delta}{2m}, \quad V = V(r) \quad (1.33)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps consiste à résoudre l'équation aux valeurs propres relatives à H , soit :

$$H\psi = E\psi \quad (1.34)$$

Il est évident que l'on aura à exprimer ψ soit dans la base $|r\rangle$, soit dans la base $|p\rangle$ suivant que l'on aura à calculer l'action de l'opérateur V ou T respectivement sur la fonction ψ . L'action de l'opérateur est dans chaque cas purement multiplicative (opérateur diagonal); en effet :

en représentation $|r\rangle$:

$$\langle r|V|r'\rangle = V(r)\delta(r-r') \quad (1.35)$$

en représentation $|p\rangle$:

$$\langle p|T|p'\rangle = \frac{p^2}{2m}\delta(p-p') \quad (1.36)$$

tandis que T est un opérateur différentiel en représentation $|r\rangle$.

On va ainsi calculer l'action de V sur ψ en représentation $|r\rangle$, passer en représentation $|p\rangle$ par une transformée de Fourier pour calculer l'action de l'opérateur T puis revenir en représentation $|r\rangle$ par une transformée inverse.

Les représentations $|r\rangle$ et $|p\rangle$ sont en principe continues et infinies. Pour des raisons numériques, aussi bien l'espace des positions que l'espace des impulsions seront discretisés. On retrouve alors bien le développement consistant à approcher la fonction d'onde par son développement sur un nombre N de fonctions $g_n(x)$, nous avons :

$$\Psi(x) \rightarrow \tilde{\Psi}(x) = \sum_{n=0}^{N-1} a_n g_n(x) \quad (1.37)$$

Il est apparu clairement que la fonction $\Psi(x)$ pouvait être développée sur la base des ondes planes, nous pouvons par conséquent choisir pour les fonctions $g_n(x)$ N ondes planes telles que :

$$g_n(x) = e^{\frac{i2\pi kx}{L}}; \quad k = -(N/2-1), \dots, 0, \dots, N/2 \quad (1.38)$$

L étant l'extension du domaine de variation du système dans l'espace de la coordonnée x . Ce dernier est lui aussi discretisé en N points x_j , $j = 1, \dots, N$.
Alors

$$\psi(x) \approx \sum_{k=-(N/2-1)}^{N/2} a_k e^{\frac{i2\pi kx}{L}} \quad (1.39)$$

Aux points de grille x_j qui sont également points de collocation (voir plus loin), la relation précédente devient une égalité :

$$\psi(x_j) = \sum_{k=-(N/2-1)}^{N/2} a_k e^{\frac{i2\pi kx_j}{L}} \quad (1.40)$$

où

$$a_k = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \psi(x_j) e^{-\frac{i2\pi kx_j}{L}} \quad (1.41)$$

est l'expression discrète de la transformée de Fourier de ψ (équation 1.29 au facteur de normalisation près qui est maintenant intégré dans le terme exponentiel).

On retombe sur l'analogue discret de la formule 1.27 donnant l'expression des composantes de ψ sur la représentation $|r\rangle$ en fonction des composantes sur la représentation $|p\rangle$. Cela rejoint la discussion effectuée tout au début de ce paragraphe où l'on avait identifié la matrice G comme une matrice de changement de base.

La relation de fermeture 1.15 devient (au facteur $\frac{1}{2\pi}$ près) :

$$\sum_{k=-(n/2-1)}^{N/2} g_k(x_n) g_k^*(x_m) = \sum_{k=-(n/2-1)}^{N/2} e^{\frac{i2\pi kx_n}{L}} e^{-\frac{i2\pi kx_m}{L}} \quad (1.42)$$

$$= \frac{1 - e^{i2\pi(n-m)}}{1 - e^{\frac{i2\pi(n-m)}{N}}} \quad (1.43)$$

$$= N\delta_{nm} \quad (1.44)$$

où l'on a utilisé $x_j = (j-1)\Delta x$, ($j = 1, N$) et $L = N\Delta x$.

La relation d'orthogonalité 1.16 devient quant à elle :

$$\sum_{j=1}^N g_k(x_j) g_l^*(x_j) = N\delta_{kl} \quad (1.45)$$

Si l'on choisit pour les $g_n(x)$ les fonctions δ de Dirac aux points x_j , on obtient :

$$\psi(x) \approx \sum_j \psi(x_j) \delta(x - x_j) \quad (1.46)$$

avec $\psi(x_j)$ valeur de ψ au point x_j . Cette relation montre par ailleurs que les points x_j sont bien les points de collocation recherchés car l'équation :

$$\psi(x_j) = \sum_i \psi(x_i) \delta(x_j - x_i) \quad (1.47)$$

est vraie $\forall x_j$.

Au vu des relations générales exposées lors de la présentation des méthodes de collocation et vérifiées par nos deux choix de base précédents, l'intégrale de recouvrement des deux fonctions d'onde ψ et ϕ sera simplement :

$$\langle \psi | \phi \rangle = \sum_n a_n^* b_n = \sum_j \psi(x_j)^* \phi(x_j) \quad (1.48)$$

Cette relation nous donne la valeur de l'intégrale de recouvrement avec une très grande précision car les points x_i sont les points de collocations pour la base δ discrétisée, ce qui veut dire que la relation ci-dessus est exacte.

Le choix des ondes planes pour les fonctions $g_n(x)$ est un cas particulier des schémas de collocation, et porte le nom de **méthode de Fourier**.

Le choix de ces deux bases est motivé par le fait que les éléments de matrice des opérateurs V et T sont connus. En effet, on a en représentation $|r\rangle$:

$$V_{ij} = \langle i | V | j \rangle = V(r_i) \delta_{ij} \quad (1.49)$$

et en représentation $|p\rangle$

$$T_{rs} = \langle r | V | s \rangle = \frac{\hbar^2 k_r^2}{2\mu} \delta_{rs} \quad (1.50)$$

En vertu de l'équation 1.29, les éléments de T sont parfaitement connus en représentation $|r\rangle$, après discrétisation, l'intégrale devient une somme qui peut être calculée analytiquement [82].

Cela donne pour les éléments de T en représentation $|r\rangle$ et dans le cas de N pair :

$$T_{ii} = \frac{\hbar^2}{\mu L^2} \frac{N^2 + 2}{6} \quad (1.51)$$

$$T_{ij} = (-1)^{i-j} \frac{\hbar^2}{4\mu L^2} \frac{1}{\sin^2[(i-j)\pi/L]} \quad i \neq j \quad (1.52)$$

1.2.5 Point de vue plus général : représentation DVR et FBR

Avant 1985, les problèmes en chimie quantique étaient résolus en représentant les opérateurs sur une base de N fonctions $\{\Phi\}_N$ de carré intégrable. La solution, c'est-à-dire les énergies propres et les vecteurs associés étaient obtenus par diagonalisation. Les N fonctions de base formant une VBR (acronyme pour Variational Basis Representation). Le terme *variational* venait du fait que les énergies $\epsilon_i^{(N)}$ calculées dans cette base étaient supérieures aux énergies propres exactes ϵ_i , $\epsilon_i^{(N)} \geq \epsilon_i$, et tendaient vers la solution exacte lorsque le nombre de fonctions de base tendait vers l'infini.

Light, Hamilton et Hill ont introduit dans leur article de 1985 [83] une nouvelle approche en termes de DVR et FBR (DVR pour Discrete Variable Representation et FBR pour Finite Basis Representation). Nous allons en rappeler ici brièvement les principes dans le but de replacer notre méthode de Fourier dans un cadre plus général.

La DVR consiste à représenter la fonction d'onde non pas par ses coefficients de développement sur une base de N fonctions (comme dans une VBR) mais par les valeurs même de la fonction d'onde sur une série de N points de coordonnée $\{x_j\}_N$. Il faut remarquer comme le font Light *et al* que le fait d'utiliser une grille de points n'est pas nouveau en analyse numérique. En effet la méthode plus ancienne des différences finies utilise déjà ce principe. Cependant, la DVR va beaucoup plus loin. En effet, l'introduction des points $\{x_j\}_N$ va permettre, pour peu que l'on se donne à nouveau une base de N fonctions $\{\Phi\}_N$, de définir une quadrature pour calculer de façon quasi-exacte les éléments de matrice des opérateurs impliqués ou des intégrales de recouvrement entre fonctions.

La représentation utilisant les fonctions de base $\{\Phi\}_N$ et la quadrature sur les points $\{x_j\}_N$ est appelée la FBR.

Notons que de façon générale, aussi bien la DVR que la FBR sont des bases pour le système. De plus, la DVR sera bien adaptée pour représenter les opérateurs multiplicatifs (tel que le potentiel $V(r)$) tandis que la FBR conviendra mieux aux opérateurs différentiels (∇ par exemple). Enfin, il est toujours possible de passer d'une représentation à une autre.

Le choix de la base $\{\Phi\}_N$ dépend bien évidemment du problème à résoudre; par exemple dans le cas d'un potentiel harmonique, une base appropriée sera la base constituée des polynômes d'Hermite. En chimie théorique, on rencontre également les bases de Laguerre et de Legendre, constituées par les polynômes du même nom. Dans tout les cas, la quadrature est facilitée par le fait que les polynômes sont orthogonaux. Les points $\{x_j\}_N$ seront les zéros des polynômes.

Dans la méthode de Fourier, nous avons choisi une base constituée par N ondes planes et dans laquelle nous avons calculé l'action de T . Cette base

s'interprète comme une FBR, la DVR associée est la fonction δ discrétisée. De plus, les points de collocation $\{x_j\}$ permettent une expression simple des intégrales de recouvrement entre deux fonctions, ce qui s'interprète comme une quadrature pour l'expression des produits internes.

1.3 Lien avec la théorie de l'échantillonnage

L'établissement d'un parallèle entre la méthode de Fourier et la théorie de l'échantillonnage permet de voir que toutes les propriétés de cette méthode découlent des propriétés de la transformée de Fourier. Nous allons aussi démontrer la formule d'interpolation des fonctions d'onde qui constitue un des points forts de cette méthode. Les idées du *mapping* (ou échantillonnage adapté) discutées plus loin seront aussi mieux comprises. Enfin cela permettra de comprendre de façon beaucoup plus intuitive les effets liés à la *discrétisation* du problème.

Pour rester cohérent avec les traités sur les transformées de Fourier, nous raisonnerons sur les espaces conjugués temps et fréquence. Cela va sans dire que les propriétés dégagées resteront valables avec les espaces position et impulsion.

1.3.1 Effet de la discrétisation et théorème de Shannon

L'échantillonnage permet de représenter une fonction continue par certaines valeurs discrètes séparées d'un intervalle T (δ_r dans l'espace des positions). La fréquence d'échantillonnage est la quantité $1/T$. Soit une fonction $h(t)$ fonction du temps, de transformée de Fourier $H(f)$ fonction des fréquences. On suppose le spectre de h borné et compris entre $-f_m$ et $+f_m$. En analyse numérique, il est bien évident que l'on ne peut pas représenter $h(t)$ de façon continue, on est obligé de la tronquer et de la discrétiser. Dans le cadre d'un échantillonnage idéal, cela se réalise en multipliant la fonction $h(t)$ par un peigne de Dirac. On obtient la fonction $\tilde{h}(t)$ définie par :

$$\tilde{h}(t) = h(t) \times \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(t - nT) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} h(nT) \delta(t - nT) \quad (1.53)$$

La transformée de Fourier de \tilde{h} donne :

$$H(f) * \frac{1}{T} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta\left(f - \frac{n}{T}\right) = \frac{1}{T} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} H\left(f - \frac{n}{T}\right) \quad (1.54)$$

Où $*$ désigne le produit de convolution. Le spectre de h est donc démultiplié à l'infini du fait de la discrétisation avec une période $F = \frac{1}{T}$. Si $\frac{1}{T}$ est petit, les spectres vont se chevaucher, conduisant à une perte d'information. Pour éviter cela, il faut que la fréquence d'échantillonnage F soit au moins égale à $2f_m$, f_m étant la plus grande fréquence présente dans le système.

C'est le théorème d'échantillonnage de Shannon :

$$F \geq 2f_m \quad (1.55)$$

Cette équation devient en prenant les variables conjuguées r et p :

$$\delta_r \leq \frac{\lambda_{min}}{2} \quad (1.56)$$

Si on a un problème de longueur d'onde λ , il faut échantillonner avec un pas minimal de $\frac{\lambda}{2}$.

Revenons à un problème de physique moléculaire : le mouvement de vibration dans un puits de potentiel d'une molécule de masse réduite μ' et d'énergie E , se fait avec une impulsion P comprise entre

(voir figure (1.2):

$$-\sqrt{2\mu(E - V_0)} \leq P \leq \sqrt{2\mu(E - V_0)} = P_{max} \quad (1.57)$$

Le pas δ_r pour la discrétisation doit donc vérifier l'équation 1.56 ce qui donne :

$$\delta_r \leq \frac{\pi\hbar}{P_{max}} = \frac{\pi\hbar}{\sqrt{2\mu(E - V_0)}} \quad (1.58)$$

où V_0 est le minimum du potentiel.

On retrouve la formule usuelle fixant le pas de la grille [57]. Numériquement nous veillons à toujours nous placer dans les conditions du théorème de Shannon afin de toujours représenter toutes les impulsions du problème.

On définit habituellement la fréquence critique de Nyquist par la quantité

$$f_c = \frac{1}{2T} \quad (1.59)$$

qui représente la plus grande fréquence que l'on sera capable de représenter correctement avec une discrétisation avec un pas de T . Toute les fréquences supérieures seront mal représentées.

Remarque

En pratique, pour représenter une fonction vibrationnelle, il faut plus de points que ne le prévoit le théorème de Shannon. En effet, il faudra augmenter légèrement la densité de points afin de pouvoir représenter convenablement la décroissance exponentielle des fonctions d'onde dans la région classiquement interdite.

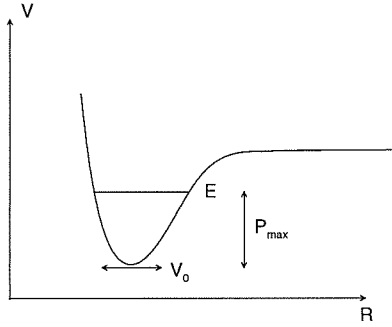


FIG. 1.2 – Impulsion maximale d'une molécule d'énergie E dans un puits de potentiel

1.3.2 Théorème de reconstitution de Shannon

Nous avons vu au cours du paragraphe précédent que le nombre de points de grille nécessaire était déterminé en fonction de la longueur d'onde minimale que l'on voulait représenter. Dans l'exemple ci-dessous (figure (1.3)) 564 points de grille ont été utilisés pour calculer un niveau vibrationnel $v = 332$. La fonction d'onde a un aspect anguleux qui pourrait laisser penser qu'elle est mal représentée. Le but de ce paragraphe est de montrer que les fonctions d'onde échantillonnées par la méthode de Fourier ne subissent aucune perte d'information. Là encore c'est la théorie de l'échantillonnage qui nous permet de disposer d'une formule d'interpolation permettant de reconstruire les fonctions d'onde à partir de leurs valeurs aux points de grille.

Du fait de la discrétisation, le spectre de $\tilde{h}(t)$ est *périodisé* à l'infini avec une période égale à $\frac{1}{T} = F$. Si on multiplie ce spectre par une fonction porte $\Pi_F(f)$ non nulle seulement pour f compris entre $-\frac{F}{2}$ et $+\frac{F}{2}$, on obtient le spectre initial (au terme F près).

$$[H(f) * F \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(f - nF)].\Pi_F(f) = F.H(f) \quad (1.60)$$

Par ailleurs, à partir des propriétés des transformées de Fourier on a :

$$H(f) * F \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(f - nF) \Leftrightarrow \tilde{h}(t) \quad (1.61)$$

$$\Pi_F(f) \Leftrightarrow F \frac{\sin \pi F t}{\pi F t} \quad (1.62)$$

$$H(f) \Leftrightarrow h(t) \quad (1.63)$$

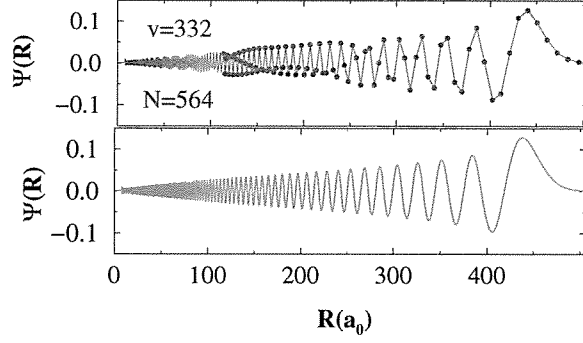


FIG. 1.3 – Exemple de fonction d'onde calculée avec la méthode de Fourier. Ici, le niveau $v = 332$ du potentiel $1_g(6s + 6p_{3/2})$ de Cs_2 . En haut : avant interpolation. En bas : après interpolation avec la formule 1.67

où \Leftrightarrow désigne la transformée de Fourier et $*$ le produit de convolution. L'équation 1.61 devient en prenant la transformée des deux membres :

$$\tilde{h}(t) * F \frac{\sin \pi F t}{\pi F t} = h(t) F \quad (1.64)$$

Soit en utilisant 1.53

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} h\left(\frac{n}{F}\right) \delta\left(t - \frac{n}{F}\right) * \frac{\sin \pi F t}{\pi F t} = h(t) \quad (1.65)$$

d'où :

$$h(t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} h\left(\frac{n}{F}\right) \cdot \frac{\sin \pi F \left(t - \frac{n}{F}\right)}{\pi F \left(t - \frac{n}{F}\right)} \quad (1.66)$$

Ainsi la seule connaissance des échantillons est suffisante pour représenter la fonction sans perdre aucune information. C'est la force de la théorie de l'échantillonnage et de la méthode de Fourier car ce que nous manipulons c'est justement les échantillons de la fonction d'onde pris en chaque point de grille. En pratique nous utilisons la formule (formule extraite de l'article Kokouline *et al* [58]) :

$$\Psi(R) = \sum_{j=1}^N \Psi(R_j) \frac{\sin \pi (R - R_j) / \Delta R}{\pi (R - R_j) / \Delta R} \quad (1.67)$$

1.4 Introduction d'une grille à pas variable

Nous avons considéré jusqu'à présent une grille à pas constant dont la densité de points était suffisante pour pouvoir représenter toutes les fréquences d'oscillation des fonctions d'onde. Nous avons vu au paragraphe 1.3.1 de ce chapitre que seulement deux points par longueur d'onde étaient nécessaires. Un regard sur la fonction d'onde représentée figure (1.1) permet de voir que la fréquence d'oscillation dépend de la distance interatomique. En particulier, elle augmente à mesure que l'on s'approche des points tournants, surtout le point externe. Le pas de la grille adapté à la longueur d'onde minimale sera mal adapté aux grandes distances inter-atomiques conduisant à un nombre de points de grille beaucoup plus important que ce qu'il devrait être. Ce problème devient gênant lorsque nous étudions les collisions à basses énergies où la taille de la grille doit être choisie très grande (voir chapitre 3 sur les résonances de Feshbach induite par laser). En conséquence, les matrices trop grandes ne peuvent pas être traitées numériquement avec des temps de calculs et un espace mémoire raisonnables.

Pour pallier ce problème et réduire le nombre de points de grille, un échantillonnage adapté (mapping en anglais) déterminé en fonction de la longueur d'onde de de Broglie locale a été développé par V. Kokoouline [56, 57, 58]. On désignera par l'acronyme MFGH la méthode de Fourier avec un échantillonnage adapté.

1.4.1 Principes de l'échantillonnage adapté

Le pas de grille minimal δ_r est fixé par l'impulsion maximale P_{max} à travers la relation 1.58. Cette relation fait intervenir la différence entre l'énergie E du système et le minimum du potentiel d'interaction. L'échantillonnage adapté consiste simplement à considérer non pas l'impulsion maximale définie par la différence entre l'énergie E du système et le minimum du potentiel V_0 comme dans 1.58 mais l'impulsion locale définie pour chaque R par la différence entre l'énergie E et le potentiel $V(R)$. La condition fixant le pas de la grille devient :

$$\delta_r(R) \leq \frac{\pi\hbar}{P_{max}} = \frac{\pi\hbar}{\sqrt{2\mu(E - V(R))}} \quad (1.68)$$

où nous notons explicitement la dépendance en R du pas δ_r . Afin de conserver les propriétés de l'échantillonnage et des méthodes de grille (théorème d'interpolation, quadrature de Gauss notamment) il faut disposer d'une grille à pas constant. Il faudra donc introduire une deuxième grille dite grille de travail (working grid dans la littérature) différente de la grille physique de départ, définie sur une deuxième coordonnée x , de pas (noté cette fois Δ_x) constant.

On passe de la coordonnée x à la coordonnée R par le changement de variable $g(R)$ qui relie les deux grilles par la relation :

$$\delta_r(R) = \frac{\Delta_x}{g'(R)} \quad (1.69)$$

de sorte que

$$x = g(R) = \int_{R_0}^R \frac{\sqrt{2\mu(E - V(R))}}{\pi} \quad (1.70)$$

Le choix du changement de variable ainsi que la transformation de l'hamiltonien qui en découle sont discutés en détails dans les références [56, 57]. Les avantages de l'échantillonnage adapté seront mis en évidence aux chapitres suivants.

1.5 Avantages et inconvénients des méthodes de grille

Les éléments de matrice de l'hamiltonien sont parfaitement connus et qui plus est, de façon analytique. L'algorithme ne nécessite par conséquent pas de transformée de Fourier rapide (FFT). La diagonalisation de cette matrice fournit d'un seul coup (avec une précision arbitrairement élevée qui augmente en fonction du nombre de points de grille) toutes les valeurs propres du système et tous les vecteurs propres associés là où des algorithmes du type Numérov nécessitent une procédure itérative pour chaque fonction d'onde. La convergence sur les énergies propres est assurée en se plaçant dans les conditions du théorème de Shannon pour le choix du nombre de points de grille. De plus, la discrétisation de l'espace en espace vectoriel de dimension N et le choix de fonctions de base orthogonales permettent de retomber sur des relations usuelles des espaces vectoriels discrets de dimension finie, relations à base de sommations sur les composantes des vecteurs d'onde. Ceci est particulièrement avantageux lors du calcul d'intégrales de recouvrement, de normes ou de constantes rotationnelles.

On peut enfin étendre ces méthodes à un ensemble de M potentiels couplés. Dans ce cas, l'hamiltonien sera représenté par une matrice $NM \times NM$.

Dans un cas simple à deux potentiels V_1 et V_2 couplés par une interaction électronique W , l'hamiltonien s'écrira :

$$H = T + V = \begin{pmatrix} T & 0 \\ 0 & T \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_1 & W \\ W & V_2 \end{pmatrix} \quad (1.71)$$

Le système est résolu quelque soit la forme des potentiels moléculaires. Par exemple pour des potentiels présentant une structure en double puits où les algorithmes itératifs classiques tel que Numérov s'appliquent plus difficilement.

L'inconvénient majeur des méthodes de grille est la taille des matrices à diagonaliser. Dans un système à plusieurs voies, cette taille peut rapidement devenir très importante.

L'utilisation systématique des transformées de Fourier discrètes apparaissant de façon implicite à travers les éléments de matrices 1.52 et 1.71 conduit à l'appa-

rition d'états parasites. Ces états non physiques semblent être les équivalents des états fantômes (ghost) connus des spectroscopistes par transformée de Fourier. Leur présence est problématique lorsqu'on utilise la méthode FGHR dépendante du temps. En effet ces états figurent dans l'expression du propagateur et provoquent donc une fuite de probabilité lors de la propagation en temps. L'introduction d'un potentiel complexe en bout de grille numérique permet de les supprimer. Enfin K. Willner a montré pendant son travail de thèse que l'utilisation d'une grille de fonctions sinus et cosinus permet aussi de s'affranchir de ce problème [60].

1.6 Conclusion

Nous avons présenté dans ce premier chapitre la méthode de grille de Fourier pour résoudre l'équation de Schrödinger radiale. Nous avons tenté d'établir un lien entre cette méthode et la théorie de l'échantillonnage afin de faire ressurgir ses spécificités dont découlent ses avantages.

La formulation de notre problème en terme d'équation aux valeurs propres dans un espace de Hilbert discret de dimension finie, avec diagonalisation de la matrice hamiltonienne apparaît donc comme un outil très performant pour résoudre l'équation de Schrodinger.

Nous ne nous sommes intéressés jusqu'à présent qu'au calcul des niveaux vibrationnels d'une molécule. Au chapitre suivant, nous allons introduire la méthode du potentiel optique qui permettra de calculer en plus la largeur d'un niveau moléculaire prédissocié, c'est-à-dire en interaction avec un continuum de prédissociation.

Chapitre 2

Méthode du potentiel optique

Nous avons vu au chapitre précédent la méthode de Fourier pour calculer les énergies et les fonctions d'onde des niveaux rovibrationnels d'une molécule diatomique. Nous allons nous intéresser maintenant à la méthode du potentiel optique qui permet d'étudier un état discret couplé à un continuum. C'est cette méthode implémentée dans celle de grille de Fourier que nous allons utiliser dans les chapitres suivants pour étudier la formation de molécules par résonance de Feshbach.

2.1 Introduction

Une résonance de Feshbach se produit lorsque deux atomes en collision dans un continuum d'une voie ouverte ont une énergie relative égale à celle d'un état lié d'une voie fermée couplée à la première (voir figure (2.1)). Ce processus est équivalent en termes de description à une prédissociation moléculaire au cours de laquelle un état rovibrationnel perturbé par un continuum, voit sa densité de probabilité décroître au cours du temps.

Une résonance est caractérisée par deux quantités : sa position E_r et sa largeur Γ . L'effort numérique doit porter sur la détermination de ces deux paramètres :

- D'un point de vue spectroscopique, la largeur est une quantité mesurable. Aussi une détermination théorique des largeurs peut aider à mieux interpréter les spectres expérimentaux, voire de mettre en évidence des effets de dynamique moléculaire.
- L'étude théorique de la formation de molécules par résonance de Feshbach suppose le calcul de taux de formation dans lesquels interviennent à la fois la position et la largeur de la résonance.

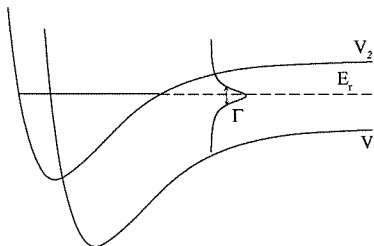


FIG. 2.1 – Schéma de principe d'une résonance de Feshbach ou d'une prédissociation moléculaire. L'état lié d'une voie fermée V_2 (trait plein) est perturbé par le continuum de la voie ouverte V_1 . La résonance est caractérisée par sa position E_r et sa largeur Γ . La courbe lorentzienne schématise le profil de la résonance.

La méthode de grille de Fourier est très performante pour calculer la position des niveaux moléculaires mais elle est mal adaptée à l'étude d'un état discret couplé à un continuum car elle ne permet pas de calculer facilement la largeur d'une résonance. Afin de calculer à la fois la position et la largeur d'une résonance, nous avons introduit la méthode du potentiel optique dans la méthode de grille de Fourier.

Le but de ce chapitre est de présenter la méthode du potentiel optique. Avant cela, nous en présentons deux anciennes : celle des coordonnées complexes et celle de stabilisation.

Cette brève revue est utile dans le sens où la méthode du potentiel optique découle en partie de ces méthodes. Nous mettrons aussi en évidence les points communs et les différences qui existent entre elles.

2.2 Fonction d'onde associée à une résonance

En théorie des collisions, une façon particulièrement efficace de traiter les résonances consiste à passer dans le plan des énergies complexes [84]. Les résonances sont alors associées aux pôles de la matrice de diffusion S qui n'existent que pour des énergies complexes (voir l'annexe A sur les rappels en théorie de la diffusion). Les fonctions d'onde associées aux résonances ont un comportement caractéristique dans la région asymptotique : elles correspondent à des ondes purement sortantes et divergent exponentiellement. On parle alors souvent d'états de Siegert, du nom du physicien qui, le premier, a introduit ces notions dans le cadre de la physique nucléaire [85].

Les méthodes numériques pour calculer les paramètres (position et largeur) des résonances tirent parti de ces propriétés. En effet, l'équation de Schrödinger radiale avec les bonnes conditions aux limites asymptotiques n'admettra de solutions que pour des énergies complexes. De ces énergies, on pourra tirer les

positions et les largeurs des résonances en associant la partie réelle à la position et la partie imaginaire à la demi-largeur (voir annexe A).

$$E = E_n - i\frac{\Gamma}{2} \quad (2.1)$$

2.3 Méthodes des coordonnées complexes, ou rotation complexe

Comme nous l'avons écrit plus haut, une façon particulièrement habile de calculer les pôles de la matrice S est d'étudier les solutions de l'équation de Schrödinger radiale en fixant des conditions aux limites appropriées pour les fonctions d'onde. Ces conditions aux limites sont les conditions de divergence exponentielle des états de Siegert. C'est un problème aux valeurs propres qui admet des solutions seulement pour certaines énergies (les pôles), qui ne peuvent être que complexes.

La divergence pour R grand (R est la distance interatomique) empêche un traitement numérique efficace. En effet, il sera très difficile de développer ces fonctions sur une base de dimension finie. De même, tout calcul d'intégrale est impossible : les états de Siegert sont des solutions non-normalisables de l'équation de Schrödinger.

Pour remédier à cela, on définit une rotation complexe en posant le changement de variable suivant [86, 87, 88, 89, 90] :

$$R = \rho e^{i\theta} \quad (2.2)$$

et l'hamiltonien H devient fonction de θ

$$H(R) \rightarrow H(\theta) \quad (2.3)$$

Alors on peut montrer que Φ , solution de l'équation de Schrödinger tend vers 0 lorsque ρ tend vers l'infini pourvu que θ remplisse certaines conditions. En effet, suivant cette transformation, on obtient pour une onde purement sortante e^{ikR} associée à une résonance. k est une impulsion complexe que l'on peut mettre sous la forme $k = Ke^{-i\beta}$ (K et β positifs) :

$$e^{ikR} = e^{iK\rho\cos(\theta-\beta)} e^{-K\rho\sin(\theta-\beta)} \quad (2.4)$$

La fonction d'onde de résonance est exponentiellement décroissante pour $\theta > \beta$ et sera donc facilement développable sur une base de N fonctions.

L'introduction de coordonnées complexes nous donne des fonctions de résonance qui ont maintenant un comportement similaire à celui des états liés exponentiellement décroissant pour r grand. Ceci permet une autre approche dans le calcul des résonances. Nous pouvons en effet traiter les états de résonance comme de simples états liés. On pourra partir directement de l'équation de Schrödinger après rotation et la résoudre de façon analogue à un calcul d'états liés. Entre

autres, on pourra faire une théorie des perturbations ou un calcul variationnel sachant que toutes les intégrales seront calculables.

L'énergie sera complexe et nous donnera la position et la largeur de la résonance.

La puissance de cette méthode vient du fait qu'elle s'appuie sur un ensemble de théorèmes mathématiques (le théorème dit *Complex Coordinate Theorem* permet de connaître le spectre de $H(\theta)$ connaissant le spectre de $H(R)$ [88]). On peut retenir notamment que :

- Les énergies des états liés d'un potentiel sont invariantes par la transformation complexe. En d'autres termes, le spectre lié est commun à $H(R)$ et $H(\theta)$.
- Les énergies du continuum sont tournées dans le demi-plan complexe inférieur d'un angle 2θ .
- La position d'une résonance est indépendante de θ .

Il faut noter de plus que la fonction d'onde associée à un état lié est une fonction réelle de r ou de $\rho e^{i\theta}$ (suivant que l'on aura $H(R)$ ou $H(\theta)$) tandis que la fonction d'onde associée à une résonance est une fonction complexe de R ou de $\rho e^{i\theta}$. Cela provient des conditions aux limites complexes imposées aux fonctions d'onde des résonances.

L'état lié doit vérifier des conditions aux limites réelles.

De plus, le fait que les énergies soient complexes n'est pas lié à la transformation $R \rightarrow \rho e^{i\theta}$ mais vient de la nature complexe des fonctions d'ondes de résonance.

2.4 Méthode de stabilisation de Hazi et Taylor

Cette méthode a été développée par Hazi et Taylor [91] pour déterminer les énergies de résonances pour des problèmes de diffusion.

La méthode consiste à calculer la matrice de l'hamiltonien exact du problème de diffusion dans la base des N premières fonctions propres de l'oscillateur harmonique (polynômes d'Hermite), (à priori, tout autre choix de base doit être équivalent, nous suivons ici le choix fait dans [91]) puis à diagonaliser cette matrice de façon à obtenir les valeurs propres et les fonctions propres associées.

L'expérience numérique montre que dans le cas d'un potentiel avec une barrière (résonance de forme), certaines énergies restent très peu modifiées par rapport à d'autres lorsqu'on augmente le nombre de fonctions de base. Ces énergies *stables* se trouvent être très proches des énergies de résonances de références calculées en intégrant l'équation différentielle de la diffusion pour une énergie E et en choisissant les bonnes conditions aux limites.

Les énergies de résonances sont déterminées plus précisément en étudiant le comportement des énergies propres en fonction du nombre N de fonctions de base.

2.5 Méthode du potentiel optique

Le potentiel optique est un potentiel purement imaginaire, non nul seulement aux grandes distances interatomiques et qui absorbe une fonction d'onde en introduisant des termes dissipatifs dans l'équation de Schrödinger. Voyons de quelle façon.

Soit $\Psi(R,t)$ la fonction d'onde associée à une particule dans un puits de potentiel, solution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(R,t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(R) \right] \Psi(R,t) \quad (2.5)$$

Les notations sont les mêmes que précédemment.

On suppose dans un premier temps que le potentiel est réel.

En multipliant l'équation de Schrödinger par $\Psi^*(R,t)$ et en soustrayant l'équation complexe conjuguée, on obtient (en posant $P(R,t) = \Psi\Psi^*$) :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} P(R,t) = -\frac{\hbar^2}{2m} [\Psi^*(R,t)\Delta\Psi(R,t) - \Delta\Psi^*(R,t)\Psi(R,t)] \quad (2.6)$$

On définit le vecteur courant de probabilité par :

$$J(R,t) = \frac{\hbar}{2mi} [\Psi^*(R,t)\nabla\Psi(R,t) - \nabla\Psi^*(R,t)\Psi(R,t)] \quad (2.7)$$

D'où :

$$\frac{\partial}{\partial t} P(R,t) + \text{div}(J) = 0 \quad (2.8)$$

Pour un état stationnaire, on a :

$$\text{div}(J) = 0 \quad (2.9)$$

On trouve que dans le cas d'un potentiel réel, on a conservation du flux du vecteur courant de probabilité.

On suppose maintenant que l'on a un potentiel complexe, et en faisant la même manipulation algébrique on trouve :

$$\frac{\partial}{\partial t} P(R,t) + \text{div}(J) = (V(R) - V^*(R))\Psi^*\Psi = 2\text{Im}V(R)P(R,t) \quad (2.10)$$

Ce qui devient pour un état stationnaire :

$$\operatorname{div}(J) = (V(R) - V^*(R))\Psi^*\Psi \quad (2.11)$$

Ainsi dans le cas d'un potentiel complexe, le flux du vecteur courant de probabilité n'est pas nul. Cette fuite de probabilité pour un état stationnaire correspond au flux perdu par les dissipations modélisées par le terme complexe.

Les potentiels optiques sont beaucoup utilisés en méthodes numériques lors de calculs dépendants du temps pour absorber les paquets d'ondes en fin de grille [92]. Le problème est le suivant : un paquet d'ondes dans un potentiel répulsif se propage jusqu'aux grandes distances interatomiques. Arrivé en fin de grille, il se trouve face à une barrière de potentiel (artificielle) infinie et est donc totalement réfléchi donnant naissance à une onde stationnaire et à des termes d'interférences parasites. Pour remédier à cela, on place un potentiel absorbant qui va amortir le paquet d'ondes lorsque celui-ci arrive en fin de grille. Une autre possibilité beaucoup plus triviale consisterait à prendre une grille suffisamment grande de façon à pouvoir suivre l'évolution du paquet d'ondes sur des temps suffisamment longs sans avoir de réflexion. Cette dernière solution est bien sûr à proscrire car trop coûteuse en temps de calcul et en espace mémoire.

La méthode du potentiel optique pour calculer les énergies et les largeurs des états quasi-liés dans une approche indépendante du temps, a d'abord été introduite par G. Jolicard et E. Austin en 1985 [73, 74]. Son utilisation en physique moléculaire lors d'études de phénomène de prédissociation par une méthode stationnaire a été effectuée pour la première fois par Monnerville et Robbe [93]. Maintenant, c'est une méthode très souvent utilisée en physique des collisions et en physico-chimie [94, 93].

Le potentiel optique est une méthode plus récente que les coordonnées complexes. Elle est plus simple d'utilisation et est bien adaptée aux calculs en physique moléculaire. Nous verrons que ces deux méthodes sont équivalentes.

2.5.1 Principe

Pour discuter les principes, nous nous placerons dans le cadre d'un modèle à deux états.

Le potentiel optique est placé en fin de grille numérique (voir figure (2.2)) pour absorber les fonctions d'onde. Si on choisit le potentiel de façon à minimiser les réflexions, l'amplitude de l'onde réfléchie sera pratiquement nulle. Ainsi, la solution de l'équation de Schrödinger radiale se comportera comme une onde purement sortante. On obtient alors clairement une fonction d'onde associée à une résonance. On peut dire en d'autres termes, que l'introduction du potentiel optique donne aux solutions de l'équation de Schrödinger la bonne forme asymptotique pour être fonction propre d'une résonance. Ainsi, avec ces conditions aux limites complexes, la diagonalisation de la matrice hamiltonienne donnera des valeurs propres complexes dont nous extrairons la position et la largeur.

De plus, le potentiel optique absorbera l'onde sortante. En fin de grille, l'onde sortante tendra exponentiellement vers 0, et sera donc de carré intégrable.

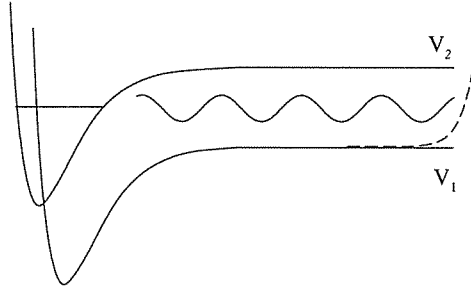


FIG. 2.2 – Implémentation du potentiel optique (trait tireté) en fin de grille numérique. Bien que le potentiel soit imaginaire, on le représente ici avec les potentiels moléculaires réels. L'onde sinusoidale schématise les fonctions du continuum que l'on cherche à absorber.

Après introduction du potentiel optique, notre matrice hamiltonienne s'écrira (toujours dans le cadre d'un modèle à deux états) :

$$H = T + V = \begin{pmatrix} T & 0 \\ 0 & T \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_1 & W \\ W & V_2 - iV_{opt} \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

Le potentiel optique est introduit uniquement sur la voie ouverte V_2 car ce sont les états du continuum que nous devons absorber.

2.5.2 Etude de la forme des fonctions d'onde dans la méthode du potentiel optique

Sur le graphique (2.3), on distingue deux régions particulières : la région I où le potentiel moléculaire a atteint sa valeur asymptotique prise comme origine des énergies et où le potentiel optique est encore nul et la region II où le potentiel optique, non nul, absorbe les fonctions d'onde.

A cause des conditions aux limites imposées par le potentiel absorbant, les énergies seront complexes et notées $E = E_r - iE_i$, $E_i > 0$. On définit également l'impulsion complexe K telle que $K = k_r + ik_i$ et $E = \frac{K^2}{2m}$.

On suppose qu'il n'y a aucune réflexion sur le potentiel optique, c'est-à-dire qu'on suppose que ce dernier est parfaitement absorbant. La fonction d'onde $\Psi(R)$ aura alors une composante purement sortante (cf paragraphe précédent).

Dans la région I

On a :

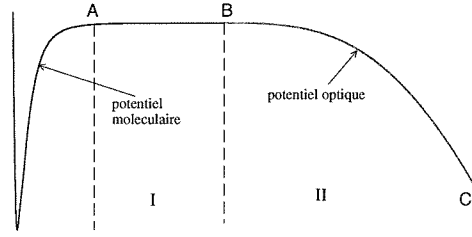


FIG. 2.3 – Représentation des potentiels (non à l'échelle) et leur localisation dans la méthode du potentiel optique. Ici aussi le potentiel optique imaginaire est représenté dans un plan réel. De plus, pour rendre la figure plus compacte, nous avons représenté $-V_{\text{opt}}$

$$\Psi(R) \propto e^{iKR} \quad (2.13)$$

avec

$$K = k_r + ik_i \quad K \propto (E_r - iE_i)^{1/2} \quad (2.14)$$

d'où

$$\Psi(R) \propto e^{ik_r R} e^{k_i R} \quad k_i > 0 \quad (2.15)$$

L'état de Siegert correspond comme on peut le voir d'après l'expression précédente à un terme oscillant $e^{ik_r R}$ d'une particule libre de vecteur d'onde k_r modulé par un terme exponentiellement divergent $e^{k_i R}$.

On a de plus ($\hbar = 1$):

$$E_r - iE_i = E_r - i\frac{\Gamma}{2} = \frac{K^2}{2\mu} = \frac{k_r^2 - k_i^2}{2\mu} + i\frac{k_r k_i}{\mu} \quad (2.16)$$

Soit :

$$E_r = \frac{k_r^2 - k_i^2}{2\mu} \quad (2.17)$$

$$\frac{\Gamma}{2} = \frac{k_r k_i}{\mu} = v_r k_i \quad \text{en posant} \quad v_r = \frac{k_r}{\mu} \quad (2.18)$$

Ainsi, la largeur d'une résonance est proportionnelle à la croissance exponentielle de sa fonction d'onde.

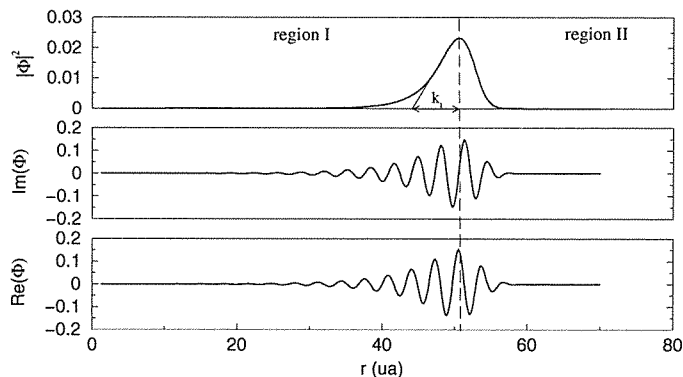


FIG. 2.4 – Exemple d'état de Siegert calculé par la méthode du potentiel optique.

Dans la région II

$\Psi(R)$ est toujours proportionnelle à e^{iKR} , mais cette fois, K est proportionnel à $(E_r - iE_i - iV_{opt})^{1/2}$ car le potentiel optique est non nul dans cette région. Le potentiel absorbant a une forme exponentielle ou polynômiale, donc lorsque r devient grand, $V_{opt} \gg E_i$, et K est alors proportionnel à $(E_r - iV_{opt})^{1/2}$. Cette fois $k_i < 0$ car $V_{opt} > 0$ et

$$\Psi(R) \propto e^{ik_r R} e^{k_i R} \quad (2.19)$$

est exponentiellement décroissante.

Il faut noter que la décroissance de la fonction d'onde ne commence pas là où commence le potentiel optique, elle commence là où sa valeur est suffisamment importante.

Sur la figure (2.4), pour une énergie arbitraire située au dessus de la limite de dissociation d'un potentiel de Lennard Jones (12,6), on peut remarquer très clairement la croissance puis la décroissance exponentielle de l'amplitude de la fonction d'onde. On peut remarquer également le caractère *état lié* de cette fonction, elle est en effet nulle aux bornes de la grille.

2.5.3 Choix du potentiel optique

Le choix du potentiel optique se fera de façon à minimiser au mieux les réflexions de la fonction d'onde. Plusieurs travaux ont déjà été effectués dans le but de déterminer des potentiels idéaux permettant une très bonne absorption des fonctions d'onde [95, 96, 97]. Tous sont basés sur une approche dépendante du temps. Une étude complète des propriétés absorbantes de différents potentiels a été menée par Vibòk et Balint-Kurti [98]. Nous avons utilisé ces travaux pour déterminer nos potentiels. Ils proposent pour différentes formes de potentiel

(exponentielle ou polynômiale) des paramètres optimaux intervenant dans la forme des potentiels afin d'obtenir l'absorption désirée.

Nous verrons dans les paragraphes suivants (2.5.4 et 2.5.5) que nous pouvons vérifier dans une méthode stationnaire si la fonction est correctement absorbée.

Enfin la forme du potentiel ainsi que les paramètres le caractérisant (amplitude, longueur etc.) seront discutés dans les chapitres d'application.

2.5.4 Un regard dans l'espace des impulsions

Nous avons introduit des énergies complexes pour les résonances et discuté la forme des fonctions d'onde associées dans l'espace des positions. Nous allons à présent nous intéresser à la forme de la fonction d'onde dans l'espace des impulsions.

Cela peut être judicieux car l'on sait qu'en l'absence du potentiel optique, nous calculons les états stationnaires de diffusion qui, à la limite asymptotique, sont des fonctions sinusoïdales plus ou moins déphasées. Ces états sont par conséquent une superposition d'une onde entrante et d'une onde sortante ($\sin(kR) \propto e^{ikR} - e^{-ikR}$), et l'on s'attend lorsque l'on regarde la distribution des moments en prenant la transformée de Fourier de la fonction d'onde, à obtenir deux pics en $\pm k$.

En présence du potentiel optique, la composante entrante est nulle, on obtiendra alors un seul pic pour k positif, l'autre pic à $-k$ aura une amplitude plus ou moins importante suivant que le potentiel optique est plus ou moins efficace.

Avec la méthode FGHR, le calcul de la transformée de Fourier de la fonction d'onde s'effectue facilement (cf chapitre 1) :

$$a_k = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \psi(x_j) e^{-\frac{i2\pi k x_j}{L}} \quad (2.20)$$

Sur la figure 2.5 sont représentés trois fois le même état d'énergie 10^{-4} u.a. au dessus de la limite asymptotique d'un potentiel de Lennard-Jones (12,6) dont la forme analytique est :

$$V^{LJ}(R) = C \left(\frac{A}{R^{12}} - \frac{B}{R^6} \right) \quad (2.21)$$

avec dans notre cas $A = 6$, $B = 12$ et $C = 3 \times 10^{-8}$

Nous avons représenté la fonction d'onde (gauche) et sa transformée de Fourier (droite) sans potentiel optique (ligne a) : on retrouve les états de diffusion usuels avec deux pics en $+k$ et $-k$ dans l'espace des moments. Ligne c : le potentiel optique absorbe parfaitement la fonction d'onde : la composante $-k$ est totalement supprimée et la fonction d'onde a un comportement divergent aux grandes distances. Ligne b : avec un potentiel optique mal adapté : la composante $-k$ est atténuée mais pas totalement supprimée. Des oscillations parasites

apparaissent toujours sur la fonction d'onde.

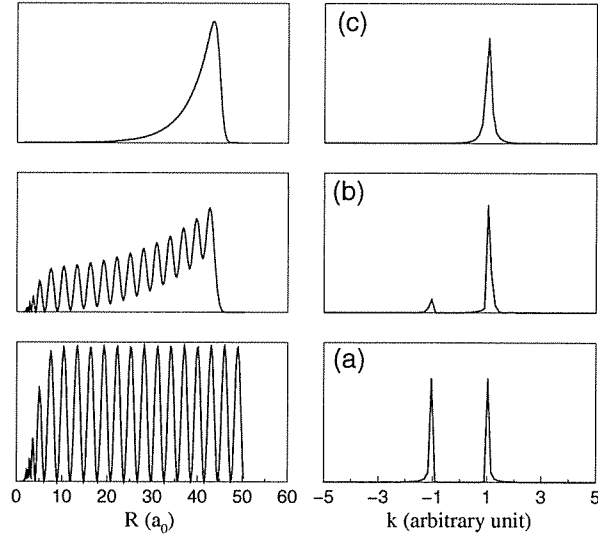


FIG. 2.5 – Exemples de fonctions d'onde (gauche) et leur transformée de Fourier (droite) d'un état situé au dessus de la limite de dissociation (10^{-4} u.a.) d'un potentiel de Lennard-Jones. (a) sans potentiel optique. (b) avec un potentiel mal adapté. (c) avec un potentiel parfaitement absorbant.

Outre l'illustration des concepts présentés auparavant, la transformée de Fourier des fonctions d'onde nous amènera au cours du paragraphe suivant à introduire un critère de convergence, pour les largeurs calculées, extrêmement précis et facile à mettre en oeuvre numériquement.

2.5.5 Choix d'un nouveau critère de validité des résultats

Dans les références [73, 74, 93], les tests de convergence de la partie imaginaire des énergies complexes consistent à étudier la stabilité des parties réelles et imaginaires lors de variations de la position du potentiel optique et des paramètres le caractérisant. Les résultats doivent être indépendants de la position du potentiel. Nous proposons un test plus facile et plus précis pour s'assurer de la convergence des résultats.

Nous avons en fait déjà résolu ce problème lors du paragraphe 2.5.4. En effet, il suffit de regarder dans l'espace réciproque l'amplitude de la composante entrante de la fonction d'onde. Si cette dernière est nulle, le potentiel très bien adapté ne crée aucune réflexion, la fonction d'onde est purement sortante, on

obtient un état de Siegert. Si elle est non nulle, alors le potentiel est mal adapté. On peut aboutir au même diagnostic en regardant les fonctions d'onde puisque les réflexions vont créer des oscillations caractéristiques des états stationnaires.

L'intérêt est que grâce à la méthode de grille de Fourier, cela se fait très facilement. En effet, après diagonalisation, nous avons toutes les fonctions d'onde et leur transformée de Fourier s'obtient aisément à l'aide de la formule 2.20.

2.5.6 Lien avec les méthodes précédentes

Dans le principe, la méthode du potentiel optique est très proche des méthodes de coordonnées complexes et de stabilisation. Elle a avec ces dernières de nombreuses analogies mais elle a aussi ses spécificités.

Lien avec la méthode des coordonnées complexes

Les méthodes du potentiel optique et des coordonnées complexes consistent toutes les deux à fixer des conditions aux limites complexes de façon à avoir une onde purement sortante. Dans le premier cas c'est avec un potentiel absorbant, dans le second cas c'est avec un changement de coordonnées.

Toutes les deux permettent également de disposer de fonctions d'onde de carré intégrable (nous avons vu que les fonctions d'ondes absorbées tendaient vers 0 en bout de grille).

Il faut remarquer que la nature complexe des énergies de résonance vient de la nature même des fonctions d'onde de résonance et non pas de l'introduction de termes complexes dans l'hamiltonien. En effet le potentiel optique est uniquement là pour donner aux fonctions d'onde la forme d'une onde purement sortante (cet aspect a déjà été énoncé dans le paragraphe sur les coordonnées complexes). $E = \langle \Psi^g | H | \Psi^d \rangle$ (où Ψ^g et Ψ^d sont respectivement les vecteurs propres de H à gauche et à droite, sont adjoint l'un de l'autre et forment une base bi-orthogonale de H) sera complexe même si H est réel pour peu que $|\Psi^d \rangle$ soit fonction propre d'une résonance.

Il y a une grande différence cependant entre la méthode du potentiel optique et la méthode des coordonnées complexes. En effet, cette dernière est très rigoureuse sur le plan mathématique. Des théorèmes [86, 87] concernant le comportement des résonances vis-à-vis des changements dans les paramètres de la transformation ont été démontrés, de même en ce qui concerne l'étude analytique des fonctions d'onde ou l'étude du spectre de l'hamiltonien transformé (théorème des coordonnées complexes par exemple). La méthode du potentiel optique apparaît plus comme une astuce numérique, moins rigoureuse mathématiquement. Enfin, le potentiel agit comme une perturbation sur le système, ce qui risque de changer notablement le spectre de l'hamiltonien. Aussi, il faudra veiller à ce que le potentiel optique ne perturbe pas trop le système.

Lien avec la méthode de stabilisation

La première analogie avec la méthode de stabilisation est que nous diagonalisons la matrice hamiltonienne pour obtenir les énergies propres et les fonctions propres. La différence intervient à ce niveau là sur le choix des fonctions de base.

Il faut remarquer aussi que le critère de stabilité à longtemps été proposé dans la méthode du potentiel optique pour identifier les résonances.

Les fonctions d'onde de résonance seront de carré intégrable, ce qui veut dire que nous pourrions les développer sur une base finie de fonctions avec une bonne précision. Plus nous augmenterons le nombre de fonctions de base (le nombre de point de grille dans notre cas), meilleure sera la précision (de même que pour un état lié). Nous aurons ainsi stabilisation des positions et des largeurs par l'augmentation du nombre de point de grille, comme dans les méthodes de stabilisation.

En quelque sorte, la méthode du potentiel optique est une méthode de stabilisation avec des conditions aux limites asymptotiques complexes. C'est pourquoi on peut obtenir directement les largeurs avec la méthode du potentiel optique et non pas avec la méthode de stabilisation.

2.5.7 Avantages et inconvénients de la méthode du potentiel optique

Le potentiel optique est très facile à mettre en oeuvre puisqu'il suffit d'ajouter un potentiel purement imaginaire sur la voie dissociative. Aussi la validité des résultats est garantie par la forme des fonctions d'onde et leur transformée de Fourier. De plus on trouve dans la littérature des potentiels avec des jeux de paramètres appropriés qui permettent d'absorber correctement une fonction d'onde pour peu que l'on connaisse l'énergie cinétique asymptotique.

En contrepartie, nous avons à diagonaliser une matrice complexe, ce qui est plus coûteux en temps. Aussi des calculs à plus de trois voies ne peuvent pas être effectués sans mapping.

Enfin cette méthode ne s'applique que pour les résonances isolées, là où le profil lorentzien de la résonance permet de définir une largeur. Si ce n'est pas le cas, il faudra utiliser des méthodes d'équations couplées permettant d'obtenir le vrai profil de la résonance.

2.5.8 Test sur l'efficacité de la méthode

Afin de tester la précision du potentiel optique, nous avons comparé cette méthode avec les résultats donnés par le programme LEVEL 7.1 de R. J. Le Roy [99] qui résout l'équation de Schrödinger radiale aussi bien pour les états liés que quasi-liés.

Nous avons utilisé un potentiel modèle de Lennard-Jones (12,6) avec une barrière centrifuge et nous avons déterminé par les deux méthodes la position

v	J	programme LeRoy		potentiel optique	
		$E_R(ua)$	$\Gamma(ua)$	$E_R(ua)$	$\Gamma(ua)$
0	31	183.8446	1.5608e-7	183.8445	2.5066e-7
0	32	243.419	4.385e-5	243.419	4.576e-5
0	33	303.92	2.6645e-3	303.92	2.7827e-3
0	34	365.047	5.777e-2	365.047	6.047e-2
0	35	426.315	0.56379	426.321	0.59147
0	36	487.347	2.8429	487.329	2.9704
0	37	548.694	8.9864	548.276	8.9847
1	26	110.016	5.4337e-6	110.016	5.7218e-6
1	27	153.027	1.4088e-3	153.027	1.3946e-3
1	28	196.396	6.0414e-2	196.396	5.9913e-2
1	29	239.529	0.77038	239.529	0.76521
1	30	282.205	4.0907	282.056	3.9671
2	21	57.2459	4.9529e-5	57.2459	4.8597e-5
2	22	86.2652	1.38008e-2	86.2651	1.34215e-2
2	23	115.133	0.395	115.131	0.385
2	24	143.519	2.9002	143.377	2.7431
3	16	23.383	1.2202e-4	23.383	1.1665e-4
3	17	41.1111	5.4253e-2	41.1105	5.1883e-2
3	18	58.4954	1.0544	58.4528	0.9985
4	11	5.3836	2.4691e-5	5.3835	2.3416e-5
4	12	14.6120	8.9545e-2	14.6099	8.3546e-2
4	13	23.7103	1.5207	23.5568	1.3033
5	7	2.6666	4.825e-2	2.6631	4.359e-2

TAB. 2.1 – *Comparaison entre deux méthodes pour les positions et les largeurs des résonances de forme d'un potentiel de Lenard-Jones (12,6). Un potentiel optique exponentiel a été utilisé [98] avec une amplitude de 0.00025 ua et une longueur de 30 ua sur une grille numérique de 70 ua et 870 points*

et la largeur de la résonance de forme. Les résultats pour différents v et J , respectivement nombre quantique de vibration et rotation, sont compilés table (2.1). La précision sur les positions est excellente et elle est très bonne pour les largeurs. Il faut cependant remarquer que lorsque les largeurs sont très petites, la différence relative entre les deux méthodes est plus grande (tout en restant acceptable). La précision de la méthode du potentiel optique sera démontrée également au cours des prochains chapitres.

Deuxième partie

Applications

Chapitre 1

Formation de dimères de césium par résonances de Feshbach stabilisées par émission spontanée

Dans les deux premiers chapitres de cette thèse, nous avons présenté les méthodes numériques employées pour étudier la prédissociation moléculaire et les résonances de Feshbach. Ce troisième chapitre est consacré à une première application. En effet, il s'agira ici d'étudier un processus de formation de dimères de césium par résonance de Feshbach à énergie thermique.

1.1 Introduction

De façon générale, nous nous proposons d'étudier la formation de molécules par résonance de Feshbach dans les collisions atomiques où au moins un des atomes est dans un état excité. Le processus comprend deux étapes : la collision entre deux atomes libres qui permet, via la résonance, de former une molécule dans un état excité, puis l'émission spontanée vers un niveau vibrationnel d'un état électronique fondamental conduisant à la formation d'une molécule stable. Ce processus est représenté figure 1.1.

La réaction modèle 1.1 peut s'appliquer à plusieurs situations et pour différents domaines de température. A énergie thermique, des atomes peuvent se retrouver dans un état excité, soit par collisions, soit par transition laser, puis subir une collision et former une molécule. Nous verrons au chapitre 5 que la réaction de photoassociation peut être traitée comme une résonance de Feshbach. C'est donc toute une classe de phénomènes qui peut se ramener, en terme de description, au processus décrit au début de cette introduction et que nous pourrions étudier avec la méthode FGHR+OP.

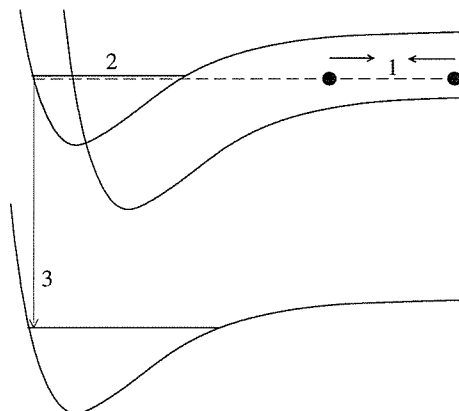
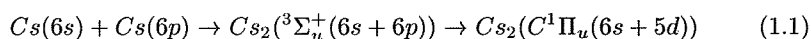


FIG. 1.1 – Schéma général de la formation de molécules par résonance de Feshbach. Deux atomes en collision dans un état excité (1) peuplent une résonance (2) et se désexcitent pour former une molécule stable dans un état fondamental (3).

Nous avons adopté une approche nouvelle par rapport aux précédents travaux réalisés au laboratoire Aimé Cotton. En effet, plutôt que de calculer le recouvrement entre fonctions d'onde initiale et finale suivant une approche perturbative [53, 54], nous calculons directement les largeurs et les positions des résonances afin d'en déduire une section efficace pour la réaction. Cette section efficace intervient ensuite dans l'expression du taux de formation de molécules. Aussi, comme nous l'avons déjà évoqué au chapitre 2, la méthode du potentiel optique est largement utilisée en physico-chimie pour des calculs de résonances, mais essentiellement pour des études de prédissociation moléculaire [93] ou de collisions. Ici, nous nous intéressons à la formation de molécules.

Un mécanisme de formation de molécules de Cs_2 dans une cellule en présence de champs lasers a été observé dans l'expérience sur la violation de la parité à l'Ecole Normale Supérieure de Paris [100]. Le mécanisme, représenté figure (1.2), est le suivant [101] :

Deux atomes de césium, l'un dans son état fondamental $6s$ l'autre dans l'état excité $6p$ subissent une collision via l'état $3\Sigma_u^+(6s + 6p)$ et forme une molécule dans un niveau vibrationnel de l'état excité $C^1\Pi_u$ couplé au premier par l'interaction de spin orbite :



Une résonance de Feshbach étant réversible, pour obtenir des molécules stables dans leur état fondamental, il faut introduire l'émission spontanée : une

fois formées dans un niveau vibrationnel de l'état $C^1\Pi_u(6s+5d)$, les molécules peuvent se désexciter vers l'état fondamental $^3\Sigma_g^+(6s+6s)$:

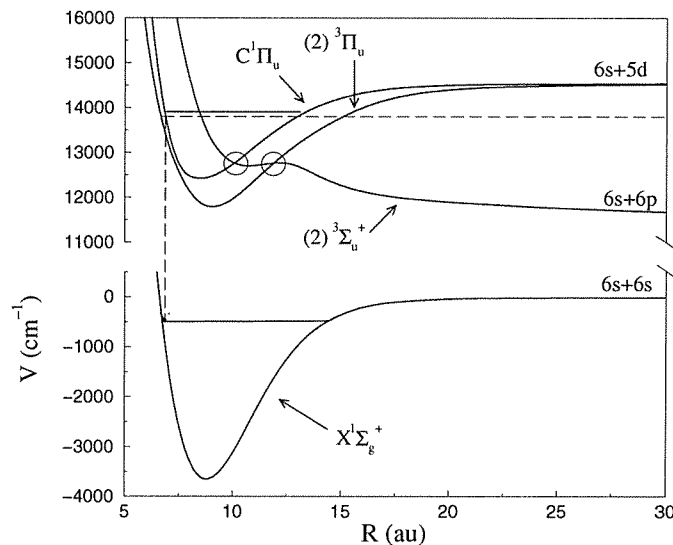
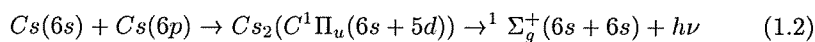


FIG. 1.2 - Schéma de formation de molécules dans l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+(6s+6s)$ de Cs_2 par émission spontanée via une résonance de Feshbach entre états moléculaires excités

L'étude de cette réaction a servi de première application à notre méthode. Elle nous a en outre permis de tester sur un cas concret tout le formalisme présenté précédemment : calcul des positions et largeurs des résonances, validation de notre critère de stabilité, expression du taux de formation de molécules.

Ce travail a fait l'objet d'une publication à l'European Physical Journal D. L'article, que nous nommerons ensuite *article I*, figure à la fin de ce chapitre. Nous y rappelons les principes de la méthode et les bases de notre modèle (paragraphe 2). Les résultats obtenus ainsi que la mise en évidence de l'efficacité de ce processus sont décrits en détails aux paragraphes 3 et 5.

Dans ce préambule à l'article, nous allons seulement revenir en particulier sur l'interprétation qualitative de la variation des largeurs en fonction de l'énergie et sur l'estimation du taux de formation de molécules.

1.2 Etude théorique du processus de formation de molécules

1.2.1 Hamiltonien du système

Nous nous sommes placés en représentation diabatique par rapport à l'interaction de spin-orbite. La méthode de grille de Fourier s'utilise plus facilement dans cette base [56] car l'interaction radiale s'annule (voir annexe C).

Afin de mettre en évidence l'effet de chaque potentiel dans la dynamique moléculaire, nous avons considéré d'abord un modèle à deux états puis un modèle à trois états. Le modèle à deux états fait intervenir soit le potentiel $C^1\Pi_u$ couplé au potentiel ${}^3\Sigma_g^+$, soit le potentiel ${}^3\Pi_u$ aussi couplé à l'état ${}^3\Sigma_u^+$. Le modèle à trois états prend en compte les trois potentiels précédents.

L'hamiltonien s'écrit pour le modèle à deux états :

$$H = T + V = \begin{pmatrix} T_1 & 0 \\ 0 & T_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} C^1\Pi_u \text{ ou } {}^3\Pi_u & W_{12} \\ W_{12} & {}^3\Sigma_u^+ - iV_{opt} \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

et pour le modèle à trois états :

$$H = T + V = \begin{pmatrix} T_1 & 0 & 0 \\ 0 & T_3 & 0 \\ 0 & 0 & T_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} C^1\Pi_u & 0 & W_{12} \\ 0 & {}^3\Pi_u & W_{23} \\ W_{12} & W_{23} & {}^3\Sigma_u^+ - iV_{opt} \end{pmatrix} \quad (1.4)$$

où les termes W_{ij} sont justement les interactions couplant les voies i et j . $-iV_{opt}$ est le potentiel optique ajouté en fin de grille de manière à fixer de bonnes conditions aux limites asymptotiques (voir chapitre précédent). Nous avons utilisé les potentiels calculées par Aubert-Frécon *et al* [102] qui s'étendent jusqu'à 140 ua.

1.2.2 Modélisation de l'interaction

Dans la base diabatique du cas (a) de Hund, les termes non diagonaux de l'hamiltonien électronique correspondant à l'interaction de structure fine responsable de l'interaction ne sont pas connus. En revanche, les courbes du cas (c) qui prennent en compte la structure fine, ont été calculées [102].

Ces courbes correspondent à un choix adiabatique puisque l'hamiltonien électronique incluant l'interaction de structure fine est diagonal (les courbes présentent des croisements évités). Pour disposer de courbes diabatiques, nous avons diabatisé les courbes du cas (c) et avons modélisé l'interaction de structure fine par un couplage gaussien centré au point de croisement des potentiels :

$$W_{ij}(R) = W_{ij}^{int} \exp\left(-\frac{(R - R_{ij}^{int})^2}{\omega_{ij}^2}\right) \quad (1.5)$$

	W_{12}	W_{23}
W^{int} (ua)	$1.75 \cdot 10^{-4}$	$3.5 \cdot 10^{-4}$
ω^{int} (ua)	0.3	0.6
R^{int} (ua)	9.7	11.6

TAB. 1.1 – Paramètres utilisés dans la modélisation de l’interaction de structure fine

où W_{ij}^{int} et ω_{ij}^{int} sont l’amplitude et la largeur de l’interaction gaussienne entre les potentiels i et j et où R_{ij}^{int} est le point de croisement.

Les paramètres sont ajustés de sorte que la diagonalisation de la matrice d’énergie potentielle diabatique dans laquelle l’interaction gaussienne correspond au terme non diagonal redonne bien les courbes adiabatiques. Les interactions utilisées dans notre modèle sont représentées figure (4) de l’article. Les paramètres optimaux figurent table 1.1.

1.2.3 Choix du potentiel optique

Dans leur article, Vibók et Balint-Kurti [98] ont étudié différents potentiels optiques de forme polynômiale ou exponentielle. Leur travail a consisté à suivre l’évolution d’un paquet d’ondes lorsque ce dernier subissait, au cours de sa propagation, l’effet d’un potentiel complexe. Ils donnent, pour chaque type de potentiel et en fonction de l’énergie du paquet d’ondes, les paramètres à utiliser pour obtenir un maximum d’absorption. Nous avons choisi la forme exponentielle donnée par la formule ci-dessous :

$$V_{opt} = A_5 N_{opt} \exp\left(\frac{-2L_{opt}}{R - R_{opt}}\right) \quad (1.6)$$

A_5 est l’amplitude du potentiel, L_{opt} sa longueur, R_{opt} le point de départ (c’est-à-dire que V_{opt} est nul pour $R < R_{opt}$).

Ce potentiel présente le double avantage d’avoir de très bonnes propriétés absorbantes tout en restant compact (au moins pour des problèmes à énergie thermique, nous verrons au chapitre 3 que ce ne sera plus le cas lors de collisions froides).

Pour le domaine d’énergie que nous voulons absorber (voir figure 1.2), nous avons utilisé les paramètres suivants : $A_5 = 0.006 a.u.$, $L_{opt} = 3 a.u.$, $N_{opt} = 13.22$, $R_{opt} = L - L_{opt}$. L est la taille de grille numérique.

Le potentiel optique est placé en bout de grille numérique, là où les potentiels ont atteint leur valeur asymptotique. L’intérêt de placer le potentiel loin de la zone d’interaction est que, dans ce cas il perturbe peu le système et on absorbe les fonctions d’onde lorsqu’elles ont leur forme asymptotique. La bonne absorption des fonctions d’onde est vérifiée suivant le critère discuté au chapitre

2 et rappelé dans l'article I, à savoir, on regarde la forme de la fonction d'onde et sa transformée de Fourier. Nous avons testé également la convergence des résultats en fonction de la taille de la grille numérique [93]. La figure (6) de l'article I illustre ce point. Sur cette figure on peut voir que les résultats ont convergé dès une grille de 30 ua. L'examen des résultats avec notre critère de validité permettait déjà de s'en assurer après les calculs avec une grille de 30 ua. C'est donc une manière très précise et très facile à mettre en oeuvre car elle ne nécessite pas de test de convergence impliquant plusieurs calculs avec différentes tailles de grille.

1.2.4 Identification des résonances

Par suite de la diagonalisation de la matrice hamiltonienne, les énergies des niveaux liés prédissociés des états moléculaires attractifs seront mélangés avec des états du continuum du potentiel dissociatif ${}^3\Sigma_u^+$. Même si le critère de stabilité de Monnerville et Robbe [93] donne une bonne indication quant à l'identification des résonances du fait de la stabilité des parties réelle et imaginaire dans une variation de la taille de la grille, il n'est pas pratique à mettre en oeuvre dès que le nombre des résonances est grand ou que la densité d'état du continuum est importante. Nous avons donc implémenté une procédure d'identification et d'isolement des résonances. Celle-ci consiste à calculer la norme entre les points tournants de la composante sur la voie fermée de chaque fonction propre. Par définition, l'état résonant sera celui qui a la norme la plus importante.

1.3 Résultats

Les résultats du calcul des positions et des largeurs pour les différents modèles sont décrits et analysés dans l'article I (figures 6, 7 et 8). Nous n'allons pas y revenir dans ce paragraphe. En revanche, nous allons commenter plus en détails le comportement des largeurs en fonction de l'énergie.

1.3.1 Modèle à deux états

Sur la figure (6) de l'article sont représentées les positions et les largeurs des niveaux vibrationnels (avec $J = 0$) du potentiel $C^1\Pi_u$ prédissocié par l'état ${}^3\Sigma_u^+$ dans un modèle à deux états et pour différentes valeurs pour la taille de la grille.

Les largeurs présentent des oscillations en fonction de l'énergie dont l'amplitude diminue à mesure que l'on s'approche du seuil de dissociation du potentiel $C^1\Pi_u$.

L'oscillation des largeurs en fonction de la position des résonances est un phénomène purement quantique, et s'interprète qualitativement en termes de principe de Franck-Condon [103]. Elles résultent de la variation en fonction de l'énergie de l'intégrale de recouvrement entre les fonctions d'onde liées et du

continuum causée par la variation de leur phase relative. Cela est schématisé sur la figure (1.3). Pour trois niveaux vibrationnels d'un puits de potentiel, nous avons représenté la variation de la position du dernier lobe de la fonction d'onde liée. Pour le niveau 1, le lobe se superpose au maximum de l'amplitude de la fonction d'onde du continuum (schématisée par la courbe sinusoïdale). L'intégrale de recouvrement entre ces deux fonctions sera maximale et la largeur de prédissociation de ce niveau sera grande. Inversement, pour le niveau 3, le lobe se superpose à un noeud de la fonction d'onde du continuum : la largeur sera nulle. Le niveau 2 correspond à un cas intermédiaire. Bien sûr le calcul exact des largeurs prend en compte les variations de l'amplitude et de la phase en fonction de l'énergie de la fonction du continuum.

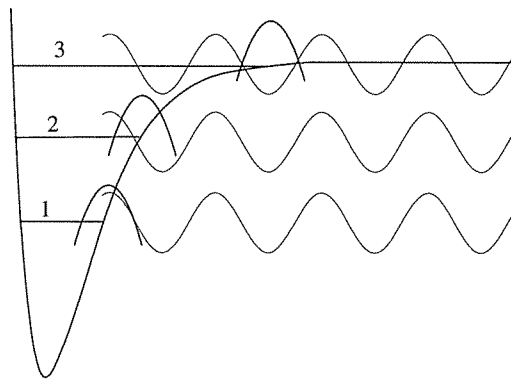


FIG. 1.3 - Schéma expliquant les oscillations des largeurs des résonances en fonction de l'énergie. Il faut noter la variation de la position du dernier lobe des fonctions vibrationnelles en fonction de sa position dans le puits de potentiel (parabole inversée en trait gras). Le recouvrement entre la fonction d'onde liée et la fonction d'onde du continuum (représentée par une onde sinusoïdale) passe par un maximum pour le niveau 1 et un minimum pour le niveau 3.

Sur la figure (7) de l'article sont représentées les positions et les largeurs des niveaux vibrationnels de l'état ${}^3\Pi_u$ prédissocié par l'état ${}^3\Sigma_u^+$. La dynamique moléculaire est quelque peu différente que dans le premier cas bien que les largeurs présentent également des oscillations qui s'interprètent de la même façon que précédemment. Celles-ci sont marquées par un maximum de prédissociation correspondant à une interaction maximale.

1.3.2 Modèle à trois états

Les largeurs des niveaux du puits $C^1\Pi_u$ calculées dans un modèle à trois états sont représentées figure (7) de l'article. Le résultat est un mélange des deux résultats précédents. L'effet du potentiel ${}^3\Pi_u$ est visible puisque le système est

très fortement perturbé autour de 13700 cm^{-1} . L'oscillation des largeurs n'est plus visible à cause des interférences entre les différents chemins de prédissociation possibles.

1.3.3 Estimation du taux de formation de molécules

Dans l'article I, nous donnons une estimation du nombre de molécules formées par le processus que nous avons étudié. En complément à l'article, nous allons développer l'estimation du taux de formation de molécules.

A énergie thermique, ce taux se met sous la forme (voir annexe B) :

$$K^{tot}(T) \sim \sum_v \frac{1}{hQ_T} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \frac{2\pi\gamma_{v,J}\Gamma_{v,J}}{\gamma_{v,J} + \Gamma_{v,J}} \exp\left(-\frac{E_{v,J}}{k_B T}\right) \quad (1.7)$$

avec $Q_T = (2\pi\mu k_B T/h^2)^{3/2}$ fonction de partition, h constante de Planck, k_B constante de Boltzmann, $E_{v,J}$ et $\Gamma_{v,J}$ respectivement position et largeur de la résonance de nombres quantiques vibrationnel v et rotationnel J . $\gamma_{v,J}$ est la largeur naturelle de la résonance (v,J) due à l'émission spontanée vers l'ensemble des niveaux vibrationnels du potentiel fondamental $X^1\Sigma_g^+$. La double sommation sur les nombres quantiques v et J signifie que nous considérons toutes les résonances et que par conséquent, nous calculons un taux global. Cela a un sens car à énergie thermique ($\sim 300 \text{ K}$) la distribution en énergie de Maxwell-Boltzmann est très large et effectivement toutes les résonances du potentiel $C^1\Pi_u$ contribueront (voir figure (1.4)).

Par commodité, nous récrivons le taux selon :

$$K^{tot}(T) = \sum_{J=0}^{\infty} \kappa_J^{tot} \quad (1.8)$$

où

$$\kappa_J^{tot}(T) = \sum_v \frac{1}{hQ_T} (2J+1) \frac{2\pi\gamma_{v,J}\Gamma_{v,J}}{\gamma_{v,J} + \Gamma_{v,J}} \exp\left(-\frac{E_{v,J}}{k_B T}\right) \quad (1.9)$$

où nous avons supposé que la largeur naturelle était constante pour l'ensemble des résonances.

Pour chaque moment rotationnel J , nous avons calculé $\kappa_J^{tot}(T)$. Les résultats figurent sur la figure (9) de l'article pour une température de 300 K

Après sommation sur tous les J , le taux total de formation à 300 K est de $3 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Dans des conditions normales de densité dans une cellule (densités typiques de 10^{14} cm^3 pour les atomes dans leur état fondamental et 10^{10} cm^3 pour les atomes excités) le nombre de molécules formées dans l'état électronique fondamental est de $3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$

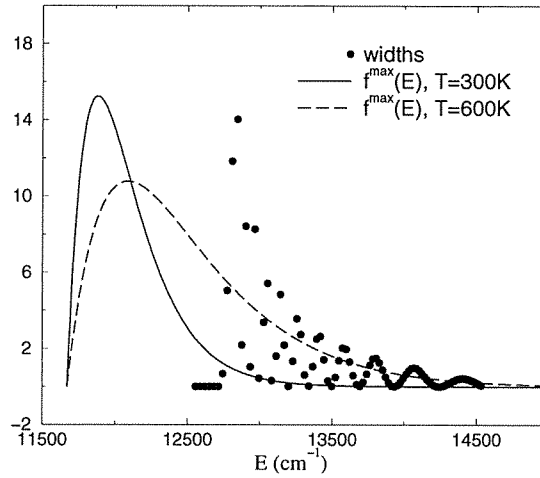


FIG. 1.4 – Distribution de Maxwell-Boltzmann $f^{\max}(E)$ (en unités arbitraires) pour deux choix de températures montrant la population de toutes les résonances par la queue de la distribution.

1.4 Formation de molécules froides par résonances de Feshbach

Le processus étudié est efficace à énergie thermique mais qu'en est-il aux températures ultra-froides? A cause du potentiel dissociatif $(2)^3\Sigma_u^+$, les atomes en collision n'auront jamais l'énergie cinétique nécessaire pour passer la barrière de potentiel et subir l'interaction dans la zone interne. Cela se confirme sur la figure 1.5 où nous avons représenté le taux partiel κ_0^{tot} en fonction de la température pour $J = 0$. On voit que le taux de formation de molécules baisse rapidement à mesure que la température du gaz diminue.

La généralisation aux températures ultra-froides des schémas de formation de molécules par résonances de Feshbach n'est pas aisée même si les schémas faisaient intervenir des potentiels purement attractifs comme sur la figure 1.1 de l'introduction. En effet, pour des températures inférieures au Kelvin, la distribution en énergie de Maxwell est bien plus étroite que l'espace entre deux résonances moléculaires. En conséquence, la probabilité d'observer une résonance dans ce genre de système est pratiquement nulle à moins de pouvoir contrôler la position de ladite résonance et de l'amener en coïncidence avec le maximum de la distribution de Maxwell.

Une manière de réaliser ceci est de faire la photoassociation d'une paire d'atomes. Nous verrons au chapitre 5 que la photoassociation est équivalente

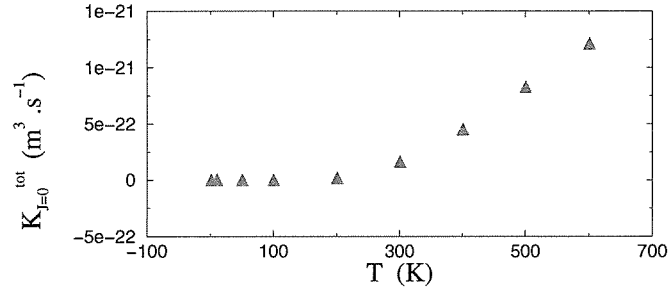


FIG. 1.5 – Taux de formation partiel κ_0^{tot} en fonction de la température.

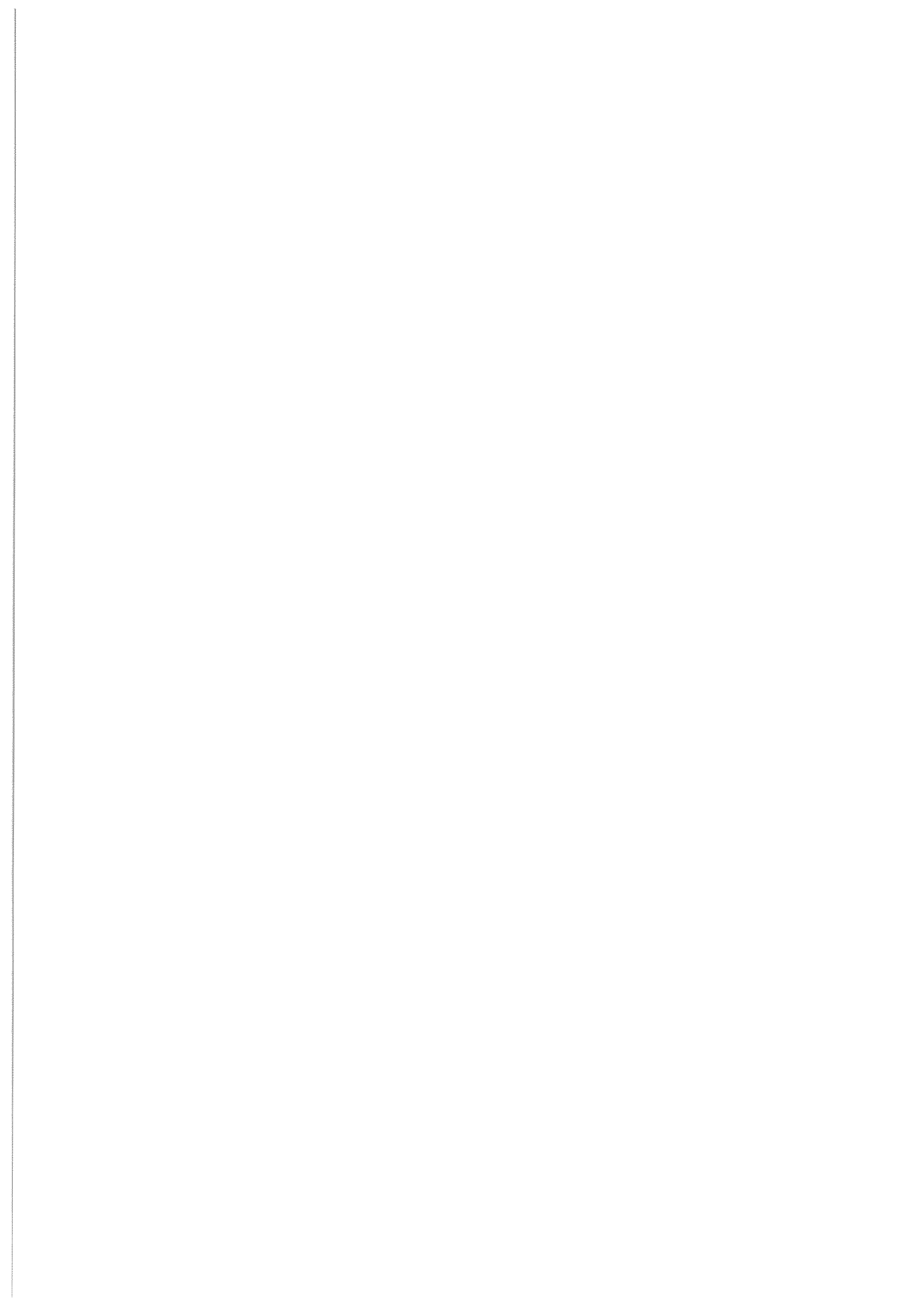
à une résonance de Feshbach induite par laser. Nous utiliserons alors notre méthode et notre formalisme pour étudier ce type de système dans des conditions typiques de collisions froides .

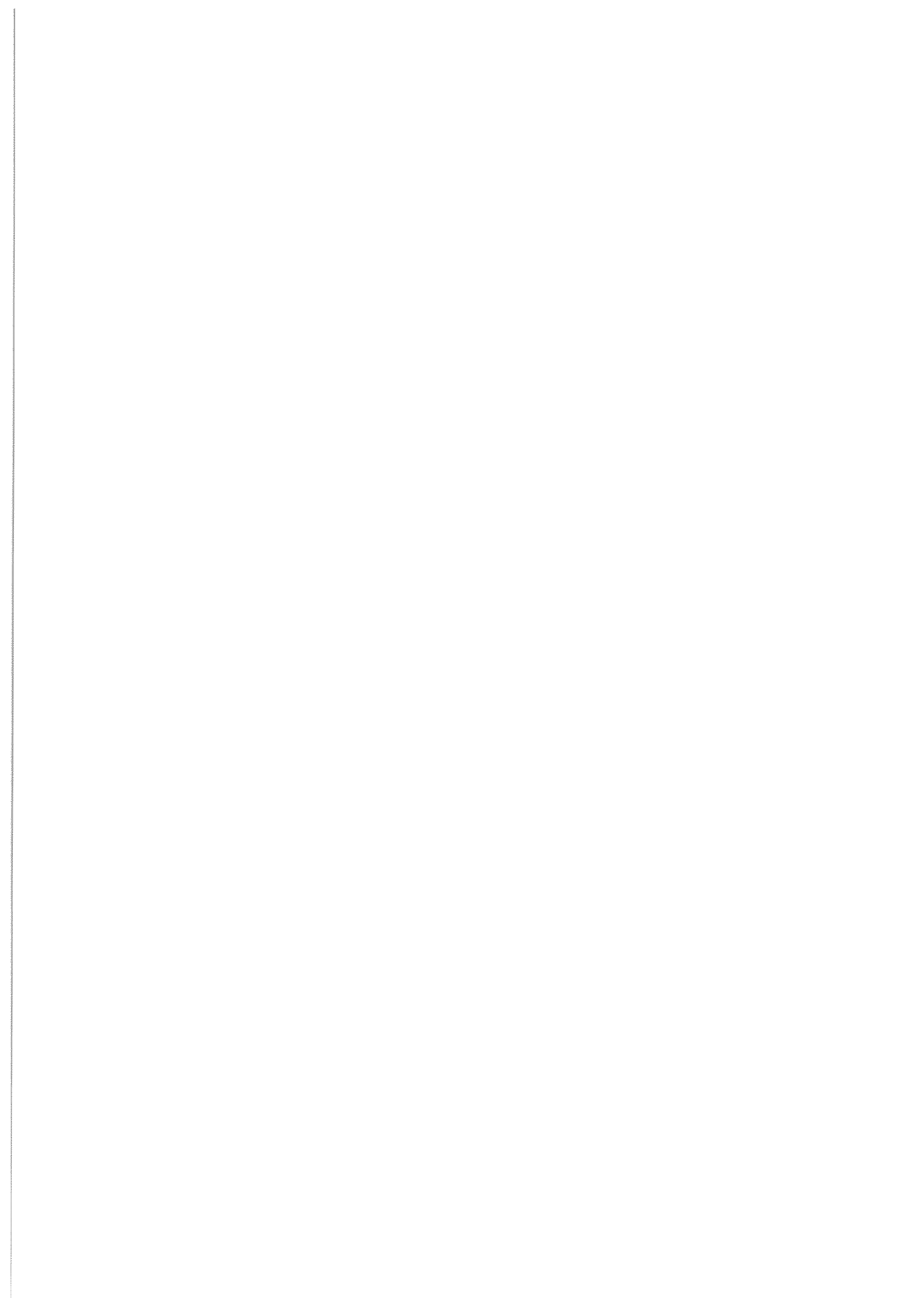
1.5 Conclusion

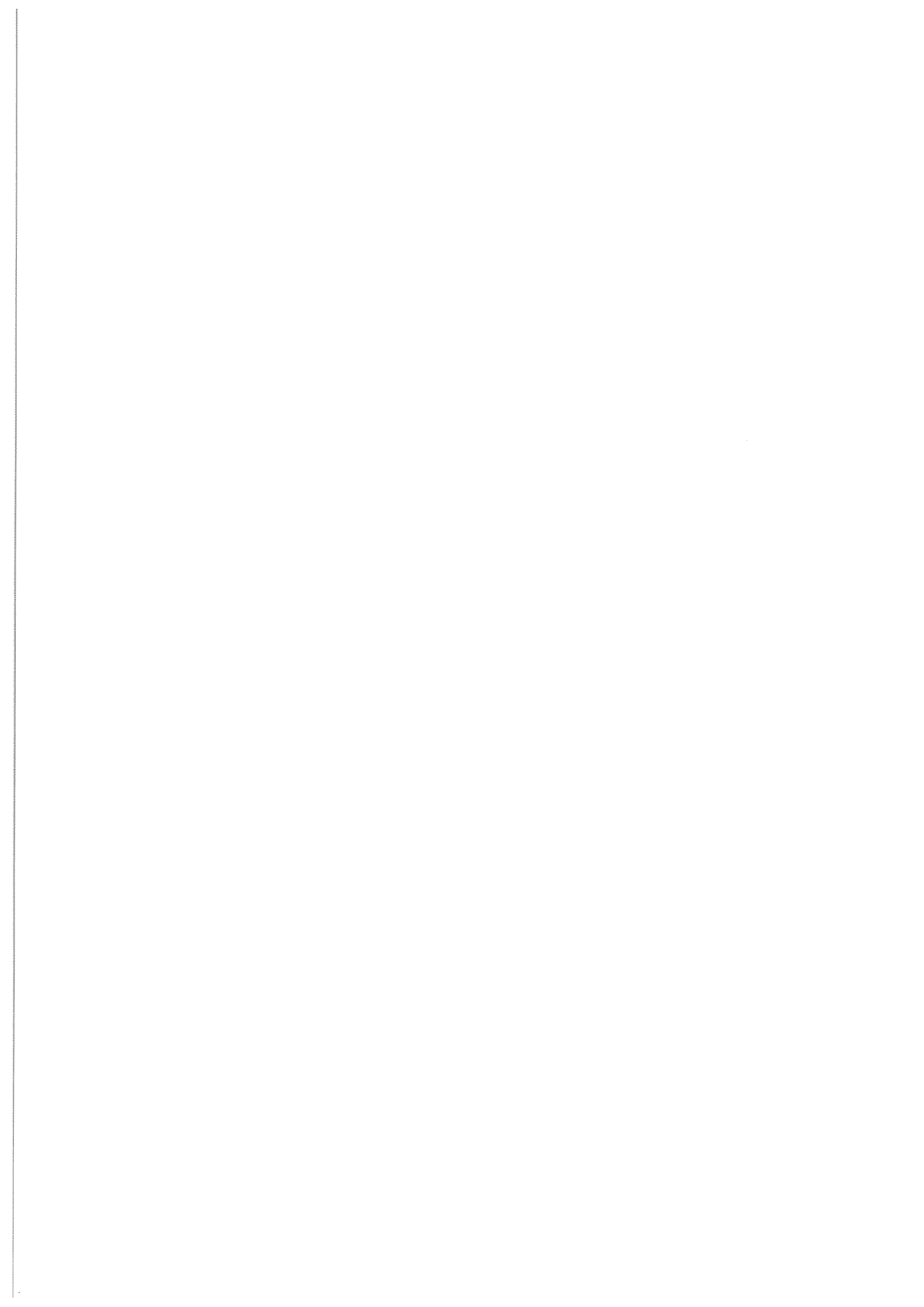
Nous avons donné dans ce chapitre une première application de la méthode de grille de Fourier utilisée avec un potentiel optique pour étudier la formation de molécules par résonance de Feshbach. Nous avons traité la formation de dimères de césium à énergie thermique suivant le schéma de formation observé dans l'expérience sur la violation de la parité [100]. Nos résultats ont montré l'efficacité de ce type de processus à énergie thermique, puisque nous avons calculé que trois millions de molécules stables pouvaient être formées par seconde.

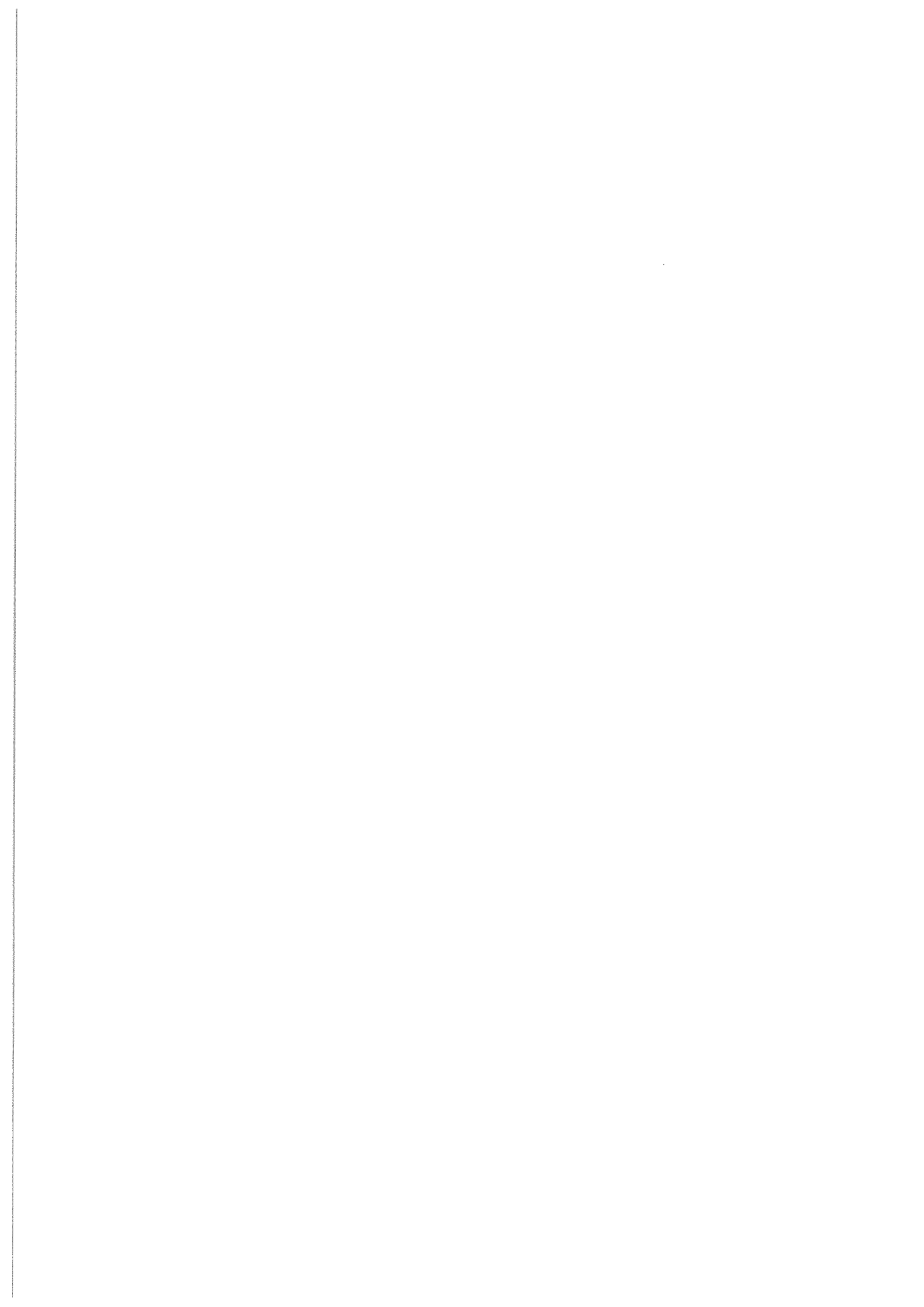
Cette étude d'un schéma concret de formation de molécules nous a permis d'une part de mettre en évidence la puissance de notre méthode puisqu'une seule diagonalisation a été suffisante pour calculer les positions et les largeurs de plus d'une centaine de résonances sur un domaine en énergie de plus de 2000 cm^{-1} , et d'autre part de valider notre critère de convergence des résultats. Ce dernier nous sera très utile au chapitre 5 où, à cause des très faibles énergies de collision, il sera plus difficile d'absorber correctement les fonctions d'onde. Un test fiable représente donc un gain non négligeable pour l'efficacité de notre méthode.











Chapitre 2

Application à la spectroscopie : étude du puits de potentiel à grande distance de l'état

$(6)^1\Sigma_g^+(3s + 5s)$ de Na_2

Nous avons montré, au chapitre 3, la puissance de la méthode MFGH+OP pour calculer la position et les largeurs des niveaux vibrationnels prédissociés à partir desquels nous avons déduit un taux de formation de molécules. Nous avons également mis en évidence que les largeurs pouvaient osciller en fonction de l'énergie. Dans ce chapitre, nous proposons une application de la méthode MFGH+OP à la spectroscopie moléculaire.

2.1 Introduction

Nous avons déjà mentionné que des potentiels électroniques moléculaires pouvaient présenter des formes en double puits. Ces puits extérieurs jouent un rôle important dans les processus de formation de molécules ultra-froides stables. En effet, les recouvrements importants entre les fonctions d'onde vibrationnelles de ces puits et des états fondamentaux font que la désexcitation vers les états stables est efficace [1].

Contrairement à Cs_2 ou Rb_2 , il est plus difficile de former des molécules froides stables de Na_2 car les puits à longues distances des potentiels corrélés à la limite de dissociation $3s + 3p$ ne favorisent pas la désexcitation vers les niveaux fondamentaux. Des molécules froides stables de Na_2 ont été formées dans l'état fondamental $a^3\Sigma_u^+$ via la photoassociation de l'état $0_g^-(3s + 3p_{1/2})$ mais pour les

derniers niveaux vibrationnels seulement car les facteurs Franck-Condon sont favorables uniquement pour ces niveaux là [104].

La recherche de nouveaux schémas de formation de molécules froides de Na_2 est donc toujours d'actualité et afin de favoriser la désexcitation vers les niveaux stables des potentiels fondamentaux, il faut nous focaliser sur des potentiels ayant un puits aux grandes distances interatomiques.

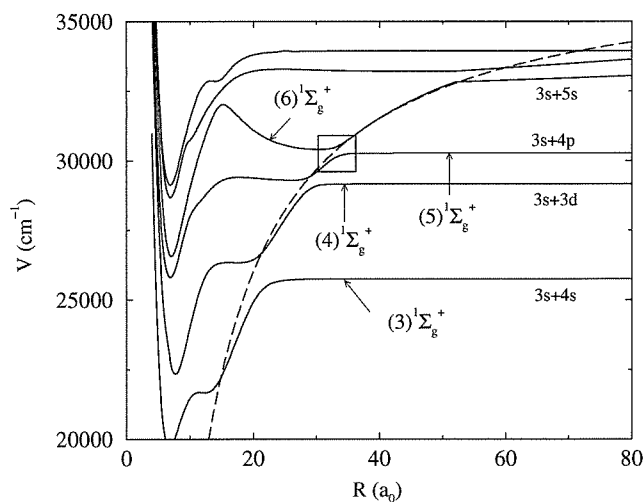


FIG. 2.1 – Potentiels ${}^1\Sigma_g^+$ de Na_2 d'après les calculs de la références [105]

Les calculs *ab initio* de Sylvie Magnier [105] prédisent l'existence d'un puits extérieur pour le potentiel $(6)1\Sigma_g^+$ corrélé à la limite asymptotique $(3s + 5s)$ (voir figure 2.1). Ce puits résulte d'un changement de caractère des fonctions d'onde électroniques qui passe de ionique à covalent (l'existence de tels puits est une caractéristique générale de l'interaction ionique-covalente qui intervient dans tous les états excités des dimères alcalins). L'étude de ce puits est donc de première importance et sa détermination précise constitue la première étape dans la recherche de schémas de formation de molécules efficaces.

En effet, la spectroscopie doit fournir une caractérisation précise du potentiel indispensable avant toute réalisation expérimentale. De même, le potentiel précis déterminé à partir des résultats expérimentaux sera très utile afin d'obtenir des calculs théoriques précis qui pourront guider les expériences (facteurs de Franck-Condon, choix des niveaux favorables par exemple).

La spectroscopie de ce puits à grande distance a été réalisée par Tanja Laue dans le groupe du professeur Tiemann à l'Université de Hanovre [106]. Nous avons, quant à nous, participé à l'interprétation théorique des résultats

expérimentaux.

Ces derniers montrent que les niveaux rovibrationnels du puits externe sont prédissociés, ce qui se traduit par un élargissement mesurable des raies. Aussi ces largeurs oscillent en fonction de l'énergie. Nous avons donc un exemple expérimental d'oscillation des largeurs. Enfin, outre l'étude de la dynamique moléculaire, la méthode MFGH+OP a été utilisée pour déterminer un potentiel analytique capable de redonner avec une grande précision non seulement la position des niveaux rovibrationnels mais aussi les largeurs. C'est donc une utilisation nouvelle à des fins spectroscopiques.

Ce travail théorique que nous avons réalisé en partie lors de séjours à Hanovre dans le groupe du professeur Tiemann, comporte deux parties : le calcul des largeurs de prédissociation avec la méthode MFGH+OP, dans le cadre d'un modèle à deux états et la réalisation d'une procédure de diabatisation.

La spectroscopie du puits externe du potentiel $(6)^1\Sigma_g^+$ de Na_2 et l'interprétation théorique des résultats ont fait l'objet d'un second article (que nous appellerons *article II* dans la suite de cette thèse) publié à *European Physical Journal D*.

Cet article s'articule autour de deux grandes parties : la réalisation expérimentale et la détermination d'un potentiel analytique (paragraphe 2, 3 et 4) et la description théorique (paragraphe 5).

Dans ce préambule, nous allons introduire le modèle employé et la procédure de diabatisation que nous avons implémentée. En revanche, la partie expérimentale, la description des résultats obtenus et la comparaison à l'expérience peuvent être trouvées dans l'article II, et nous n'y reviendrons pas ici.

Par souci de clarté, nous avons reporté tous les aspects techniques de ce travail en annexe C.

2.2 Modèle

Comme on peut le voir sur la figure (2.1), la prédissociation des niveaux rovibrationnels du puits externe du potentiel $(6)^1\Sigma_g^+$ résulte d'une interaction non Born-Oppenheimer avec le potentiel inférieur $(5)^1\Sigma_g^+$ corrélié à la limite asymptotique $3s + 4p$. Nous allons donc considérer un modèle à deux états comprenant les potentiels $(6)^1\Sigma_g^+$ et $(5)^1\Sigma_g^+$ couplés par une interaction radiale. Nous avons montré par ailleurs que le potentiel $(4)^1\Sigma_g^+$ ne jouait aucun rôle dans le processus de prédissociation en effectuant un calcul à trois états.

La méthode de grille de Fourier s'implémente plus facilement en représentation diabatique [56]. En effet, dans cette base, l'interaction radiale s'annule ce qui évite d'avoir à calculer l'action d'un opérateur différentiel supplémentaire. De plus, l'échantillonnage adapté (mapping) conduit à des matrices non symétriques en base adiabatique [56].

Les potentiels $(6)^1\Sigma_g^+$ et $(5)^1\Sigma_g^+$ correspondent à un choix adiabatique par rapport à l'interaction électronique ionique-covalente. Des potentiels diabatiques ont également été déterminés par S. Magnier mais à partir d'une procédure de diabatisation globale qui consistait en une projection des premiers états adiabatiques sur une base de fonctions d'onde (non orthogonales) atomiques correspondant à des configurations covalentes associées aux limites de dissociation $Na(3s)+Na(nl)$ et $Na(3s)+Na(3p)$ et à des configurations ioniques Na^++Na^- [107]. Ces courbes diabatiques ne peuvent pas être utilisées telles quelles car cela supposerait un modèle englobant un nombre trop important de voies (typiquement une dizaine) ce qui impliquerait des temps de calcul rédhibitoires. D'autre part, l'ajustement du potentiel $(6)^1\Sigma_g^+$ sur les données expérimentales ne peut se faire qu'en introduisant, en données initiales, des potentiels adiabatiques.

Pour concilier les deux aspects, nous avons implémenté une procédure de diabatisation qui, à partir de potentiels adiabatiques couplés par une interaction radiale, calcule un jeu de potentiels diabatiques couplés par une interaction électronique.

2.3 Procédure de diabatisation

Une diabatisation est un changement de base. Si nous notons U la matrice de ce changement de base, la matrice potentielle dans la base diabatique s'obtient simplement à partir de la matrice dans la base adiabatique comme suit :

$$V^d = U^{-1}V^aU \quad (2.1)$$

Tout repose sur la connaissance de cette matrice U . Or cette matrice est solution d'une équation différentielle qui fait intervenir l'interaction radiale $\tau^{(1)}$ (La démonstration de cette équation différentielle peut être trouvée en annexe) :

$$\frac{dU}{dR} = -\tau^{(1)}U \quad (2.2)$$

Connaissant $\tau^{(1)}$, nous pouvons en déduire U donc les potentiels diabatiques et l'interaction électronique. Le problème est que nous ne connaissons pas l'interaction radiale. Il nous faudra donc la modéliser et lui donner le rôle d'un paramètre ajustable dans notre modèle.

Les détails plus techniques de la mise en oeuvre de cette procédure de diabatisation (pour un modèle à deux états) peuvent être trouvés en annexe.

2.3.1 Modèle Landau-Zener modifié

Dans le cadre du modèle Landau-Zener modifié, on choisit une forme lorentzienne pour l'interaction radiale

$$\tau_{LZ}^{(1)}(R) = \frac{A}{(R - R_c)^2 + \omega^2}, \quad (2.3)$$

où R_c caractérise la position, ω la largeur et A l'amplitude de l'interaction. Si $A = 4\omega^2$, on trouve le modèle Landau-Zener usuel (cf annexe C). Le fait de choisir l'amplitude et la largeur indépendantes permet une plus grande flexibilité du modèle.

2.3.2 Modèle exponentiel

D'après les calculs de S. Magnier [105], l'interaction électronique varie exponentiellement avec la distance interatomique (voir figure 8.b de l'article). Pour intégrer cette variation exponentielle dans notre modèle, nous avons introduit une formule plus complexe pour $\tau^{(1)}$ qui prend ainsi en compte le caractère ionique en $1/R$ de la différence des potentiels.

$$\tau_{exp}^{(1)}(R) = \frac{-\alpha \frac{(R-R_c)}{RR_c} \lambda \beta e^{-\lambda R} + \frac{\beta}{R^2} e^{-\lambda R}}{(\alpha \frac{(R-R_c)}{RR_c})^2 + 4(\beta e^{-\lambda R})^2}, \quad (2.4)$$

avec β et λ qui caractérisent la force de l'interaction, R_c la position du croisement évité et α la variation de la différence des potentiels.

Quelque soit le modèle, les paramètres sont ajustés de façon à reproduire les résultats expérimentaux.

2.4 Résultats

La discussion concernant les résultats figure au paragraphe 5.5 de l'article II. Nous pouvons rappeler néanmoins que dans le cadre de notre modèle, nous avons été capables d'interpréter les résultats expérimentaux. Il faut noter aussi que la précision des résultats porte non seulement sur la position des niveaux rovibrationnels prédissociés mais aussi sur leur largeur. En ce sens, le travail effectué est novateur puisque nous avons déterminé un potentiel analytique pour le puits externe capable de redonner la position des niveaux rovibrationnels mais aussi leur largeur. Bien évidemment, le potentiel redonnera les largeurs que si on utilise l'interaction que nous avons déterminée, il faut donc parler d'un potentiel plus une interaction, tous deux analytiques.

En pratique, il est apparu que plusieurs jeux de potentiels diabatiques reproduisaient bien les résultats expérimentaux. En d'autres termes, les solutions de la procédure de diabatization ne sont pas uniques. Par exemple, les courbes diabatées pouvaient être très semblables aux courbes adiabatiques de départ tout en reproduisant assez fidèlement les résultats expérimentaux. Ces solutions ne correspondaient pas à des courbes diabatiques car elles n'en présentaient pas les caractéristiques les plus essentielles : croisement des potentiels résultant de la conservation du caractère ionique ou covalent des fonctions d'onde électroniques. Nous avons considéré uniquement les solutions *physiques* pour lesquelles les courbes diabatiques présentaient un croisement le plus proche possible de la

solution attendue (en comparant notamment avec les courbes adiabatiques de la référence [107]).

2.5 Application à la formation de molécules froides

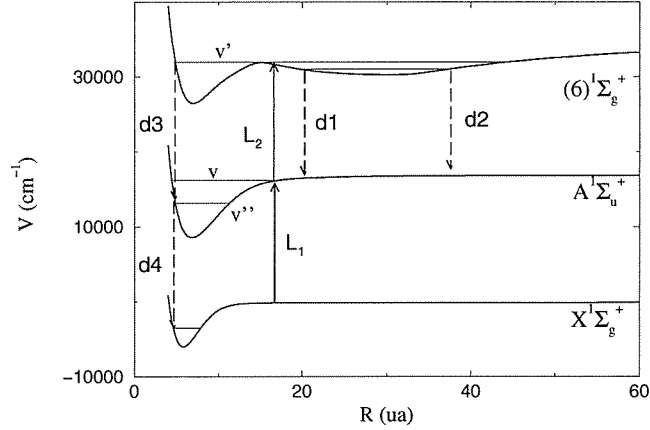


FIG. 2.2 – Schéma de la photoassociation à deux étapes vers le puits externe du potentiel $(6)^1\Sigma_g^+$. Un premier laser L_1 transfère la population vers un niveau lié proche de la limite de dissociation d'un potentiel intermédiaire $A^1\Sigma_u^+$ à partir duquel un deuxième laser L_2 peuple les niveaux du puits externe du potentiel $(6)^1\Sigma_g^+$. Pour les niveaux rovibrationnels proches du sommet de la barrière centrifuge, la densité de probabilité augmente considérablement dans la zone interne favorisant la désexcitation vers les premiers niveaux vibrationnels du potentiel fondamental $X^1\Sigma_g^+$.

En complément à l'article II, nous allons revenir sur la motivation principale de ce travail, à savoir, la recherche de schémas efficaces de formation de molécules froides stables. Nous proposons ici un chemin prometteur faisant intervenir le potentiel $(6)^1\Sigma_g^+$ que nous avons étudié.

En partant de l'état $X^1\Sigma_g^+$ on peut par photoassociation (laser L_1 sur la figure 2.2) former des molécules excitées dans l'état $A^1\Sigma_u^+$. Les molécules formées dans des niveaux vibrationnels proches de la limite de dissociation ne vont pas se désexciter vers les niveaux stables du potentiel $X^1\Sigma_g^+$ à cause des recouvrements défavorables (nous avons évoqué ce point dans l'introduction de ce chapitre). En revanche, avec un deuxième laser (L_2 sur la figure 2.2) on peut transférer efficacement la population vers les niveaux rovibrationnels du puits externe du potentiel $(6)^1\Sigma_g^+$. Ce schéma à deux lasers a, par ailleurs, été utilisé avec succès pour former des molécules froides de K_2 [108] bien que, dans ce dernier cas, le

potentiel excité ne présentât pas de structure en double puits. Si les niveaux peuplés sont situés dans le fond du puits extérieur, alors la désexcitation par émission spontanée se fera, soit vers le continuum (flèche d_2 sur la figure 2.2), soit vers un niveau proche de la limite de dissociation du potentiel intermédiaire $A^1\Sigma_u^+$ (flèche d_1). Dans ce cas, il n'y a pas d'avantage à utiliser ce schéma. En revanche, si on peuple des niveaux rovibrationnels plus excités dans le puits extérieur, alors la densité de probabilité augmente considérablement dans la zone interne comme on peut le voir sur la figure (2.3) où nous avons représenté une fonction d'onde d'un niveau situé juste en-dessous du sommet de la barrière de potentiel à 18 ua. Les recouvrement Franck-Condon sont bien plus favorables dans ce cas pour une désexcitation vers les niveaux rovibrationnels du fond du puits du potentiel $A^1\Sigma_u^+$ (flèche $d3$) suivit d'une désexcitation vers les premiers niveaux vibrationnels du potentiel fondamental $X^1\Sigma_g^+$.

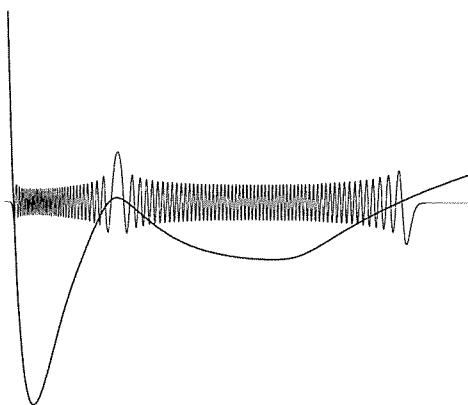
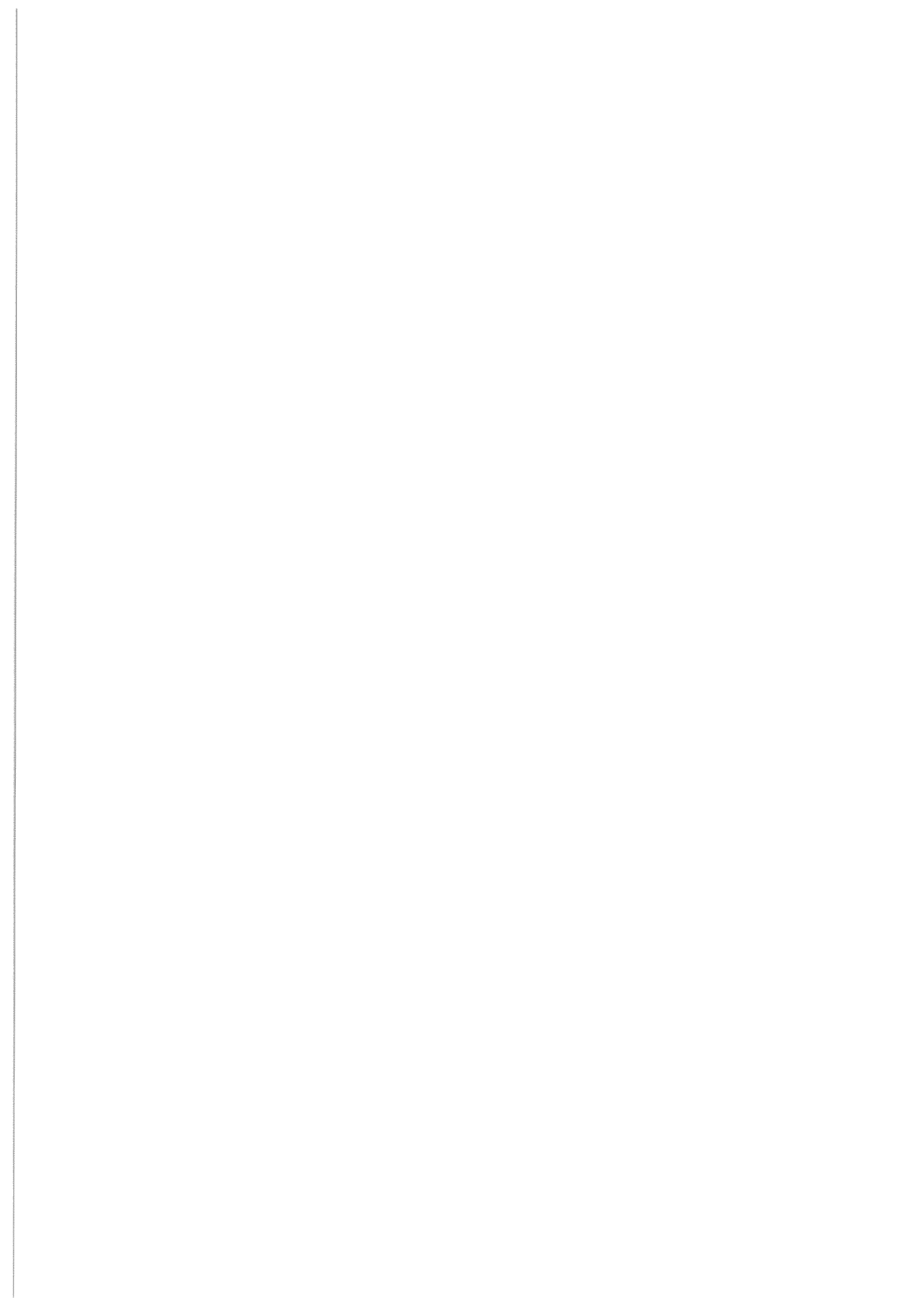
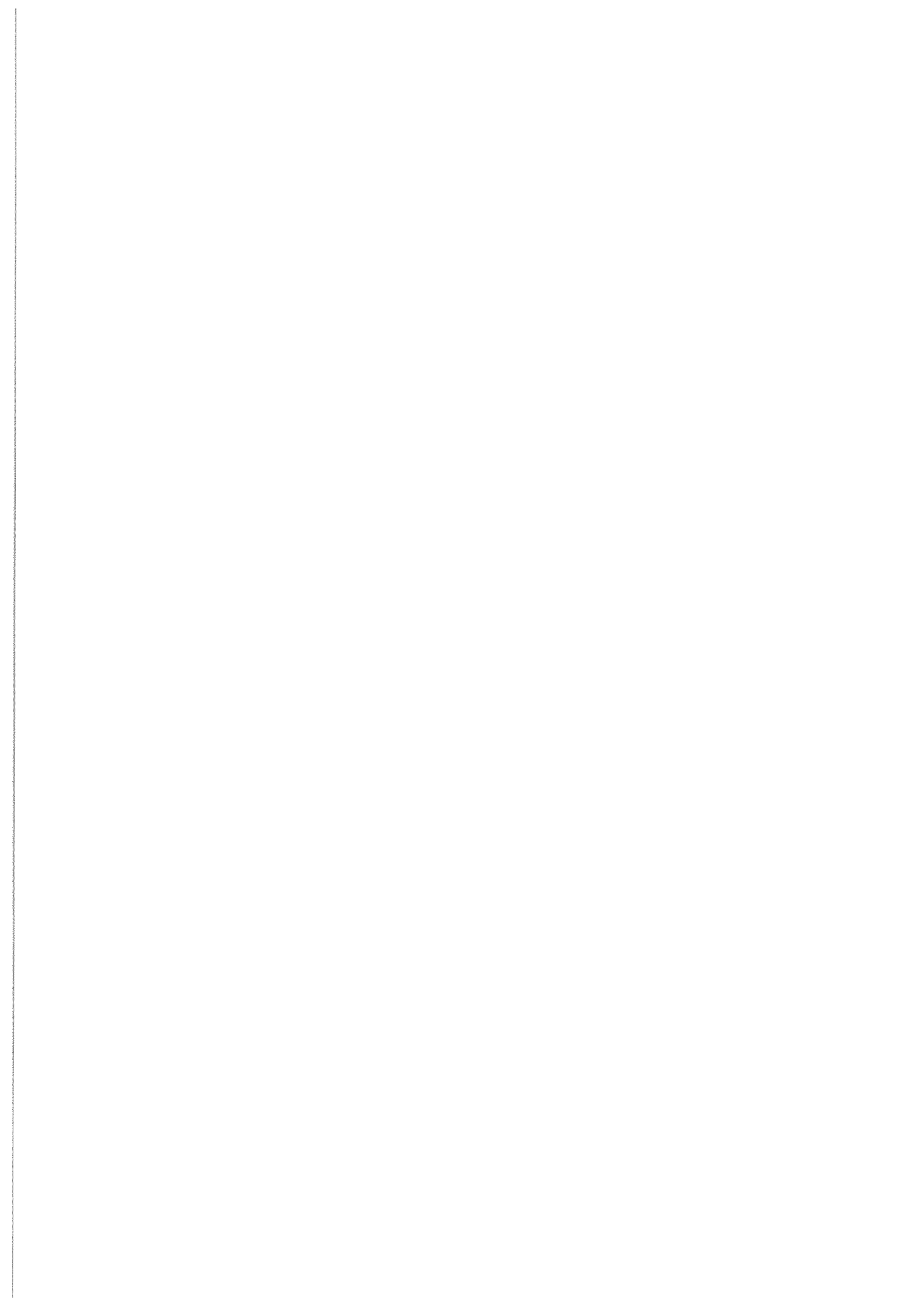


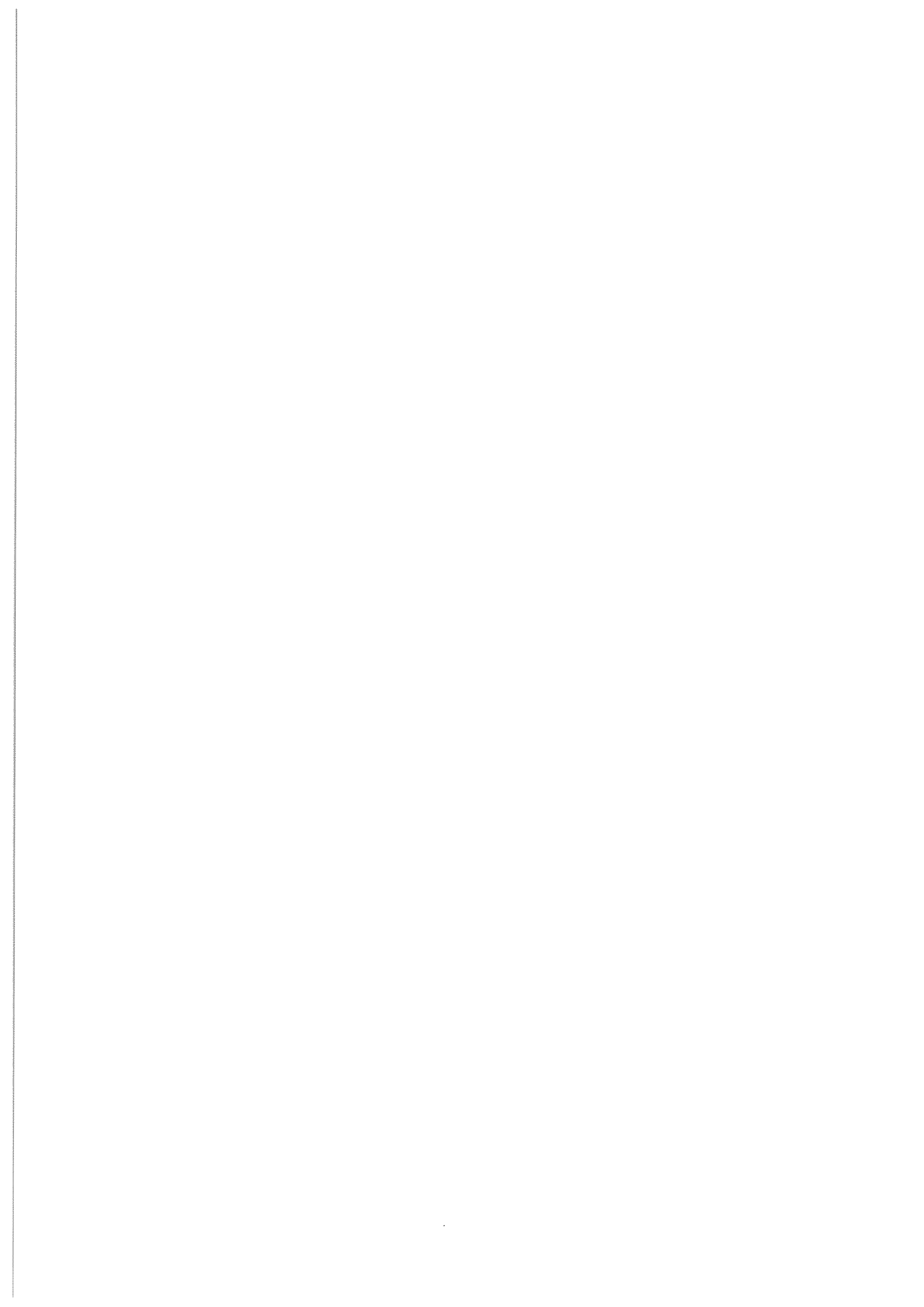
FIG. 2.3 – Exemple de fonction d'onde située juste sous la barrière de potentiel à 18 ua calculée avec la méthode de Fourier.

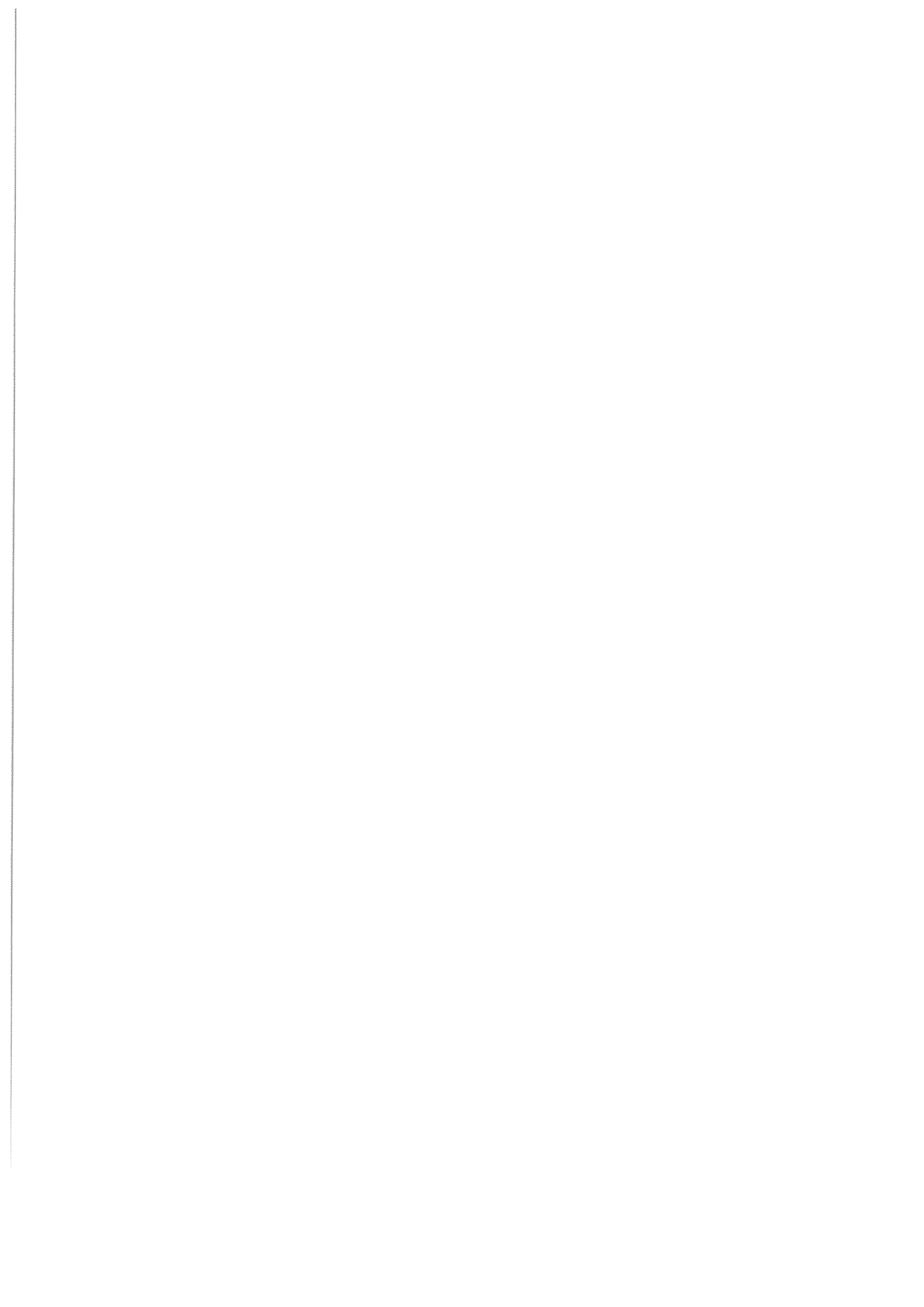
Les recouvrements Franck-Condon importants pour le chemin de désexcitation par émission spontanée laissent présager un taux de formation de molécules froides important.

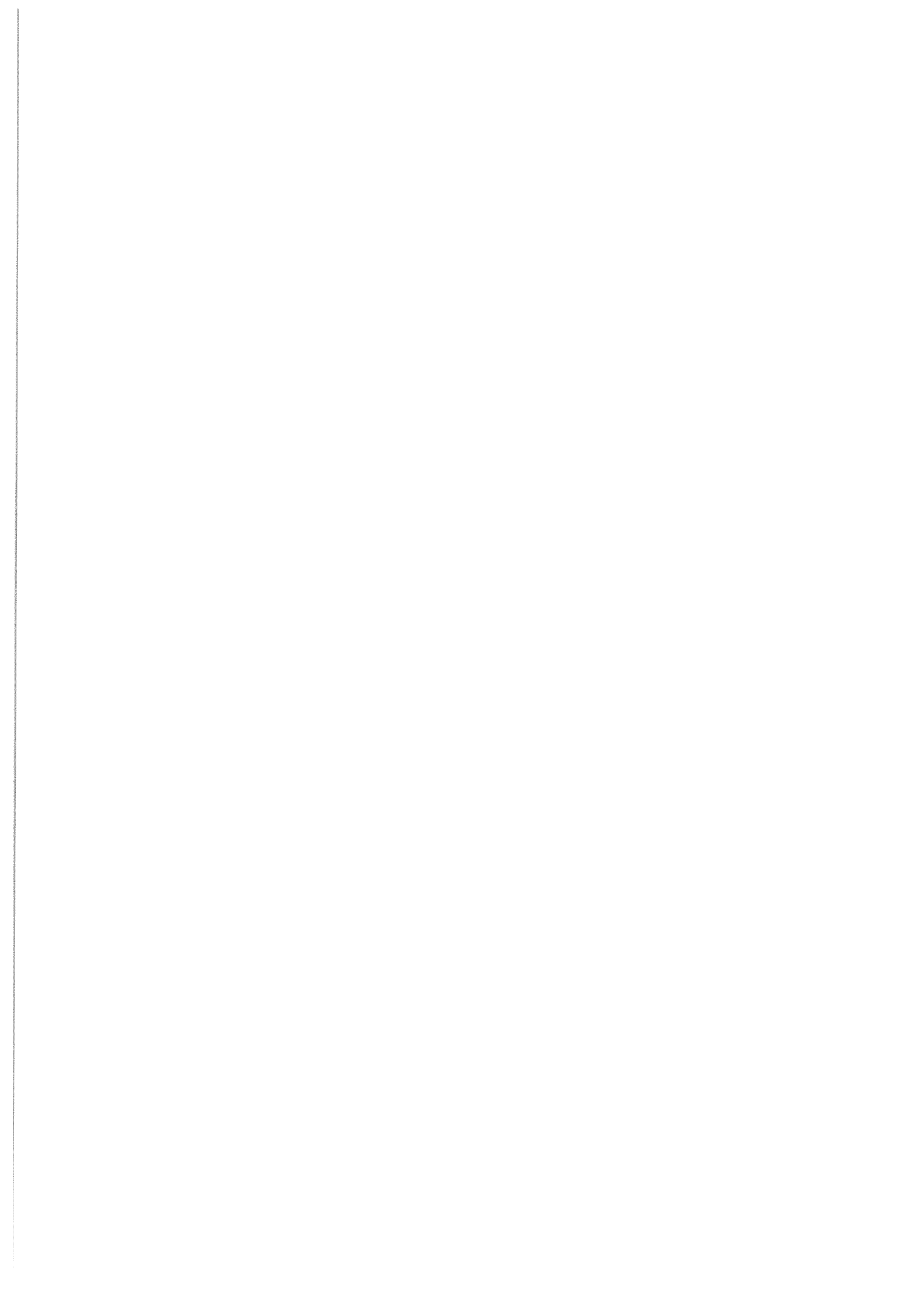
Il faudra également se servir du travail spectroscopique réalisé afin de sélectionner les niveaux rovibrationnels peu predissociés. En effet, pour que ce schéma soit efficace, il faut que les durées de vie des niveaux peuplés soient suffisamment longues pour que l'émission spontanée puisse se produire.

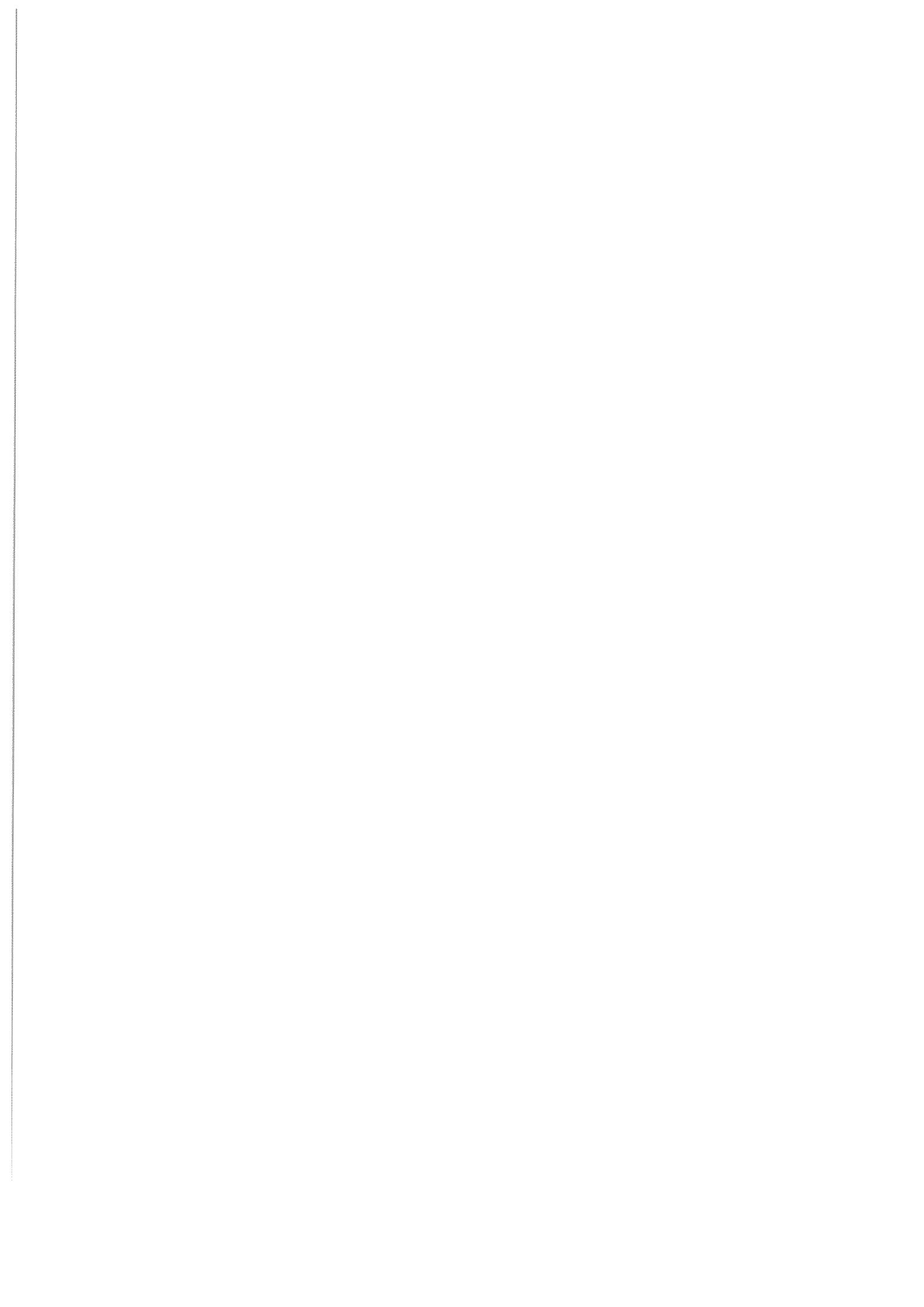


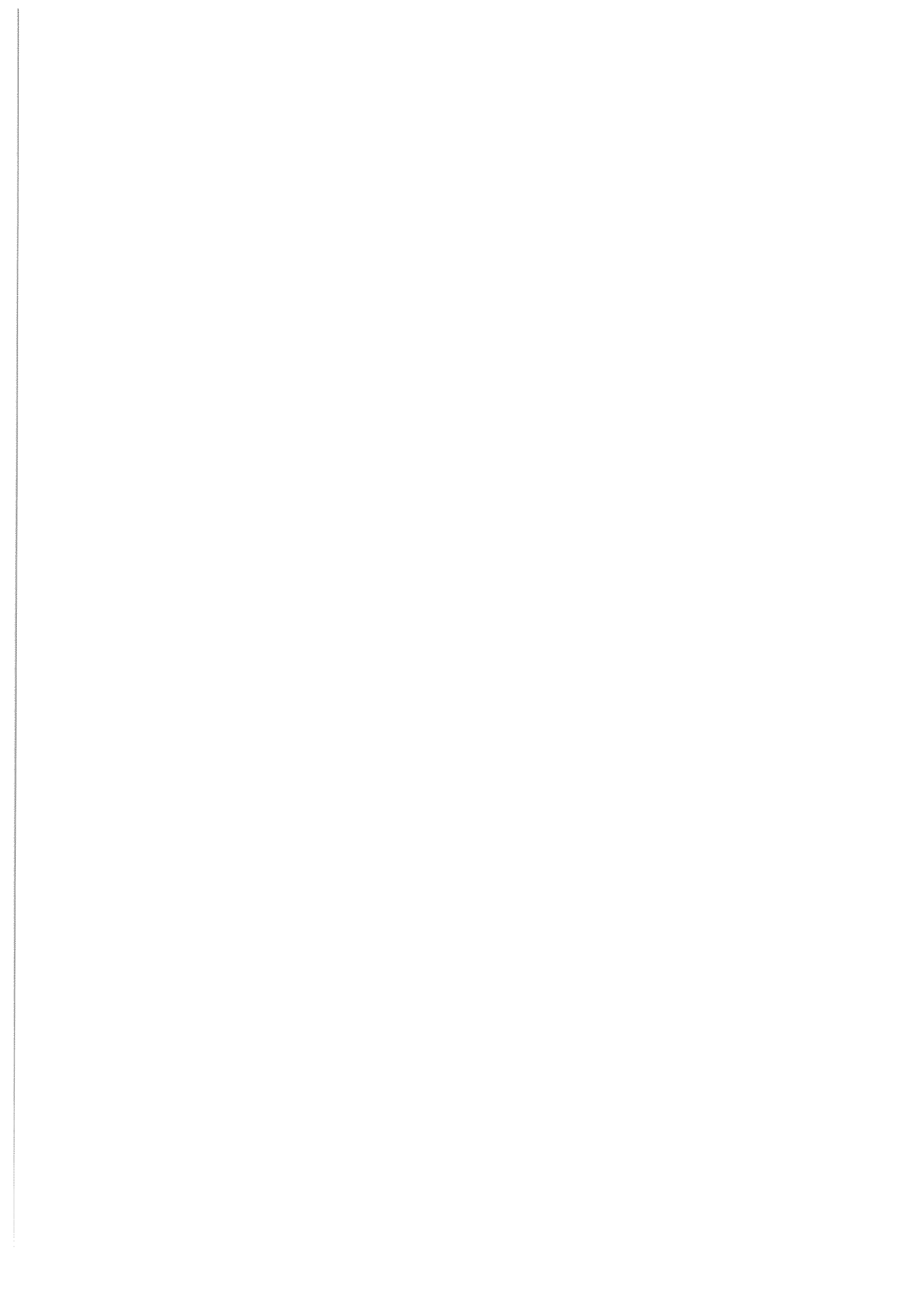












Chapitre 3

Photoassociation dans un condensat de Bose-Einstein : traitement non-perturbatif

Nous allons étudier dans ce chapitre la photoassociation dans un gaz d'atomes ultra-froids et dans un condensat de Bose-Einstein. Dans le modèle de la molécule habillée [50, 59], nous verrons que la réaction de photoassociation est équivalente à une résonance de Feshbach induite par laser. Nous calculerons les taux de photoassociation et les décalages lumineux à l'aide de la méthode FGHR+OP. Notre approche non-perturbative doit nous permettre de mettre en évidence des effets non linéaires qui ne sont pas prédits par les théories perturbatives de la photoassociation [53, 54, 109]. Ces effets joueront un rôle d'autant plus important dans les condensats où les énergies relatives de collisions sont extraordinairement faibles et les effets de seuil importants.

Nous traiterons deux applications : la photoassociation dans un gaz d'atomes ultra-froids de césium puis la photoassociation dans un condensat de sodium. Cette dernière est rédigée sous la forme d'un article (article III, pour suivre notre numérotation) à soumis en 2003 à la revue *Physical Review A*.

3.1 Introduction

Rappelons tout d'abord les concepts et définitions de la réaction de photoassociation que nous avons évoqués lors de l'introduction générale et au chapitre 2. La photoassociation [23] est un processus au cours duquel deux atomes en collision absorbent un photon de fréquence décalée vers le rouge par rapport à la fréquence d'une transition atomique, et forment une molécule dans un état

excité (voir figure 3.1 (a)). C'est à l'heure actuelle le moyen le plus efficace pour former des molécules froides à une température inférieure au mK. Des expériences de photoassociation dans les condensats ont été réalisées avec la plupart des espèces alcalines refroidies par laser : lithium [29], sodium [27], potassium [30], rubidium [28], césium [1], auxquelles on peut ajouter l'hydrogène [110] le calcium [111] et l'hélium [112]. La photoassociation d'atomes froids suivie par l'émission spontanée permet d'obtenir des gaz froids de molécules stables dans leur état fondamental. Cela a été fait pour différentes espèces atomiques : le césium [1], le rubidium [113], le potassium [114].

Avec la réalisation de la condensation de Bose-Einstein [9, 10], on peut maintenant disposer de gaz atomiques dont les composantes ont une énergie cinétique extraordinairement faible (typiquement inférieure au μK) ouvrant la voie vers de nouvelles conditions expérimentales pour l'étude de la photoassociation. Des expériences de photoassociation ont d'ailleurs déjà été réalisées ces trois dernières années, aussi bien à un photon avec du lithium [115], du sodium [116] et récemment avec un condensat d'hélium [117], qu'à deux photons dans un condensat de rubidium [118].

Ces avancées expérimentales traduisent un intérêt croissant pour la photoassociation dans les condensats. Cette dernière offre en effet des perspectives intéressantes :

- La photoassociation dans un condensat permettra de former des molécules ayant une température inférieure au μK , ce qui représente un gain en température d'un facteur mille par rapport à la photoassociation dans un piège magnéto-optique.
- La photoassociation est une solution envisagée pour former un condensat moléculaire à partir d'un condensat atomique [119].

Le travail présenté dans ce chapitre est motivé par les perspectives précédentes. Plus particulièrement, parmi nos objectifs, nous pouvons citer :

- L'investigation de la réaction de photoassociation au-delà du régime perturbatif avec la mise en évidence d'effets nouveaux à cause des propriétés propres aux collisions en régime de loi de seuil ou aux fortes intensités laser.
- L'interprétation des expériences de photoassociation dans les condensats et la proposition de nouveaux schémas efficaces. Ce point doit accompagner les récents résultats expérimentaux évoqués ci-dessus.
- La détermination de paramètres réalistes pour les modèles de formation de molécules dans les condensats ou de formation d'un condensat moléculaire.
- La perspective de contrôler la collision et de modifier à loisir la longueur de diffusion avec un champ laser.

La plupart des modèles traitant la réaction de photoassociation utilise une approche perturbative dans laquelle les taux se réduisent le plus souvent à une

intégrale de recouvrement entre la fonction d'onde initiale des atomes et la fonction d'onde de la résonance photoassociée [53, 54]. Les modèles analytiques [120] conduisent à des formules, pour les largeurs des résonances, proportionnelles à l'intensité du laser de photoassociation et à des formes lorentziennes pour les profils de raies [120]. Ces modèles sont justifiés lorsque les intensités du laser de photoassociation sont faibles.

Dans l'approche que nous proposons au contraire, les taux de photoassociation et les décalages lumineux sont calculés de manière non perturbative puisque nous résolvons directement le système d'équations de Schrödinger couplées décrivant la réaction. En effet, dans le modèle de la molécule habillée [50, 59] que nous avons adopté, le processus de photoassociation est équivalent à une résonance de Feshbach induite par laser. Nous avons utilisé les méthodes développées pendant cette thèse pour calculer la position et la largeur de cette résonance et en déduire un taux de photoassociation.

Il faut remarquer que certains auteurs calculent aussi des taux de photoassociation en résolvant des systèmes d'équations couplées et donc également de façon non perturbative. Habituellement, une méthode *close coupling* est employée permettant d'extraire la matrice de diffusion. Seulement, les effets d'intensité ont été très peu discutés jusqu'alors et, à notre connaissance, jamais pour les condensats. Les effets d'intensité ont été discutés pour le sodium et le rubidium dans la référence [121] et pour le strontium dans [122] pour des températures comprises entre $1\mu\text{K}$ et 1 mK .

Par rapport au gaz d'atomes à énergie thermique étudié au chapitre 1, la photoassociation dans un gaz d'atomes froids ou dans un condensat de Bose-Einstein fait intervenir des énergies de collision extrêmement faibles. En effet, la température typique est de l'ordre de $100\mu\text{K}$ dans le premier cas et elle est mille fois plus faible dans le second ($T \sim 100\text{nK}$). Les conséquences pratiques de ces très faibles énergies de collision seront que nous devons utiliser des grilles numériques gigantesques afin de pouvoir absorber correctement des fonctions d'ondes avec une aussi grande longueur d'onde dans la zone asymptotique. L'utilisation de la méthode MFGH+OP dans de telles conditions constitue donc en quelque sorte une prouesse : comme la longueur du potentiel optique doit être inversement proportionnelle à l'énergie que l'on veut absorber [98], les tailles des grilles numériques seront de l'ordre du million d'unités atomiques.

Il faut noter également que dans ce travail, le fait d'avoir un condensat n'intervient que dans la valeur des énergies relatives de collision de la paire photoassociée. L'aspect collectif du condensat, décrit notamment avec le formalisme de seconde quantification, n'est pas traité ici. C'est-à-dire que nous ne nous intéresserons pas à la dynamique d'évolution du condensat lorsqu'on le soumet à un laser de photoassociation. Par ailleurs, l'aspect dynamique de la photoassociation dans un condensat a fait l'objet d'une abondante littérature [44, 119, 123, 124, 125, 126].

Aussi, la collision sera gouvernée par le régime de loi de seuil et dans une situation où l'interaction sera systématiquement plus grande que l'énergie de collision. On peut donc s'attendre à des effets de forte intensité non prédits par les théories perturbatives habituelles.

3.2 Modèle de la molécule habillée

La réaction de photoassociation est schématisée figure (3.1 (a)). Nous suivrons les notations de l'article III. Une paire d'atomes en collision via le potentiel V_g avec une énergie cinétique relative ϵ absorbe un photon de fréquence $\nu_L = \nu_0 - \delta_L$ d'un laser décalé d'une quantité δ_L par rapport à la fréquence ν_0 de la transition atomique. On note δ le décalage par rapport à la transition de résonance, de sorte que le bilan d'énergie s'écrit : $E_{v,J} = \epsilon + h\nu_L + h\delta$. ϵ est l'énergie cinétique de collision.

Si on habille le potentiel fondamental avec un photon d'énergie $h\nu_L$ (figure 3.1 (b)), la réaction de photoassociation est équivalente à une résonance de Feshbach entre, un niveau lié v de la voie fermée V_e et d'énergie ϵ par rapport au seuil du potentiel habillé, et le continuum de la voie ouverte V_g . Le niveau lié est perturbé par le continuum à cause de l'interaction créée par le champ laser. Nous considérerons uniquement des processus à résonance, c'est-à-dire pour $\delta = 0$.

Nous nous restreindrons à un modèle à deux voies. La généralisation à plusieurs voies couplées ne pose pas de problème particulier.

3.2.1 Equations de Schrödinger couplées de la photoassociation

Les grandes lignes de la dérivation des équations du modèle figurent dans l'article III. Dans ce paragraphe, nous allons donner plus de détails.

On suppose un laser de photoassociation continu. Le champ laser est décrit comme un champ monochromatique d'amplitude E_0 , de polarisation \vec{e} et de fréquence ν_L .

L'opérateur d'interaction semi-classique dans l'approximation dipolaire électrique s'écrit :

$$\hat{W}(\mathbf{R},t) = -\vec{D}(\mathbf{R}) \cdot \vec{e}_L E_0 \cos(2\pi\nu_L t) \quad (3.1)$$

$\vec{D}(\mathbf{R})$ est le moment dipolaire de la molécule diatomique, qui dans le cas le plus général, dépend de la variable interatomique \mathbf{R} .

Si on note $\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r},t)$ la fonction d'onde dépendante du temps du système, où \mathbf{R} et \mathbf{r} désignent respectivement les coordonnées relatives aux noyaux et aux électrons, l'équation de Schrödinger s'écrit :

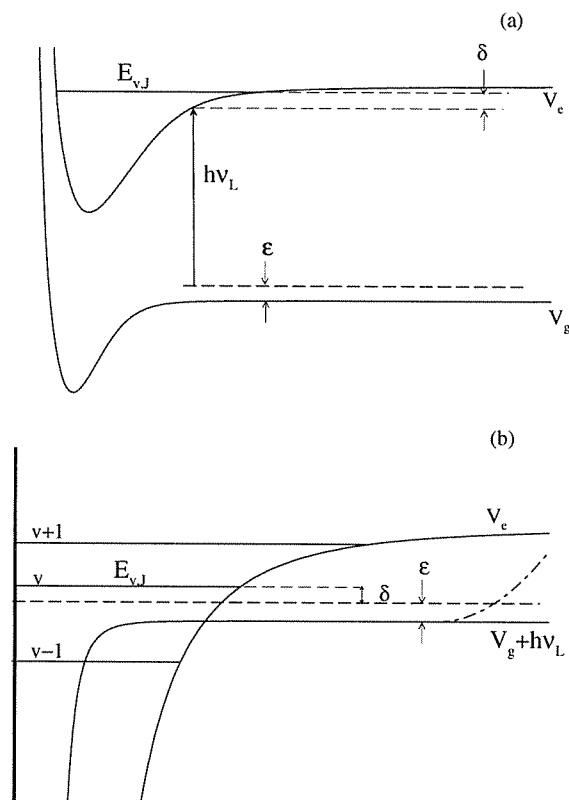


FIG. 3.1 – (a) Schéma de la réaction de photoassociation. (b) Schéma de la photoassociation après avoir habillé le potentiel fondamental V_g par un photon d'énergie $h\nu$. On se ramène à une résonance de Feshbach. Le potentiel en trait tireté-pointillé est le potentiel optique que l'on place sur la voie ouverte.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = [\hat{H}^{mol} + \hat{W}(t)] \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) \quad (3.2)$$

Où \hat{H}^{mol} est l'hamiltonien moléculaire usuel dans le repère moléculaire. En coordonnées sphériques, on a :

$$\hat{H}^{mol} = -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\hat{O}^2}{2\mu R^2} + \hat{H}^{el}(\mathbf{r}, R) \quad (3.3)$$

\hat{O} est l'opérateur rotationnel qui n'agit que sur les variables angulaires θ et φ .

\hat{H}^{el} est l'hamiltonien électronique.

On définit les fonctions d'onde électroniques $\phi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ fonctions propres de l'hamiltonien électronique :

$$H^{el} \phi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_n \phi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (3.4)$$

On développe la fonction d'onde totale sur les fonctions propres de l'hamiltonien électronique :

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \sum_n \left(\sum_l \frac{1}{R} \chi^{nl}(R, t) F^l(\theta, \varphi) \right) |\phi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \rangle \quad (3.5)$$

$\chi^{nl}(R, t)$ sont les fonctions d'onde radiales et $F^l(\theta, \varphi)$ sont les fonctions propres de l'opérateur de rotation :

$$\frac{O^2}{2\mu R^2} F^l(\theta, \varphi) = \frac{l(l+1)}{2\mu R^2} F^l(\theta, \varphi) \quad (3.6)$$

Dans le cadre d'un modèle à deux voies on note $\phi_g(R, \mathbf{r})$ et $\phi_e(R, \mathbf{r})$ les fonctions d'onde fondamentale et excitée respectivement. En négligeant les couplages rotationnels, on aura :

$$\Psi_g(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \frac{1}{R} \chi_g^l(R, t) F^l(\theta, \varphi) |\phi_g(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \rangle \quad (3.7)$$

$$\Psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \frac{1}{R} \chi_e^l(R, t) F^l(\theta, \varphi) |\phi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \rangle \quad (3.8)$$

L'équation de Schrödinger peut alors se mettre sous forme matricielle (en oubliant le nombre quantique l de façon à alléger les notations) :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \chi_g(R, t) \\ \chi_e(R, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T + V_g & W_{g,e}(R, t) \\ W_{e,g}(R, t) & T + V_e \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_g(R, t) \\ \chi_e(R, t) \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

avec

$$T = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \quad (3.10)$$

opérateur d'énergie cinétique et

$$W_{e,g}(R,t) = -\vec{D}_{g,e} \cdot \vec{\epsilon}_L \cdot E_0 \cos(2\pi\nu_L t) \quad (3.11)$$

$$W_{g,e}(R,t) = -\vec{D}_{e,g} \cdot \vec{\epsilon}_L \cdot E_0 \cos(2\pi\nu_L t) \quad (3.12)$$

avec

$$\vec{D}_{e,g}(R,t) = \langle \phi_e | \vec{D} | \phi_g \rangle \quad (3.13)$$

$$\vec{D}_{g,e}(R,t) = \langle \phi_g | \vec{D} | \phi_e \rangle \quad (3.14)$$

A l'approximation de l'onde tournante [127], les termes de couplage W s'expriment comme suit [59] :

$$W_{g,e}(R,t) \approx -\vec{D}_{g,e}(R) \cdot \vec{\epsilon}_L E_0 \frac{\exp(i2\pi\nu_L t)}{2} \quad (3.15)$$

$$W_{e,g}(R,t) \approx -\vec{D}_{e,g}(R) \cdot \vec{\epsilon}_L E_0 \frac{\exp(-i2\pi\nu_L t)}{2} \quad (3.16)$$

La dépendance en temps dans l'hamiltonien peut être supprimée en posant le changement de fonction suivant :

$$\chi_g(R,t) = \tilde{\chi}_g(R,t) \exp(-i2\pi\delta_L t) \quad (3.17)$$

$$\chi_e(R,t) = \tilde{\chi}_e(R,t) \exp(-i2\pi\nu_0 t) \quad (3.18)$$

L'équation de Schrödinger devient :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \tilde{\chi}_g(R,t) \\ \tilde{\chi}_e(R,t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T + V'_g & \hbar\Omega \\ \hbar\Omega & T + V_e \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\chi}_g(R,t) \\ \tilde{\chi}_e(R,t) \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

avec

$$V'_g = V_g + \hbar\nu_L \quad (3.20)$$

et

$$\hbar\Omega = -\frac{\vec{D}_{g,e} \cdot \vec{\epsilon} E_0}{2} = -\frac{\vec{D}_{e,g} \cdot \vec{\epsilon} E_0}{2} \quad (3.21)$$

Les équations indépendantes du temps de la photoassociation sont finalement données par

$$\begin{pmatrix} T + V'_g & \hbar\Omega \\ \hbar\Omega & T + V_e \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\chi}_g(\mathbf{R}) \\ \tilde{\chi}_e(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \tilde{\chi}_g(\mathbf{R}) \\ \tilde{\chi}_e(\mathbf{R}) \end{pmatrix} \quad (3.22)$$

Le système d'équations couplées ci-dessus sera résolu avec la méthode de grille de Fourier et un potentiel complexe.

3.2.2 Expression du terme de couplage laser $\hbar\Omega$

Il est plus commode d'introduire l'intensité du laser dans le terme de couplage $\hbar\Omega$.

$$\hbar\Omega = -\frac{\vec{D}_{g,e} \cdot \vec{\epsilon} E_0}{2} = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{2I}{c\epsilon_0}} \vec{D}_{g,e}(R) \cdot \vec{\epsilon}_L \quad (3.23)$$

Les deux paramètres importants contrôlant la force du couplage sont l'intensité I du laser et l'élément de matrice $\vec{D}_{g,e}(R)$ du moment dipolaire. Avec un peu d'algèbre angulaire, on arrive à [59] :

$$\hbar\Omega = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{2I}{c\epsilon_0}} |\vec{D}_{g,e}(R)| \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M & 0 & M \end{pmatrix} \quad (3.24)$$

où J' et J sont respectivement les moments angulaires totaux de la molécule dans l'état excité et fondamental et M la projection de ce moment. Le symbole entre parenthèses est un coefficient de Clebsch-Gordan. Dans les calculs suivants, $M = J = 0$ et $J' = 1$

3.2.3 La méthode de projection

En complément à la méthode du potentiel optique, nous avons introduit la méthode de projection qui nous permettra de visualiser les profils des résonances de Feshbach. La visualisation des profils de résonance est utile à plus d'un titre : d'abord elle servira de test supplémentaire pour la convergence et l'identification des résonances. Ensuite, elle nous permettra de mieux comprendre les résultats obtenus.

Les principes de cette méthode sont les suivants : toujours dans un modèle à deux états, la fonction d'onde totale du système a deux composantes, une sur la voie fermée et l'autre sur la voie ouverte :

$$\Psi_E(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \chi^e(R) |\phi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle + \chi_E^g(R) |\phi_g(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle \quad (3.25)$$

La méthode de projection consiste à calculer pour chaque fonction propre Ψ_E le poids $P(E)$ de la composante liée dans la fonction d'onde totale. En d'autres termes, nous projetons la fonction d'onde totale Ψ_E sur la voie fermée et cela, pour chaque énergie E .

$$P(E) = \int |\chi^e(R)|^2 dR \quad (3.26)$$

$P(E)$ donne le profil de la résonance.

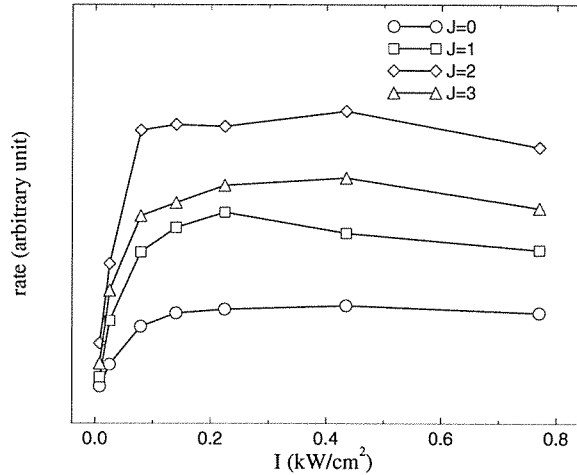


FIG. 3.2 – Taux de photoassociation vers le niveau $v = 4$ du potentiel 0_g^- ($6s + 6p_{3/2}$) de Cs_2 mesurés en *trap loss* à Orsay [128] en fonction de l'intensité du laser de photoassociation. Les résultats obtenus pour différents J montrent une saturation des taux et même une diminution.

3.3 Application à la photoassociation dans un gaz de césium ultra-froid

Avant de regarder les effets d'intensité dans un condensat de sodium (paragraphe 3.4), voyons si de tels effets ne pourraient pas intervenir dans les expériences de photoassociation réalisées au laboratoire Aimé Cotton sur le césium [1]

En effet, certains résultats obtenus par le groupe expérimental restent mal interprétés dans le cadre d'une théorie perturbative. C'est le cas notamment de la photoassociation des premiers niveaux vibrationnels du puits extérieur du potentiel 0_g^- ($6s + 6p_{3/2}$) où l'accord théorie-expérience n'est pas satisfaisant [37]. De plus, des effets de saturation ont été observés pour des intensités laser inférieures au kW/cm^2 .

Sur la figure 3.2 sont représentés les taux de photoassociation pour le niveau vibrationnel $v = 4$ du potentiel 0_g^- obtenus par C. Drag au laboratoire Aimé Cotton [128]. Les taux sont exprimés en unités arbitraires car ils sont mesurés en *trap loss* [128]. Cette figure montre clairement une saturation des taux à partir d'une intensité laser de l'ordre de $0.2 kW/cm^2$. On observe même une diminution de ces taux pour $J = 1, 2, 3$ où J est le moment angulaire de la molécule.

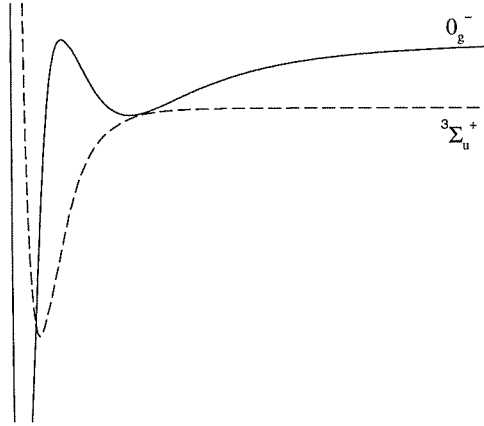


FIG. 3.3 – Photoassociation dans le puits externe du potentiel 0_g^- (trait plein) de Cs_2 dans la représentation de la molécule habillée. La configuration des potentiels représente la photoassociation vers le niveau $v = 4$. Le potentiel fondamental ${}^3\Sigma_u^+(6s + 6s)$ habillé (trait tireté) effleure le fond du second puits du potentiel 0_g^- . On peut s'attendre ce que les états interagissent fortement entre eux.

3.3.1 Etude non-perturbative de la photoassociation vers le potentiel $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$ de Cs_2

Nous nous intéresserons donc à la photoassociation dans le puits externe du potentiel excité 0_g^- corrélé à la limite de dissociation ($6s + 6p_{3/2}$). Les atomes, initialement polarisés dans l'état hyperfin $F = 4$, $M_F = 4$ [128] entrent en collision via l'état fondamental ${}^3\Sigma_u^+(6s + 6s)$. Nous étudierons tout particulièrement la photoassociation vers les niveaux vibrationnels entre $v = 4$ et $v = 10$

Le potentiel fondamental est un potentiel issu de calculs de chimie quantique [102] pour la partie à courte portée ($R < 30$ ua) que nous avons raccordé à un développement en C_n/R^n avec les coefficients de dispersion C_n déterminés à partir de spectroscopie à transformée de Fourier [38]. La longueur de diffusion pour ce potentiel est de 550 ua. Le potentiel excité 0_g^- est aussi construit à partir d'un potentiel ab initio [102] pour la partie interne que nous avons raccordé pour le puits externe à un potentiel analytique incluant des paramètres fittés sur les résultats obtenus par spectroscopie de photoassociation [129].

Sur la figure 3.3 sont représentés les deux potentiels inclus dans notre modèle. Le potentiel fondamental a été habillé par un photon correspondant à une transition à résonance vers le niveau $v = 4$ du puits externe du potentiel 0_g^- . Les potentiels tangents vont fortement interagir ce qui laisse supposer des effets non linéaires importants.

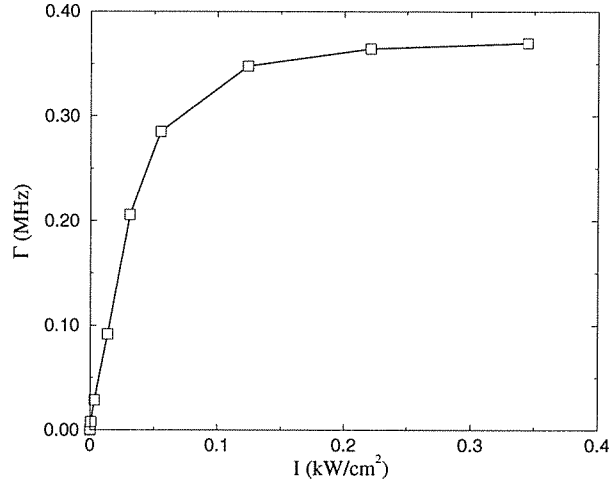


FIG. 3.4 – Largeurs de la résonance $v = 4$ du potentiel 0_g^- de Cs_2 calculées avec la méthode MFGH+OP dans le cadre du modèle de la molécule habillée en fonction de l'intensité du laser de photoassociation. Les largeurs saturent pour des intensités comparables aux intensités de saturation expérimentales.

3.3.2 Photoassociation vers le niveau $v = 4$

Nous avons calculé la largeur de la résonance $v = 4, J = 0$ avec la méthode MFGH+OP pour différentes intensités du laser de photoassociation. Les résultats sont présentés sur la figure 3.4. Pour ce calcul, nous avons considéré une température de 400 nK.

Les largeurs calculées ont une variation semblable aux taux de photoassociation représentés sur la figure 3.2. La saturation intervient pour des intensités du même ordre de grandeur que les intensités expérimentales. Or, on sait que la variation de la largeur de la résonance gouverne la variation du taux de photoassociation via l'élément de matrice de diffusion (voir annexe B). Ceci est d'autant plus vrai aux températures ultra-froides et dans les condensats de Bose-Einstein où le taux est directement proportionnel à la largeur. Nos résultats numériques prédisent donc une saturation des taux de photoassociation vers le niveau $v = 4$ en bon accord avec les observations expérimentales.

Cette saturation des taux de photoassociation résultant de la saturation des largeurs ne peut pas être prédite à partir des modèles perturbatifs car ces derniers conduisent à des expressions pour les largeurs qui sont directement proportionnelles à l'intensité du laser de photoassociation.

Nous n'avons pas mis en évidence de diminution des largeurs pour $v = 4$ qui traduirait une diminution des taux de photoassociation comme cela semble

avoir été observé expérimentalement.

3.3.3 Rôle du dernier état lié du potentiel fondamental

Un effet important que nous avons pu mettre en évidence et qui peut expliquer la saturation des taux est le rôle du dernier état lié du potentiel fondamental. En effet, dans un gaz d'atomes froids, la collision se passe près du seuil de dissociation, si bien que l'interaction laser peut être plus large que la distribution en énergie et coupler au niveau photoassocié le dernier état lié du potentiel fondamental.

La figure (3.5) illustre ce phénomène. Nous avons représenté les profils de la résonance $v = 4$ calculés avec la méthode de projection pour quatre intensités laser. Le trait vertical représente le seuil de dissociation du potentiel fondamental qui est choisi comme origine des énergies. Pour $\hbar\Omega = 0 \text{ W/cm}^2$ (rond blanc), le dernier niveau lié du potentiel fondamental est à sa position initiale non perturbée avec une énergie de liaison de -0.16825 MHz . Sa composante sur la voie fermée est nulle. Au fur et à mesure que l'interaction augmente, l'énergie de liaison du dernier niveau lié diminue tandis que sa composante sur la voie fermée atteint 30% pour une intensité laser de 14 W/cm^2 (triangle blanc). Dans le même temps, le profil de la résonance $v = 4$ est élargi et décalé vers le bleu. Le dernier niveau lié du potentiel fondamental a donc un rôle prédominant dans le processus de photoassociation puisqu'il induit un décalage de la résonance vers le bleu plutôt que vers le rouge comme le prévoit la théorie lorsque la résonance n'est couplée qu'à un continuum infini [130].

3.3.4 Photoassociation vers les niveaux $v = 4$ à $v = 10$ du puits externe du potentiel 0_g^- du césium

Nous avons étudié la photoassociation des niveaux $v = 4$ à $v = 10$ du potentiel 0_g^- du césium pour différentes intensités du laser de photoassociation et pour une température de $40 \mu\text{K}$.

Sur la figure (3.6) nous avons représenté les profils des résonances $v = 4$ à $v = 10$ pour une intensité laser de 4 W/cm^2 . Le trait vertical matérialise le seuil du potentiel fondamental qui fixe l'origine des énergies. À droite de cette ligne se trouvent les profils des résonances photoassociées tandis qu'à gauche se trouvent les positions et les composantes sur la voie fermée du dernier état lié du potentiel fondamental.

Pour $v = 5$ et $v = 7$, le dernier état lié est très couplé à la résonance puisque son poids sur la voie fermée atteint 23% et 43% respectivement. Cela s'explique par un meilleur recouvrement entre les fonctions d'onde des états liés fondamental et excités comme on peut le voir sur la figure (3.7).

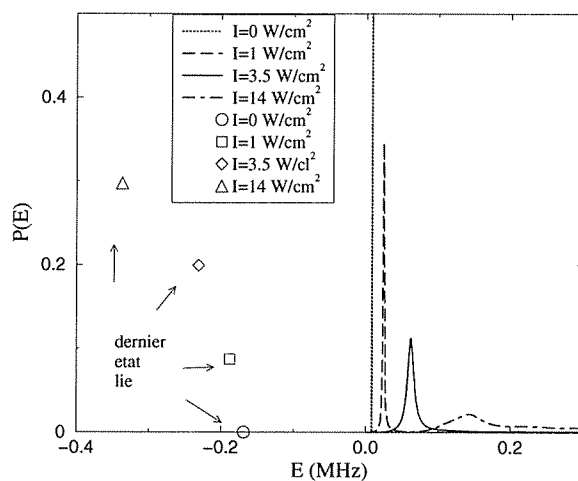


FIG. 3.5 - Profils de la résonance $v = 4$ calculés par la méthode de projection pour différentes intensités du laser de photoassociation. Le trait vertical est en fait la position initiale de la résonance en l'absence de champ laser. Sa largeur est nulle. Les quatre points à gauche représentent la position et la composante sur la voie fermée du dernier état lié du potentiel fondamental en fonction de l'intensité du laser de photoassociation. Pour ce calcul, une grille de 624 points a été utilisée.

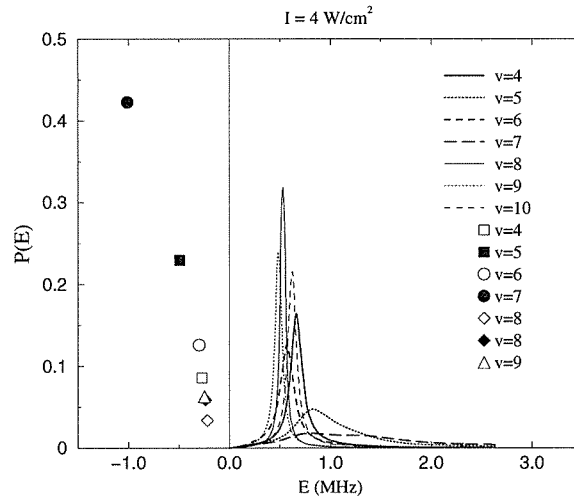


FIG. 3.6 – Profils des résonances $v = 4$ à $v = 10$ pour une intensité laser de 4 W/cm^2 calculés avec la méthode de projection et une grille de 816 points. Le trait vertical matérialise le seuil du potentiel fondamental. La figure s'interprète de la même façon que la figure 3.5. Pour une même intensité laser, le dernier état lié est plus ou moins couplé à la résonance photoassociée. L'intensité du couplage dépend du recouvrement entre les fonctions d'onde et est maximal pour $v = 5$ et $v = 7$. La perturbation créée par le dernier état lié se répercute sur le profil de la résonance comme on peut le voir pour $v = 5$ et $v = 7$. De même, plus le couplage est important, plus le décalage lumineux de la résonance est important.

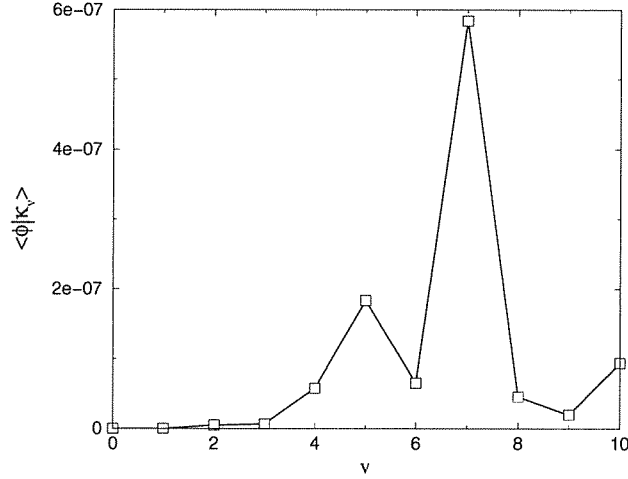


FIG. 3.7 – Recouvrements entre la fonction d'onde du dernier état lié du potentiel fondamental et des fonctions d'onde des résonances $v = 0$ à $v = 10$. Les recouvrements maximaux pour $v = 5$ et $v = 7$ correspondent aux résonances qui sont le plus perturbées par le dernier état lié.

Sur la figure 3.8, nous avons représenté les taux de photoassociation vers les niveaux $v = 4$ à $v = 10$ pour trois intensités laser différentes : 250 mW/cm^2 (carrés noirs), 4 W/cm^2 (carrés blancs) et 25 W/cm^2 (ronds blancs). La température du gaz est toujours de $40 \text{ } \mu\text{K}$. Les taux sont exprimés en unités arbitraires car nous n'avons pas calculé la fonction de partition. Nous nous intéressons de toute façon aux variations de ce taux, et non pas à leur valeur absolue. Nous avons utilisé la formule B.19 de l'annexe B. Les largeurs et positions des différentes résonances ont été déterminées à partir des profils des résonances dont nous avons donné des exemples figure 3.6. Nous avons supposé que les résonances avaient une largeur naturelle γ de 10 MHz . On voit qu'en fonction de l'intensité du laser de photoassociation, le maximum du taux de photoassociation est décalé puisqu'il correspond à $v = 7$ dans les deux premiers cas où l'on retrouve le régime perturbatif, et à $v = 6,8$ dans le second cas tandis que $v = 7$ correspond à un minimum. Les spectres de photoassociation sont mal décrits dans le cadre d'un modèle perturbatif [37], au moins pour les premiers niveaux vibrationnels du puits externe du potentiel 0_g^- . Notre approche non perturbative peut aider à mieux interpréter les résultats expérimentaux.

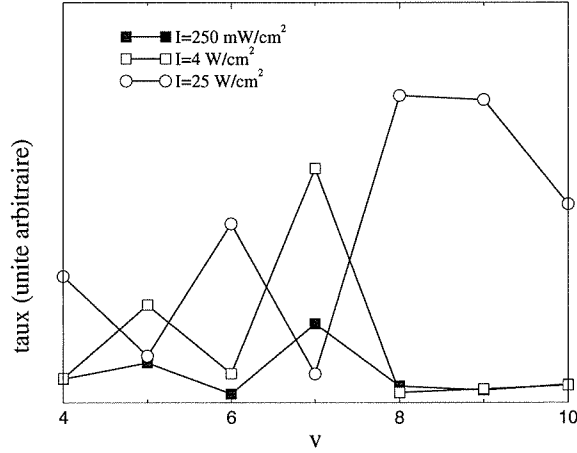


FIG. 3.8 – Estimation des taux de photoassociation pour deux intensités laser différentes : 250mW/cm^2 (carrés noirs), 4W/cm^2 (carrés blancs) et 25W/cm^2 (ronds blancs).

3.3.5 Modification de la longueur de diffusion du potentiel fondamental par le laser de photoassociation

La position du dernier état lié du potentiel fondamental dépend de l'intensité du laser de photoassociation comme le montre la figure 3.5. Or, la position du dernier état lié d'un potentiel dépend de la longueur de diffusion de ce dernier via la relation approchée :

$$E_{\text{lié}} = \frac{\hbar^2}{2\mu a^2} \quad (3.27)$$

où a est la longueur de diffusion et μ la masse réduite de la molécule.

Il résulte donc que le laser de photoassociation modifie la longueur de diffusion du potentiel fondamental. Ceci offre des perspectives intéressantes en termes de contrôle des collisions par un champ laser. Notre approche permet d'étudier directement ces systèmes.

Les interactions inter-atomiques jouent un rôle très important dans la physique des atomes froids. A titre d'exemple nous pouvons évoquer le refroidissement évaporatif qui permet d'aboutir à la condensation de Bose-Einstein [131]. Son efficacité et, par suite, la faisabilité du phénomène de condensation dépendent fortement des propriétés collisionnelles des atomes. Le césium n'a pu être condensé que très récemment [132] à cause justement de propriétés collisionnelles défavorables [133]. Ces propriétés collisionnelles peuvent être contrôlées

au voisinage d'une résonance de Feshbach induite par un champ magnétique [66, 132, 134]. Malheureusement, l'utilisation d'un champ magnétique n'est pas toujours évident expérimentalement et l'utilisation d'un champs laser en lieu et place d'un champ magnétique peut être une alternative intéressante dans le contrôle des collisions. L'influence d'un champ laser sur la longueur de diffusion en onde s a été étudiée par Fedichev *et al* [135]. D'autres travaux théoriques ont suivi [49, 136].

A Hanovre, l'équipe du professeur Tiemann a utilisé la spectroscopie pour explorer expérimentalement les effets d'un laser sur les collisions froides [137]. Cette étude a consisté à étudier l'influence d'un champ laser quasi-résonnant (dit laser de couplage) avec la transition atomique $3^2p_{1/2} \rightarrow 3^2d_{3/2}$ du sodium sur les derniers états liés du potentiel moléculaire $A^1\Sigma_u^+$ de Na_2 dans une expérience de jet moléculaire simulant les conditions des collisions froides.

Pendant cette thèse, nous avons participé à l'interprétation théorique des résultats également avec le modèle de la molécule habillée et la méthode MFGH+OP.

Les effets observés expérimentalement et reproduits théoriquement montrent que le laser de couplage induit des décalages lumineux et des largeurs pour les derniers niveaux liés du potentiels $A^1\Sigma_u^+$, voire même peut conduire à la suppression d'un ou de plusieurs états liés, ce qui est équivalent de dire que le déphasage de la fonction d'onde collision entre atomes $3^2s_{1/2}$ et $3^2p_{1/2}$ est modifiée d'un facteur π [137]. Cela suggère des possibilités de contrôle des collisions avec un champ laser de façon équivalente à ce qui se fait avec des champs magnétiques [66, 134], avec les mêmes perspectives en termes de contrôle de longueurs de diffusion.

3.3.6 Formation de molécules stables dans l'état fondamental

Le couplage entre le dernier état lié et les résonances photoassociées offre des perspectives intéressantes pour la formation de molécules froides stables. En effet, sur la figure 3.5 on s'aperçoit que pour une intensité laser de $14 W/cm^2$, la composante du dernier niveau lié sur la voie fermée atteint 30 % ce qui laisse présager un transfert de population significatif du continuum vers ce dernier.

Ce processus de formation stable peut être particulièrement intéressant dans les condensats de Bose-Einstein car il pourrait permettre de transformer de manière cohérente un condensat atomique en condensat moléculaire. L'intérêt réside dans le fait qu'un seul laser est nécessaire.

Une étude quantitative plus approfondie de l'efficacité de ce schéma de formation est néanmoins nécessaire avant de conclure quant à une réelle faisabilité. Dans ce sens, nous avons initié à la fin de cette thèse une collaboration avec E. Luc au laboratoire Aimé Cotton. Le but était d'étudier l'efficacité du mécanisme de formation de molécules à partir d'un travail dépendant du temps [59]. Les

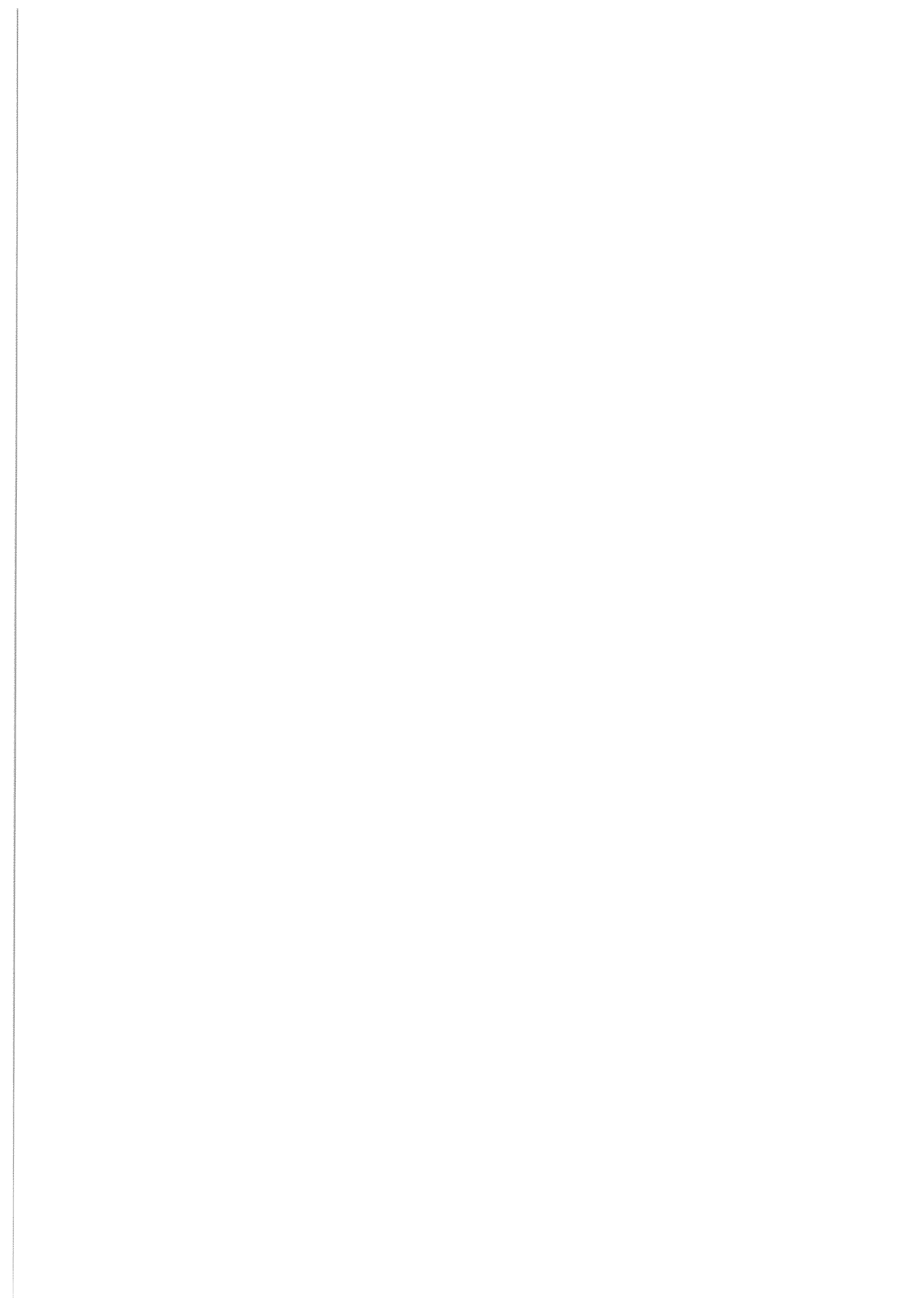
premiers résultats numériques obtenus par E. Luc ont confirmé le rôle important du dernier état lié et ont conforté nos résultats. Aussi des oscillations de Rabi entre les deux niveaux couplés ont été mises en évidence. Ces travaux encore en cours devront se poursuivre. Aussi, l'approche dépendante du temps permettra d'étudier l'efficacité de ce schéma lorsqu'on utilise par exemple une impulsion laser chirpée. L'efficacité du processus pourrait être augmentée notablement dans ce dernier cas [49].

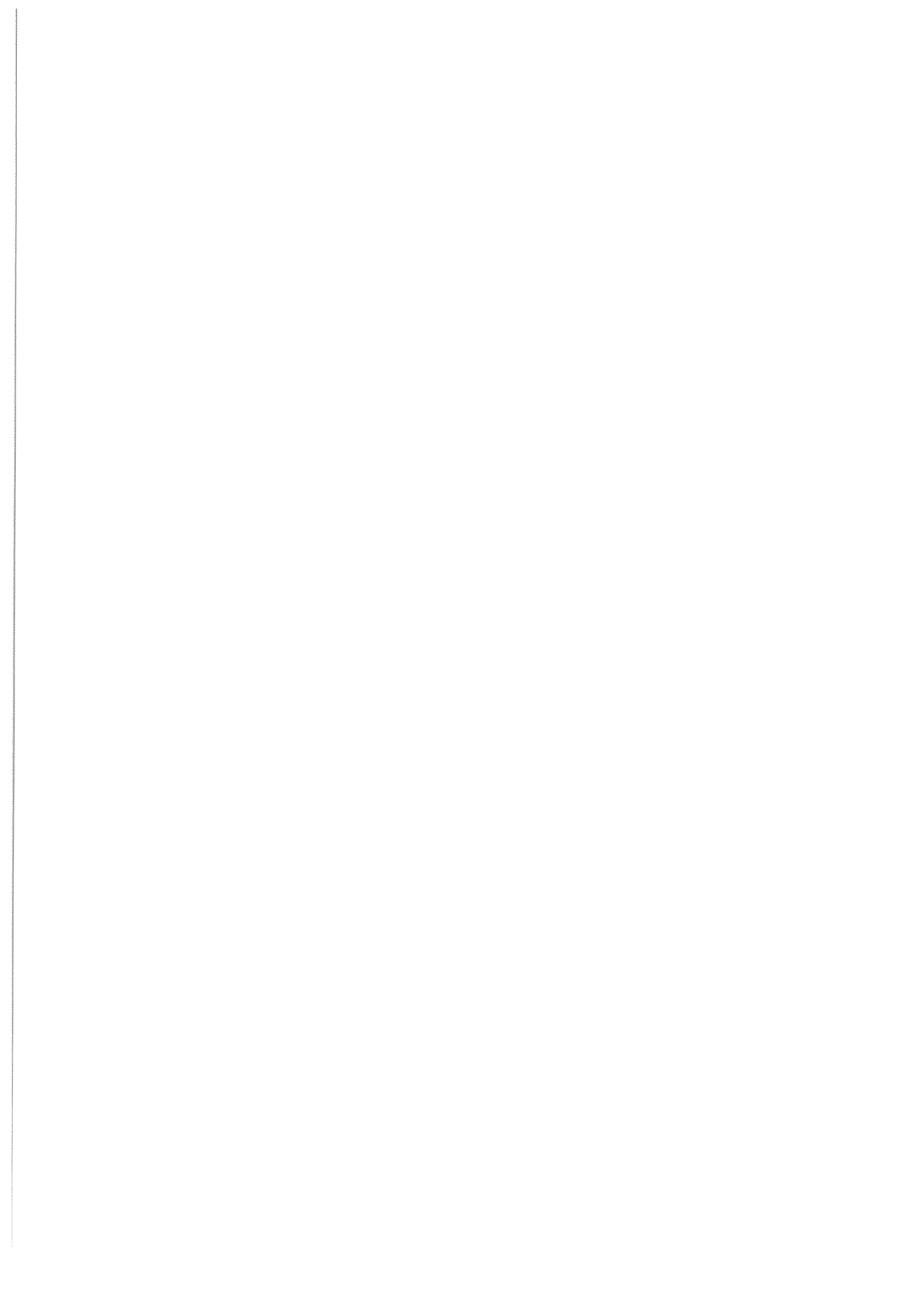
3.4 Application à la photoassociation dans un condensat de Bose-Einstein de sodium

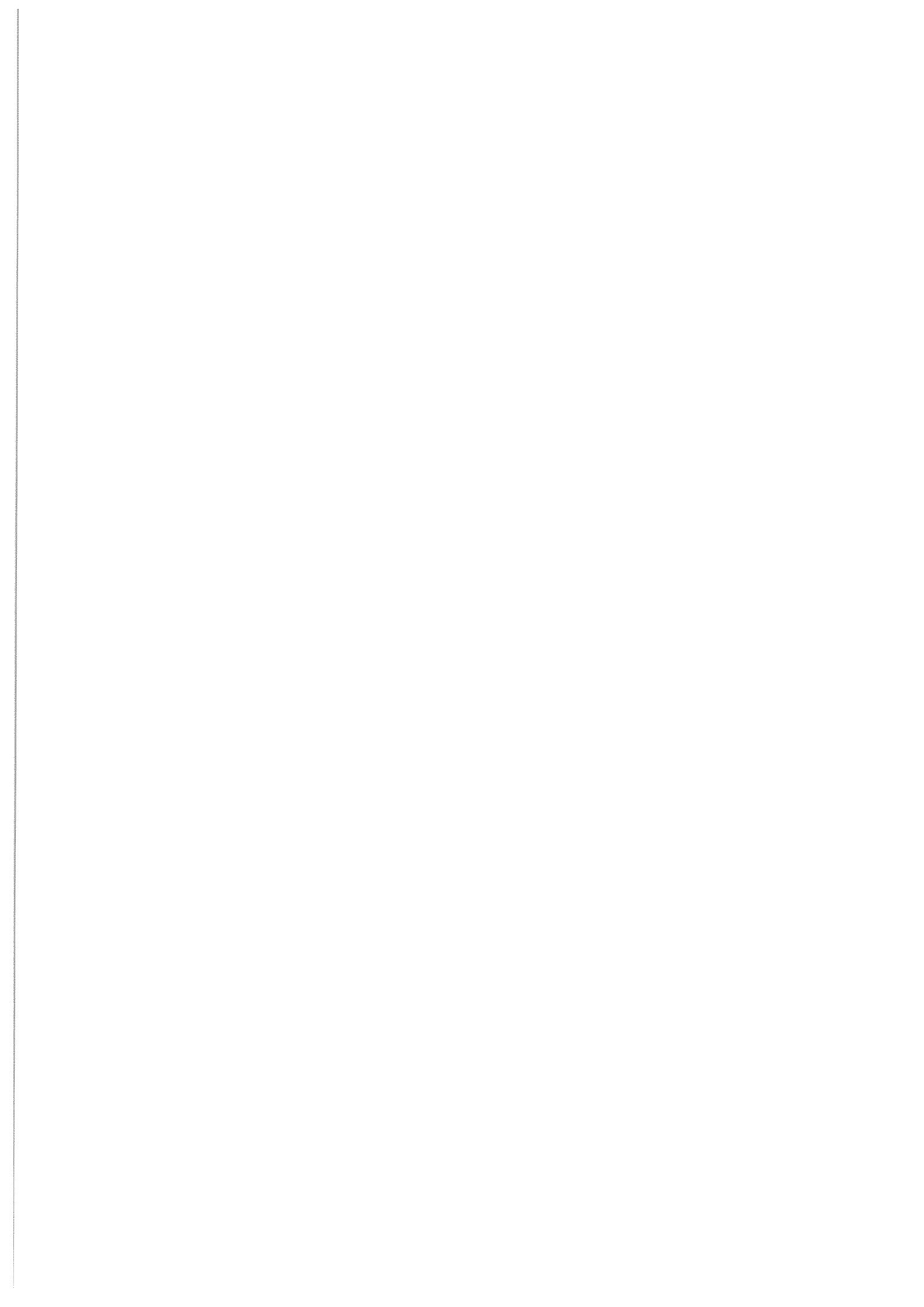
La photoassociation dans un condensat de sodium est traitée dans l'article (article III) placé à la fin de ce chapitre. Nous y étudions l'expérience réalisée au NIST [116]. L'approche théorique est la même que celle exposée dans ce chapitre. Nous mettons en évidence une saturation des taux de photoassociation et des décalages lumineux même pour de faibles intensités laser. Les effets de seuil et le rôle du dernier état lié sont aussi discutés. Le rôle de ce dernier est toutefois moins important car à cause de la longueur de diffusion plus petite dans le sodium, sa position est moins proche du seuil.

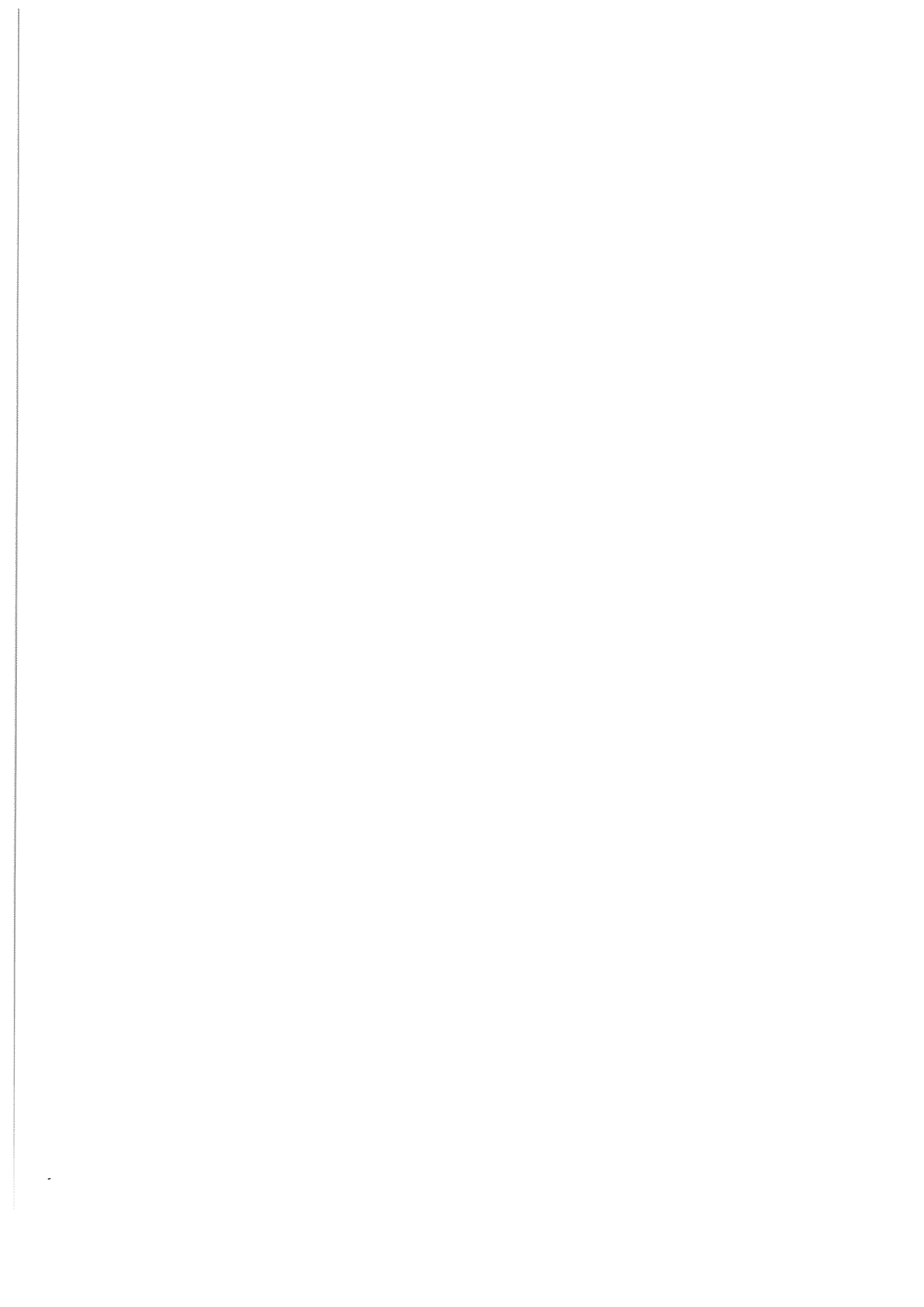
3.5 Conclusion

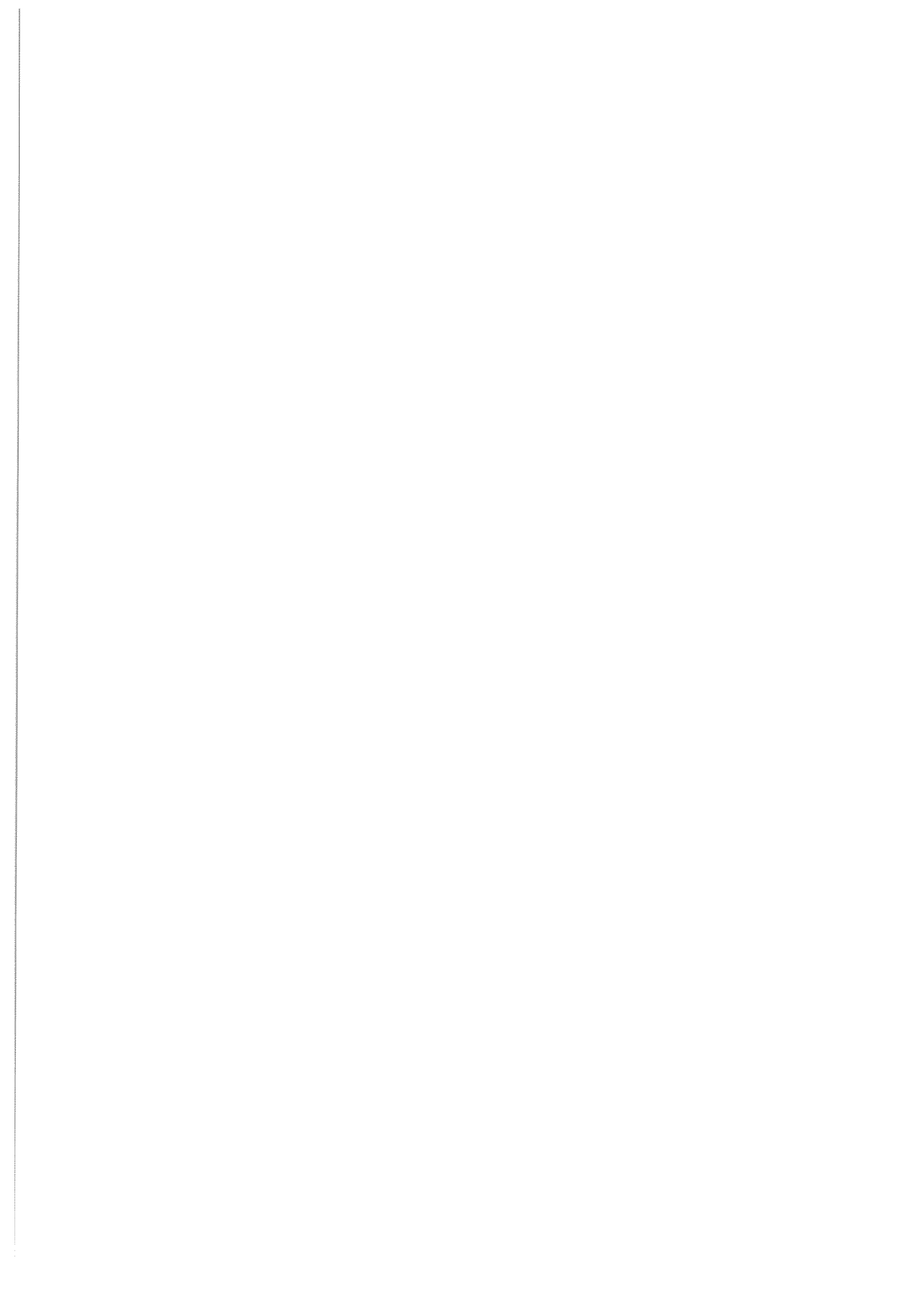
Nous avons utilisé la méthode FGHR+OP pour étudier la photoassociation dans une approche non perturbative. Nous avons étudié la photoassociation dans un gaz ultra-froid de césium et dans un condensat de Bose-Einstein de sodium. Dans le premier cas, nous avons interprété la saturation des taux de photoassociation observées dans l'expérience d'Orsay. L'observation d'effets non prédits par les théories perturbatives justifie notre approche. Nous avons mis en évidence le rôle du dernier état lié du potentiel fondamental et la modification de la longueur de diffusion du potentiel fondamental par le champ laser. Le premier effet peut avoir des applications pour la formation de molécules froides stables voire pour la formation d'un condensat moléculaire. Le second offre des perspectives intéressantes pour le contrôle des collisions par un champ laser.



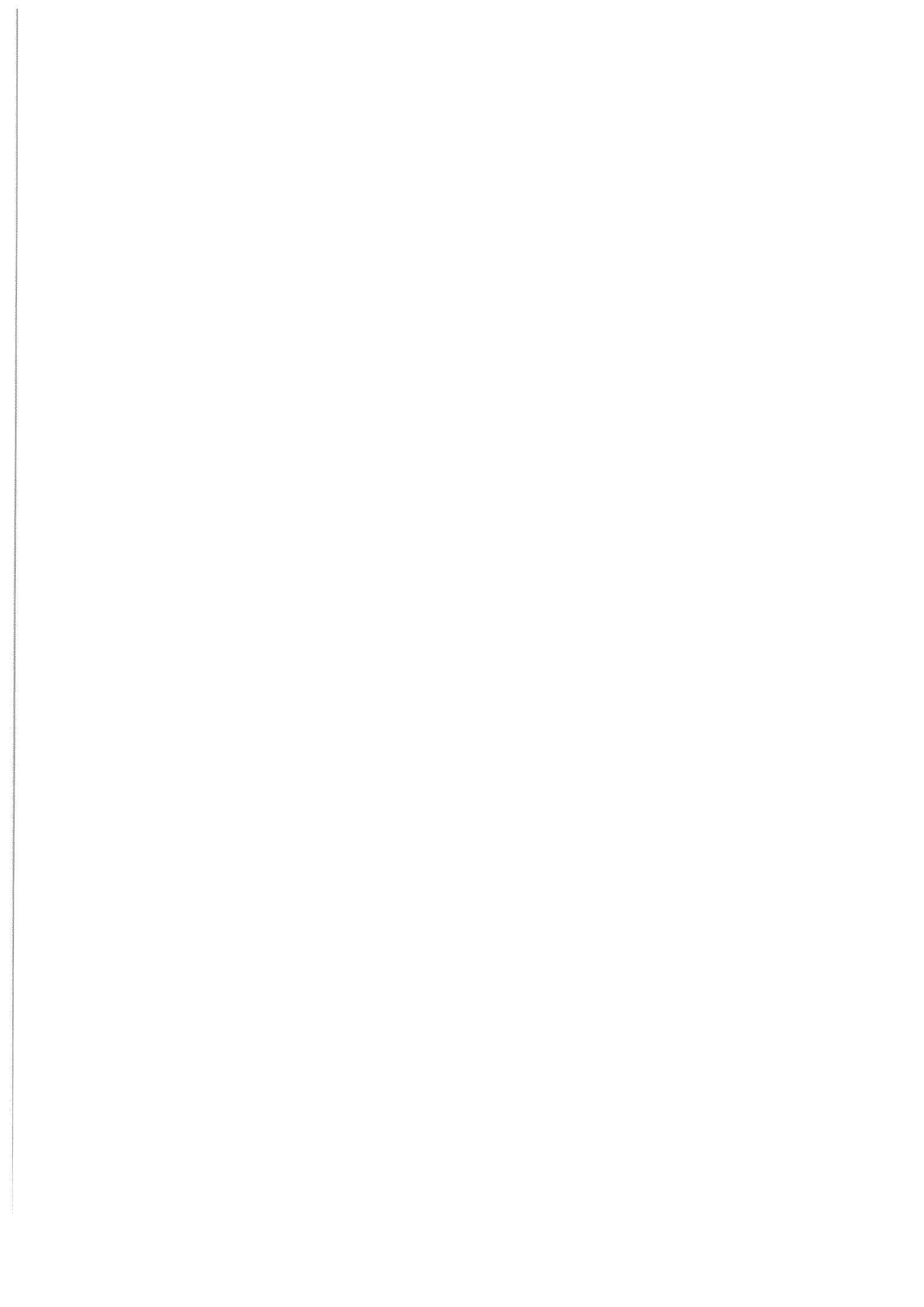












Conclusion

Nous avons étudié dans cette thèse les résonances de Feshbach avec application à la formation de molécules froides. Pour cela nous avons d'abord implémenté la méthode du potentiel optique dans la méthode de grille de Fourier développée au cours des thèses précédentes. Ce développement méthodologique permet à présent de disposer d'un outil performant et bien adapté à la physique moléculaire pour traiter l'interaction d'un état lié discret avec un continuum et nous à permis d'étudier un large éventail d'applications, aussi bien à énergie thermique que dans le domaine des collisions froides. Aussi nous avons utilisé pour la première fois un potentiel optique avec un échantillonnage adapté à la longueur d'onde de de Broglie locale pour étudier des systèmes dans des conditions dynamiques non explorées jusqu'à présent avec cette approche. Signalons également que nous avons adopté un formalisme indépendant du temps pour décrire des phénomènes dépendant du temps.

Parmi ces applications, nous avons étudié un mécanisme de formation de molécules par résonance de Feshbach à énergie thermique. Le calcul des taux de formation a montré l'efficacité d'un tel processus, confirmant du même coup les observations faites lors d'expériences en cellule. Ce travail a aussi permis de valider notre méthode et a mis en avant sa souplesse d'utilisation.

La généralisation aux températures ultra-froides de tels mécanismes n'étant pas aisée, nous nous sommes intéressés ensuite aux possibilités de contrôler la position de la résonance par un champ laser. Cela nous a conduit tout naturellement à étudier la réaction de photoassociation dans un gaz d'atomes ultra-froids. L'utilisation d'un potentiel optique a été rendue possible grâce à l'échantillonnage adapté et ce, malgré les très faibles énergies relatives de collision impliquant des potentiels très profonds et lentement variables. L'approche non perturbative a permis de mettre en évidence le rôle dans le processus, du dernier état lié du potentiel fondamental, effet qui n'était pas du tout pris en compte par les modèles perturbatifs utilisés auparavant. Aussi nous avons mis en évidence des saturations dans les taux de photoassociation même à faible intensité laser. Cette saturation s'explique par la présence du seuil lorsque la collision se produit à très faible énergie, et de même que précédemment, n'était pas prise en compte dans les modèles perturbatifs.

Les effets mis en évidence dans cette thèse ont suscité d'autres études au sein de l'équipe théorique. E Luc étudie à présent la possibilité de peupler effi-

cacement le dernier état lié du potentiel fondamental à partir d'un formalisme dépendant du temps et en intégrant dans son modèle des impulsions lasers à dérive de fréquence. P. Naidon, dans son travail de thèse, étudie la photoassociation dans un condensat de Bose-Einstein atomique en vue de former un condensat moléculaire [119]. Son formalisme de seconde quantification doit lui permettre d'étudier le transfert cohérent des atomes en molécules lors de la photoassociation à un photon en incluant dans son modèle le rôle du dernier état lié.

Enfin, au registre des applications, nous avons utilisé la méthode FGHR+OP pour effectuer un travail spectroscopique novateur puisque nous avons déterminé un des potentiels couplés par une interaction radiale qui reproduisent les résultats expérimentaux non seulement pour la position des niveaux rovibrationnels prédissociés, mais aussi leur largeur.

Les applications abordées tout au long de ce manuscrit ne sont pas exhaustives, et les problèmes pouvant être traités par notre méthode sont nombreux. Aussi, en guise de perspectives, et afin de mettre encore en avant la polyvalence de notre méthode en dehors de son cadre physico-chimique originel, nous allons présenter d'autres problèmes qui auraient pu figurer comme chapitre de cette thèse.

L'étude des résonances de Feshbach entre des potentiels hyperfins fondamentaux et le contrôle de leur position au moyen d'un champ magnétique est parfaitement accessible avec la méthode FGHR+OP. L'intérêt d'une telle étude pour le groupe expérimental réside dans la possibilité de contrôler la longueur de diffusion et d'arriver ainsi à la condensation de Bose-Einstein du césium. [69, 133, 138] .

La photoassociation d'une paire d'atomes dans un réseau optique ou dans un piège très confinant est aussi un sujet prometteur. Damski *et al* [139] ont montré que la photoassociation de deux atomes d'espèces différentes dans un site d'un réseau optique pouvait conduire à la création d'un superfluide dipolaire voire d'un condensat de molécules dipolaires.

La photoassociation d'une paire d'atomes dans un piège très confinant peut également avoir des applications à l'information quantique. Le groupe de P. Grangier à l'Institut d'Optique utilise et manipule des atomes individuels comme qubits. Une voie explorée actuellement propose de faire interagir de façon contrôlée deux atomes piégés dans le but de réaliser une porte logique à deux qubits (une porte de phase plus précisément). L'expérience utilise l'atome de rubidium dans deux niveaux hyperfins $F = 1$ et $F = 2$ associés respectivement à la valeur logique 0 et 1.

Une manière de réaliser cette porte logique consiste à contrôler la collision des deux atomes piégés afin d'induire un déphasage de π sur la fonction d'onde totale, ce qui revient à modifier la longueur de diffusion . Il faut aussi que ce déphasage n'intervienne que lorsque les atomes sont dans le bon état quantique. Nous avons évoqué déjà la possibilité de modifier la longueur de diffusion par

un champ laser [135]. Au chapitre 3, nous avons montré que le laser de photoassociation modifiait notablement les propriétés de collision des atomes libres. Ici, c'est le laser de piègeage qui induira la transition de photoassociation et modifiera la longueur de diffusion. Les fortes intensités résultant de la focalisation du laser de piègeage doivent permettre d'observer des effets importants.

Les collisions entre atomes alcalins dans un piège très confinant ont déjà été étudiées par différents auteurs [140, 141, 142]. En coordonnées relatives et en considérant un piège harmonique de fréquence ω , l'hamiltonien du système s'écrit [140] :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + \frac{1}{2}\mu\omega^2 r^2 + V_{int}(r) \quad (3.28)$$

où, suivant les notations habituelles, μ est la masse réduite des particules, r la distance inter-atomique et V_{int} le potentiel moléculaire d'interaction. La collision se passe donc dans une sorte de potentiel effectif qui est la somme du potentiel de piègeage et du potentiel d'interaction. Un tel potentiel est représenté figure 3.9

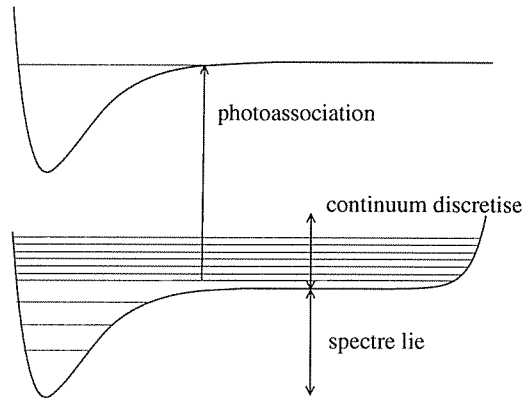


FIG. 3.9 – Schéma de la photoassociation entre un pseudo-continuum d'un potentiel effectif correspondant au potentiel d'interaction V_{int} plus le potentiel de piègeage $\frac{1}{2}\mu\omega^2 r^2$ (potentiel du bas) et un niveau vibrationnel d'un potentiel excité (potentiel du haut). La figure n'est évidemment pas à l'échelle.

L'effet le plus marquant du potentiel de piègeage est que maintenant le spectre au-dessus du seuil de dissociation ne sera plus un continuum mais un spectre discret dont les énergies seront, en première approximation, les énergies propres du piège. Numériquement, ces systèmes peuvent être traités très facilement et très précisément avec la méthode de Fourier. Sur la figure (3.10) sont représentés le dernier état lié du potentiel fondamental $^1\Sigma_g^+$ de Rb_2 ainsi que le premier état du pseudo-continuum. La fréquence du piège est de 100 kHz.

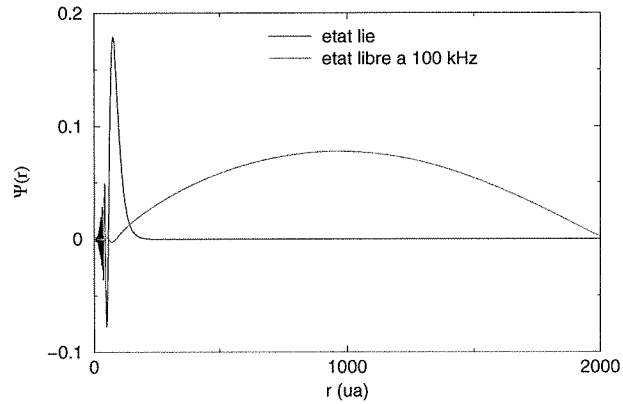


FIG. 3.10 – Exemple de fonctions d’onde du potentiel effectif calculées avec la méthode de Fourier. En noir : le dernier niveau lié du potentiel $^1\Sigma_g^+$ de Rb_2 . En rouge : le premier état fondamental du piège d’énergie 100 kHz

Ce travail, tout juste commencé durant cette thèse dans le cadre d’une collaboration avec le groupe de P. Grangier, doit bien évidemment se poursuivre.

La richesse des systèmes physiques pouvant être explorés avec notre méthode laisse donc présager un important travail de recherche passionnant encore à réaliser. Les études commencées à la fin de cette thèse et encore non terminées devront se poursuivre ultérieurement. Espérons que les résultats futurs sauront combler notre attente.

à suivre donc ...

Troisième partie

Annexes

Annexe A

Rappels de théorie de la diffusion

Dans cette annexe, nous allons nous intéresser aux solutions de l'équation de Schrödinger radiale qui décrit la diffusion d'une particule de masse μ par un potentiel V . Nous mettrons l'accent sur les solutions à l'origine et dans la région asymptotique. Une part importante de cette annexe sera également consacrée à la théorie de la diffusion dans le plan complexe.

Notre objectif est double :

- Expliciter les formes analytiques des solutions de l'équation de Schrödinger radiale.
- Introduire les notions utiles pour bien comprendre la méthode du potentiel optique en complément au chapitre 2.

A la fin de cette annexe, nous traiterons le cas des résonances de Feshbach faisant intervenir deux potentiels couplés. Nous nous servirons alors de ce qui aura été fait précédemment pour déterminer une formule analytique pour la largeur de la résonance et discuter sa variation en fonction de l'énergie, notamment en régime de loi de seuil.

A.1 Les états stationnaires de diffusion

A.1.1 La fonction d'onde radiale libre

La fonction d'onde libre, notée $\langle \mathbf{r} | E, l, m \rangle$, est fonction propre des opérateurs moment angulaire L^2 et de H_0 hamiltonien d'une particule libre ($H_0 = \frac{P^2}{2\mu}$). Elle peut se mettre sous la forme du produit d'une harmonique sphérique $Y_l^{(m)}(\theta, \varphi)$ et d'une fonction de r [84],

$$\langle \mathbf{r} | E, l, m \rangle \equiv \frac{1}{r} y(r) Y_l^{(m)}(\theta, \varphi) \quad (\text{A.1})$$

$y(r)$ est la fonction d'onde radiale, elle est solution de l'équation de Schrödinger radiale :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + p^2 \right\} y(r) = 0 \quad p = (2mE)^{1/2} \quad (\text{A.2})$$

Solutions lorsque $r \rightarrow 0$

L'équation radiale est une équation différentielle ordinaire du second ordre, elle a donc deux solutions linéairement indépendantes. On les nomme solutions régulière et irrégulière suivant leur comportement à l'origine en r^{l+1} et r^{-l} respectivement.

La solution qui se comporte comme r^{l+1} est la fonction de Riccati-Bessel $\tilde{j}_l(pr)$:

$$\tilde{j}_l(pr) \equiv z j_l(z) \equiv \left(\frac{\pi z}{2} \right)^{1/2} J_{l+1/2}(z) = z^{l+1} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(-\frac{z^2}{2}\right)^n}{n!(2l+2n+1)!!} \quad (\text{A.3})$$

Où $j_l(z)$ est la fonction de Bessel sphérique et $J_\lambda(z)$ la fonction de Bessel ordinaire. Les fonctions de Riccati-Bessel sont orthonormées :

$$\int_0^\infty \tilde{j}_l(p'r) \tilde{j}_l(pr) = \frac{\pi}{2} \delta(p' - p) \quad (\text{A.4})$$

La fonction d'onde correspondante, après normalisation en énergie, c'est-à-dire :

$$\langle E', l', m' | E, l, m \rangle = \delta(E' - E) \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad (\text{A.5})$$

devient :

$$\langle \mathbf{r} | E, l, m \rangle = i^l \left(\frac{2m}{\pi p} \right)^{1/2} \frac{1}{r} \tilde{j}_l(pr) Y_l^{(m)} \quad (\text{A.6})$$

La solution irrégulière est la fonction de Riccati-Neumann $\tilde{n}_l(pr)$ définie par :

$$\tilde{n}_l(pr) \equiv z n_l(z) \equiv (-)^l \left(\frac{\pi z}{2} \right)^{1/2} J_{-l-1/2}(z) = z^{-l} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(-\frac{z^2}{2}\right)^n (n!(2l-2n-1)!!)}{n!} \quad (\text{A.7})$$

Solutions lorsque $r \rightarrow \infty$

Si r est grand, le terme centrifuge est négligeable et les solutions se comportent comme les solutions pour $l = 0$, c'est à dire comme des combinaisons de $e^{\pm ipr}$ et correspondent aux fonctions de Riccati-Hankel $\tilde{h}_l^\pm(pr)$.

$$\tilde{h}_l^\pm(z) = \tilde{n}_l(z) \pm i\tilde{j}_l(z) \quad (\text{A.8})$$

$$\tilde{h}_l^\pm(z) = e^{\pm i(z - \frac{l\pi}{2})} [1 + o(z^{-1})] \quad z \rightarrow \infty \quad (\text{A.9})$$

On en déduit que :

$$\tilde{j}_l(z) = \frac{[\tilde{h}_l^+(z) - \tilde{h}_l^-(z)]}{2i} \quad (\text{A.10})$$

$$\tilde{j}_l(z) \equiv \sin(z - \frac{1}{2}l\pi) \quad z \rightarrow \infty \quad (\text{A.11})$$

et

$$\tilde{n}_l(z) = \frac{[\tilde{h}_l^+(z) + \tilde{h}_l^-(z)]}{2i} \quad (\text{A.12})$$

$$\tilde{n}_l(z) \equiv \cos(z - \frac{1}{2}l\pi) \quad z \rightarrow \infty \quad (\text{A.13})$$

A.1.2 Les ondes partielles de diffusion

Nous allons maintenant déterminer les états $|E, l, m\rangle$ qui sont vecteurs propres de L^2 d'une part mais aussi et contrairement au cas précédent, vecteurs propres de H hamiltonien total [84].

$\langle \mathbf{r} | E, l, m \rangle$ est le produit d'une harmonique sphérique par une fonction de r $\Psi_{l,p}$.

$$\langle \mathbf{r} | E, l, m \rangle = i^l \left(\frac{2m}{\pi p}\right)^{1/2} \frac{1}{r} \Psi_{l,p}(r) Y_l^{(m)}(x) \quad (\text{A.14})$$

$\Psi_{l,p}$ est solution de l'équation radiale :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) + p^2 \right\} \Psi_{l,p}(r) = 0 \quad U(r) = 2mV(r) \quad (\text{A.15})$$

et

$$\Psi_{l,p} \rightarrow \tilde{j}_l(pr) \quad \text{lorsque } V \rightarrow 0 \quad (\text{A.16})$$

Les fonctions $\Psi_{l,p}$ sont appelées les fonctions radiales normalisées car elles vérifient les relations de normalisations suivantes :

$$\int_0^\infty \Psi_{l,p'}^*(r) \Psi_{l,p}(r) dr = \frac{\pi}{2} \delta(p' - p) \quad (\text{A.17})$$

On montre que [84]

$$\Psi_{l,p}(r) \rightarrow \tilde{j}_l(pr) + pf_l(p)\tilde{h}_l^+(pr) \quad r \rightarrow \infty \quad (\text{A.18})$$

Où l'on retrouve la forme en $e^{ipr} + f_l \frac{e^{ipr}}{r}$. \tilde{j} représente la fonction d'onde libre incidente de moment angulaire l , tandis que $pf_l(p)\tilde{h}_l^+$ représente l'onde diffusée sortante.

Sachant que

$$\tilde{j} = \frac{\tilde{h}^+ - \tilde{h}^-}{2i} \quad \text{et} \quad pf_l = \frac{s_l - 1}{2i} \quad (\text{A.19})$$

on a:

$$\Psi_{l,p}(r) \rightarrow \frac{i}{2}[\tilde{h}_l^-(pr) - s_l(p)\tilde{h}_l^-(pr)] \quad r \rightarrow \infty \quad (\text{A.20})$$

$s_l(p) = e^{2i\delta_l}$ est l'élément de matrice de diffusion. De même en remplaçant $\tilde{j}_l(pr)$ par son expression en sinus, on obtient :

$$\Psi_{l,p}(r)e^{i\delta_l(p)} \sin[pr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l(p)] \quad r \rightarrow \infty \quad (\text{A.21})$$

Pour r grand, la fonction d'onde radiale $\Psi_{l,p}$ est proportionnelle à la fonction d'onde radiale libre ($\tilde{j}_l(pr) \rightarrow \sin[pr - \frac{1}{2}l\pi]$) et est déphasée par rapport à cette dernière d'une quantité $\delta_l(p)$.

A.1.3 Les solutions régulières $\Phi_{l,p}(r)$

Les solutions régulières $\Phi_{l,p}(r)$ diffèrent de $\Psi_{l,p}$ uniquement par la normalisation. Lorsque r tend vers 0, $\Psi_{l,p}$ tend vers 0 et est proportionnelle à $\tilde{j}_l(p)$. Les fonctions $\Phi_{l,p}(r)$ sont définies de façon à se comporter exactement comme $\tilde{j}_l(p)$.

$$\Phi_{l,p}(r) \rightarrow \tilde{j}_{l,p}(pr) \quad r \rightarrow 0 \quad (\text{A.22})$$

Par conséquent, $\Phi_{l,p}(r)$ est proportionnelle à $\Psi_{l,p}(r)$

lorsque r tend vers l'infini, $\Phi_{l,p}(r)$ tend vers une combinaison linéaire des solutions de l'équation radiale libre \tilde{h}^+ et \tilde{h}^- , on peut écrire :

$$\Phi_{l,p}(r) \rightarrow \frac{i}{2}[f_l(p)\tilde{h}_l^-(pr) - f_l^*(p)\tilde{h}_l^+(pr)] \quad r \rightarrow \infty \quad (\text{A.23})$$

Les coefficients de développement $f_l(p)$ sont appelés les fonctions de Jost.

En comparant l'équation (1.27) avec l'expression de la fonction régulière, on obtient pour la matrice de diffusion l'expression suivante.

$$s_l(p) = \frac{f_l(p)^*}{f_l(p)} \quad (\text{A.24})$$

et

$$\Phi_{l,p}(r) = f_l(p)\Psi_{l,p}(r) \quad (\text{A.25})$$

Or $s_l = e^{2i\delta_l}$ donc

$$f_l(p) = |f_l(p)|e^{-i\delta_l(p)} \quad (\text{A.26})$$

A.2 Introduction de variables complexes

p est le module de l'impulsion initiale et est donc un nombre réel et positif. Cependant, p peut s'interpréter comme un paramètre intervenant dans l'équation de Schrödinger et par conséquent, peut être aussi bien réel que complexe. Voyons ce que deviennent les solutions de l'équation de Schrödinger radiale lorsque l'on considère une impulsion complexe.

A.2.1 Propriétés analytiques de la solution régulière

Soit l'équation de Schrödinger radiale :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) + p^2 \right\} y(r) = 0 \quad U(r) = 2mV(r) \quad (\text{A.27})$$

avec cette fois p un nombre complexe arbitraire. Dans le plan complexe, seuls les points sur l'axe réel ont une signification physique, c'est pourquoi l'axe réel est appelé région physique.

Soit $\Phi_{l,p}(r)$ la solution régulière de l'équation précédente, alors on peut montrer que $\Phi_{l,p}(r)$ existe et est analytique pour tout complexe p , et lorsque p tend vers une valeur de la région physique, $\Phi_{l,p}(r)$ tend vers la solution physique de l'équation de Schrödinger correspondante [84].

A.2.2 Propriétés analytiques de la fonction de Jost

On peut démontrer (à partir de théorèmes sur les fonctions à variables complexes) les propriétés suivantes [84] :

$f_l(p)$ est continue dans le domaine $\text{Im}(p) \geq 0$ $f_l(p)$ est analytique dans le domaine $\text{Im}(p) > 0$

On a de plus :

$$f_l(p) = [f_l(-p^*)]^* \quad (\text{dans la région analytique}) \quad (\text{A.28})$$

pour p purement imaginaire, $f_l(p)$ est réelle.

La matrice de diffusion S est donnée pour p physique par :

$$s_l(p) = \frac{f_l(p)^*}{f_l(p)} = \frac{f_l(-p)}{f_l(p)} \quad (\text{A.29})$$

Et donc $s_l(p)$ est non analytique puisque $f_l(p)^*$ ne l'est pas.

Le dénominateur est analytique pour $\text{Im}(p) > 0$ tandis que le numérateur l'est pour $\text{Im}(p) < 0$ donc $s_l(p)$ est analytique nulle part.

Pour établir l'analyticité de $s_l(p)$, il faut étendre le domaine d'analyticité de f .

En prenant quelques hypothèses supplémentaires sur le potentiel (puits carré par exemple), $f_l(p)$ peut devenir analytique pour tout p et dans ce cas, $s_l(p)$ est analytique sauf en quelques points où $f_l(p) = 0$. $s_l(p)$ est alors méromorphe, c'est-à-dire est analytique partout sauf en quelques pôles éventuels lorsque $f_l(p) = 0$

A.2.3 Etats liés

Nous allons maintenant étudier le lien entre un état lié du potentiel et les pôles de la matrice S dans le demi plan $Im(p) > 0$.

On rappelle que le comportement asymptotique de $\Phi_{l,p}(r)$ est tel que :

$$\Phi_{l,p}(r) \rightarrow \frac{i}{2} [f_l(p)\tilde{h}_l^-(pr) - f_l(-p)\tilde{h}_l^+(\bar{p}r)] \quad r \rightarrow \infty \quad (\text{A.30})$$

On suppose qu'il existe un point \bar{p} ($Im(\bar{p}) > 0$) tel que la fonction de Jost s'annule. ($f_l(\bar{p}) = 0$). Dans ce cas,

$$\Phi_{l,\bar{p}}(r) \rightarrow_{r \rightarrow \infty} \frac{-i}{2} f_l(-\bar{p})\tilde{h}_l^+(\bar{p}r) \quad (\text{A.31})$$

Or lorsque $r \rightarrow \infty$, $\tilde{h}_l^\pm(pr) \rightarrow e^{\pm i(pr - l\frac{\pi}{2})}$

Lorsque $Im(p) > 0$, \tilde{h}_l^+ décroît exponentiellement quand $r \rightarrow \infty$ tandis que \tilde{h}_l^- croît exponentiellement.

En général, $\Phi_{l,p}$ contient aussi bien des composantes croissantes que décroissantes mais au point \bar{p} , $\Phi_{l,\bar{p}}$ est purement décroissante.

Comme $\Phi_{l,\bar{p}} = 0$ en $r = 0$ et décroît exponentiellement quand $r \rightarrow \infty$, c'est une solution normalisable de l'équation de Schrödinger radiale et donc dans ce cas, l'hamiltonien a un *vrai* état propre d'énergie $\frac{\bar{p}^2}{2m}$ et de moment angulaire l .

Comme toutes les valeurs propres de H sont réelles, \bar{p} doit être imaginaire pure, ie $\bar{p} = i\alpha$ ($\alpha > 0$) et l'énergie de l'état lié est : $\frac{-\alpha^2}{2m}$.

Réciproquement si le potentiel a un état lié d'énergie $\frac{-\alpha^2}{2m}$ et de moment angulaire l , alors au point $p = i\alpha$ la solution $\Phi_{l,p}$ doit être exponentiellement décroissante et $f(i\alpha)$ doit être nulle.

On peut dire de façon équivalente que l'état lié correspond à un pôle de la matrice S (car $s_l(p) = \frac{f_l(-p)}{f_l(p)}$ tend vers l'infini lorsque $f_l(p)$ tend vers 0).

A.2.4 Résonances

On suppose à présent que $f_l(p)$ a un zéro dans le demi-plan complexe inférieur ($Im(p) < 0$) pour $p = \bar{p}$ avec $\bar{p} = p_R - ip_I$.

$f_l(\bar{p}) = 0$ implique que la solution Φ soit proportionnelle à la solution sortante \tilde{h}_l^+ mais \tilde{h}_l^+ croît exponentiellement avec r lorsque $Im(p) < 0$: $\tilde{h}_l^+ \rightarrow e^{ik_r r + k_i r}$

Au lieu de p , on peut utiliser dans les discussions précédentes l'énergie E . Dans ce cas on a $f(E)$ pour la fonction de Jost et on aura une résonance pour une énergie $E = E_R - i\frac{\Gamma}{2}$. Cela est plus délicat car pour chaque énergie, il correspond deux impulsions, les résonances se trouvent alors sur les surfaces de Riemann associées [84].

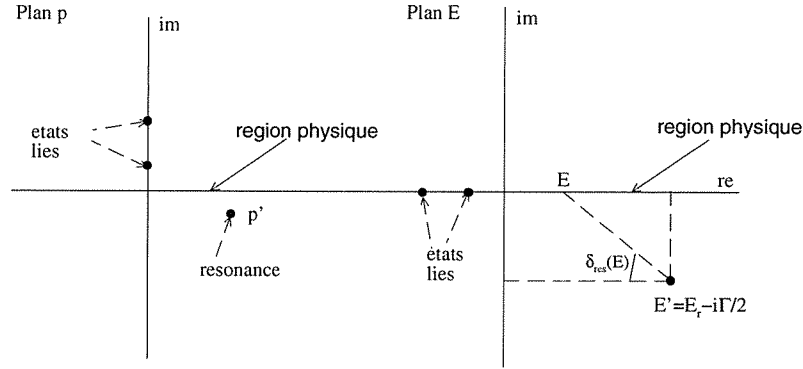


FIG. A.1 – localisation des résonances dans le plan complexe

A.2.5 Importance d'une impulsion complexe

Les fonctions de Jost ne s'annulent pas sur l'axe physique (axe réel). En effet, $f_l(p) = [f_l(-p^*)]^*$ donc pour p réel, $f_l(-p) = f_l(p)^*$, d'où $f_l(p) = 0 \Rightarrow f_l(p)^* = 0$. Ce qui implique que la fonction de diffusion soit identiquement nulle ce qui n'a aucun sens excepté en $p = 0$.

On obtient ainsi le résultat important que la fonction de Jost ne peut avoir de zéro sur l'axe réel (sauf en $p = 0$) et donc la matrice S ne peut avoir de pôle sur ce même axe. Pour obtenir des résonances, il faut impérativement passer dans le plan complexe.

A.3 Résonance de Feshbach

Après avoir discuté la forme des fonctions d'onde de diffusion à l'origine et dans la zone asymptotique et après avoir introduit la diffusion dans le plan complexe, nous allons nous intéresser aux résonances de Feshbach. Nous poserons d'abord le système de deux équations couplées décrivant le système puis nous déduirons rapidement une forme analytique pour la largeur de la résonance. Le but de ce paragraphe est de discuter la variation en énergie de cette largeur lorsque l'énergie relative de collision tend vers 0. Ceci nous sera utile dans l'annexe suivante pour discuter qualitativement le comportement des taux de photoassociation en régime de loi de seuil (typiquement dans un condensat

de Bose-Einstein). Aussi, nous allons nous servir des expressions analytiques des solutions de l'équation de la diffusion obtenues au début de cette annexe.

A.3.1 Equations du système et expression analytique de la largeur de la résonance

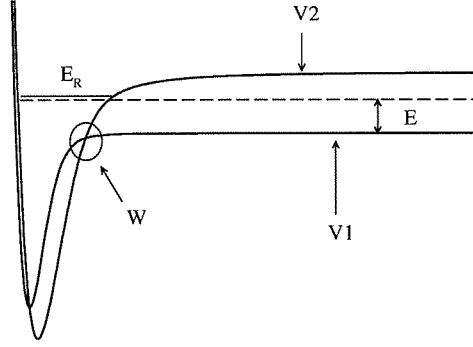


FIG. A.2 – Schéma général d'une résonance de Feshbach

On suppose un modèle faisant intervenir deux potentiels (voir figure A.2): un potentiel ouvert V_1 et un potentiel fermé V_2 couplés par une interaction $W(r)$ dépendant de la distance radiale r . On note E l'énergie relative de collision et E_0 l'énergie d'un niveau lié ϕ_0 du potentiel fermé.

Si on note respectivement ϕ_1 et ϕ_2 les composantes sur les voies V_1 et V_2 , alors l'équation de Schrödinger pour le système est :

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_1(r) \right) \phi_1(r) + W(r)\phi_2(r) &= E\phi_1(r) & (\text{A.32}) \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_2(r) \right) \phi_2(r) + W(r)\phi_1(r) &= E\phi_2(r) \end{aligned}$$

μ est la masse réduite des particules et \hbar la constante de Planck. Afin d'alléger les notations, la contribution du terme centrifuge est contenue dans le terme potentiel.

On note enfin ϕ_{reg} et ϕ_0 les solutions non perturbées des voies V_1 et V_2 respectivement si bien que nous avons :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_1(r) \right) \phi_{reg}(r) = E\phi_{reg}(r) \quad (\text{A.33})$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_2(r) \right) \phi_0(r) = E\phi_0(r) \quad (\text{A.34})$$

On suppose à présent que la solution ϕ_2 de la voie fermée est très peu différente de la solution non perturbée ϕ_0 : $\phi_2 = C\phi_0$ avec C une constante. Le système d'équations A.32 devient :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_1(r) \right) \phi_1(r) + W(r)C\phi_0(r) = E\phi_1(r) \quad (\text{A.35})$$

$$E_0\phi_0 + W(r)\frac{1}{C}\phi_1 = E\phi_0 \quad (\text{A.36})$$

Ce dernier système se résout en utilisant les fonctions de Green G [143]. Nous ne donnerons que les résultats : la solution ϕ_1 normalisée en énergie peut se mettre sous la forme :

$$\phi_1(r) = \frac{1}{\cos \delta} \sqrt{\frac{2\mu}{\pi \hbar^2 k}} \sin(kr + \delta_{bg} + \delta), \quad r \rightarrow \infty \quad (\text{A.37})$$

k est l'impulsion relative. Le déphasage additionnel δ caractérisant la résonance est donné par :

$$\tan \delta = -\pi \frac{\Gamma^2}{E - E_0 - \Delta} \quad (\text{A.38})$$

Où la largeur Γ et le décalage Δ ont les expressions suivantes :

$$\Gamma = 2\pi | \langle \phi_0 | W | \phi_{reg} \rangle |^2 \quad (\text{A.39})$$

$$\Delta = \langle \phi_0 | W G W | \phi_0 \rangle \quad (\text{A.40})$$

A.3.2 Dépendance en énergie de la largeur Γ

Dans l'expression de la largeur Γ , la fonction ϕ_0 est normée à 1. La dépendance en énergie est donc fixée par la fonction régulière ϕ_{reg} qui, via la normalisation, dépend de l'énergie. Γ varie donc en énergie comme $|\phi_{reg}|^2$.

Cas général

Dans le cas général, ϕ_{reg} solution de l'équation A.33 et normalisée en énergie, se comporte comme une fonction sinus lorsque r tend vers l'infini.

$$\phi_{reg} \rightarrow \sqrt{\frac{2\mu}{\pi \hbar^2 k}} \sin(kr + \delta_{bg}), \quad r \rightarrow \infty \quad (\text{A.41})$$

Donc,

$$|\phi_{reg}|^2 \propto \frac{1}{k} \propto \frac{1}{\sqrt{E}} \quad (\text{A.42})$$

Dans la cas général, les largeurs varient en énergie comme $\frac{1}{\sqrt{E}}$

Cas au seuil

Pour traiter le cas au seuil, il faut revenir plus en détails sur la solution régulière ϕ_{reg} . En introduisant les fonctions de Green G évoquées au paragraphe précédent, l'équation pour ϕ_{reg} peut se mettre sous la forme d'une équation intégrale dite équation intégrale de la diffusion (ou équation de Lippmann Schwinger):

$$\phi_{reg}(r) = \phi_{reg}(r)^0 + \int dr' G(r-r') V_1(r') \phi_{reg}(r') \quad (\text{A.43})$$

$\phi_{reg}(r)^0$ est solution de l'équation libre :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{2\mu r^2} \right) \phi_{reg}^0(r) = E \phi_{reg}^0(r) \quad (\text{A.44})$$

On a fait apparaître explicitement le terme centrifuge car le potentiel est nul ici.

Les fonctions de Green quant à elles sont définies par l'équation suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{2\mu r^2} - E \right) G(r) = \delta(r) \quad (\text{A.45})$$

On montre que [84] :

$$G(r,r') = -\frac{1}{k} \tilde{j}_l(kr_{<}) \tilde{h}_l^+(kr_{>}) \quad (\text{A.46})$$

$r_{<}$ et $r_{>}$ signifient respectivement minimum et maximum de r et r' . $\tilde{j}_l(z)$ et $\tilde{h}_l^+(z)$ sont respectivement les fonctions de Riccati-Bessel et de Riccati-Hankel introduites au début de cette annexe.

L'équation intégrale de la diffusion s'écrit :

$$\phi_{reg}(r) = \tilde{j}_l(kr) + \int dr' -\frac{1}{k} \tilde{j}_l(kr_{<}) \tilde{h}_l^+(kr_{>}) V_1(r') \phi_{reg}(r') \quad (\text{A.47})$$

On montre également [84] le comportement suivant pour la fonction $G(r,r')$ lorsque k tend vers 0 :

$$G(r,r') \rightarrow -\frac{(r_{<})^{l+1} (r_{>})^{-l}}{2l+1}, \quad k \rightarrow 0 \quad (\text{A.48})$$

C'est à dire que $G(r,r')$ devient indépendant de k lorsque ce dernier tend vers 0. Donc la dépendance en énergie de ϕ_{reg} est celle de $\tilde{j}_l(kr)$.

Le comportement de $\tilde{j}_l(kr)$ lorsque k tend vers 0 est connu [84] :

$$\tilde{j}_l(z) \rightarrow \frac{z^{l+1}}{(2l+1)!!}, \quad z \rightarrow 0 \quad (\text{A.49})$$

De plus les fonctions de Riccati-Bessel ne sont pas normées en énergie, il faut donc introduire un facteur $1/\sqrt{k}$ dû à la normalisation et on obtient la variation en énergie suivante pour la solution régulière :

$$\phi_{reg} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{k}} \frac{(kr)^{l+1}}{(2l+1)!!} \propto k^{l+1/2}, \quad k \rightarrow 0 \quad (\text{A.50})$$

Et donc les largeurs se comportent comme :

$$\Gamma \propto k^{2l+1} \propto E^{l+1/2}, \quad k \rightarrow 0 \quad (\text{A.51})$$

On obtient le comportement caractéristique des largeurs de résonance en régime de loi seuil. Dans l'annexe suivante, cette variation des largeurs jouera un rôle important dans le comportement des taux de photoassociation dans un condensat de Bose-Einstein.

Annexe B

Taux de formation de molécules

Dans cette annexe nous allons dériver la formule du taux de formation de molécules par résonance de Feshbach. Pour cela, nous allons introduire l'émission spontanée de manière phénoménologique. Nous considérerons ensuite deux cas limites particuliers : à énergie thermique et dans un condensat de Bose-Einstein.

Au chapitre 3, nous avons vu que la photoassociation était équivalente à une résonance de Feshbach induite par laser. Aussi un des objectifs de cette annexe est de montrer que le taux que nous obtenons par l'approche *résonance de Feshbach* conduit exactement aux taux utilisés dans la littérature pour traiter la photoassociation.

B.1 Expression du taux de formation de molécules

B.1.1 Expression générale

Quelque soit la réaction collisionnelle envisagée (recombinaison radiative, photoassociation etc...) l'efficacité de la réaction est donnée par un taux (rate coefficient en anglais) noté K , exprimé généralement en $m^3.s^{-1}$. La formule générale pour un tel taux est :

$$K = \int_0^{\infty} \sigma(v) f(v) v dv \quad (\text{B.1})$$

avec

- $\sigma(v)$ section efficace du processus,
- v vitesse relative des particules,
- $f(v)$ distribution en vitesse relative.

B.1.2 Expression en fonction de la matrice de diffusion

La section efficace de collision peut s'exprimer en fonction de la matrice de diffusion :

$$\sigma_{ij}(v) = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |S_{ij}|^2 \quad (\text{B.2})$$

avec

- k impulsion relative des particules,
- l moment angulaire de rotation
- $|S_{ij}|^2$ est le module au carré de l'élément de matrice de diffusion entre les voies i et j pour le processus.

Le taux K devient :

$$K = \int_0^{\infty} \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |S_{ij}|^2 f(v) v dv \quad (\text{B.3})$$

expression que l'on trouve écrite dans certains articles sous la forme suivante :

$$K = \left\langle \frac{\pi v}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |S_{ij}|^2 \right\rangle \quad (\text{B.4})$$

où $\langle \dots \rangle$ signifie que le taux est moyenné sur la distribution en vitesse.

S_{ij} dépend bien évidemment du processus considéré.

B.1.3 Choix d'une distribution de Maxwell pour les vitesses

Dans le cadre d'une expérience en cellule (comme c'était le cas au chapitre 1), la distribution en vitesse est maxwellienne et donnée par :

$$f(v) = \left(\frac{2m^3}{\pi k_B^3 T^3} \right)^{\frac{1}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (\text{B.5})$$

avec

- k_B constante de Boltzman,
- v module de la vitesse relative des particules,
- m masse réduite des particules,
- T température du système.

On pose le changement de variables suivant : $E = \frac{1}{2}mv^2$, $vdv = \frac{dE}{m}$

On obtient alors le taux de formation suivant avec les notations rencontrées dans la littérature :

$$K = \frac{1}{hQ_T} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \int_0^{\infty} |S_{ij}|^2 e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \quad (\text{B.6})$$

avec

- h constante de Planck,

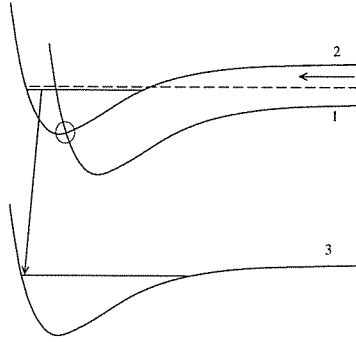


FIG. B.1 – schéma de la formation de molécules stables par résonances de Feshbach

– $Q_T = (2\pi m k_B T / h^2)^{3/2}$ est la fonction de partition

L'expression du taux ci-dessus est la plus générale possible. Nous allons nous intéresser à présent à la formation de molécules par résonance de Feshbach.

B.2 Formation de molécules par résonance de Feshbach

On considère deux potentiels couplés : une voie ouverte 1 couplée à une voie fermée 2 et une voie de stabilisation 3. On considère une collision au cours de laquelle on entre par la voie ouverte 1, on forme une molécule dans un état vibrationnel de la voie fermée 2 puis on ressort par la voie 1.

Nous nous intéressons à la formation de molécules stables, c'est-à-dire qu'il nous faut introduire un mécanisme de perte dans le processus de Feshbach. En effet lors d'une résonance, on ne forme une molécule que pendant un temps donné. Dans notre cas ce mécanisme de perte sera l'émission spontanée vers la voie 3.

B.2.1 Matrice de diffusion pour une résonance de Feshbach

Il s'agit à présent de donner une expression pour l'élément de matrice de diffusion pour ce type de collision.

La solution repose sur la résolution analytique de deux équations de Schrödinger couplées associées aux deux voies incluses dans le modèle. Une méthode très efficace pour résoudre ce problème est la méthode des projecteurs introduite par

Feshbach [61]. Sans décrire en détail cette méthode, nous allons en rappeler les principes. La méthode propose de diviser l'espace de Hilbert en sous-espaces, chaque sous-espace étant associé à une voie du système. A chacun de ces sous-espaces sont associés des projecteurs que l'on applique sur les équations couplées. On obtient alors un système découplé dont la résolution est très simple. On trouve dans le cas d'une résonance isolée :

$$S_{11} = S_{11}^0 \left(1 - \frac{i\Gamma}{E - \epsilon_0 - \Delta + \frac{i}{2}\Gamma} \right) \quad (\text{B.7})$$

- S_{11}^0 est un facteur de phase,
- $\Gamma = 2\pi | \langle \phi_1 | H^{int} | \phi_2 \rangle |^2$ est la largeur de la résonance. H^{int} est l'hamiltonien couplant les deux voies.
- ϵ_0 est la position de la résonance;
- Δ le décalage en énergie de la position de l'état lié à cause de l'interaction.

B.2.2 Equation de conservation du flux et réversibilité

On vérifie facilement que le module au carré de S_{11} est :

$$|S_{11}|^2 = 1 \quad (\text{B.8})$$

l'équation précédente peut s'interpréter comme une équation de conservation. Elle signifie que le flux est conservé sur la voie 1. En d'autres termes tout ce qui rentre sur 1 ressort sur 1. Une résonance de Feshbach est donc réversible, son effet sur la fonction d'onde de collision est juste un déphasage par rapport à la fonction d'onde sans interaction. Physiquement, du fait de ce déphasage, la fonction d'onde semble retardée pendant l'interaction. Ce retard correspond au temps pendant lequel on forme une molécule dans un état lié de la voie fermée.

Pour former des molécules stables, il faut introduire une troisième voie dite voie de fuite (voir schéma B.1)

B.2.3 Formation de molécules par émission spontanée via une résonance de Feshbach

Si on introduit une voie de stabilisation dans le modèle (voie 3) il suffit de résoudre un système de trois équations couplées, d'en extraire l'élément de matrice S_{13} correspondant à la formation de molécules et de calculer le taux de formation de molécules en utilisant l'équation B.6 dans laquelle on introduit l'expression de S_{13} .

Cependant, la résolution analytique d'un tel système de trois équations couplées est loin d'être aussi simple que dans le cas du modèle à deux équations. Nous allons voir un modèle phénoménologique beaucoup plus simple qui permet d'arriver très facilement à la solution.

Dans l'élément de matrice S_{11} on peut tenir compte de l'émission spontanée en introduisant la largeur naturelle de l'état lié. Ainsi on remplace ϵ_0 par $\epsilon_0 - i\frac{\Gamma}{2}$ dans A.7 et on obtient (en négligeant Δ):

$$S_{11} = S_{11}^0 \left(1 - \frac{i\Gamma}{E - \epsilon_0 + \frac{i}{2}\gamma + \frac{i}{2}\Gamma} \right) \quad (\text{B.9})$$

Cette fois

$$|S_{11}|^2 = \frac{(E - \epsilon_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2} - \frac{\Gamma}{2}\right)^2}{(E - \epsilon_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2} + \frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad (\text{B.10})$$

On montre facilement que

- Si $\gamma = 0$, $|S_{11}|^2 = 1$ on a conservation du flux sur la voie 1,
- Si $\gamma \neq 0$, $|S_{11}|^2 < 1$ on n'a plus la conservation du flux sur la voie 1 à cause des pertes.

Si on note S_{13} l'élément de matrice de diffusion associé à la voie de perte, l'équation de conservation du flux devient :

$$|S_{11}|^2 + |S_{13}|^2 = 1 \quad (\text{B.11})$$

L'expression de $|S_{13}|^2$ est alors triviale à calculer, on a :

$$|S_{13}|^2 = \frac{\gamma\Gamma}{(E - \epsilon_0)^2 + \left(\frac{\gamma + \Gamma}{2}\right)^2} \quad (\text{B.12})$$

expression que l'on introduit dans B.6 pour avoir le taux de formation de molécules par résonance de Feshbach :

$$K = \frac{1}{hQ_T} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \int_0^{\infty} \frac{\gamma\Gamma}{(E - \epsilon_0)^2 + \left(\frac{\gamma + \Gamma}{2}\right)^2} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \quad (\text{B.13})$$

B.2.4 Evaluation de l'intégrale

Nous allons dans ce paragraphe essayer de donner une expression analytique à l'intégrale présente dans le taux de formation de molécules.

$$I = \int_0^{\infty} \frac{\gamma\Gamma}{(E - \epsilon_0)^2 + \left(\frac{\gamma + \Gamma}{2}\right)^2} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \quad (\text{B.14})$$

On suppose que les résonances sont étroites. Cela veut dire que la largeur d'une résonance est beaucoup plus fine que $k_B T$. Ce sera effectivement le cas à énergie thermique où la distribution de Maxwell est très large. Dans l'intégrale, le terme exponentiel varie beaucoup plus lentement que la lorentzienne, on peut alors prendre sa valeur à la position de résonance et le sortir hors de l'intégrale :

$$I = \gamma\Gamma e^{-\frac{\epsilon_0}{k_B T}} \int_0^\infty \frac{dE}{(E - \epsilon_0)^2 + \left(\frac{\gamma + \Gamma}{2}\right)^2} = \gamma\Gamma e^{-\frac{\epsilon_0}{k_B T}} I' \quad (\text{B.15})$$

Il suffit à présent de calculer l'intégrale d'une lorentzienne. $\int_a^b \frac{dx}{x^2 + c^2} = \left[\frac{1}{c} \text{artg} \frac{x}{c}\right]_a^b$, on pose donc $x = E - \epsilon_0$ et $c = \frac{\gamma + \Gamma}{2}$ d'où :

$$I' = \frac{2\gamma\Gamma}{\gamma + \Gamma} \left(\frac{\pi}{2} - \text{artg} \left(\frac{-2\epsilon_0}{\gamma + \Gamma} \right) \right) \quad (\text{B.16})$$

De plus $\epsilon_0 \gg \gamma + \Gamma \rightarrow \text{artg} \left(\frac{-2\epsilon_0}{\gamma + \Gamma} \right) \approx \text{artg}(-\infty) = -\frac{\pi}{2}$ donc

$$I' = \frac{2\pi\gamma\Gamma}{\gamma + \Gamma} \quad (\text{B.17})$$

On obtient alors l'expression finale suivante pour le taux de formation de molécules par résonance de Feshbach :

$$K = \frac{1}{hQ_T} \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) \frac{2\pi\gamma\Gamma}{\gamma + \Gamma} e^{-\frac{\epsilon_0}{k_B T}} \quad (\text{B.18})$$

Ceci est toujours valable à énergie thermique mais aux températures ultra-froides cette hypothèse sera incorrecte. Dans ce dernier cas, on peut même dire que c'est la distribution en vitesse qui est plus fine que les largeurs des résonances. L'évaluation analytique de l'intégrale effectuée ici ne pourra pas être utilisée.

B.3 Lien avec les taux de photoassociation

Au chapitre 3, nous avons montré que la réaction de photoassociation était équivalente à une résonance de Feshbach. Aussi, pour le taux de photoassociation, nous avons utilisé le taux issu de notre modèle phénoménologique à partir des résonances de Feshbach. La différence des processus se manifestait au niveau de la nature de l'interaction. Dans ce paragraphe, nous faisons le lien entre les différentes approches existant dans la littérature pour l'expression du taux de photoassociation.

Napolitano *et al*, dans la référence [144], utilisent pour leur élément de matrice de diffusion, une formule strictement équivalente à notre formule B.12. Leur choix était confirmé par des calculs d'équation couplées à partir desquels ils obtenaient la matrice de diffusion qu'ils pouvaient comparer à leur formule analytique. Le taux de transition stimulé intervenant dans cette dernière (l'équivalent de notre Γ) entre l'état initial du continuum et un niveau vibrationnel photoassocié était calculé à partir de la règle d'or de Fermi.

Bohn et Julienne ont développé une théorie semi-analytique des collisions froides assistées par laser [120]. Leur modèle conduit également à un élément de matrice de diffusion équivalent à la formule B.12. Ils ont déduit en outre, des formules analytiques pour le taux de transition stimulé par laser et pour le décalage lumineux, qui font intervenir des recouvrements entre fonction d'onde pris au point de Condon (distance à laquelle se passe la transition). Ces dernières formules, issues de la règle d'or de Fermi, sont directement proportionnelles à l'intensité du laser de photoassociation et ne s'appliquent qu'en régime perturbatif.

A partir du formalisme de la matrice densité et dans le cadre d'un modèle perturbatif, Pillet *et al* [109] ont dérivé un taux de photoassociation, là aussi, strictement équivalent à celui que nous avons obtenu.

En conclusion, notre approche phénoménologique conduit au même taux de photoassociation que ceux utilisés habituellement dans le domaine des collisions froides et déduit à partir d'approches différentes : équations couplées, défaut quantique et matrice densité.

B.4 Taux de photoassociation aux températures ultra-froides

Intéressons nous à présent au taux lorsque la collision se passe à température ultra-froide.

Dans ce cas, seulement l'onde s ($l = 0$) contribue et la sommation sur le nombre quantique l peut être ignorée :

$$K = \frac{1}{hQ_T} \int_0^\infty \frac{\gamma\Gamma}{(E - E_R)^2 + \left(\frac{\gamma+\Gamma}{2}\right)^2} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \quad (\text{B.19})$$

La largeur Γ dans (B.19) dépend de l'énergie mais sa variation est faible comparée à la variation de la fonction lorentzienne dans l'intégrale. On peut supposer les largeurs constantes.

B.5 Taux de photoassociation dans un condensat de Bose-Einstein

Dans un condensat de Bose-Einstein, toutes les particules ont la même impulsion k_0 , le taux n'est pas moyenné sur la distribution des vitesses et bien évidemment, seulement l'onde s contribue :

$$K = \sigma^s v_0 \quad (\text{B.20})$$

Nous considérerons également un taux à résonance, c'est-à-dire pour $E = E_R$

le taux se met sous la forme :

$$K = \frac{h}{2\mu k} \frac{4\gamma\Gamma(E_R)}{(\gamma + \Gamma(E_R))^2} \quad (\text{B.21})$$

En régime de loi de seuil, Γ varie en \sqrt{E} (voir annexe sur les rappels en théorie de la diffusion). En régime perturbif, lorsque $\gamma \gg \Gamma$, le taux devient indépendant de l'énergie. Ce ne sera plus vrai lorsque γ et Γ seront du même ordre de grandeur.

B.6 Conclusion

Dans cette annexe, nous avons dérivé le taux de formation de molécules que nous avons utilisé tout au long de cette thèse. Notre modèle, où nous traitons de façon phénoménologique l'émission spontanée, conduit à la même expression pour le taux que ceux que l'on rencontre dans la littérature déduits à partir de différentes approches.

Nous avons également discuté deux cas limites pour ce taux : à énergie thermique et dans un condensat de Bose-Einstein. Dans ce dernier cas, à cause du régime de loi seuil, le taux devient indépendant de l'énergie.

Annexe C

Procédure de diabatisation

Cette annexe propose de revenir de façon détaillée sur la procédure de diabatisation introduite au chapitre 4. Après quelques rappels de physique moléculaire, nous allons présenter la procédure de diabatisation proprement dite puis les modèles utilisés pour modéliser l'interaction radiale. Enfin nous donnerons des formules analytiques pour les éléments de la matrices de rotation \mathbf{U} dans le cas particulier du modèle Landau-Zener.

C.1 Base adiabatique et base diabatique

Nous allons introduire dans ce paragraphe les notions fondamentales de bases diabatique et adiabatique qui nous seront utiles dans toute la suite.

C.1.1 Hamiltonien moléculaire et équation de Schrödinger pour la molécule

Dans le repère moléculaire, on note R les coordonnées relatives aux noyaux et r les coordonnées relatives aux électrons.

On peut écrire l'hamiltonien moléculaire comme :

$$H = -\frac{1}{2\mu}\nabla_{\vec{R}} + H_{el} \quad (\text{C.1})$$

avec H_{el} l'hamiltonien électronique (énergie cinétique et potentiel) et $-\frac{1}{2\mu}\nabla_{\vec{R}}$ l'énergie cinétique des noyaux. H_{el} , obtenu en fixant la position des noyaux, dépend de R comme d'un paramètre.

On peut développer les fonctions d'ondes totales Ψ sur une base de fonctions d'onde électroniques $\varphi_n(r)$: on obtient le développement de Born-Oppenheimer.

$$\Psi(R,r) = \sum_n C_n(\vec{R})\varphi_n(\vec{r}) \quad (\text{C.2})$$

où les C_n sont les coefficients de développement. Il faut noter que si la somme sur n est infinie, il n'y a aucune approximation, le développement est exact.

On écrit les coefficient C_n comme le produit d'une fonction radiale dépendant de R uniquement et d'une fonction angulaire dépendant des angles θ et ϕ des coordonnées radiales

$$C_n(\vec{R}) = \frac{R_n(R)}{R} F_n(\theta, \phi) \quad (\text{C.3})$$

En exprimant l'opérateur $\nabla_{\vec{R}}$ en fonction de R , θ et ϕ , l'équation de Schrödinger s'écrit:

$$\left(-\frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{J^2}{2\mu R^2} + H_{el} \right) \sum_n \frac{R_n(R)}{R} F_n(\theta, \phi) \varphi_n(\vec{r}) \quad (\text{C.4})$$

$$= E \sum_n \frac{R_n(R)}{R} F_n(\theta, \phi) \varphi_n(\vec{r}) \quad (\text{C.5})$$

J est l'opérateur moment cinétique de rotation des noyaux.

C.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation a été introduite par Born et Oppenheimer en 1927 [75]. Elle repose sur la différence de masse évidente entre les atomes de la molécule et les électrons. La conséquence est que le mouvement des premiers est beaucoup plus lent que celui des seconds. Dit autrement, les électrons s'adaptent (changent de fonctions d'onde) instantanément à la position des noyaux. L'approximation de Born-Oppenheimer revient à considérer que les fonctions d'onde électroniques ne dépendent ni de R , ni des angles θ et ϕ . En conséquence, J^2 qui ne contient que des dérivées par rapport à des angles n'agit que sur les fonctions F_n , les opérateurs différentiels $\frac{\partial}{\partial R}$ et $\frac{\partial^2}{\partial R^2}$ n'agissent que sur les fonctions $\frac{R_n(R)}{R}$ et enfin H_{el} ne contenant que des dérivées par rapport aux coordonnées électroniques, n'agit que sur les fonctions φ . En prenant pour fonctions F_n les harmoniques sphériques, et en projetant l'équation précédente sur la fonction φ_p (à l'approximation de Born-Oppenheimer, on suppose que $\langle \varphi_p | H_{el} | \varphi_n \rangle = 0$ si $n \neq p$) on obtient l'équation de Schrödinger à l'approximation de Born-Oppenheimer.

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2 R_p}{\partial R^2} + \frac{J(J+1)}{2\mu R^2} R_p + \langle \varphi_p | H_{el} | \varphi_p \rangle R_p = E R_p \quad (\text{C.6})$$

Le terme $\langle \varphi_p | H_{el} | \varphi_p \rangle$ est un scalaire dépendant de R comme d'un paramètre. C'est ce terme qui donne le potentiel électronique dans lequel vont vibrer les atomes.

L'approximation de Born-Oppenheimer reste valable tant que les fonctions d'onde électroniques dépendent peu des variables radiales R et angulaires θ et

ϕ . Pour que ces mêmes fonctions électroniques s'adaptent à chaque instant à la position des noyaux, le mouvement de ces derniers ne doit pas être trop brusque.

Le terme $\langle \varphi_p | H_{el} | \varphi_p \rangle$ est un scalaire dépendant de R comme d'un paramètre. C'est ce terme qui donne le potentiel électronique dans lequel vont vibrer les atomes.

C.1.3 Au delà de Born-Oppenheimer : états adiabatiques et diabatiques

Que se passe-t-il maintenant si l'énergie cinétique relative des atomes augmente et dépasse la vitesse des électrons? Il est évident que dans ce cas les électrons ne pourront plus s'adapter instantanément à la position des noyaux : l'approximation de Born-Oppenheimer s'effondre. Il faudra considérer des fonctions d'onde électroniques dépendantes de R . Cette dépendance en R va introduire des termes de couplage dans l'équation de Schrödinger qui étaient négligés à l'approximation de Born-Oppenheimer. L'équation C.4 devient :

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2 R_p}{\partial R^2} + \frac{J(J+1)}{2\mu R^2} R_p \quad (C.7)$$

$$+ \frac{1}{\mu} \sum_n \left(\langle \varphi_p | \frac{\partial \varphi_n}{\partial R} \rangle \frac{\partial R_n}{\partial R} + R_n \langle \varphi_p | \frac{\partial^2 \varphi_n}{\partial R^2} \rangle \right) \quad (C.8)$$

$$+ \sum_n R_n \langle \varphi_p | H_{el} | \varphi_n \rangle = E R_p \quad (C.9)$$

Contrairement au cas précédent, nous avons maintenant, non plus une équation pour R_p mais un système d'équations couplées portant sur les R_n .

Il convient de différencier deux types de couplages :

- les couplages radiaux, dépendants de la vitesse des noyaux

$$\langle \varphi_p | \frac{\partial}{\partial R} | \varphi_n \rangle \quad (C.10)$$

et

$$\langle \varphi_p | \frac{\partial^2}{\partial R^2} | \varphi_n \rangle \quad (C.11)$$

Ces derniers sont traditionnellement négligés.

- les couplages électroniques, indépendants de la vitesse des noyaux

$$\langle \varphi_p | H_{el} | \varphi_n \rangle \quad (C.12)$$

L'équation C.7 telle quelle est trop compliquée pour pouvoir être résolue simplement. Pour tenter de la simplifier nous allons négliger un des termes d'interaction répertoriés ci-dessus. Deux choix s'offrent à nous :

le choix adiabatique

Les états électroniques sont choisis tels que

$$\langle \varphi_p | H_{el} | \varphi_n \rangle = 0 \text{ si } n \neq p$$

Et on les note φ^a . Ce sont les fonctions propres de l'hamiltonien électronique.

Vu que les couplages radiaux sont non nuls, les fonctions φ^a dépendent de R et s'adaptent à chaque instant à la position des noyaux.

le choix diabatique

On choisit les états électroniques tels que cette fois ce sont les couplages radiaux qui sont nuls. On les note φ^d

$$\langle \varphi_p^d | \frac{\partial}{\partial R} | \varphi_n^d \rangle = 0$$

et cette fois

$$\langle \varphi_p^d | H_{el} | \varphi_n^d \rangle \neq 0$$

Les fonctions φ^d ne dépendent pas de R

Remarques

- Les états φ^a et φ^d correspondent à deux choix de base différents, on passe de l'une à l'autre par une rotation.
- La base adiabatique est traditionnellement choisie en chimie théorique tandis que la base diabatique est surtout utilisée en physique des collisions.
- Si on néglige les couplages radiaux et électroniques, on retrouve Born-Oppenheimer.

On pose les notations suivantes:

$$V_{p,n} = \langle \varphi_p | H_{el} | \varphi_n \rangle \quad (\text{C.13})$$

l'interaction électronique couplant les potentiels diabatiques p et n .

et

$$\tau_{p,n}^{(1)} = \langle \varphi_p | \frac{\partial}{\partial R} | \varphi_n \rangle \quad (\text{C.14})$$

$$\tau_{p,n}^{(2)} = \langle \varphi_p | \frac{\partial^2}{\partial R^2} | \varphi_n \rangle \quad (\text{C.15})$$

les interactions radiales.

C.1.4 Equation de Schrödinger en représentations adiabatique et diabatique

On note à présent respectivement ψ et ϕ les fonctions d'onde radiales solutions de l'équation de Schrödinger radiale exprimée en représentation adiabatique et diabatique.

Equation en représentation adiabatique

Dans ce cas l'équation C.7 se réduit à :

$$\left(-\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{J(J+1)}{2\mu R^2} + V_{p,p}^a \right) \psi_p + \frac{1}{\mu} \sum_n \left(2\tau_{p,n}^{(1)} \frac{\partial}{\partial R} + \tau_{p,n}^{(2)} \right) \psi_n = E_p \psi_p \quad (\text{C.16})$$

que l'on écrira en abrégé sous forme matricielle:

$$\mathbf{H}^a \psi = E \psi \quad (\text{C.17})$$

Equation en représentation diabatique

Dans ce cas on a :

$$\left(-\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{J(J+1)}{2\mu R^2} + V_{p,p}^d \right) \phi_p + \sum_n V_{p,n}^d \phi_n = E_p \phi_p \quad (\text{C.18})$$

et de même que précédemment :

$$\mathbf{H}^d \phi = E \phi \quad (\text{C.19})$$

C.2 Procédure de diabatisation

On note \mathbf{U} la matrice de rotation qui fait passer de la base adiabatique à la base diabatique :

$$\mathbf{H}^d = \mathbf{U}^{-1} \mathbf{H}^a \mathbf{U} \quad (\text{C.20})$$

$$\mathbf{V}^d = \mathbf{U}^{-1} \mathbf{V}^a \mathbf{U} \quad (\text{C.21})$$

C'est cette matrice qu'il faut déterminer.

C.2.1 Equation différentielle pour la matrice \mathbf{U}

Soit l'équation de Schrödinger en base adiabatique C.17.

$$\mathbf{H}^a \psi = E \psi \quad (\text{C.22})$$

Appliquons \mathbf{U} à cette équation, nous avons en posant $\phi = \mathbf{U}^{-1}\psi$ les fonctions d'onde radiales diabatiques.

$$\mathbf{U}^{-1}\mathbf{H}^a\mathbf{U}\phi = E\phi \quad (\text{C.23})$$

où le nouvel opérateur $\mathbf{U}^{-1}\mathbf{H}^a\mathbf{U} = \mathbf{H}^d$ est l'hamiltonien dans la représentation diabatique.

Connaissant l'équation adiabatique (équation C.17) dans un modèle à deux états (on introduit la notation τ pour désigner la matrice τ_{ij}), nous avons pour \mathbf{H}^d :

$$\begin{aligned} \mathbf{H}^d = & -\frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} + 2(\mathbf{U}^{-1}\mathbf{U}' + \mathbf{U}^{-1}\tau^{(1)}\mathbf{U}) \frac{\partial}{\partial R} \right. \\ & + \mathbf{U}^{-1}\mathbf{U}'' + 2\mathbf{U}^{-1}\tau^{(1)}\mathbf{U}' \\ & \left. + \mathbf{U}^{-1}\tau^{(2)}\mathbf{U} - 2\mu\mathbf{U}^{-1}\mathbf{V}^a\mathbf{U} \right) \end{aligned} \quad (\text{C.24})$$

avec \mathbf{U}' et \mathbf{U}'' respectivement les dérivées première et seconde par rapport à R de \mathbf{U} .

Si nous comparons cette dernière expression avec l'équation (C.18) nous devons avoir:

$$\mathbf{U}^{-1}\mathbf{U}' + \mathbf{U}^{-1}\tau^{(1)}\mathbf{U} = 0 \quad (\text{C.25})$$

et

$$\mathbf{U}^{-1}\mathbf{U}'' + 2\mathbf{U}^{-1}\tau^{(1)}\mathbf{U}' + \mathbf{U}^{-1}\tau^{(2)}\mathbf{U} = 0 \quad (\text{C.26})$$

ce qui conduit aux équations sur $\tau^{(1)}$ et $\tau^{(2)}$, qui doivent être vérifiées simultanément

$$\tau^{(1)} = -\mathbf{U}'\mathbf{U}^{-1} \quad (\text{C.27})$$

$$\tau^{(2)} = -\mathbf{U}(\mathbf{U}'')^{-1} \quad (\text{C.28})$$

A partir de l'équation (C.27) nous pouvons déterminer \mathbf{U} . Cette dernière équation a par ailleurs été introduite au cours du chapitre 4.

L'hamiltonien diabatique devient:

$$\mathbf{H}^d = -\frac{1}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial R^2} - \mathbf{U}^{-1}(2\mu\mathbf{V}^a + \tau^{(2)})\mathbf{U} \right] \quad (\text{C.29})$$

C.2.2 Simplification de la matrice $\tau^{(1)}$

L'équation différentielle C.27 ne fait intervenir que $\tau^{(1)}$ matrice d'interaction radiale. pour rendre la résolution de C.27 plus facile, nous allons montrer que les éléments de matrice de $\tau^{(1)}$ présentent des propriétés particulières.

On montre en effet que, dans un modèle à deux états [56] :

$$\langle \varphi_p | \frac{\partial}{\partial R} | \varphi_n \rangle^* = - \langle \varphi_n | \frac{\partial}{\partial R} | \varphi_p \rangle \quad (\text{C.30})$$

Donc si les fonctions φ sont réelles, alors les éléments diagonaux de l'interaction radiale sont nuls :

$$\tau_{p,p}^{(1)} = \langle \varphi_p | \frac{\partial}{\partial R} | \varphi_p \rangle = 0 \quad (\text{C.31})$$

et

$$\tau_{p,n}^{(1)} = -\tau_{n,p}^{(1)} \quad (\text{C.32})$$

Démonstration de la propriété C.31

Soient deux états électroniques notés $|1\rangle$ et $|2\rangle$, on suppose que ces deux fonctions forment une base complète pour l'espace des états, c'est-à-dire que l'on a pour ces vecteurs de base des relations d'orthogonalité et de fermeture

$$\langle i | j \rangle = \delta_{ij}, \quad |1\rangle \langle 1| + |2\rangle \langle 2| = 1 \quad (\text{C.33})$$

Cette hypothèse revient à considérer uniquement deux voies dans l'équation C.4. Puisque l'espace engendré par $\{|1\rangle, |2\rangle\}$ est complet, l'action de tout opérateur sur l'un de ces kets doit nécessairement se décomposer sur cette base :

$$\frac{\partial}{\partial R} |1\rangle = \alpha |1\rangle + \beta |2\rangle \quad (\text{C.34})$$

En projetant sur $|1\rangle$ et en utilisant les relations C.33 on obtient :

$$\langle 1 | \frac{\partial}{\partial R} |1\rangle = \alpha \quad (\text{C.35})$$

il reste à montrer que α est réel, la relation adjointe de celle ci-dessus donne :

$$\langle 1 | \frac{\partial}{\partial R} = \alpha^* \langle 1 | + \beta^* \langle 2 | \quad (\text{C.36})$$

soit après projection sur $\langle 1 |$:

$$\langle 1 | \frac{\partial}{\partial R} |1\rangle = \alpha^* \quad (\text{C.37})$$

Donc

$$\alpha = \alpha^* \quad (\text{C.38})$$

Donc α est réel et les éléments diagonaux de $\tau^{(1)}$ sont nuls.

C.2.3 Principes de la diabatisation

La procédure de diabatisation se fait de la façon suivante :

- On détermine la matrice de changement de base \mathbf{U} en résolvant numériquement l'équation différentielle C.27
- Puis on obtient les potentiels diabatiques et l'interaction électronique à partir de l'équation C.21.

Remarque

En toute rigueur, il faut ajouter à la matrice \mathbf{V}^d calculée, la contribution $\tau^{(2)}$ apparaissant dans l'équation C.29. Cependant la résolution numérique de l'équation C.28 montre que cette contribution est très faible et peut être négligée.

C.2.4 Mise en oeuvre

On ne considère qu'un modèle à deux voies. Les matrices de rotation \mathbf{U} et potentiels \mathbf{V}^a et \mathbf{V}^d sont des matrices 2×2

$$\begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} \\ U_{21} & U_{22} \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} V_{11}^d & V_{12}^d \\ V_{21}^d & V_{22}^d \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} V_{11}^a & 0 \\ 0 & V_{22}^a \end{pmatrix} \quad (\text{C.39})$$

l'équation C.27 devient :

$$\frac{\partial}{\partial R} \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} \\ U_{21} & U_{22} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} 0 & \tau_{12}^{(1)} \\ \tau_{21}^{(1)} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} \\ U_{21} & U_{22} \end{pmatrix} \quad (\text{C.40})$$

ce qui s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial R} U_{11} = -\tau_{12}^{(1)} U_{21} \quad (\text{C.41})$$

$$\frac{\partial}{\partial R} U_{21} = -\tau_{21}^{(1)} U_{11} \quad (\text{C.42})$$

$$\frac{\partial}{\partial R} U_{12} = -\tau_{12}^{(1)} U_{22} \quad (\text{C.43})$$

$$\frac{\partial}{\partial R} U_{22} = -\tau_{21}^{(1)} U_{12} \quad (\text{C.44})$$

Or suivant l'équation C.32, et en posant $\tau_{12}^{(1)} = -\tau_{21}^{(1)} = \tau(R)$, on arrive a :

$$\frac{\partial}{\partial R} U_{11} = -\tau U_{21} \quad (\text{C.45})$$

$$\frac{\partial}{\partial R} U_{21} = \tau U_{11} \quad (\text{C.46})$$

$$\frac{\partial}{\partial R} U_{12} = -\tau U_{22} \quad (\text{C.47})$$

$$\frac{\partial}{\partial R} U_{22} = \tau U_{12} \quad (\text{C.48})$$

Ce système d'équations couplées est résolu par la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 [145].

Connaissant maintenant la matrice de rotation U , on obtient simplement les potentiels diabatiques à partir de l'équation C.21. Pratiquement, cette dernière équation est résolue pour chaque R . Dans le cas de matrice 2×2 , cela s'écrit :

$$\begin{pmatrix} V_{11}^d & V_{12}^d \\ V_{21}^d & V_{22}^d \end{pmatrix} = \frac{1}{U_{11}U_{22} - U_{12}U_{21}} \begin{pmatrix} U_{22} & -U_{12} \\ -U_{21} & U_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_{11}^a & 0 \\ 0 & V_{22}^a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} \\ U_{21} & U_{22} \end{pmatrix} \quad (\text{C.49})$$

Les éléments de matrices diagonaux V_{ii}^d sont les potentiels diabatiques et le terme non diagonal $V_{ij}^d, j \neq i$ est le couplage électronique.

C.3 Expression du couplage radial dans un modèle à deux états

On note $\varphi_I^a(R)$ et $\varphi_{II}^a(R)$ les fonctions d'onde électroniques adiabatiques et φ_I^d et φ_{II}^d les états diabatiques.

On passe d'une base à l'autre par une rotation que l'on peut écrire :

$$\varphi_I^d = \cos\theta \varphi_I^a(R) - \sin\theta \varphi_{II}^a(R) \quad (\text{C.50})$$

$$\varphi_{II}^d = \sin\theta \varphi_I^a(R) + \cos\theta \varphi_{II}^a(R) \quad (\text{C.51})$$

Le couplage radial $\langle \varphi_{II}^a(R) | \frac{\partial}{\partial R} | \varphi_I^a(R) \rangle$ est donné par :

$$\frac{\partial\theta}{\partial R} = \langle \varphi_{II}^a(R) | \frac{\partial}{\partial R} | \varphi_I^a(R) \rangle = \tau^{(1)} \quad (\text{C.52})$$

L'hamiltonien électronique s'écrit dans les deux bases :

diabatique	adiabatique	
$\begin{pmatrix} H_{11} & h \\ h & H_{22} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 \end{pmatrix}$	

où h est l'interaction électronique.

Après diagonalisation de la matrice diabatique et en comparant les vecteurs propres obtenus avec les expressions C.50, on trouve pour le couplage radial :

$$\frac{\partial\theta}{\partial R} = \tau^{(1)} = \frac{\Delta \frac{dh}{dR} - h \frac{d\Delta}{dR}}{\Delta^2 + 4h^2} \quad (\text{C.53})$$

avec $\Delta = H_{22} - H_{11}$ écart entre les potentiels diabatiques, L'équation C.53 sera le point de départ de tous les modèles présentés ici.

C.4 Applications

C.4.1 Modèle Landau-Zener

Dans ce premier modèle, nous prenons :

$$\Delta = \alpha(R - R_c) \quad (\text{C.54})$$

$$h = h_0 = cte \quad (\text{C.55})$$

alors

$$\frac{\partial\theta}{\partial R} = \tau^{(1)} = \frac{\alpha h_0}{\alpha^2 (R - R_c)^2 + 4h_0^2} \quad (\text{C.56})$$

L'interaction radiale est une lorentzienne centrée autour du point de croisement R_c et qui dépend des deux paramètres α et h_0 .

C.4.2 Modèle Landau-Zener modifié

Ce modèle découle du précédent. Nous introduisons un degré de liberté supplémentaire en choisissant l'amplitude de la lorentzienne indépendante de sa largeur.

$$\frac{\partial\theta}{\partial R} = \tau^{(1)} = \frac{A}{(R - R_c)^2 + \omega^2} \quad (\text{C.57})$$

Ce modèle dépend de trois paramètres : l'amplitude A , la position R_c et la largeur ω . Il a été introduit lors de l'étude de la prédissociation des niveaux rovibrationnels du puits externe du potentiel $(6)\Sigma_g^+$ de Na_2 (chapitre 4). Sa plus grande flexibilité par rapport au modèle Landau-Zener a permis d'avoir un bien meilleur accord entre théorie et expérience.

C.4.3 Modèle exponentiel

Ce modèle a également été introduit lors de l'étude de Na_2 . L'idée était d'introduire dans le modèle des paramètres plus physiques que précédemment afin d'obtenir des courbes adiabatiques présentant un croisement plus conforme aux résultats obtenus à partir de calculs de chimie quantique [107]:

Dans ce modèle on prend :

$$\Delta = -\alpha \frac{(R - R_c)}{RR_c} \quad (C.58)$$

$$h = \beta e^{-\lambda R} \quad (C.59)$$

Δ prend en compte la variation en $1/R$ de la courbe adiabatique correspondant au caractère ionique $Na^+ + Na^-$, tandis que h reproduit la variation exponentielle attendue pour l'interaction électronique [107].

L'interaction radiale devient

$$\tau_{exp}^{(1)}(R) = \tau^{(1)} = \frac{-\alpha \frac{(R-R_c)}{RR_c} \lambda \beta e^{-\lambda R} + \frac{\beta}{R^2} e^{-\lambda R}}{(\alpha \frac{(R-R_c)}{RR_c})^2 + 4(\beta e^{-\lambda R})^2}, \quad (C.60)$$

C.5 Formules analytiques pour les éléments de la matrice U

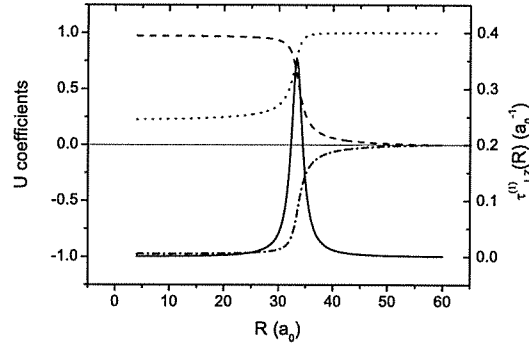


FIG. C.1 - Figure extraite de l'article II montrant les éléments de la matrice U calculés à partir des formules C.68 et C.69. Trait plein : $\tau^{(1)}$. Trait pointillé : U_{11} . Trait tireté : U_{21} trait tireté-pointillé : U_{12} . Les résultats numériques donnent des courbes qui se superposent à celles-ci.

Le passage de la représentation adiabatique à diabatique est équivalent à une rotation d'un angle $\theta(R)$ qui, dans un modèle à deux états, peut se mettre sous la forme générique (voir paragraphe précédent) :

$$U(R) = \begin{pmatrix} \cos\theta(R) & -\sin\theta(R) \\ \sin\theta(R) & \cos\theta(R) \end{pmatrix} \quad (\text{C.61})$$

Avec les notations habituelles pour les fonctions d'ondes électroniques adiabatiques et diabatiques, on obtient :

$$\varphi_I^d = \cos\theta\varphi_I^a(R) - \sin\theta\varphi_{II}^a(R) \quad (\text{C.62})$$

$$\varphi_{II}^d = \sin\theta\varphi_I^a(R) + \cos\theta\varphi_{II}^a(R) \quad (\text{C.63})$$

Or, nous avons vu au paragraphe précédent que :

$$\frac{\partial\theta}{\partial R} = \langle \varphi_{II}^a(R) | \frac{\partial}{\partial R} | \varphi_I^a(R) \rangle = \tau^{(1)} \quad (\text{C.64})$$

de sorte que :

$$\theta = \int \tau^{(1)}(R) dR \quad (\text{C.65})$$

si

$$\tau^{(1)}(R) = \tau_{LZ}^{(1)}(R) = \frac{A}{(R - R_c)^2 + \omega^2} \quad (\text{C.66})$$

l'équation précédente peut être intégrée analytiquement, on obtient :

$$\int \tau^{(1)}(R) dR = \frac{A}{\omega} \left(\text{arctg}\left(\frac{R - R_c}{\omega}\right) - \text{arctg}\left(\frac{-R_c}{\omega}\right) \right) \quad (\text{C.67})$$

et pour les coefficients de matrice, nous avons :

$$\begin{aligned} U_{11} &= U_{22} \\ &= \cos \left[\frac{A}{\omega} \left(\text{arctg}\left(\frac{R - R_c}{\omega}\right) - \text{arctg}\left(\frac{-R_c}{\omega}\right) \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{C.68})$$

$$\begin{aligned} U_{21} &= -U_{12} \\ &= \sin \left[\frac{A}{\omega} \left(\text{arctg}\left(\frac{R - R_c}{\omega}\right) - \text{arctg}\left(\frac{-R_c}{\omega}\right) \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{C.69})$$

Bibliographie

- [1] A. Fioretti D. Comparat C. Drag C. Amiot C. Dulieu F. Masnou-Seeuws and P. Pillet. *Phys. Rev. Lett.*, 80:4402–4405, 1998.
- [2] S. Bose. *Z. Phys.*, 26:178, 1924.
- [3] A. Einstein. *Zweite Abhandlung*, 3, 1925.
- [4] Site internet officiel de la Fondation Nobel. www.nobel.se.
- [5] F. Masnou-Seeuws and P. Pillet. *Adv. At. Mol. Opt. Phys.*, 47:53, 2001.
- [6] C. Cohen-Tannoudji. *Rev. Mod. Phys.*, 70:707, 1998.
- [7] S. Chu. *Rev. Mod. Phys.*, 70:685, 1998.
- [8] W. D. Phillips. *Rev. Mod. Phys.*, 70:721, 1998.
- [9] M.H. Anderson, J. R. Ensher M. R. Matthews C. E. Wiemann, and E. A. Cornell. *Science*, 269:198, 1995.
- [10] K. B. Davis M.-O. Mewes M. R. Andrews N. J. van Druten D. S. Durfee D. M. Kurn W. Ketterle. *Phys. Rev. Lett.*, 75:3969, 1995.
- [11] J. Weiner, V. S. Bagnato, S. Zilio, and P. S. Julienne. *Rev. Mod. Phys.*, 71:1–83, 1999.
- [12] Bureau National de Métrologie - Systèmes de Référence Temps Espace. <http://opdaf1.obspm.fr/www/lptf.html>.
- [13] O. Houde. Réalisation d'éléments d'optique atomique : études d'un guide, d'une lame séparatrice dipolaire et d'un miroir concave magnétique, 2002. Thèse de l'Université Paris Sud, Orsay.
- [14] M. O. Mewes, M. R. Andrews, D. M. Kurn, D. S. Durfee, C. G. Townsend, and W. Ketterle. *Phys. Rev. Lett.*, 78:582, 1997.
- [15] A. Herman, S. Leutwyler, L. Woste, and E. Schumacher. *Chem. Phys. Lett.*, 62:44–47, 1979.
- [16] N. Djeu and W. T. Whitney. *Phys. Rev. Lett.*, 46:236, 1981.
- [17] J. T. Bahns, P. L. Gould, and W. Stwalley. *J. Chem. Phys.*, 104:9689, 1996.
- [18] J. D. Weinstein, R. deCarvalho, T. Guillet, B. Friedrich, and J. M. Doyle. *Nature*, 395:148, 1998.
- [19] J. M. Doyle and B. Friedrich. *Nature*, 401:749, 1998.
- [20] H. L. Bethlem, G. Berden, and G. Meijer. *Phys. Rev. Lett.*, 83:1558, 1999.
- [21] H. L. Bethlem, G. Berden, A. J. A. van Roij, F. M. H. Crompvoets, and G. Meijer. *Phys. Rev. Lett.*, 84:5744, 2000.

- [22] H. L. Bethlem, G. Berden, F. M. H. Crompvoets, R. T. Jongma, A. J. A. van Rooij, and G. Meijer. *Nature*, 406:491, 2000.
- [23] J. Weiner H. R. Thorsheim and P. S. Julienne. *Phys. Rev. Lett.*, 58:2420–2423, 1987.
- [24] M. Movre and oran Pichler. *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.*, 10:2631, 1977.
- [25] P. D. Lett, P. S. Julienne, and W. D. Phillips. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 46:423–452, 1995.
- [26] W. C. Stwaley and H. Wang. *J. Molec. spect.*, 195:194–228, 1999.
- [27] P. D. Lett K. Helmerson W. D. Philips L. P. Ratliff S. L. Rolston and M. E. Wagshul. *Phys. Rev. Lett.*, 71(2200-2203), 1993.
- [28] J. D. Miller R. A. Cline D. J. Heinzen. *Phys. Rev. Lett.*, 71:2204–2207, 1993.
- [29] E. R. I. Abraham N. W. M. Ritchie W. I. McAlexander R. G. Hulet. 1995. *Phys. Rev. Lett.*, 103:7773–7778, 1995.
- [30] H. Wang P. L. Gould W. Stwalley. 1996. *Phys. Rev. A*, 53:R1216–R1219, 1996.
- [31] J. P. Shaffer, W. Chalupczak, and N. P. Bigelow. *Phys. Rev. Lett.*, 82:1124, 1999.
- [32] U. Schlöder, C. Silber, T. Deuschle, and C. Zimmermann. *Phys. Rev. A*, 66:061403(R), 2002.
- [33] D. Comparat, C. Drag, A. Fioretti, O. Dulieu, and P. Pillet. *J. Molec. Spect.*, 195:229, 1999.
- [34] P. Pillet, C. Drag, B. Laburthe Tolra, D. Comparat, A. Fioretti, Samuel Guibal, C. Amiot, A. Crubellier, O. Dulieu, and F. Masnou-Seeuws. *Physica Scripta*, T86:38, 2000.
- [35] A. Fioretti, D. Comparat, C. Drag, C. Amiot, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, and P. Pillet. *Eur. Phys. J. D*, 5:389, 1999.
- [36] E. Tiesinga, C. J. Williams, P. S. Julienne, K. M. Jones, P. D. Lett, and W. D. Phillips. *Phys. Rev. A*, 58:498, 1998.
- [37] B. T. Jampens. PhD thesis, Thèse de l'Université paris Sud, 2002.
- [38] C. Amiot, O. Dulieu, R. F. Gutterres, and F. Masnou-Seeuws. *Phys. Rev. A*, 66:052506, 2002.
- [39] Regan, Commins, Schmidt, and DeMille. *Phys. Rev. Lett.*, 88:071805, 2002.
- [40] J. J. Hudson, B. E. Sauer, M. R. Tarbutt, and E. E. Hinds. *Phys. Rev. Lett*, 89:023003, 2002.
- [41] D. DeMille. *Phys. Rev. Lett.*, 88:067901, 2002.
- [42] D. DeMille. Page web personnelle, <http://pantheon.yale.edu/dpd5/demillehome.htm>.
- [43] J. Vala, Z. Amitay, B. Zhang, S. R. Leone, and R. Kosloff. *Phys. Rev. A*, 66:062316, 2002.
- [44] J. Javanainen and M. Mackie. *Phys. Rev. A*, 59:R3186, 1999.

- [45] E. Timmermans, P. Tommasini, M. Hussein, and A. Kerman. *Phys. Rep.*, 315:199, 1999.
- [46] N. Claussen, E. Donley, S. Thompson, and C. Wieman. *Nature*, 417, 2002.
- [47] B. Laburthe Tolra, 2001. Thèse de l'Université Paris Sud, Orsay.
- [48] N. Vanhaecke, W. de Souza Melo, B. Laburthe Tolra, D. Comparat, and P. Pillet. *Phys. Rev. Lett.*, 89:063001, 2002.
- [49] J. Vala, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, and R. Kosloff. Coherent control of cold molecule formation through photoassociation using a chirped pulsed laser field. *Phys. Rev. A*, 63:013412, 2001.
- [50] M. Vatasescu, O. Dulieu, R. Kosloff, and F. Masnou-Seeuws. *Phys. Rev. A*, 63:033407, 2001.
- [51] F. H. Mies, E. Tiesinga, and P. S. Julienne. *Phys. Rev. A*, 61:022721, 2000.
- [52] O. Dulieu and F. Masnou-Seeuws. *J. Opt. Soc. Am. B*, 20:1083, 2003.
- [53] C. Drag, B. Laburthe Tolra, O. Dulieu, D. Comparat, M. Vatasescu, S. Boussen, S. Guibal, A. Crubelier, and P. Pillet. *IEEE J. Quant. Electron.*, 36:1378, 2000.
- [54] C. M. Dion C. Drag O. Dulieu B. Laburthe Tolra F. Masnou-Seeuws and P. Pillet. *Phys. Rev. Lett.*, 86:2253, 2001.
- [55] R. Kosloff. The Fourier method. *Numerical Grid Methods and Their Application to Schrödinger's Equation*, page 175, 2001. Edited by C. Cerjan, Kluwer Academic Publisher.
- [56] V. Kokoouline. *Traitement théorique des molécules froides : mise au point de méthodes numériques*. PhD thesis, Université de Paris Sud, U.F.R. Scientifique d'Orsay, 1999.
- [57] V. Kokoouline, O. Dulieu, R. Kosloff, and F. Masnou-Seeuws. *J. Chem. Phys.*, 110:9865, 1999.
- [58] V. Kokoouline, O. Dulieu, R. Kosloff, and F. Masnou-Seeuws. *Phys. Rev. A*, 62:032716, 2000.
- [59] M. Vatasescu. *Etude théorique de la réaction de photoassociation entre deux atomes de césium froids : mise en évidence d'un effet tunnel et traitement dépendant du temps*. PhD thesis, Université de Paris Sud, U.F.R. Scientifique d'Orsay, 1999.
- [60] K. Willner, O. Dulieu, and F. Masnou-Seeuws. *submitted to J. Chem. Phys.*, 2003.
- [61] H. Feshbach. *Theoretical Nuclear Physics, Nuclear Reactions*. John Wiley and sons, inc, 1977.
- [62] A.J. Moerdijk, B.J. Verhaar, and A. Axelsson. *Phys. Rev. A*, 51:4852, 1995.
- [63] F.A. van Abeleen, D. J. Heinzen, and B.J. Verhaar. *Phys. Rev. A*, 57:4102, 1998.
- [64] Ph. Courteille, R.S. Freeland, D. J. Heinzen, F.A. van Abeleen, and B.J. Verhaar. *Phys. Rev. Lett.*, 81:69, 1998.

- [65] P. J. Leo, C. J. Williams, and P.S. Julienne. *Phys. Rev. Lett.*, 85:2721, 2000.
- [66] S. Inouye M. R. Andrews J. Stenger H.-J. Miesner D. M. Stamper-Kurn W. Ketterle. *Nature*, 392:151, 1998.
- [67] A. Marte, T. Volz, J. Schuster, S. Durr, G. Rempe, E. G. M. van Kempen, and B. J. Verhaar. *Phys. Rev. Lett*, 89:283202, 2002.
- [68] S. Jochim, M. Bartenstein, G. Hendl, J. H. Denschlag, R. Grimm, A. Mosk, and M. Weidemüller. *Phys. Rev. Lett*, 89:273202, 2002.
- [69] Tino Weber, Jens Herbig, Michael Mark, Hanns-Christoph Ngerl, and Rudolf Grimm. *Science*, 299:235, 2002.
- [70] B. Laburthe-Tolra, N. Hoang, B. T.Jampens, N. Vanhaecke, A. Crubellier, and P. Pillet. *Europhys. Lett.*, 2003. soumis.
- [71] F. K. Fatemi, K. M. Jones, and P. D. Lett. *Phys. Rev. Lett.*, 85:4462, 2000.
- [72] S. J. J. M. F. Kokkelmans, H. M. J. Vissers, , and B. J. Verhaar. *Phys. Rev. A*, 63:031601, 2001.
- [73] G. Jolicard and E. Austin. Optical potential stabilization method for predicting resonance levels. *Chem. Phys. Lett.*, 121:106, 1985.
- [74] G. Jolicard and E. Austin. Optical potential method of calculating resonance energies and widths. *Chem. Phys.*, 103:295, 1986.
- [75] M. Born and R. Oppenheimer. *Ann. Physik*, 84:457, 1927.
- [76] D. Gottlieb and S. Orszag. *Numerical analysis of spectral methods : theory and applications*. 1977.
- [77] M. Monnerville. *Contribution théorique à l'étude de la dynamique de processus indirects du type $A + BC \rightarrow ABC \rightarrow AB + C$ par l'approche quantique dépendante du temps (méthode du paquet d'ondes*. PhD thesis, Université Bordeaux I, 1991.
- [78] M. L. Almazor. *Etudes théoriques sur la spectroscopie de dimères alcalins*. PhD thesis, Université de Paris Sud, U.F.R. Scientifique d'Orsay, 1998.
- [79] O. Dulieu and P. Julienne. *J. Chem. Phys.*, 103:60, 1995.
- [80] C. C Marston and G. G. Balint-Kurti. *J. Chem. Phys.*, 91:3571, 1989.
- [81] Franck Laloë C. Cohen-Tannoudji, Bernard Diu. *Mécanique Quantique*. Hermann, 1992.
- [82] R. Meyer. *J. Chem. Phys.*, 52:2053, 1970.
- [83] I. P. Hamilton J. C. Light and J. V. Lill. *J. Chem. Phys.*, 82:1400, 1985.
- [84] J.R. Taylor. *Scattering Theory*. Wiley and sons, New York, 1977.
- [85] A. F. J. Siegert. *Phys. Rev.*, 56:750, 1939.
- [86] W. P. Reinhardt. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 33:223–255, 1982.
- [87] Y. K. Ho. *Phys. Rep.*, 99:1–68, 1983.
- [88] B. R. Junker. *Ad. Atom. Molec. Phys.*, 18:207–263, 1983.
- [89] O. Atabek. *Frontiers of chemical Dynamics*, page 107, 1995. Edited by Ersin Yurtsever, Kluwer Academic Publishers.
- [90] N. Moiseyev. *Phys. Rep.*, 302:211–293, 1998.

- [91] A. U. Hazi and H. S. Taylor. *Phys. Rev. A.*, page 1109, 1970.
- [92] R. Kosloff and D. Kosloff. *J. of Comp. Phys.*, 63:363–376, 1986.
- [93] M. Monnerville and J. M. Robbe. *Eur. Phys. J. D*, 5:381, 1999.
- [94] U. V. Riss and H. D. Meyer. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 26:4503, 1993.
- [95] U. V. Riss and H. D. Meyer. *J. Chem. Phys.*, 105:1409, 1996.
- [96] J.Y. Ge and J. Z. H. Zhang. *J. Chem. Phys.*, 108:1429, 1998.
- [97] J. P. Palao and J. G. Muga. *J. Phys. Chem.*, 102:9464, 1998.
- [98] A. Vibòk and G. C. Balint-Kurti. *J. Phys.: Chem.*, 96:8712, 1992.
- [99] R. J. Leroy. University of Waterloo, Chemical Physics Report CP-642 R, 2000. Le programme est disponible à l'adresse suivante: <http://theochem.uwaterloo.ca/leroy>.
- [100] M. Lintz and M. A. Bouchiat. *Phys. Rev. Lett.*, 80:2570, 1998.
- [101] E. Jahier. 1997. Rapport de stage, DEA de Physique Quantique.
- [102] Communication privée.
- [103] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure, I Spectra of Diatomic Molecules*. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1950.
- [104] F. K. Fatemi, K. M. Jones, P. D. Lett, and E. Tiesinga. *Phys. Rev. A*, 66:053401, 2002.
- [105] S. Magnier, Ph. Millié, O. Dulieu, and F. Masnou-Seeuws. *J. Chem. Phys.*, 98:7113, 1993.
- [106] T. Laue. PhD thesis, Universität Hannover (Université de Hanovre) Welfengarten 1 D-30167 Hannover, 2002.
- [107] S. Magnier. Détermination des états électroniques excités des molécules na_2 et k_2 . application aux collisions entre atomes excités par laser., 1993. Thèse de l'Université Paris Sud, Orsay.
- [108] N. Nikolov, J. R. Enscher, E. E. Eyler, H. Wang, W. C. Stwalley, and P. L. Gould. *Phys. Rev. Lett.*, 84:246, 2000.
- [109] P. Pillet, A. Crubellier, A. Bleton, O. Dulieu, P. Nosbaum, I. Mourachko, and F. Masnou-Seeuws. *J. Phys. B*, 30:2801–2820, 1997.
- [110] A. P. Mosk M. W. Reynolds T. W. Hijmans J.T.M. Walraven. *Phys. Rev. Lett.*, 82:307–310, 1999.
- [111] G. Zinner T. Binnewies F. Riehle E. Tiemann. *Phys. Rev. Lett.*, 85:2292–2295, 2000.
- [112] N. Herschbach P.J.J. Tol W. Wassen W. Hogervorst G. Woestenenk J.W. Thomsen P.V. der Straten and A. Niehaus. 2000. *Phys. Rev. Lett.*, 84:1874–1877.
- [113] C. Gabbanini A. Fioretti A. Lucchesini S. Gozzini M. Mazzoni. *Phys. Rev. Lett.*, 84:4225–28, 2000.
- [114] N. Nikolov E. E. Eyler X. Wang J. Li H. Wang W. C. Stwalley P. Gould. *Phys. Rev. Lett.*, 82:703–706, 1999.
- [115] J. M. Gerton B. J. Frew and R. G. Hulet. *Phys. Rev. A*, 64:053410, 2001.

- [116] C. McKenzie J. Hecker Denschlag H. Hffner A. Browaeys Lus E. E. de Araujo F. K. Fatemi K. M. Jones J. E. Simsarian D. Cho A. Simoni E. Tiesinga P. S. Julienne K. Helmerson P. D. Lett S. L. Rolston and W. D. Phillips. *Phys. Rev. Lett.*, 88:120403, 2002.
- [117] J. Leonard M. Walhout A. P. Mosk T. Mueller M. Leduc C. Cohen-Tannoudji. <http://www.arxiv.org/ps/cond-mat/0304446>.
- [118] R. Wynar R. S. Freeland D.J. Han C. Ryu and D. J. Heinzen. *Science*, 287:1016, 2000.
- [119] P. Naidon and F. Masnou-Seeuws. The role of pair dynamics in the formation of molecules in a bose-einstein condensate. *soumis à Phys. Rev. A, Pre-print arXiv.org cond-mat/0303055*, 2003.
- [120] J. L. Bohn and P. S. Julienne. *Phys. Rev. A*, 60:414–425, 1999.
- [121] A. Simoni P. S. Julienne E. Tiesinga and C. J. Williams. *Phys. Rev. A*, 66:063406, 2002.
- [122] R. W. Montalv ao and R. J. Napolitano. *Phys. Rev. A*, 64:011403(R), 2001.
- [123] J. Javanainen and M. Mackie. *Phys. Rev. A*, 58:R789, 1998.
- [124] J. Javanainen and M. Kostrun. *Optics Express*, 5:188, 1999.
- [125] M. Kostrun, M. Mackie, R. Côté, and J. Javanainen. *Phys. Rev. A*, 62:063616, 2000.
- [126] P. Drummond, K. Kheruntsyan, D. Heinzen, and R. H. Wynar. *Phys. Rev. A*, 65:063619, 2002.
- [127] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupond-Roc, and G. Grynberg. *Processus d'interaction entre photons et atomes*. Edition du CNRS, 1988.
- [128] C. Drag. Photoassociation d'atomes de césium froids. formation et caractérisation d'un nuage froid de molécules diatomiques de césium, 2000. Thèse de l'Université Paris Sud, Orsay.
- [129] O. Dulieu R. F. Gutterres, C. Amiot and F. Masnou-Seeuws. *Phys. Rev. A*, 66(052506), 2002.
- [130] U. Fano. *Phys. Rev.*, 124:1866, 1961.
- [131] W. Ketterle and D. S. Durfee. *Adv. At. Mol. Opt. Phys.*, 37:181, 1996.
- [132] Tino Weber Jens Herbig Michael Mark Hanns-Christoph Ngerl and Rudi Grimm. *Science*, 299:232, 2003.
- [133] N. Hoang. Développement d'un piège atomique lumineux et magnétique. etude du régime de collisions et perspectives pour la condensation de bose-einstein du césium, 2003. Thèse de l'Université Paris Sud, Orsay.
- [134] S. L. Cornish N. R. Claussen J. L. Roberts E. A. Cornell C. E. Wieman. *Phys. Rev. Lett.*, 85:1795, 2000.
- [135] P. O. Fedichev, YU. Kagan, G. V. Shlyapnikov, and J. T. M. Walraven. *Phys. Rev. Lett.*, 77(2913), 1996.
- [136] J. L. Bohn and P. S. Julienne. *Phys. Rev. A*, 56:1486, 1997.
- [137] Chr. Samuelis ST. Falke T. Laue P. Pellegrini O. Dulieu H. Knöckel E. Tiemann. Soumis à l'european physical journal d. 2003.

- [138] S. Boussen. Etude d'un piège hybride magnétique et optique pour la condensation de bose-einstein de l'atome de césium, 2002. Thèse de l'Université Paris Sud, Orsay.
- [139] B. Damski, L. Santos, E. Tiemann, M. Lewenstein, S. Kotochigova, P. S. Julienne, and P. Zoller. *Phys. Rev. Lett.*, 90:110401, 2003.
- [140] E. L. Bolda, E. Tiesinga, and P. S. Julienne. *Phys. Rev. A*, 66:013403, 2002.
- [141] E. Tiesinga, C. J. Williams, F. H. Mies, and P. S. Julienne. *Phys. Rev. A*, 61:063416, 2000.
- [142] D. S. Petrov and G. V. Shlyapnikov. *Phys. Rev. A*, 64:012706, 2001.
- [143] H. Friedrich. *Theoretical atomic Physics*. Springer, 1998.
- [144] R. Napolitano, J. Weiner, C. J. Williams, and P. S. Julienne. *Phys. Rev. Lett.*, 73:1352, 1994.
- [145] W. H. Press S. A. Teukolsky W. T. Vetterling B. P. Flannery. *Numerical Recipes in Fortran, The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 1986.

Table des figures

1	Schéma de principe du refroidissement laser pour un atome (à gauche) et une molécule (à droite). Le laser repompeur (flèche rouge entre les niveaux $F = 3$ et $F = 4$ de l'atome de césium permet de transférer la population du niveau fondamental $F = 3$ vers l'autre niveau fondamental $F = 4$. Dans le cas des molécules, il faudrait trop de lasers repompeurs.	8
2	Schéma de la réaction de photoassociation. Une paire d'atomes en collision absorbe un photon pour former une molécule dans un état excité: (1). Par émission spontanée, la molécule formée peut se désexciter soit vers le continuum pour redonner une paire d'atomes (2) soit vers un niveau vibrationnel du potentiel fondamental pour donner une molécule stable (3). A gauche, le mouvement dans la zone interne est trop rapide pour que la molécule ait le temps de se désexciter à courte distance, rendant la transition (3) presque impossible. Au contraire, le cas représenté à droite où le potentiel est en double puits favorise la désexcitation vers un niveau stable car le mouvement est ralenti à courte distance.	9
1.1	Exemple de fonction d'onde radiale Ψ (trait plein). Ici la fonction $v = 420$, du potentiel moléculaire fondamental $^1\Sigma_g^+$ de Na_2 (trait tireté).	19
1.2	Impulsion maximale d'une molécule d'énergie E dans un puits de potentiel	31
1.3	Exemple de fonction d'onde calculée avec la méthode de Fourier. Ici, le niveau $v = 332$ du potentiel $1_g(6s+6p_{3/2})$ de Cs_2 . En haut : avant interpolation. En bas : après interpolation avec la formule 1.67	32
2.1	Schéma de principe d'une résonance de Feshbach ou d'une prédissociation moléculaire. L'état lié d'une voie fermée V_2 (trait plein) est perturbé par le continuum de la voie ouverte V_1 . La résonance est caractérisée par sa position E_r et sa largeur Γ . La courbe lorentzienne schématise le profil de la résonance.	37

2.2	Implémentation du potentiel optique (trait tireté) en fin de grille numérique. Bien que le potentiel soit imaginaire, on le représente ici avec les potentiels moléculaires réels. L'onde sinusoïdale schématise les fonctions du continuum que l'on cherche à absorber.	42
2.3	Représentation des potentiels (non à l'échelle) et leur localisation dans la méthode du potentiel optique. Ici aussi le potentiel optique imaginaire est représenté dans un plan réel. De plus, pour rendre la figure plus compacte, nous avons représenté $-V_{opt}$	43
2.4	Exemple d'état de Siegert calculé par la méthode du potentiel optique.	44
2.5	Exemples de fonctions d'onde (gauche) et leur transformée de Fourier (droite) d'un état situé au dessus de la limite de dissociation (10^{-4} u.a.) d'un potentiel de Lennard-Jones. (a) sans potentiel optique. (b) avec un potentiel mal adapté. (c) avec un potentiel parfaitement absorbant.	46
1.1	Schéma général de la formation de molécules par résonance de Feshbach. Deux atomes en collision dans un état excité (1) peuplent une résonance (2) et se désexcitent pour former une molécule stable dans un état fondamental (3).	53
1.2	Schéma de formation de molécules dans l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+(6s+6s)$ de Cs_2 par émission spontanée via une résonance de Feshbach entre états moléculaires excités	54
1.3	Schéma expliquant les oscillations des largeurs des résonances en fonction de l'énergie. Il faut noter la variation de la position du dernier lobe des fonctions vibrationnelles en fonction de sa position dans le puits de potentiel (parabole inversée en trait gras). Le recouvrement entre la fonction d'onde liée et la fonction d'onde du continuum (représentée par une onde sinusoïdale) passe par un maximum pour le niveau 1 et un minimum pour le niveau 3.	58
1.4	Distribution de Maxwell-Boltzmann $f^{max}(E)$ (en unités arbitraires) pour deux choix de températures montrant la population de toutes les résonances par la queue de la distribution.	60
1.5	Taux de formation partiel κ_0^{tot} en fonction de la température.	61
2.1	Potentiels $^1\Sigma_g^+$ de Na_2 d'après les calculs de la références [105]	73
2.2	Schéma de la photoassociation à deux étapes vers le puits externe du potentiel $(6)^1\Sigma_g^+$. Un premier laser L_1 transfère la population vers un niveau lié proche de la limite de dissociation d'un potentiel intermédiaire $A^1\Sigma_u^+$ à partir duquel un deuxième laser L_2 peuple les niveaux du puits externe du potentiel $(6)^1\Sigma_g^+$. Pour les niveaux rovibrationnels proches du sommet de la barrière centrifuge, la densité de probabilité augmente considérablement dans la zone interne favorisant la désexcitation vers les premiers niveaux vibrationnels du potentiel fondamental $X^1\Sigma_g^+$	77

2.3	Exemple de fonction d'onde située juste sous la barrière de potentiel à 18 ua calculée avec la méthode de Fourier.	78
3.1	(a) Schéma de la réaction de photoassociation. (b) Schéma de la photoassociation après avoir habillé le potentiel fondamental V_g par un photon d'énergie $h\nu$. On se ramène à une résonance de Feshbach. Le potentiel en trait tireté-pointillé est le potentiel optique que l'on place sur la voie ouverte.	98
3.2	Taux de photoassociation vers le niveau $v = 4$ du potentiel $0_g^-(6s+6p_{3/2})$ de Cs_2 mesurés en trap loss à Orsay [128] en fonction de l'intensité du laser de photoassociation. Les résultats obtenus pour différents J montrent une saturation des taux et même une diminution.	102
3.3	Photoassociation dans le puits externe du potentiel 0_g^- (trait plein) de Cs_2 dans la représentation de la molécule habillée. La configuration des potentiels représente la photoassociation vers le niveaux $v = 4$. Le potentiel fondamental $^3\Sigma_u^+(6s+6s)$ habillé (trait tireté) effleure le fond du second puits du potentiel 0_g^- . On peut s'attendre ce que les états interagissent fortement entre eux.	103
3.4	Largeurs de la résonance $v = 4$ du potentiel 0_g^- de Cs_2 calculées avec la méthode MFGH+OP dans le cadre du modèle de la molécule habillée en fonction de l'intensité du laser de photoassociation. Les largeurs saturent pour des intensités comparables aux intensités de saturation expérimentales.	104
3.5	Profils de la résonance $v = 4$ calculés par la méthode de projection pour différentes intensités du laser de photoassociation. Le trait vertical est en fait la position initiale de la résonance en l'absence de champ laser. Sa largeur est nulle. Les quatre points à gauche représentent la position et la composante sur la voie fermée du dernier état lié du potentiel fondamental en fonction de l'intensité du laser de photoassociation. Pour ce calcul, une grille de 624 points a été utilisée.	106
3.6	Profils des résonances $v = 4$ à $v = 10$ pour une intensité laser de $4W/cm^2$ calculés avec la méthode de projection et une grille de 816 points. Le trait vertical matérialise le seuil du potentiel fondamental. La figure s'interprète de la même façon que la figure 3.5. Pour une même intensité laser, le dernier état lié est plus ou moins couplé à la résonance photoassociée. L'intensité du couplage dépend du recouvrement entre les fonctions d'onde et est maximal pour $v = 5$ et $v = 7$. La perturbation créée par le dernier état lié se répercute sur le profil de la résonance comme on peut le voir pour $v = 5$ et $v = 7$. De même, plus le couplage est important, plus le décalage lumineux de la résonance est important.	107

3.7	Recouvrements entre la fonction d'onde du dernier état lié du potentiel fondamental et des fonctions d'onde des résonances $v = 0$ à $v = 10$. Les recouvrements maximaux pour $v = 5$ et $v = 7$ correspondent aux résonances qui sont le plus perturbées par le dernier état lié.	108
3.8	Estimation des taux de photoassociation pour deux intensités laser différentes: $250mW/cm^2$ (carrés noirs), $4W/cm^2$ (carrés blancs) et $25 W/cm^2$ (ronds blancs).	109
3.9	Schéma de la photoassociation entre un pseudo-continuum d'un potentiel effectif correspondant au potentiel d'interaction V_{int} plus le potentiel de piégeage $\frac{1}{2}\mu\omega^2r^2$ (potentiel du bas) et un niveau vibrationnel d'un potentiel excité (potentiel du haut). La figure n'est évidemment pas à l'échelle.	126
3.10	Exemple de fonctions d'onde du potentiel effectif calculées avec la méthode de Fourier. En noir: le dernier niveau lié du potentiel $^1\Sigma_g^+$ de Rb_2 . En rouge: le premier état fondamental du piège d'énergie 100 kHz	127
A.1	localisation des résonances dans le plan complexe	136
A.2	Schéma général d'une résonance de Feshbach	137
B.1	schéma de la formation de molécules stables par résonances de Feshbach	144
C.1	Figure extraite de l'article II montrant les éléments de la matrice U calculés à partir des formules C.68 et C.69. Trait plein: $\tau^{(1)}$. trait pointillé: U_{11} Trait tireté: U_{21} trait tireté-pointillé: U_{12} . Les résultats numériques donnent des courbes qui se superposent à celles-ci.	160

Liste des tableaux

2.1	Comparaison entre deux méthodes pour les positions et les largeurs des résonances de forme d'un potentiel de Lenard-Jones (12,6). Un potentiel optique exponentiel a été utilisé [98] avec une amplitude de 0.00025 ua et une longueur de 30 ua sur une grille numérique de 70 ua et 870 points	49
1.1	Paramètres utilisés dans la modélisation de l'interaction de structure fine	56



