

## Chapitre I

# Atomes de Rydberg alcalins en interaction

Un atome de Rydberg est un atome dont un électron au moins occupe un état de grand nombre quantique principal  $n$ . Par là, un atome de Rydberg présente des propriétés physiques surdimensionnées par rapport à un atome non excité ou peu excité. On le remarque tout d'abord sur sa taille : un atome de rubidium dans le niveau  $n = 110$  a une extension spatiale de l'ordre d' $1 \mu\text{m}$ , presque un million de fois plus grand que le rayon de Bohr qui représente l'ordre de grandeur caractéristique de la taille d'un atome dans son état fondamental.

Avec un électron à une telle distance du cœur atomique, les atomes de Rydberg présentent de très grands moments dipolaires de transition entre états de Rydberg voisins. On comprend dès lors leur très grande sensibilité au rayonnement électromagnétique [1]. Ces très grands moments dipolaires de transition engendrent également de très forts couplages entre atomes de Rydberg voisins par l'intermédiaire de l'interaction dipolaire. Ces couplages sont eux aussi plusieurs ordres de grandeur plus importants que ceux qui se manifestent entre des atomes dans le niveau fondamental. Cette interaction dipolaire entre atomes de Rydberg est au cœur des travaux de recherche présentés dans cette thèse et ce premier chapitre vise à en apporter les éléments théoriques importants pour la compréhension des résultats et discussions qui seront abordés par la suite.

La première partie de ce chapitre décrit la théorie du défaut quantique [2], qui permet de calculer les énergies propres des états de Rydberg et leur fonction d'onde radiale loin du cœur atomique positif. Il est alors aisé de calculer les éléments de matrice de l'opérateur de dipôle électrique entre deux niveaux de Rydberg. Connaître les dipôles de transition entre un niveau de Rydberg et les niveaux voisins est essentiel au calcul des interactions dipolaires entre deux atomes de Rydberg, ce que nous aborderons dans un deuxième paragraphe. Enfin, nous verrons le détail de cette interaction dans deux cas particuliers : les atomes de Rydberg en interaction autour du niveau 60S et les atomes de Rydberg en interaction autour du niveau circulaire 50C. Ces deux cas particuliers seront à nouveau discutés plus en détail dans des chapitres dédiés aux expériences que nous avons menées.

## I.1 Théorie générale des Rydberg

Un atome de Rydberg alcalin a un seul électron dans un niveau de grand nombre quantique principal  $n$ . L'essentiel de la fonction d'onde de cet électron est localisé dans des régions atomiques éloignées du cœur, c'est-à-dire de l'ensemble du noyau atomique et des couches électroniques inférieures. Pour cette raison, il ressemble à un atome d'hydrogène, dont l'unique électron voit un cœur protonique simple de charge totale  $+q = 1,602\,176\,565(35) \times 10^{-19}$  C [3]. Dans le cas de l'hydrogène, ce cœur est plusieurs ordres de grandeurs plus petit que la taille typique de l'orbite de l'électron : le niveau électronique fondamental 1S a un « rayon » caractéristique  $a_0 = 0,529\,177\,210\,92(17)$  Å [3], alors que le proton a un rayon  $r_p = 0,8775(51)$  fm [3].

Les cinq ordres de grandeur séparant le rayon de l'orbite électronique et le rayon du proton permettent de considérer que le potentiel vu par l'électron est parfaitement coulombien sur tout l'espace. Les énergies propres de l'atome d'hydrogène sont alors données par

$$E(n, l, j) = -\frac{E_I}{n^2}, \quad (\text{I.1})$$

avec

$$E_I = \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M}} \frac{m_e q^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \quad (\text{I.2})$$

l'énergie d'ionisation pour l'électron dans le niveau 1S de l'atome d'hydrogène, où  $M$  est la masse du cœur atomique (masse d'un proton pour l'atome d'hydrogène, masse atomique  $m_{Rb87}$  pour l'atome de  $^{87}\text{Rb}$  dans un état de Rydberg),  $n$  le nombre quantique principal,  $m_e$  la masse de l'électron,  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide, et  $\hbar$  la constante de Planck réduite.

Les états propres de ce modèle s'écrivent en coordonnées sphériques comme le produit d'une partie radiale, fonction de  $r$  qui est la distance de l'électron au cœur atomique, par une partie angulaire, fonction des coordonnées angulaires  $\theta$  et  $\phi$  [4] :

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) \cdot Y_l^{m_l}(\theta, \phi). \quad (\text{I.3})$$

Ici,  $l$  est le nombre quantique orbital et  $m_l$  le nombre quantique magnétique, associé à la projection du moment angulaire orbital de l'électron sur l'axe de quantification. Cette première description ne prend pas en compte les corrections aux énergies dues au couplage entre le moment magnétique intrinsèque de l'électron, son spin, et son moment magnétique orbital, ce que l'on dénomme couplage fin. Elle néglige tout autant le couplage entre le moment magnétique total de l'électron et le moment magnétique du cœur atomique, le couplage hyperfin [5].

En présence de couplage fin, les bons nombres quantiques deviennent  $n, l, j, m_j$ , avec  $j = l + s$  où  $s = 1/2$  est le moment magnétique de spin de l'électron. Le couplage hyperfin étant très petit pour les niveaux de Rydberg, nous en ferons fi et continuerons d'utiliser la base avec moment cinétique total de l'électron  $j$  pour décrire les niveaux électroniques.

En comparaison avec l'atome d'hydrogène, le cœur positif de l'atome de Rydberg alcalin comporte une structure d'extension spatiale bien plus importante [2]. Dans la

région des couches électroniques inférieures, le potentiel est bien plus profond que le potentiel coulombien car l'effet d'écrantage partiel de la charge totale positive du cœur par les électrons internes disparaît lorsque l'on s'en approche : c'est l'effet de pénétration du cœur. Ensuite, la distribution spatiale des charges positives et négatives entraîne une polarisabilité du cœur composé. L'électron de Rydberg interagit avec cette distribution de charge complexe, ce qui modifie sa fonction d'onde et son énergie propre. Afin de rendre compte de ces effets, il est nécessaire d'apporter une correction aux énergies propres de l'électron de Rydberg d'un atome alcalin : le défaut quantique.

### I.1.1 Hamiltonien de l'atome de Rydberg et défaut quantique

Les deux effets précédemment cités de pénétration du cœur et de polarisabilité du cœur peuvent être efficacement décrits par la théorie du défaut quantique. Celui-ci apparaît comme une correction  $\delta_{nlj}$  au nombre quantique principal  $n$  dans l'équation des énergies propres des niveaux électroniques [2], qui devient

$$E(n, l, j) = \frac{-E_I}{(n - \delta_{nlj})^2}, \quad (\text{I.4})$$

avec

$$\delta(n, l, j) = \delta_{lj,0} + \frac{\delta_{lj,2}}{(n - \delta_{lj,0})^2} + \frac{\delta_{lj,4}}{(n - \delta_{lj,0})^4} + \frac{\delta_{lj,6}}{(n - \delta_{lj,0})^6} + \dots \quad (\text{I.5})$$

**Table I.1** Défauts quantiques du  $^{85}\text{Rb}$  extraits de [6, 7] et du  $^{87}\text{Rb}$  extraits de [8]

	$^{85}\text{Rb}$		$^{87}\text{Rb}$	
	$\delta_{lj,0}$	$\delta_{lj,2}$	$\delta_{lj,0}$	$\delta_{lj,2}$
$nS_{1/2}$	3.131 180 4(10)	0.1784(6)	3.131 180 7(8)	0.1787(2)
$nP_{1/2}$	2.654 884 9(10)	0.2900(6)		
$nP_{3/2}$	2.641 673 7(10)	0.2950(7)		
$nD_{3/2}$	1.348 091 71(40)	-0.602 86(26)	1.348 091 8(11)	-0.6054(4)
$nD_{5/2}$	1.346 465 72(30)	-0.596 00(18)	1.346 462 2(11)	-0.5940(4)
$nF_{5/2}$	0.016 519 2(9)	-0.085(9)		
$nF_{7/2}$	0.016 543 7(7)	-0.086(7)		

La série (I.5) développe le défaut quantique en puissances de  $1/(n - \delta_{lj,0}) = 1/n^*$  :  $n^*$  est le nombre quantique principal corrigé du défaut quantique. Ses coefficients, présentés en table (I.1), sont extraits des mesures précises des fréquences de transition entre niveaux de Rydberg voisins [9–11] et la série sous cette forme converge rapidement [12] : pour les niveaux de  $n > 40$ , les deux premiers termes suffisent à obtenir une précision meilleure que le kHz sur une large gamme de valeurs de  $n$ . Les coefficients de la série sont fonction de  $l$  et  $j$ , ainsi que de l'espèce atomique. Nous n'avons pas connaissance de défauts quantiques mesurés pour le  $^{87}\text{Rb}$  autres que ceux présentés ici, mais l'utilisation de ceux du  $^{85}\text{Rb}$  fournit de bons résultats grâce à la grande similarité des structures électroniques de ces deux isotopes. En ce qui concerne les niveaux de

$l > 3$ , leurs défauts quantiques sont petits, et donc d'autant plus difficiles à mesurer. Ils seront donc négligés par la suite. Avec les valeurs connues des défauts quantiques, nous obtenons des fréquences de transition entre niveaux de Rydberg voisins avec une précision meilleure que  $\sim 50\text{kHz}$ .

Dans le cas extrême des niveaux de Rydberg circulaires, qui ont un moment orbital maximal  $l = n - 1$ , le défaut quantique peut être considéré nul et alors on retrouve le modèle de l'atome d'hydrogène sans correction autre que la masse du cœur.

### I.1.2 Partie radiale de la fonction d'onde et calcul du dipôle de transition

Ayant ces outils à notre disposition, nous pouvons désormais nous employer à calculer les éléments de matrice de l'opérateur de transition dipolaire  $\mathbf{d} = q\mathbf{r}$  entre niveaux de Rydberg, qui apparaît de façon essentielle dans les termes de couplage des atomes avec le rayonnement électromagnétique et dans le couplage dipolaire entre deux niveaux de Rydberg  $|n, l, j, m_j\rangle$  et  $|n', l', j', m'_j\rangle$ . Ces éléments de matrice s'écrivent

$$\begin{aligned}\langle nl, l, j, m_j | q\mathbf{r} | n', l', j', m'_j \rangle &= q \langle nl, l, j, m_j | r \frac{\mathbf{r}}{r} | n', l', j', m'_j \rangle \\ &= q \cdot \int r^2 dr R_{nl}^*(r) r R_{n'l'}(r) \langle l, j, m_j | \frac{\mathbf{r}}{r} | l', j', m'_j \rangle \quad (\text{I.6}) \\ &= q \cdot \mathcal{R}(nl, n'l') \cdot \mathcal{A}(ljm_j, l'j'm'_j),\end{aligned}$$

c'est-à-dire comme produit d'une partie radiale  $\mathcal{R}$  et d'une partie angulaire  $\mathcal{A}$ . Or la partie radiale  $R_{nl}(r)$  de la fonction d'onde est affectée par l'effet de pénétration du cœur décrit plus haut et doit donc être corrigée [2]. Le calcul de  $\mathcal{R}$  peut être fait numériquement par une méthode dite de Numerov [2, pp.10-24]. Cette méthode s'appuie sur le fait que le potentiel à l'extérieur du cœur atomique reste coulombien. La partie radiale de la fonction d'onde peut donc y être calculée à partir de la même équation, avec les mêmes conditions aux limites à  $r \rightarrow \infty$ , mais avec une énergie totale différente qui est imposée par les défauts quantiques.

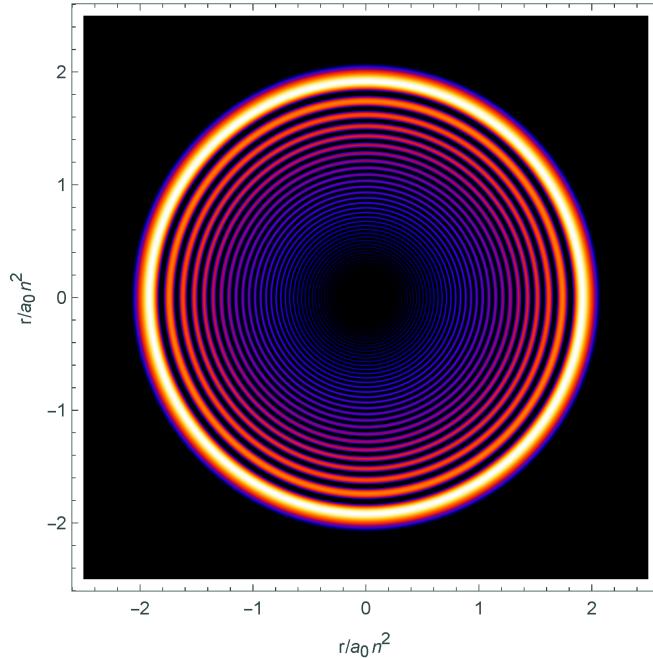
La figure (I.1) montre la probabilité de présence  $r^2|R_{60S}(r)|^2$  de l'électron de Rydberg dans le niveau 60S du  $^{87}\text{Rb}$ . Cela montre que la fonction d'onde se situe essentiellement loin du cœur atomique et justifie donc la validité de la méthode de Numerov.

À partir du calcul de  $R_{nl}(r)$ , l'on peut aisément dériver la partie radiale de l'opérateur dipôle  $\mathbf{d}$ . L'on apprend en particulier que la partie radiale de  $\mathbf{d}$  entre deux niveaux de nombre quantique principal similaire varie comme  $\mathcal{R} \sim a_0 \cdot n^{*2}$ . Mentionnons ici que le rayon moyen de l'orbitale électronique d'un niveau de Rydberg est très similaire au calcul de la partie radiale de l'opérateur dipôle :

$$\langle r_{|nl, l, j, m_j\rangle} \rangle = \int r^2 dr R_{nl}(r) \cdot r \cdot R_{nl}(r) = \mathcal{R}(nl, nl) \quad (\text{I.7})$$

### I.1.3 Temps de vie des niveaux de Rydberg

Avec la connaissance des dipôles de transition d'un niveau de Rydberg vers les niveaux voisins, il est possible de connaître le temps de vie de celui-ci. Deux processus



**Figure I.1** Probabilité de présence de l'électron dans le niveau 60S.

entrent en jeu dans la désexcitation radiative à température finie de ces niveaux atomiques : les transitions par émission spontanée mais aussi les transitions par absorption ou émission stimulée par le rayonnement de corps noir de leur environnement. En effet, les transitions entre niveaux de Rydberg proches en énergie sont dans le domaine des micro-ondes millimétriques. Cela implique qu'elles seront à considérer dès les très basses températures : contrairement aux photons optiques, des photons micro-ondes sont déjà émis par le rayonnement du corps noir aux températures cryogéniques, de quelques mK à quelques K.

À titre d'exemple, la fréquence de la transition entre le niveau  $|60S1/2\rangle$  et le niveau  $|59P3/2\rangle$  vaut  $\nu = E/h = 18,5213$  GHz. La température de corps noir correspondant à cette fréquence est de  $T = h\nu/k_B = 0,89$  K. Cette transition sera donc limitante pour le temps de vie du niveau 60S dès lors que celui-ci sera dans un environnement dépassant les quelques 100 mK.

À température nulle, le temps de vie d'un niveau excité est calculé uniquement à partir des coefficients d'Einstein pour l'émission spontanée [13]. Un électron dans un niveau excité est couplé aux niveaux de plus basse énergie par les modes électromagnétiques du vide et le taux de désexcitation d'un niveau initial  $|i\rangle$  vers un niveau final  $|f\rangle$  séparés d'une énergie  $E_f - E_i = -\hbar\omega_{if} < 0$  est donné par :

$$A_{if} = \frac{2\omega_{if}^3}{3\epsilon_0 c^3 h} \cdot q^2 \cdot |\langle i | r | f \rangle|^2 \quad (\text{I.8})$$

Ce coefficient est le produit de la densité de modes du rayonnement électromagnétique autour de la fréquence résonante  $\nu_{if} = \omega_{if}/2\pi$  et du moment dipolaire de transition entre les niveaux  $|i\rangle$  et  $|f\rangle$  couplés par ce rayonnement. Le temps de vie de l'état excité

est alors calculé en sommant les taux d'émission spontanée vers chacun des niveaux auxquels il a accès par transition dipolaire électrique. Les transitions dipolaires par émission d'un photon respectant la règle de sélection  $\Delta l = \pm 1$  et  $\Delta m \leq 1$ , la quantité de termes à considérer s'en trouve heureusement limitée.

À température finie cependant, l'absorption et l'émission stimulée vers les niveaux voisins entre en jeu. Le coefficient d'Einstein pour l'émission stimulée s'écrit ici

$$B_{if} = A_{if}\bar{n}(\omega_{if}) \quad (\text{I.9})$$

Il s'agit alors de connaître, pour une température donnée, le taux d'occupation du rayonnement électromagnétique aux fréquences des transitions entre niveaux de Rydberg. Ce taux nous est donné par la distribution de Bose-Einstein pour un gaz de bosons [14] :

$$\bar{n}(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad (\text{I.10})$$

qui devient, lorsque  $k_B T \gg \hbar\omega$ ,

$$\bar{n}(\omega) \sim \frac{k_B T}{\hbar\omega}. \quad (\text{I.11})$$

Le nombre de photons par mode varie alors linéairement avec la température et ces photons stimulent des transitions vers des niveaux de Rydberg proches, diminuant ainsi le temps de vie du niveau de départ.

#### I.1.4 Deux exemples : les niveaux 60S et 50C

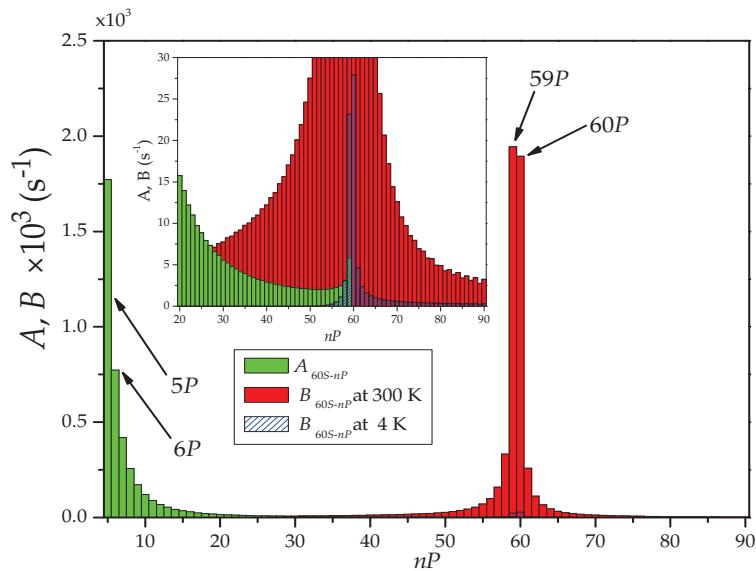
Afin d'illustrer les propriétés singulières des niveaux de Rydberg, prenons deux exemples qui nous seront utiles par la suite : le niveau de Rydberg 60S, qui a donc un moment cinétique orbital  $l = 0$ , et le niveau de Rydberg circulaire 50C qui a un moment cinétique orbital  $l = 49$  maximal, ainsi qu'une projection maximale  $m_l = l = 49$  de ce moment cinétique. Pour ces deux niveaux, nous nous intéresserons à leur taille, à leurs dipôles de transition avec les niveaux voisins, et à leurs temps de vie.

##### Le niveau de Rydberg 60S : $|n = 60, l = 0\rangle$

Grâce à l'équation (I.7), nous pouvons obtenir la taille de l'orbitale électronique dans le niveau 60S : son rayon moyen vaut  $\langle r \rangle = 4850 a_0 = 256,5$  nm, valeur qui paraît très grande en comparaison avec l'extension spatiale d'un atome dans le niveau fondamental qui est de l'ordre de quelques  $a_0$ .

De par la règle de sélection  $\Delta l = \pm 1$ , les termes à considérer pour les transitions dipolaires depuis le niveau  $|n = 60, l = 0\rangle$  sont les couplages avec les niveaux  $nP_j = |n, l = 1, j\rangle$ ,  $j \in \{1/2, 3/2\}$ . La figure (I.2) montre, pour tous les  $n$ , la somme des coefficients d'Einstein d'émission spontanée et d'absorption et émission stimulée à différentes températures vers les niveaux  $nP_j$ .

Il est clair d'après la figure (I.2) que le rayonnement du corps noir à 4,2 K contribue peu à une réduction de la durée de vie du niveau 60S par rapport à l'émission spontanée



**Figure I.2** Coefficients d’Einstein pour l’émission spontanée (A) et pour l’absorption et émission stimulée par le rayonnement du corps noir(B), depuis le niveau 60S vers les niveaux  $nP_j$ . Pour chaque  $n$ , nous montrons la somme des coefficients vers  $nP_{j=1/2}$  et  $nP_{j=3/2}$ . L’insert montre à une échelle plus adaptée la contribution du rayonnement du corps noir à 4,2 K.

vers les niveaux de bas  $n$ , alors que le rayonnement du corps noir à 300 K aura un effet considérable, ce que confirme la table (I.2).

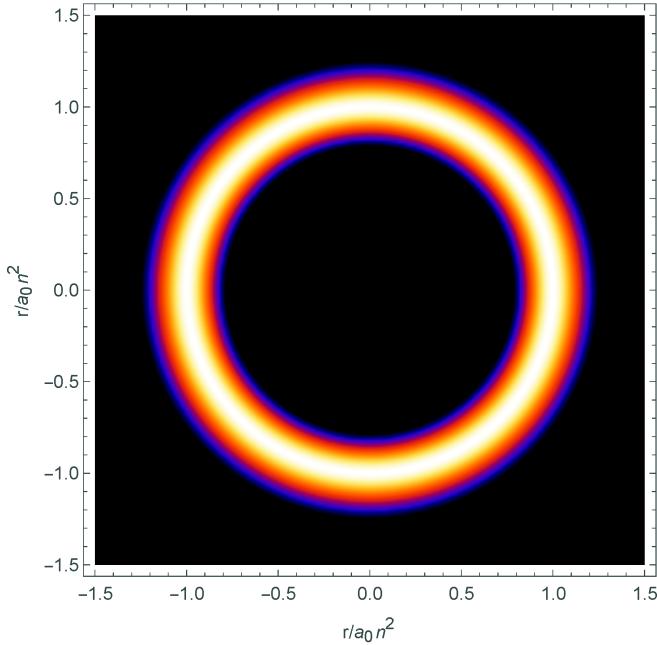
**Table I.2** Temps de vie du niveau 60S à température finie.

	temps de vie à 0 K	temps de vie à 4,2 K	temps de vie à 300 K
60S <sub>1/2</sub>	244,5 μs	239,8 μs	99,4 μs

### Le niveau de Rydberg 50C : |n = 50, l = 49, m<sub>l</sub> = 49⟩

Le cas des niveaux circulaires est assez différent. En effet, ceux-ci sont définis par leur moment cinétique orbital maximal  $l = n - 1$ , ainsi que par la projection de ce moment cinétique sur l’axe de quantification, elle aussi maximale :  $m_l = \pm l = \pm(n - 1)$ . Cela amène à une orbitale électronique qui se réduit à un tore, éloigné du cœur atomique et contenu dans le plan perpendiculaire à l’axe de quantification du moment cinétique. La figure (I.3) montre la probabilité de présence de l’électron dans le niveau de Rydberg 50C.

La méthode de Numerov permet de calculer le rayon moyen de cette orbitale électronique, mais il est intéressant de noter que la partie radiale de la fonction d’onde se réduit à une expression analytique simple pour les niveaux circulaires. La dérivation de cette expression mène rapidement à l’affirmation que le maximum de  $r^2|R_{nC}(r)|^2$  se



**Figure I.3** Probabilité de présence de l'électron dans le niveau 50C :  $r^2 \times |R_{50C}(r)|^2$ .

situe exactement en  $n^2 a_0$  et, étant donnée la forme de  $r^2 |R_{nC}(r)|^2$ , que

$$\langle r \rangle_{nC} \simeq n^2 \times a_0. \quad (\text{I.12})$$

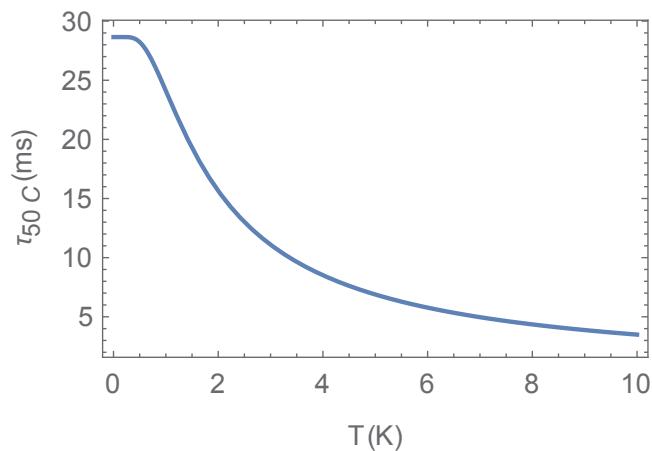
Dans le cas du niveau 50C, cela donne  $\langle r \rangle_{50C} \simeq 50^2 a_0 = 2500 a_0 = 132 \text{ nm}$ .

Une différence essentielle avec les niveaux de faible  $l$ , est que les niveaux circulaires n'ont de transition dipolaire possible que vers des niveaux eux aussi à très grand  $l$ . Il n'y a d'ailleurs qu'une seule transition spontanée possible depuis le niveau  $|n, l = n - 1, m_l = l\rangle$ , c'est celle vers le niveau circulaire  $|n' = n - 1, l' = n' - 1, m'_l = l'\rangle$ . Le niveau 50C ne peut donc se désexciter spontanément que vers le niveau 49C, ce qui réduit considérablement la contribution de l'émission spontanée à son taux de désexcitation radiative. La limitation de la durée de vie du niveau 50C provient donc en premier lieu de l'absorption et de l'émission stimulée par le rayonnement du corps noir vers les niveaux accessibles par transition dipolaire électrique. L'on s'attend donc à ce que la durée de vie à basse température des niveaux circulaires soit beaucoup plus grande que celle des niveaux de bas  $l$ .

Cependant, alors que la réduction du temps de vie du niveau 60S entre 0 K et 4,2 K est faible (voir table I.2), la réduction du temps de vie du niveau 50C entre 0 K et 4,2 K sera bien plus importante. La figure (I.4) montre l'évolution de la durée de vie du niveau 50C en fonction de la température de rayonnement du corps noir.

La durée de vie du niveau circulaire est donc très grande à 0 K, mais décroît rapidement. À température ambiante de 300 K, la durée de vie de 50C tombe en effet à 122 μs, très similaire à celle du niveau 60S.

ÉCRIRE :



**Figure I.4** Durée de vie radiative du niveau de Rydberg 50C en fonction de la température de rayonnement du corps noir.

- conclusion partielle-transition vers section 2.
- détail du calcul du temps de vie du 50C à 0K ?

## I.2 Atomes de Rydberg en interaction

Dans cette thèse, nous allons nous intéresser particulièrement aux interactions entre plusieurs atomes de Rydberg voisins, dans des niveaux identiques ou proches en énergie. Le reste de ce chapitre est consacré au calcul de ces interactions et à leur application aux deux cas qui nous concernent : autour des niveaux 60S et 50C.

### I.2.1 Deux atomes de Rydberg qui se parlent

L'opérateur de moment dipolaire entre deux niveaux proches de Rydberg est grand, comme nous l'avons évoqué. En cela, les atomes de Rydberg sont de très bonnes antennes pour le rayonnement magnétique lorsque celui-ci est résonant avec les fréquences de transition entre niveaux proches. Cette caractéristique s'accentue fortement lorsque le nombre quantique principal augmente car le moment dipolaire varie en  $n^{*2}$ .

Ces grands moments de transition dipolaires font aussi apparaître une interaction importante entre deux différents atomes de Rydberg : bien qu'ils restent des objets neutres électriquement, ces grands dipôles GNAGNAGNA En électromagnétisme classique, le terme de couplage entre deux dipôles électriques s'écrit [15]

$$V_{dd}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \left( \mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{d}_2 - 3(\mathbf{d}_1 \cdot \frac{\mathbf{r}}{r})(\mathbf{d}_2 \cdot \frac{\mathbf{r}}{r}) \right) \quad (\text{I.13})$$

où  $\mathbf{d}_1$  décrit le premier dipôle,  $\mathbf{d}_2$  le deuxième et  $\mathbf{r}$  le vecteur d'espace qui les sépare. On peut alors écrire, par analogie, le hamiltonien d'interaction entre deux atomes en remplaçant les dipôles classiques par les opérateurs de dipôle électrique de chaque atome. La distance entre les atomes sera cependant traitée de façon classique, en supposant que la distance entre les atomes est très grande devant l'extension spatiale de leurs fonctions d'onde. Le potentiel d'interaction dipolaire s'écrit dans ce cas

$$\begin{aligned} \hat{V}_{dd}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \left( \hat{\mathbf{d}}_1 \cdot \hat{\mathbf{d}}_2 - 3(\hat{\mathbf{d}}_1 \cdot \frac{\mathbf{r}}{r})(\hat{\mathbf{d}}_2 \cdot \frac{\mathbf{r}}{r}) \right) \\ &= \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \left( \hat{\mathbf{r}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_2 - 3(\hat{\mathbf{r}}_1 \cdot \frac{\mathbf{r}}{r})(\hat{\mathbf{r}}_2 \cdot \frac{\mathbf{r}}{r}) \right) \end{aligned} \quad (\text{I.14})$$

Remarquons que ce terme dépend du produit des opérateurs de transition dipolaire électrique de chaque atome. L'interaction entre atomes de Rydberg devrait alors varier comme  $(n^{*2})^2 = n^{*4}$ .

Calculer l'interaction entre deux atomes de Rydberg revient à diagonaliser le hamiltonien total du système des deux atomes dans l'espace de Hilbert des états possibles pour la paire d'atomes. Sans autre *a priori*, une base naturelle pour cet espace est le produit tensoriel  $|R_1\rangle \otimes |R_2\rangle$  des états de chaque atome. Dans cette base, le hamiltonien du système s'écrit

$$\hat{H} = \hat{H}_{0,1} + \hat{H}_{0,2} + \hat{V}_{dd}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.15})$$

où  $\hat{H}_{0,i}$  est le hamiltonien de l'atome  $i$  comme s'il était seul.

En l'absence de champ électrique ou magnétique extérieur, l'axe de quantification pour les niveaux de chaque atome n'est pas déterminé. Il semble naturel de choisir alors

comme axe de quantification le vecteur qui sépare les atomes. Dans cette géométrie, le potentiel d'interaction dipolaire prend alors la forme

$$\hat{V}_{dd}(\mathbf{r}) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{\hat{r}_1\hat{r}_2}{r^3}\frac{4\pi}{3} \times \left( \hat{Y}_1^1(\theta_1, \phi_1)\hat{Y}_1^{-1}(\theta_2, \phi_2) + \hat{Y}_1^{-1}(\theta_1, \phi_1)\hat{Y}_1^1(\theta_2, \phi_2) + 2\hat{Y}_1^0(\theta_1, \phi_1)\hat{Y}_1^0(\theta_2, \phi_2) \right) \quad (\text{I.16})$$

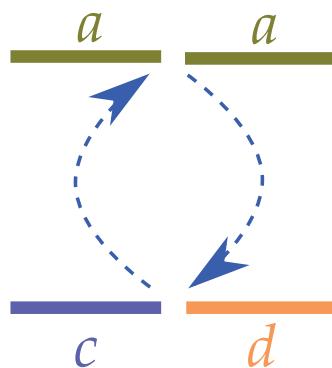
où les  $Y_l^m$  sont les harmoniques sphériques solutions des équations de Legendre [??]. Dans cette base, l'opérateur  $\hat{V}_{dd}$  préserve le nombre quantique magnétique total  $M = m_{j1} + m_{j2}$ . Cette condition définit un sous-espace des niveaux de même  $M$  pour la paire d'atomes, sous-espace qui a une dimension infinie. Il sera donc nécessaire, pour calculer l'interaction entre les deux atomes, de tronquer ce sous-espace. Dans le sous-espace tronqué, nous pouvons diagonaliser le hamiltonien (I.15) pour chaque distance interatomique  $r$ .

### I.2.2 Deux atomes dans le même niveau de Rydberg

Dans le cas de deux atomes dans le même niveau de Rydberg  $a$ , la règle de sélection  $\Delta l = \pm 1$  impose que  $\langle aa|\hat{V}_{dd}|aa\rangle = 0$ . L'opérateur d'interaction dipolaire n'agit donc sur la paire  $|aa\rangle$  que comme une perturbation de second ordre, *via* le couplage à des niveaux de paire intermédiaires  $|cd\rangle$ . La figure (I.5) représente ce couplage au second ordre. L'énergie d'interaction résultant de cette perturbation prend la forme

$$C_{aa}(r) = \sum_{|cd\rangle} \frac{\langle aa|\hat{V}_{dd}|cd\rangle \langle cd|\hat{V}_{dd}|aa\rangle}{2E_a - E_c - E_d} = \frac{C_{6,aa}}{r^6} \quad (\text{I.17})$$

où  $E_i$  est l'énergie d'un atome de Rydberg individuel dans l'état  $i$ . L'interaction dipolaire prend donc la forme d'une interaction de Van der Waals en  $1/r^6$ , avec un coefficient valant  $C_{6,aa}$ .



**Figure I.5** Schéma du couplage dipolaire entre deux atomes dans des niveaux de Rydberg  $a$  identiques : le couplage s'effectue au second ordre *via* les niveaux  $c$  et  $d$ .

La situation se complique lorsque l'un des niveaux intermédiaires  $|cd\rangle$  est quasi-dégénéré avec le niveau  $|aa\rangle$ , c'est-à-dire lorsque  $\langle aa|\hat{V}_{dd}|cd\rangle \gg |2E_a - E_c - E_d|$ . Le développement perturbatif est en effet invalidé sous cette condition et il est nécessaire de traiter le problème différemment. Si  $|c\rangle = |d\rangle$ , alors le sous-espace à observer est

composé des deux états  $|aa\rangle$  et  $|cc\rangle$  et l'on a  $E_c \simeq E_a$ . Le hamiltonien d'interaction s'écrit alors

$$H_{aa-cc} = \begin{vmatrix} |aa\rangle & |cc\rangle \\ |aa\rangle & 2E_a - \frac{\langle aa|V_{dd}|cc\rangle}{r^3} \\ |cc\rangle & \frac{\langle aa|V_{dd}|cc\rangle}{r^3} & 2E_a \end{vmatrix}. \quad (\text{I.18})$$

Les états propres de ce hamiltonien sont les combinaisons symétrique et antisymétrique ( $|aa\rangle \pm |cd\rangle)/\sqrt{2}$ , et présentent les énergies propres

$$2E_a \pm \Delta E_{dd} = 2E_a \pm \frac{\langle aa|V_{dd}|cc\rangle}{r^3} = 2E_a \pm \frac{C_{3,aa}}{r^3}. \quad (\text{I.19})$$

Si, au contraire,  $|c\rangle \neq |d\rangle$ , on est alors en présence de trois états dégénérés :  $|aa\rangle$ ,  $|cd\rangle$  et  $|dc\rangle$ . Il est utile de réécrire ceux-ci en combinant  $|cd\rangle$  et  $|dc\rangle$  symétriquement et anti-symétriquement en  $|C\rangle = (|cd\rangle + |dc\rangle)/\sqrt{2}$  et  $|NC\rangle = (|cd\rangle - |dc\rangle)/\sqrt{2}$ . En effet,  $\hat{V}_{dd}$  ne occupe pas le niveau  $|aa\rangle$  avec le niveau  $|NC\rangle$ . On peut donc appliquer le traitement réservé jusqu'ici au cas  $|c\rangle = |d\rangle$  en remplaçant  $|cc\rangle$  par  $|C\rangle$ . Nous obtenons donc deux états propres ( $|aa\rangle \mp |C\rangle)/\sqrt{2}$  avec des énergies

$$2E_a \pm \Delta E_{dd} = 2E_a \pm \frac{\langle aa|V_{dd}|C\rangle}{r^3} = 2E_a \pm \frac{\langle aa|V_{dd}|cd\rangle}{r^3} = 2E_a \pm \frac{C_{3,aa}}{r^3}. \quad (\text{I.20})$$

Ces cas particuliers sont appelés résonances de Förster [16].

### I.2.3 Deux atomes dans des niveaux de Rydberg différents

Intéressons-nous désormais aux interactions entre deux atomes de Rydberg dans les états  $a$  et  $b$ . Il y a alors deux états de paire dégénérés  $|ab\rangle$  et  $|ba\rangle$ . De même que précédemment, les termes de couplage  $\langle ab|\hat{V}|ab\rangle = \langle ba|\hat{V}|ba\rangle$  sont nuls. L'on peut tout de même introduire un opérateur potentiel effectif  $V_{eff}$  pour le système à deux niveaux  $|ab\rangle$  et  $|ba\rangle$ , qui tiendra compte des couplages de second ordre avec des états intermédiaires. Les éléments de matrice de  $V_{eff}$  sont

$$\begin{aligned} C_{ab} &= \langle ab|V_{eff}|ab\rangle = \langle ba|V_{eff}|ba\rangle \\ \text{et} \\ A_{ab} &= \langle ab|V_{eff}|ba\rangle = \langle ab|V_{eff}|ba\rangle. \end{aligned} \quad (\text{I.21})$$

L'hamiltonien d'interaction s'écrit sous forme matricielle

$$V_{eff} = \begin{vmatrix} |ab\rangle & |ba\rangle \\ |ab\rangle & \begin{pmatrix} C_{ab} & A_{ab} \\ A_{ab} & C_{ab} \end{pmatrix} \\ |ba\rangle & \end{vmatrix}. \quad (\text{I.22})$$

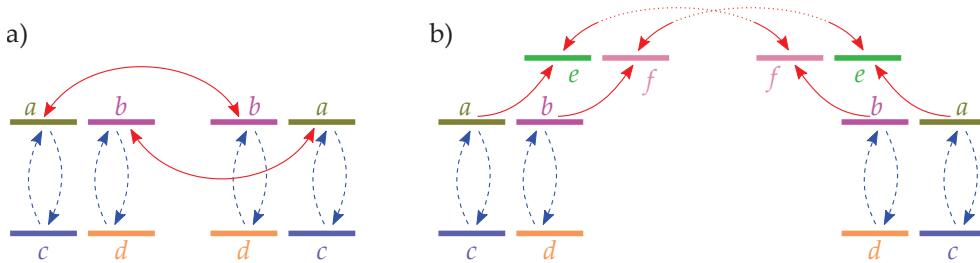
Les termes diagonaux de ce hamiltonien représentent l'interaction directe d'un état de paire avec lui-même, qui se calcule donc comme une perturbation de second ordre *via* les niveaux intermédiaires  $|cd\rangle$ . Comme c'était le cas pour deux atomes dans le même état de Rydberg, cette interaction prend la forme de Van der Waals avec un coefficient

$C_{6,ab}$  :

$$C_{ab}(r) = \sum_{|cd\rangle} \frac{\langle ab|\hat{V}_{dd}|cd\rangle \langle cd|\hat{V}_{dd}|ab\rangle}{E_a + E_b - E_c - E_d} = \frac{C_{6,ab}}{r^6} \quad (\text{I.23})$$

avec un coefficient de Van der Waals  $C_{6,ab}$ .

Les termes non-diagonaux  $A_{ab}$  correspondent eux à une interaction au cours de laquelle les deux atomes échangent leurs états. Si la transition  $a \rightarrow b$  est autorisée par les règles de sélection dipolaires, alors cette interaction d'échange est un couplage *direct* de  $|ab\rangle$  et  $|ba\rangle$ . Il varie donc comme un potentiel dipolaire en  $1/r^3$ . Dans le cas contraire, l'interaction d'échange sera un couplage dipolaire indirect au second ordre, variant donc en  $1/r^6$ , voire d'ordre supérieur, comme l'illustre la figure (I.6).



**Figure I.6** Schéma du couplage dipolaire entre deux atomes dans des niveaux de Rydberg différents  $a$  et  $b$  : le couplage  $ab - ab$  s'effectue au second ordre *via* les niveaux  $c$  et  $d$ . Le couplage  $ab - ba$  peut s'effectuer à l'ordre 1(a), à l'ordre 2(b), ou plus encore.

Lorsque les termes d'échange  $A_{ab}$  deviennent comparables aux termes d'interaction directe  $C_{ab}$ , il peut être judicieux de diagonaliser le hamiltonien effectif (I.22). En effet, celui-ci les états propres de celui-ci, qui sont les combinaisons symétrique et anti-symétrique ( $|ab\rangle \pm |ba\rangle$ )/ $\sqrt{2}$ , ne sont plus dégénérés et présentent respectivement des déplacements d'énergie

$$\Delta E_{dd} = C_{ab} \mp A_{ab}. \quad (\text{I.24})$$

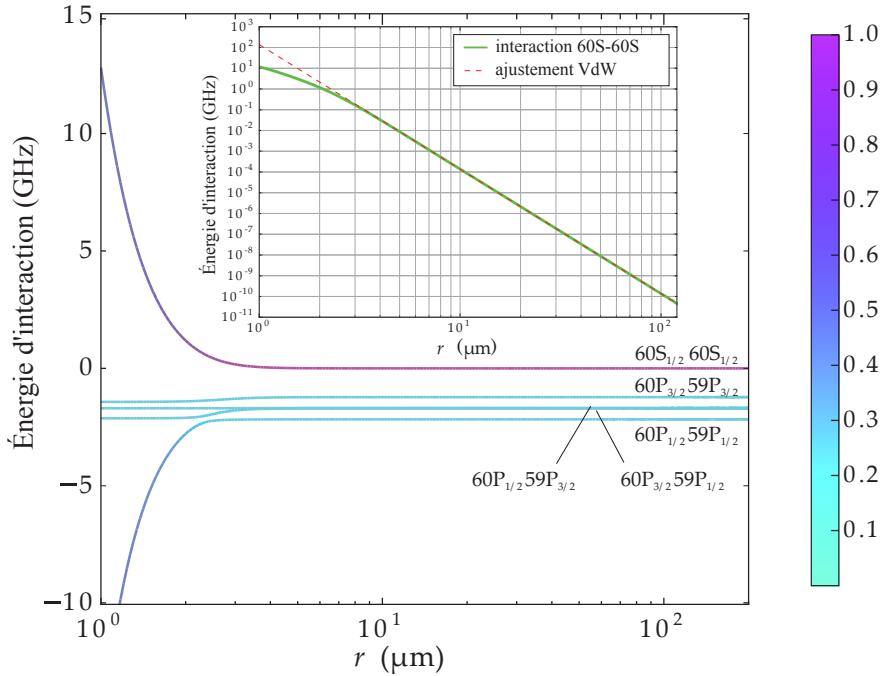
Afin d'illustrer les calculs d'interaction que nous venons de présenter, nous allons les appliquer à nos deux exemples que sont le niveau 60S et le niveau 50C.

## I.2.4 Les interactions dipolaires du niveau 60S

### L'interaction 60S-60S

Dans le cas de l'état  $|60S, 60S\rangle$ , le terme dominant dans la somme (I.17) permettant de calculer le coefficient de Van der Waals  $C_{6,60S60S}$  est le coulage avec les paires  $|60P_j, 59P_j\rangle$ . Puisque  $E_{60S} - E_{59P} > E_{60P} - E_{60S}$ , le dénominateur du terme de couplage principale dans (I.17) est positif. On en déduit que l'interaction 60S-60S, et plus généralement toute interaction dipolaire nS-nS, est toujours répulsive.

Le calcul numérique de l'interaction 60S-60S et son ajustement sous la forme de Van



**Figure I.7** Déplacement en énergie de la paire  $60S-60S$  par interaction de Van der Waals. Les différents sous-niveaux  $|60P_j, 59P_j\rangle$  sont représentés. L'échelle de couleur représente le carré de la projection sur l'état non perturbé  $|60S, 60S\rangle$ . L'insert représente le déplacement d'énergie en échelle log-log et son ajustement sous la forme de Van der Waals.

der Waals, représentés en figure (I.7), donnent la valeur

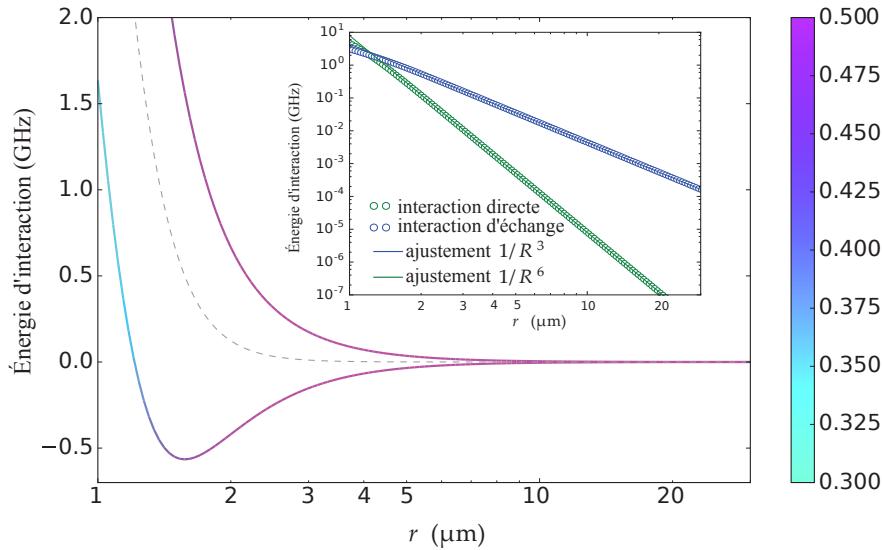
$$C_{6,60S60S} = 137,6(1) \text{ GHz } \mu\text{m}^6. \quad (\text{I.25})$$

L'ajustement de Van der Waals fonctionne très bien aux distances supérieures à  $3,1 \mu\text{m}$ . Cependant, aux très courtes distances, la paire  $|60S, 60S\rangle$  est très fortement couplée aux niveaux  $|60P_j, 59P_j\rangle$ . La distance critique est celle à laquelle le couplage dipolaire est aussi fort que la distance en énergie entre les deux états de paire non perturbés, soit ici  $\sim 2 \text{ GHz}$ . En deçà de cette distance, les états propres de l'hamiltonien s'éloignent de plus en plus de l'état non perturbé  $|60S, 60S\rangle$  et l'interaction évolue vers une interaction dipolaire résonante en  $1/r^3$ .

### Les interactions $60S-nl$

Le niveau  $60S$  interagit également avec des états de  $n$  et  $l$  différents. Il convient alors, comme nous l'avons montré en (I.2.3), de calculer non seulement les coefficients de Van der Waals  $C_{ab}$ , mais aussi les éléments de matrice d'échange  $A_{ab}$ . De plus, il est possible ici d'avoir des termes d'échange dûs à un couplage dipolaire direct et qui varie donc en  $r^3$ .

La figure (I.8) montre par exemple le résultat du calcul de l'interaction dipolaire pour une paire  $60S-60P_{3/2}$ . Aux grandes distances, l'état de la paire est projeté uniformément sur les deux superpositions symétrique et anti-symétrique. Aux plus courtes distances cependant, d'autres niveaux de paire contaminent la paire, qui n'est plus dans



**Figure I.8** Énergie de la paire 60S-60P<sub>3/2</sub> en présence de l’interaction dipolaire. Les branches inférieure et supérieure correspondent respectivement aux superpositions symétrique et antisymétrique des deux niveaux de départ. L’échelle de couleur représente le carré de la projection sur l’état non perturbé |60S, 60P<sub>3/2</sub>⟩. La ligne pointillée représente le déplacement en énergie dû à l’interaction directe. L’insert représente le déplacement d’énergie ainsi que le terme d’échange en échelle log-log et leurs ajustements en 1/r<sup>6</sup> et 1/r<sup>3</sup> respectivement.

une superposition de |60S⟩ et |60P<sub>3/2</sub>⟩.

En procédant de la même façon, on peut obtenir les coefficients d’interaction dipolaire pour n’importe quelle paire 60S-*nl*. La table (I.3) synthétise les résultats des calculs numériques pour plusieurs paires contenant le niveau 60S.

**Table I.3**

	$C_6$ (GHz μm <sup>6</sup> )	$A_6$ (GHz μm <sup>6</sup> )	$A_3$ (GHz μm <sup>3</sup> )
60S <sub>1/2</sub> , 60S <sub>1/2</sub>	137,6	0	0
60S <sub>1/2</sub> , 57S <sub>1/2</sub>	-43,265	0,325	0
60S <sub>1/2</sub> , 61S <sub>1/2</sub>	290,125	246,475	0
60S <sub>1/2</sub> , 60P <sub>3/2</sub>	7,976	0	4,411

### I.2.5 Les interactions dipolaires du niveau 50C

NOTA : ça correspond à la section 5.3 de Thanh, qui a l’air beaucoup plus fournie que ce que j’avais dans l’idée de mettre ici.

$C_6$  pour 50c-50c et  $C_6/A_6$  avec les voisins  
attention à l’anisotropie