



HAL
open science

Cours au Collège de France 2021 : Les interactions entre atomes dans les gaz quantiques, de l'universalité de van der Waals aux résonances de Fano–Feshbach

Jean Dalibard

► **To cite this version:**

Jean Dalibard. Cours au Collège de France 2021 : Les interactions entre atomes dans les gaz quantiques, de l'universalité de van der Waals aux résonances de Fano–Feshbach. Master. France. 2021. hal-03746698

HAL Id: hal-03746698

<https://hal.science/hal-03746698>

Submitted on 8 Nov 2022

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

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

Les interactions entre atomes dans les gaz quantiques

De l'universalité de van der Waals aux résonances de Fano–Feshbach

Jean Dalibard
Collège de France, chaire *Atomes et rayonnement*

Cours 2020-21

Table des matières

Introduction	7	4-2	La méthode de Heitler–London	23
I Le potentiel d'interaction entre deux atomes	9	4-3	Orbitales liantes et antiliantes	24
1 L'interaction de van der Waals	10	4-4	Amélioration de la description de l'interaction	27
1-1 L'interaction dipôle-dipôle	10	4-5	Généralisation aux atomes alcalins	27
1-2 Principe du traitement perturbatif	10	II Éléments de théorie de la diffusion	31	
1-3 Dipôles induits et corrélations entre atomes	11	1 Les états stationnaires de diffusion	32	
1-4 Le coefficient de van der Waals C_6	13	1-1 Le problème à deux corps	32	
2 Interaction de vdW pour des atomes excités	15	1-2 L'équation intégrale de la diffusion	32	
2-1 Paire d'atomes avec une excitation électronique	15	1-3 L'approximation de Born	33	
2-2 Interaction de vdW pour des atomes de Rydberg	16	2 La formulation opératorielle	34	
3 Les dimères de van der Waals	18	2-1 Les opérateurs de Green \hat{G}_0 et \hat{G}	34	
3-1 Quand la liaison covalente est absente	18	2-2 La matrice de transition \hat{T}	35	
3-2 L'exemple des gaz rares	18	2-3 La matrice de diffusion (<i>scattering</i>) \hat{S}	36	
3-3 Etude expérimentale de la molécule He_2	19	3 L'amplitude de diffusion	38	
3-4 Les alcalino-terreux	21	3-1 Définition	38	
4 La "vraie" liaison chimique	22	3-2 Section efficace	39	
4-1 Approximation de Born–Oppenheimer	22	3-3 Le théorème optique	40	

3-4	Le théorème optique dans le cas isotrope	42	4-2	Potentiel de contact en point de vue impulsion	62
4	Symétrie de rotation et principe de Pauli	42	4-3	Le pseudo-potentiel	63
4-1	Prise en compte de la symétrie	42	4-4	La condition aux limites de Bethe-Peierls	66
4-2	Les déphasages δ_ℓ	43	IV Interaction de van der Waals et universalité à basse énergie	69	
4-3	Collision de particules indiscernables	44	1	L'approximation semi-classique	69
4-4	Barrière centrifuge et atomes froids	46	1-1	Principe de l'approximation	69
4-5	Potentiel en r^{-n} et critères de convergence	47	1-2	Première condition de validité : continuité	70
III Collisions à basse énergie	49		1-3	Quantification de l'énergie dans un puits	71
1	L'équation radiale à basse énergie	49	1-4	Deuxième condition de validité : raccordement	72
1-1	La portée d'un potentiel	49	2	États liés dans un potentiel vdW	72
1-2	Les différentes zones spatiales à considérer	50	2-1	Les énergies de liaison	73
1-3	Le raccord entre les zones	51	2-2	Une première universalité : les états faiblement liés	74
1-4	Validité du développement à basse énergie	52	2-3	Le problème du dernier état lié	77
2	La diffusion en onde s et en onde p	52	2-4	États liés de moment cinétique $\ell = 2$	78
2-1	La longueur de diffusion	53	3	Mesure expérimentale des états faiblement liés	78
2-2	Longueur de diffusion et dernier état lié	54	3-1	La photoassociation à deux couleurs	79
2-3	Comment calculer une longueur de diffusion	54	3-2	Un exemple : l'atome d'ytterbium	79
2-4	Diffusion en onde p	54	3-3	Comparaison avec le modèle théorique	81
2-5	Exemples d'expériences de collisions froides	55	4	Longueur de diffusion pour l'interaction vdW	81
3	L'exemple du puits carré	56	4-1	Etats de diffusion et réflexion quantique	82
3-1	La longueur de diffusion pour un puits carré	57	4-2	La solution exacte pour un potentiel vdW tronqué	84
3-2	Le puits carré : états de diffusion	58	4-3	L'approche de Gribakin et Flambaum	85
3-3	Le puits carré : états liés	59	4-4	Universalité dans le problème vdW	87
4	Pseudo-potentiel et condition de Bethe-Peierls	61	V Les résonances de diffusion	91	
4-1	Potentiel de contact en point de vue position	61			

1	Exemples de résonances de diffusion	91	1	Modélisation de la résonance	109
1-1	Résonance à énergie nulle	92	1-1	Les ingrédients du modèle	109
1-2	Résonance de forme	92	1-2	Y a-t-il un état lié?	111
1-3	Résonance de Fano–Feshbach	93	1-3	Structure de la résonance	112
1-4	Résonance induite par le confinement	95	1-4	La largeur de la résonance	113
2	La limite $a = \pm\infty$ est-elle singulière?	96	1-5	Domaine utile pour les paramètres du modèle	114
2-1	Centre de masse et variable relative	97	2	Résonances larges, résonances étroites	115
2-2	Le cas uni-dimensionnel	97	2-1	Côté $a > 0$ et énergie de l'état lié	115
2-3	Le cas tri-dimensionnel	99	2-2	La population du canal fermé	117
2-4	Étude expérimentale	100	2-3	Côté $a < 0$ et forme de la résonance	118
3	Un outil commode : les potentiels séparables	101	3	Approches quantitatives	119
3-1	Potentiel local vs. potentiel séparable	102	3-1	L'approche "résonance isolée" standard	119
3-2	État lié d'un potentiel séparable	102	3-2	Modélisation par canaux couplés	120
3-3	États de diffusion pour un potentiel séparable	103	3-3	Le couplage \hat{W}	122
3-4	Un exemple de potentiel séparable	104	3-4	Résonances assistées par un champ oscillant	123
4	Un modèle simple de résonance de Fano–Feshbach	104	4	Quelques expériences récentes	124
4-1	Position du problème	104	4-1	Mesures de précision sur le potassium 39	124
4-2	Recherche des états de diffusion	105	4-2	Résonances orbitales pour l'ytterbium 173	126
4-3	Longueur de diffusion	107	4-3	Le cas des lanthanides	128
VI Caractérisation d'une résonance de Fano–Feshbach		109	Références		131

Introduction

Ce cours est consacré à l'étude des interactions entre atomes neutres. Pris au pied de la lettre, il s'agit d'un programme extrêmement ambitieux puisqu'il recouvre l'ensemble de la physique moléculaire et de la physico-chimie. Mais il n'est bien sûr pas question de réaliser ici ce programme dans toute sa généralité. Nous allons nous intéresser au cas d'atomes froids, pour lesquels la longueur d'onde de de Broglie est beaucoup plus grande que la portée des potentiels inter-atomiques. Cette hypothèse apportera des simplifications considérables en ramenant un potentiel d'interaction compliqué à la connaissance de quelques nombres, comme la longueur de diffusion ou la portée effective.

Dans le cours de cette année, nous allons nous concentrer plus particulièrement sur le problème à deux corps : quelle est la nature de l'interaction entre une paire d'atomes, quel est le lien entre les états liés de cette paire et le résultat d'une collision élastique entre les deux particules, peut-on contrôler et manipuler cette interaction par des champs extérieurs ? Il s'agit là de questions qui sont posées dès que les fondements de la mécanique quantique ont été précisés (HEITLER & LONDON 1927; FEYNMAN 1939), mais qui sont revenues sur le devant de la scène au cours des vingt dernières années, avec les développements spectaculaires de la physique des gaz quantiques.

L'activité de recherche intense sur les gaz quantiques est directement liée à ces interactions : si elles étaient absentes, on aurait affaire au modèle du gaz parfait, un problème intéressant, mais résolu et compris depuis bien longtemps. Les interactions entre atomes viennent changer complètement la donne ; elles sont à l'origine de nouvelles transitions de phase, comme la transition de Kosterlitz-Thouless ou la transition superfluide-isolant de Mott, traitées ici même dans des cours antérieurs. Elles permettent de réaliser des objets composites originaux, comme des solitons ou des tour-

billons quantiques (vortex). La force de ces interactions peut être amenée à la valeur maximale permise par la physique quantique, ce qui établit un lien entre ces gaz d'atomes froids à certains systèmes en interaction forte connus en physique nucléaire ou en physique des particules.

L'étude du problème à deux corps n'est qu'un premier pas vers une compréhension détaillée des gaz quantiques en interaction. Sa richesse suffira à nous occuper dans le cours de cette année, mais cette étude devra être complétée lors d'un cours ultérieur : il nous faudra alors expliquer comment les concepts "à deux corps" que nous allons dégager ici se transcrivent sur les propriétés macroscopiques d'un fluide. Nous remettons également à un prochain cours le problème important mais difficile de la physique à petit nombre de corps (*few-body physics*) : les concepts et les outils que nous allons mettre en place ici serviront naturellement de base à ces développements ultérieurs.

Je remercie chaleureusement Bertrand Evrard et Raphaël Lopes pour leur relecture d'une première version de ces notes.

Chapitre I

Le potentiel d'interaction entre deux atomes

Nous allons dans ce premier chapitre préciser les processus physiques qui régissent l'interaction entre deux atomes : comment ces atomes se comportent-ils quand ils s'approchent l'un de l'autre? Y a-t-il attraction, répulsion, possibilité de former un état lié (dimère)? Ces questions appartiennent autant à la chimie qu'à la physique, mais nous allons voir que les éléments les plus importants pour nous ne sont pas nécessairement ceux qui sont mis en avant dans les cours "traditionnels" de chimie et de physique moléculaire. En particulier, le fait que nous abordions le problème du point de vue des atomes froids et des gaz quantiques va donner un rôle crucial au comportement à longue portée du potentiel d'interaction.

Pour comprendre ce point, rappelons que pour un gaz d'atomes à une température de l'ordre du microkelvin, voire en dessous, la longueur d'onde associée à chaque atome est grande devant la taille usuelle d'une molécule di-atomique. Cette longueur d'onde vaut typiquement plusieurs centaines de nanomètres, à comparer à une taille d'une fraction de nanomètre pour un dimère usuel. La délocalisation des atomes froids, conséquence immédiate de l'inégalité de Heisenberg, entraîne donc un "lissage" du potentiel interatomique, en un sens que nous allons préciser dans les cours qui vont suivre.

Nous allons considérer dans ce chapitre une paire d'atomes préparés chacun dans leur niveau d'énergie électronique fondamental. La description de la collision passe par la détermination du potentiel d'interaction $V(r)$ entre ces deux partenaires, r désignant ici le vecteur joignant leurs centres de masse. Dans le cas le plus général, ce potentiel dépend de l'état

de spin de chacun des deux atomes ; il peut être anisotrope, c'est-à-dire dépendre de l'orientation du vecteur r dans l'espace. Ce sera le cas si l'on considère par exemple des interactions dipolaires magnétiques entre atomes polarisés : si le moment magnétique des deux atomes est orienté selon z , on sait que l'interaction magnétique sera attractive si r est parallèle à l'axe z , et répulsive s'il lui est perpendiculaire. Dans ce chapitre, nous allons nous restreindre pour simplifier au cas d'un potentiel isotrope, où V ne dépend que du module de r . Cette restriction n'est pas bien forte : elle permet de traiter les effets qui sont dominants dans la plupart des situations.

Comme nous l'avons écrit plus haut, le fait de considérer des collisions entre atomes froids fait jouer un rôle important au comportement du potentiel à longue distance. Nous allons donc commencer le cas d'atomes relativement éloignés l'un de l'autre pour montrer que l'interaction correspondante, appelée *interaction de van der Waals*, se comporte comme

$$V(r) = -\frac{C_6}{r^6}, \quad (1)$$

où le coefficient C_6 est positif. Il s'agit donc dans tous les cas d'une interaction attractive : à de rares exceptions près, elle peut à elle seule former des dimères liés, même si les énergies de liaison sont très faibles par rapport aux molécules habituelles que l'on rencontre en chimie.

Nous aborderons ensuite la description de la "vraie" liaison chimique qui apparaît quand les atomes sont proches l'un de l'autre, et qui résulte

de la possibilité pour les électrons externes de sauter d'un atome à l'autre par effet tunnel. Nous examinerons les échelles de longueur et d'énergie associées à cette *interaction d'échange* et nous terminerons par la prise en compte de la nature statistique, fermions ou bosons, des électrons et des noyaux en jeu. Ce dernier point joue évidemment un rôle central pour les gaz quantiques.

Pour garder une taille raisonnable à ce chapitre, nous allons nous limiter au cas homo-nucléaire, c'est-à-dire à deux partenaires de collision identiques. Le cas hétéro-nucléaire est bien sûr très intéressant également et nous renvoyons les lecteurs intéressés vers les articles de revue très complets de WEINER, BAGNATO et al. (1999), KÖHLER, GÓRAL et al. (2006) et CHIN, GRIMM et al. (2010). Par ailleurs, nous ne considérerons ici que des interactions entre atomes neutres. Le problème de l'interaction entre atomes neutres et ions dans le cadre de la physique des gaz froids est passé en revue dans l'article récent de TOMZA, JACHYMSKI et al. (2019).

1 L'interaction de van der Waals

Considérons deux atomes neutres, A et B , séparés par une distance r . Le premier effet, et probablement le plus important du point de vue de la physique des atomes froids, est l'interaction à longue portée qui apparaît entre ces deux atomes lorsqu'ils sont suffisamment éloignés. Le critère "d'éloignement" est obtenu en comparant la distance r à la taille des nuages électroniques de chaque atome, cette taille étant de quelques angströms. On considère que les atomes sont éloignés l'un de l'autre si leurs deux nuages ne se recouvrent pas, c'est-à-dire qu'il n'existe pas de point de l'espace où les fonctions d'onde électronique de A et de B seraient toutes deux significativement non nulles. Quand ce critère est satisfait, les termes d'échange responsables de la liaison chimique que nous étudierons en §4 sont absents et seules importent les interactions de van der Waals.

1-1 L'interaction dipôle-dipôle

On s'intéresse ici à l'interaction électromagnétique de deux systèmes séparés, composés chacun d'un noyau et d'électrons, et chacun de charge

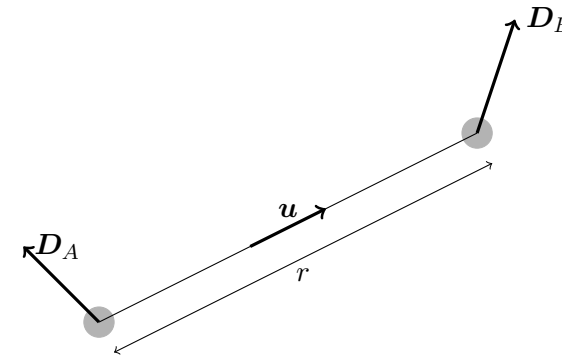


FIGURE 1. Dipôles \mathbf{D}_A et \mathbf{D}_B séparés par une distance r .

totale nulle. La manière la plus commode pour traiter ce problème est de procéder à un développement multipolaire. Le premier terme est l'interaction dipôle-dipôle électrique :

$$U_{\text{dip}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} [\mathbf{D}_A \cdot \mathbf{D}_B - 3(\mathbf{u} \cdot \mathbf{D}_A)(\mathbf{u} \cdot \mathbf{D}_B)], \quad (2)$$

où \mathbf{u} le vecteur unitaire joignant les centres de masse des atomes A et B (figure 1). L'opérateur dipôle \mathbf{D}_A est donné par

$$\mathbf{D}_A = \sum_j q(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_A), \quad (3)$$

où la somme porte sur tous les électrons de l'atome A , et une définition équivalente pour \mathbf{D}_B . Les termes suivants du développement font intervenir une interaction électrostatique quadrupolaire, octupolaire, ainsi que des termes magnétiques générés par les courants électroniques au sein de chaque atome. Pour la discussion qui suit, nous allons nous concentrer sur la contribution du terme (2), qui est dominante.

1-2 Principe du traitement perturbatif

Nous allons procéder ici à un traitement perturbatif de l'interaction dipôle-dipôle donnée en (2), pour déterminer les modifications à l'éner-

gie E_0 de l'état fondamental, modifications que nous noterons $\Delta E_0^{(k)}$, où k est l'ordre de perturbation.

Interactions au premier ordre. Le premier point à signaler est que le dipôle électrique moyen est toujours nul pour un atome isolé placé dans son état fondamental. Ce résultat fondamental résulte de l'invariance par renversement du temps des interactions électromagnétiques responsables de la stabilité atomique. Pour un atome d'hydrogène par exemple, l'état fondamental électronique est l'état 1s dont la fonction d'onde est donnée par

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{e^{-r/a_0}}{\sqrt{\pi a_0^3}}, \quad (4)$$

où nous avons supposé le centre de l'atome placé à l'origine des coordonnées et où $a_0 = \hbar^2/(m_e e^2)$ est le rayon de Bohr, avec m_e la masse de l'électron et $e^2 = q^2/(4\pi\epsilon_0)$. Cette fonction d'onde est à symétrie sphérique et l'on a bien

$$\langle 1s | q\hat{r} | 1s \rangle = 0. \quad (5)$$

Notons que la possible existence d'une dégénérescence de spin électronique ou nucléaire ne modifie pas ce résultat, qui porte sur la partie orbitale des fonctions d'onde atomiques. Il s'ensuit que si l'on prend les deux atomes A et B dans leur état fondamental électronique ψ_0 , la moyenne de l'interaction U_{dip} est toujours nulle

$$\Delta E_0^{(1)} = \langle A : \psi_0; B : \psi_0 | \hat{U}_{\text{dip}} | A : \psi_0; B : \psi_0 \rangle = 0. \quad (6)$$

Au premier ordre de la théorie des perturbations, les deux atomes "ne se voient pas" : il n'y a pas d'énergie d'interaction entre eux.

Interactions au deuxième ordre. La situation est radicalement modifiée quand on va au deuxième ordre de la théorie des perturbations. Avant de décrire la physique qui sous-tend l'interaction qui apparaît à cet ordre, rappelons un résultat mathématique très simple concernant cette théorie des perturbations. Partons d'un hamiltonien \hat{H}_0 , caractérisé par ses états propres et énergies propres $|\psi_n\rangle$ et E_n avec n entier et $E_0 \leq E_1 \leq \dots$. Supposons qu'une perturbation \hat{U} est ajoutée à \hat{H}_0 et cherchons le déplacement d'énergie du niveau fondamental E_0 . Si le terme de premier ordre

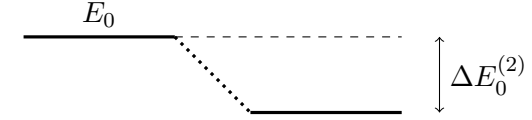


FIGURE 2. Déplacement d'énergie au deuxième ordre pour l'état fondamental donné en (7). Ce terme est toujours négatif.

$\langle \psi_0 | \hat{U} | \psi_0 \rangle$ est nul, comme c'est le cas pour le problème qui nous intéresse [cf (6)], alors le terme dominant, du deuxième ordre en U ,

$$\Delta E_0^{(2)} = - \sum_{n \neq 0} \frac{|U_{0n}|^2}{E_n - E_0}, \quad U_{0n} = \langle \psi_0 | \hat{U} | \psi_n \rangle, \quad (7)$$

est toujours négatif (figure 2) : tous les termes de la somme écrite ci-dessus sont en effets positifs ou nuls si E_0 est l'énergie minimale du système. On en déduit d'emblée que nos deux atomes vont s'attirer, au moins dans une certaine gamme de distances : l'introduction du couplage U va en effet abaisser leur énergie, par rapport à sa valeur pour $r = \infty$.

1-3 Dipôles induits et corrélations entre atomes

Examinons maintenant la physique sous-jacente, responsable de cette attraction. Pour un électron atomique, la moyenne du carré de l'opérateur dipôle n'est pas nulle. En revenant à l'atome d'hydrogène, un calcul simple donne

$$\langle 1s | r^2 | 1s \rangle = 3a_0^2. \quad (8)$$

Dans une image semi-classique, on peut donc se représenter chaque dipôle comme une variable $\mathbf{D}(t)$ aléatoire, de moyenne nulle, mais de variance non nulle. Le dipôle instantané $\mathbf{D}_A(t)$ va créer un champ électrique au niveau de l'atome B qui va répondre en se polarisant : un dipôle induit apparaît dans l'atome B , avec une amplitude reliée à $\mathbf{D}_A(t)$. Ce dipôle induit en B va à son tour créer un champ électrique au niveau de l'atome A , qui va interagir avec le dipôle initial $\mathbf{D}_A(t)$ (on néglige ici les effets de retard dans cet aller-et-retour entre A et B). Dans ce schéma, l'atome B

joue en quelque sorte le rôle de miroir, pour renvoyer vers A une image du dipôle $D_A(t)$ auquel il a donné naissance.

L'interaction entre D_A et le champ électrique fait alors apparaître un terme énergétique en D_A^2 , a priori non nul. Nous avons raisonné ici en regardant l'influence sur lui-même d'un dipôle A fluctuant, via une polarisation de l'atome B . Naturellement, le mécanisme réciproque existe également, avec le dipôle $D_B(t)$ fluctuant, polarisant l'atome A qui lui renvoie un "reflet" de la fluctuation initiale et donne naissance à une interaction en D_B^2 .

Il est instructif de regarder ce même problème sous un angle "plus quantique" en considérant le vecteur d'état au premier ordre de la théorie des perturbations. Rappelons tout d'abord que si un hamiltonien \hat{H}_0 a pour base d'états propres les $|\psi_n\rangle$ d'énergie E_n , et si on ajoute une perturbation statique \hat{U} , l'état $|\psi_n^{(1)}\rangle$ au premier ordre en V s'écrit dans le cas d'un niveau non dégénéré :

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = |\psi_n\rangle + \sum_{k \neq n} \frac{\langle \psi_k | \hat{U} | \psi_n \rangle}{E_n - E_k} |\psi_k\rangle, \quad (9)$$

où nous avons par convention choisie nulle la projection de $|\delta\psi_n^{(1)}\rangle = |\psi_n^{(1)}\rangle - |\psi_n\rangle$ sur $|\psi_n\rangle$ lui-même.

Pour simplifier les notations, prenons le cas de deux atomes d'hydrogène dans leur état fondamental $1s$, chacun d'énergie $E_1 = -E_I$ où $E_I = e^2/2a_0 = 13.6$ eV désigne l'énergie d'ionisation d'un atome d'hydrogène. L'état non perturbé est

$$|\Psi\rangle = |A : 1s; B : 1s\rangle \equiv |1s; 1s\rangle. \quad (10)$$

Posons que l'axe AB est parallèle à l'axe z de sorte que \hat{U}_{dip} s'écrit

$$\hat{U}_{\text{dip}} = \frac{e^2}{r^3} [\hat{x}_A \hat{x}_B + \hat{y}_A \hat{y}_B - 2\hat{z}_A \hat{z}_B], \quad (11)$$

où $\hat{x}_A, \hat{y}_A, \hat{z}_A$ désignent les trois composantes de l'opérateur position de l'électron de l'atome A (et idem pour B).

Partant de l'état fondamental $1s$ (moment cinétique 0), les opérateurs position $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ ont un élément de matrice non nul uniquement avec les

états p (moment cinétique 1). L'élément dominant dans la somme (9) est obtenu quand on considère le premier état excité $2p$, correspondant au nombre quantique principal $n = 2$, d'énergie $E_2 = -E_I/4$. Nous nous limitons pour simplifier à la contribution de cet état. Nous introduisons par ailleurs la base du niveau p composée des états $p_{\alpha'}$ $\alpha = x, y, z$ usuels en chimie pour un espace de moment cinétique $J = 1$. Nous allons également utiliser que $\langle 2p_x | \hat{x} | 1s \rangle = \langle 2p_y | \hat{y} | 1s \rangle = \langle 2p_z | \hat{z} | 1s \rangle$ et $\langle 2p_{\alpha} | \hat{r}_{\beta} | 1s \rangle = 0$ si $\alpha \neq \beta$.

Dans ces conditions, il y a uniquement 3 termes qui contribuent à l'expression générique (9) au premier ordre en U_{dip} :

$$|\Psi^{(1)}\rangle = |1s; 1s\rangle + \sum_{\alpha=x,y,z} \frac{\langle 2p_{\alpha}; 2p_{\alpha} | \hat{U}_{\text{dip}} | 1s; 1s \rangle}{2E_1 - 2E_2} |2p_{\alpha}; 2p_{\alpha}\rangle \quad (12)$$

ou encore

$$|\Psi^{(1)}\rangle = |1s; 1s\rangle - \epsilon \left(|2p_x; 2p_x\rangle + |2p_y; 2p_y\rangle - 2|2p_z; 2p_z\rangle \right). \quad (13)$$

avec

$$\epsilon = \frac{e^2}{2r^3} \frac{(\langle 2p_z | \hat{z} | 1s \rangle)^2}{E_2 - E_1}, \quad \epsilon > 0. \quad (14)$$

L'expression (13) est intéressante car elle montre bien les corrélations quantiques qui apparaissent entre les deux atomes. Pris de manière individuelle, le moment dipolaire de chaque atome reste nul à cet ordre du calcul : $\langle \Psi^{(1)} | \hat{x}_A | \Psi^{(1)} \rangle = 0$. En revanche, si l'atome A est trouvé dans l'état $2p_{x'}$ alors on voit que l'atome B se trouve également dans l'état $2p_x$. Par ailleurs, l'amplitude de probabilité $-\epsilon$ pour trouver $|2p_x; 2p_x\rangle$ a le signe opposé à celle de l'état de départ $|1s; 1s\rangle$. Cela entraîne que les deux dipôles selon x sont donc anti-corrélés, c'est-à-dire qu'ils ont des sens opposés (figure 3) :

$$\langle \Psi^{(1)} | \hat{x}_A \hat{x}_B | \Psi^{(1)} \rangle = -2\epsilon (\langle 1s | \hat{x} | 2p_x \rangle)^2 < 0. \quad (15)$$

Sachant que les centres de ces dipôles sont situés sur une droite parallèle à z (figure 3, gauche), on sait que c'est une configuration attractive. Il en va de même pour la direction y . Les dipôles selon z sont au contraire positivement corrélés : $\langle \hat{z}_A \hat{z}_B \rangle > 0$ (figure 3, droite). Cela correspond là aussi à une configuration attractive, puisque l'axe z est parallèle à l'axe AB .

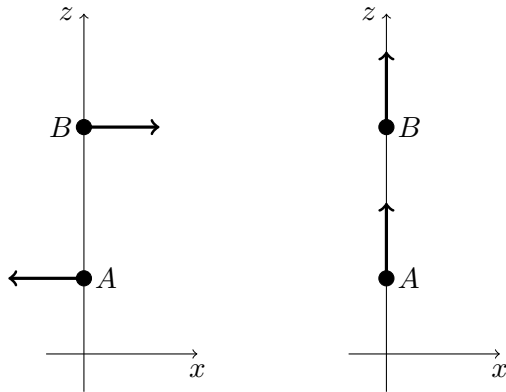


FIGURE 3. Gauche : dipôles induits par la contribution en $|2p_x; 2p_x\rangle$ à l'état (13). Droite : idem pour la contribution en $|2p_z; 2p_z\rangle$.

1-4 Le coefficient de van der Waals C_6

Passons maintenant à la discussion de l'énergie d'interaction proprement dite. Puisque cette énergie est obtenue au deuxième ordre en U_{dip} [cf. eq. (7)] et que U_{dip} est lui-même proportionnel à $1/r^3$, il va de soi que l'énergie varie comme $1/r^6$ et se met donc sous la forme proposée pour la première fois par LONDON (1930) (figure 4) :

$$V(r) = -\frac{C_6}{r^6}. \quad (16)$$

La détermination précise du coefficient C_6 passe par un calcul numérique des fonctions d'onde des états excités atomiques, puis l'estimation des éléments de matrice de l'opérateur dipôle électrique entre l'état fondamental et ces états excités. On pourra consulter par exemple :

- Pour l'hydrogène : KOLOS & ROTHAAAN 1960
- Pour l'hélium et autres gaz rares : TANG, TOENNIES et al. 1995; TANG & TOENNIES 2003; ZHAO & TRUHLAR 2006.
- Pour les alcalins : DEREVIANKO, BABB et al. (2001) et MITROY & BROMLEY (2003), COXON & HAJIGEORGIOU (2010)

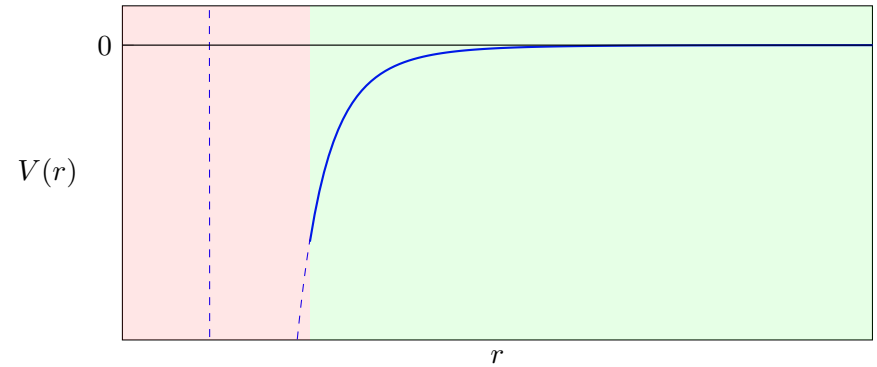


FIGURE 4. Interaction de van der Waals $V(r) = -C_6/r^6$. Cette interaction est dominante à longue distance (zone colorée en vert). À courte distance (zone colorée en rouge), l'interaction d'échange (§ 4) puis la répulsion entre noyaux deviennent prépondérantes.

- Pour les alcalino-terreux : MITROY & BROMLEY 2003; PORSEV & DEREVIANKO 2006; LI, XIE et al. 2010; YIN, LI et al. 2010; HEAVEN, MERRITT et al. 2011
- Pour l'erbium et le dysprosium : LEPERS, WYART et al. 2014; LI, WYART et al. 2017 (une légère anisotropie apparaît dans ce cas du fait de la structure électronique complexe du niveau fondamental).

Le but de cette section est de donner une estimation simple du coefficient C_6 pour des atomes couramment utilisés dans les expériences d'atomes froids, comme les alcalins (un électron périphérique) ou les alcalino-terreux (deux électrons périphériques).

Pour obtenir cette estimation, nous allons utiliser la même approximation qu'au paragraphe précédent (§ 1-3), lors de notre discussion des corrélations présentes dans l'état perturbé. Nous allons supposer que dans la somme sur tous les états excités qui apparaît dans le déplacement de l'énergie à l'ordre 2, la contribution essentielle provient de la raie de résonance de l'atome, qui relie l'état fondamental g à un niveau excité e particulier. Modélisons de plus cette raie comme une transition depuis l'état fondamental de moment cinétique $J_g = 0$ vers le niveau excité de moment

cinétique $J_e = 1$; le niveau $|e\rangle$ correspond donc à un espace de dimension 3, dont une base possible est celle des trois orbitales $|e_\alpha\rangle$, $\alpha = x, y, z$, déjà utilisées plus haut.

On note $\omega = (E_e - E_g)/\hbar$ la fréquence de la transition retenue et on restreint donc la somme à un seul niveau (soit trois états)

$$\Delta E^{(2)} = - \sum_{\alpha=x,y,z} \frac{|\langle e_\alpha; e_\alpha | \hat{U}_{\text{dip}} | g; g \rangle|^2}{2\hbar\omega}. \quad (17)$$

Le numérateur fait apparaître les éléments de matrice $\langle e_\alpha | \hat{D}_\alpha | g \rangle$ qui interviennent également dans l'expression de la largeur naturelle (inverse de la durée de vie) du niveau e , calculée à l'approximation dipolaire électrique :

$$\Gamma = \frac{\omega^3 d^2}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3}, \quad (18)$$

où d est le dipôle réduit entre g et e : $d = \langle e | D | g \rangle$.

Insérons l'expression (11) du potentiel \hat{V} dans le déplacement d'énergie (17). Les contributions de \hat{D}_x , \hat{D}_y , \hat{D}_z se somment avec les poids 1 : 1 : 4 pour donner

$$\Delta E^{(2)} = - \frac{27}{16} \frac{\Gamma}{\omega} \frac{\hbar\Gamma}{(kr)^6} \quad (19)$$

où $k = \omega/c = 2\pi/\lambda$ est le nombre d'onde de la transition de fréquence ω et de longueur d'onde λ . Cette expression très simple fait donc ressortir la loi d'échelle $C_6 \propto \Gamma^2 \lambda^7$.

La table 1 donne la valeur de C_6 approchée obtenue par la loi (19), comparée aux résultats numériques les plus précis (voir aussi la figure 5). Rappelons que les largeurs naturelles $\Gamma/2\pi$ des raies de résonance sont typiquement de l'ordre de 5 à 50 MHz (durée de vie de e de 3 à 30 ns), et les longueurs d'onde correspondantes sont de l'ordre d'une fraction de micron. Le rapport Γ/ω , qui constitue le petit paramètre sans dimension intervenant dans le développement perturbatif et qui figure dans (19), est donc $\sim 3 \times 10^{-9} - 3 \times 10^{-8}$.

Pour tous les atomes de cette table, l'accord est excellent (erreur inférieure à 20%) sauf pour les atomes de la famille des lanthanides comme l'erbium, le dysprosium et l'ytterbium pour lequel l'approxima-

système	C_6 [u.a.]	$\Gamma/2\pi$ [MHz]	λ [nm]	C_6 approché [u.a.]
Li-Li	1389	5.87	671	1340
Na-Na	1556	9.80	589	1500
K-K	3897	6.04	767	3610
Rb-Rb	4691	6.07	780	4100
Cs-Cs	6870	5.22	852	5629
Mg-Mg	627	80.9	235	630
Ca-Ca	2121	34.6	423	1840
Sr-Sr	3103	32.0	461	2750
Er-Er	1760	29.7	401	930
Dy-Dy	2275	32.2	421	1550
Yb-Yb	1929	29	399	860

TABLE 1. Valeurs du coefficient de van der Waals C_6 pour certaines espèces atomiques fréquemment utilisées dans les expériences d'atomes froids. La colonne 2 indique la valeur trouvée dans la littérature, résultant d'une analyse détaillée sommant les contributions des différentes transitions atomiques (voir les différentes références dans le texte). La colonne 5 donne la valeur trouvée en se restreignant à la raie de résonance principale [cf. eq. (19)], dont les caractéristiques (largeur et longueur d'onde) sont présentées en colonnes 3 et 4. Dans la littérature, C_6 est traditionnellement exprimé en unités atomiques (u.a.), c'est-à-dire $E_0 a_0^6$ avec $E_0 = e^2/a_0 = 1$ Hartree. On a $a_0 = 0.5292 \text{ \AA}$ et $e^2/a_0 = 27.21 \text{ eV}$, de sorte que l'unité atomique pour C_6 vaut $9.55 \times 10^{-80} \text{ Jm}^6$. Rappelons qu'on a posé dans tout ce cours $e^2 = q^2/4\pi\epsilon_0$ avec $q = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$.

tion consistant à se limiter à une seule raie de résonance est problématique (SAFRONOVA, PORSEV et al. 2012; PORSEV, SAFRONOVA et al. 2014).

Au delà de l'interaction dipôle-dipôle. Le terme d'interaction dipôle-dipôle n'est que le premier élément du développement multipolaire, qui comprend un nombre infini de termes, en $-C_{2n}/r^{2n}$ avec $n = 3, 4, 5, \dots$, chaque valeur de n correspond à un ordre multipolaire donné : $n = 3$ pour le dipôle, $n = 4$ pour le quadrupôle, etc. Les coefficients C_{2n} sont appelés *coefficients de dispersion*. Pour les discussions que nous mènerons dans ce cours, nous nous contenterons de garder le premier terme $-C_6/r^6$ qui est dominant à longue distance, mais une comparaison précise du potentiel

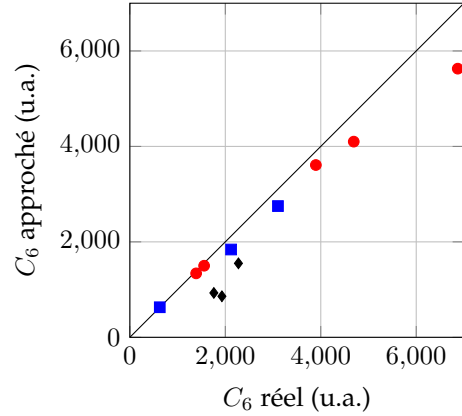


FIGURE 5. Relation entre la valeur mesurée expérimentalement pour le coefficient C_6 et la valeur approchée (19). On a repris ici les valeurs de la table 1. Les disques rouges correspondent aux alcalins, les carrés bleus aux alcalino-terreux et les losanges noirs aux lanthanides.

calculé avec les mesures expérimentales nécessite de prendre en compte plusieurs termes de cette somme (par exemple jusqu'à $n = 12$ dans TANG, TOENNIES et al. (1995) pour le potentiel He-He). Notons par ailleurs une expression de récurrence approchée reliant les différents coefficients de dispersion :

$$C_{2n} \approx \left(\frac{C_{2n-2}}{C_{2n-4}} \right)^3 C_{2n-6} \quad (20)$$

qui permet de calculer tous ces coefficients une fois les trois premiers connus [voir TANG, TOENNIES et al. (1995) et refs. in].

Effets de retard. Nous avons expliqué l'origine de l'interaction de van der Waals en partant du dipôle instantané de l'atome A qui crée un champ polarisant l'atome B , et ce dipôle induit qui crée en retour un champ sur l'atome A . Ce faisant, nous avons négligé tout effet de retard dans l'établissement de ces champs. Il s'agit bien sûr d'une approximation qui n'est valable que si les atomes ne sont pas trop éloignés. Plus précisément, nous avons vu que la dynamique de chaque atome est dominée par sa transition

de résonance de fréquence ω . Si le temps de propagation r/c du champ électromagnétique entre les deux atomes est petit devant $1/\omega$, il sera légitime de négliger le déphasage induit par cette propagation. Le critère de validité de la loi en $-C_6/r^6$ est donc donné par :

$$\text{Effets de retard négligeables si } \frac{r}{c} \ll \frac{1}{\omega} \Leftrightarrow kr \ll 1. \quad (21)$$

Pour des atomes plus écartés, les effets de retards doivent être pris en compte et conduisent au remplacement de la loi en $1/r^6$ par une décroissance plus rapide en $1/r^7$ (CASIMIR & POLDER 1948). Notons toutefois que ces effets de retard sont en pratique extrêmement faibles et ne jouent en particulier pas de rôle significatif dans la détermination des longueurs de diffusion que nous étudierons dans un prochain cours. Pour s'en convaincre, on pourra estimer l'énergie d'interaction (19) pour $kr = 1$ (on trouve des énergies de l'ordre du picokelvin).

2 Interaction de vdW pour des atomes excités

Dans ce cours, nous allons essentiellement nous intéresser au cas où les atomes en interaction sont placés dans leur état électronique fondamental. Néanmoins, il peut être utile à ce stade de dire quelques mots sur le cas où au moins un des deux atomes est placé dans un état électronique excité.

2-1 Paire d'atomes avec une excitation électronique

Nous commençons notre étude dans le cas où un seul des deux atomes est dans un état électronique excité. Pour simplifier la discussion, nous conservons la modélisation utilisée précédemment d'une transition atomique $J_g = 0 \leftrightarrow J_e = 1$. Nous allons voir que la différence majeure par rapport au cas précédent est que le couplage dipôle-dipôle agit maintenant à l'ordre 1, et qu'il donne donc naissance à une interaction en $1/r^3$, à plus grande portée que pour des atomes dans leur état fondamental.

Le sous-espace associé à la situation physique qui nous intéresse est de dimension 6, avec comme base possible :

$$\{|g; e_\alpha\rangle, |e_\alpha; g\rangle\}, \quad \alpha = x, y, z. \quad (22)$$

En l'absence de couplage, ce sous-espace est dégénéré. Pour prendre en compte le couplage \hat{U}_{dip} à l'ordre 1 de la théorie des perturbations, il faut diagonaliser la matrice 6×6 correspondant à la restriction de \hat{U}_{dip} au sous-espace engendré par (22).

Fort heureusement, cette diagonalisation est moins complexe qu'il n'y paraît. Prenons comme précédemment l'axe z parallèle au vecteur joignant A à B . On constate que pour un indice α donné, l'opérateur \hat{U}_{dip} n'a de composante non nulle qu'entre $|g; e_\alpha\rangle$ et $|e_\alpha; g\rangle$ avec par exemple :

$$\langle g; e_x | \hat{U}_{\text{dip}} | e_x; g \rangle = \frac{e^2}{r^3} (\langle g | \hat{x} | e_x \rangle)^2 = \frac{3}{4} \frac{\hbar\Gamma}{(kr)^3} \quad (23)$$

avec un résultat identique quand on fait la substitution $x \rightarrow y$, et un résultat multiplié par -2 quand on fait la substitution $x \rightarrow z$.

La diagonalisation de la matrice 6×6 se ramène donc à la diagonalisation de 3 sous-matrices 2×2 :

$$[V_{x,y}] = \frac{3}{4} \frac{\hbar\Gamma}{(kr)^3} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad [V_z] = -2[V_{x,y}]. \quad (24)$$

Cette diagonalisation est immédiate et donne les énergies et états propres suivants (avec un décalage global de $\hbar\omega$ par rapport à l'état fondamental $|g; g\rangle$) :

$$E = \pm \frac{3}{4} \frac{\hbar\Gamma}{(kr)^3} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (|e_\alpha; g\rangle \pm |g; e_\alpha\rangle), \quad \alpha = x, y \quad (25)$$

et

$$E = \pm \frac{3}{2} \frac{\hbar\Gamma}{(kr)^3} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (|e_z; g\rangle \mp |g; e_z\rangle). \quad (26)$$

Ce résultat, qui est tracé sur la figure 6, appelle plusieurs remarques :

- La dépendance $(1/r^3)$ vis-à-vis de la distance r est beaucoup moins forte que pour le cas d'une paire d'atomes électronique dans leur état fondamental $(1/r^6)$. Ce potentiel se fera donc sentir à plus grande distance.
- Ce potentiel apparaît au premier ordre de la théorie des perturbations, alors que celui trouvé en (19) venait du deuxième ordre. C'est pourquoi le facteur $\Gamma/\omega \sim 10^{-7}$ qui figurait dans (19) est absent ici.

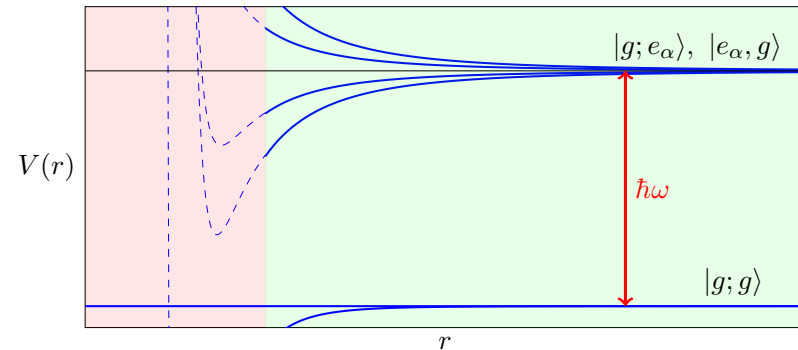


FIGURE 6. Niveaux d'énergie d'une paire d'atomes avec une excitation électronique pour une transition modèle $J_g = 0 \leftrightarrow J_e = 1$.

- Les états apparaissant dans (25) et (26) font intervenir l'état électronique excité e qui est instable radiativement et qui peut se désexciter en émettant un photon, avec une durée de vie Γ^{-1} . Ces états propres sont donc également instables. Le calcul précis de leur durée de vie nécessite de mettre en place un formalisme élaboré et nous ne le ferons pas ici. Notons simplement que si on évalue l'élément de matrice de l'opérateur dipôle entre chacun de ces états et l'état fondamental $|g; g\rangle$, on constate que trois de ces états conduisent à une valeur nulle : ce sont des *états sub-radiants*, de grande durée de vie. Pour les trois autres états, le dipôle est multiplié par $\sqrt{2}$ par rapport au cas d'un atome isolé ; leur durée de vie est donc réduite d'un facteur 2, ce sont des *états super-radiants*.

2-2 Interaction de vdW pour des atomes de Rydberg

Disons maintenant quelques mots du cas où les atomes sont chacun préparés dans un état excité. Pour fixer les idées, considérons des atomes alcalins et supposons que l'électron externe de chaque atome été porté dans un état très excité $|e\rangle \equiv |n, \ell, j, m\rangle$ avec $n \gg 1$, c'est-à-dire un état de Rydberg. Si les atomes sont suffisamment éloignés l'un de l'autre, on peut toujours traiter perturbativement l'interaction dipôle-dipôle électrique \hat{U}_{dip} entre

les deux. Comme précédemment, le premier terme non nul du développement de l'énergie apparaît à l'ordre 2 :

$$\Delta E = - \sum_{e', e''} \frac{|\langle e', e'' | \hat{U}_{\text{dip}} | e, e \rangle|^2}{E_{e'} + E_{e''} - 2E_e}, \quad (27)$$

où la somme porte sur tous les états possibles pour les électrons externes des deux atomes. En pratique, l'élément de matrice de l'opérateur dipôle électrique qui apparaît au numérateur est régi par des règles de sélection qui restreignent fortement la classe d'états éligibles. Par exemple, si $|e\rangle$ est un état s , de moment cinétique orbital $\ell = 0$, les seuls états $|e'\rangle, |e''\rangle$ qui vont contribuer sont des états p , de moment cinétique orbital $\ell = 1$.

Comme l'opérateur \hat{U}_{dip} est proportionnel à $1/r^3$, où r est la distance entre les deux atomes, le déplacement d'énergie $\Delta E(r)$ peut toujours se mettre sous la forme $\Delta E = -C_6/r^6$. Toutefois, contrairement au cas où les deux atomes étaient dans leur état fondamental et où l'interaction de van der Waals était toujours attractive ($C_6 > 0$), on ne peut cette fois-ci rien affirmer en ce qui concerne le signe de C_6 . Les dénominateurs d'énergie qui interviennent dans (27) peuvent en effet être aussi bien négatifs que positifs.

En fait, il arrive bien souvent que la somme intervenant dans (27) soit dominée par un seul terme, tel que $E_{e'} + E_{e''}$ soit très proche de $2E_e$. SAFFMAN, WALKER et al. (2010) dans leur article de revue donne l'exemple de l'état $|e\rangle = |60p_{3/2}\rangle$ du rubidium, pour lequel le terme prépondérant de la somme vient de la paire $|60s, 61s\rangle$, le dénominateur d'énergie n'étant que de $h \times 0.3$ GHz.

Nous n'allons pas décrire en détail ici cette interaction entre atomes de Rydberg car il s'agit d'un sujet suffisamment riche pour mériter un cours à lui seul. Nous mentionnerons simplement deux points qui le démarque radicalement du cas d'atomes dans leur état fondamental :

- Le coefficient C_6 est considérablement plus grand que celui trouvé pour l'état fondamental. Cette augmentation résulte de deux facteurs : (i) le numérateur de (27) fait intervenir l'élément de matrice de l'opérateur position entre un état $|n, \ell\rangle$ et un état voisin $|n', \ell \pm 1\rangle$ avec $n' \approx n$. Cet élément de matrice varie comme n^2 , de sorte que le numérateur de (27) varie comme $(n^2)^4 = n^8$. (ii) Le dénominateur de (27)

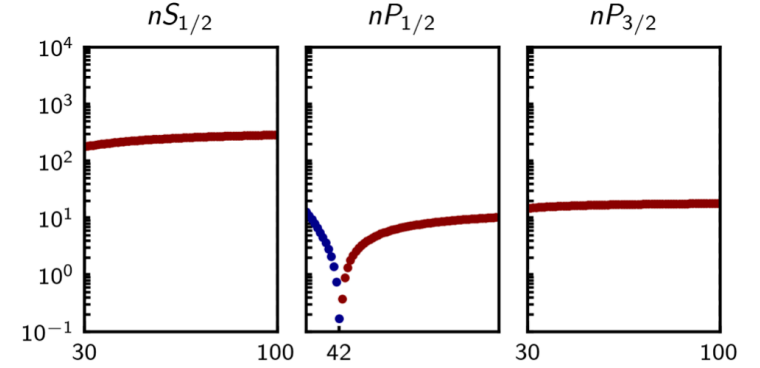


FIGURE 7. Test de la loi d'échelle en n^{11} du coefficient $|C_6|$ pour une paire d'atomes de rubidium placés dans un état de Rydberg. On trace $|C_6|/(n/60)^{11}$ en fonction du nombre quantique principal n . La loi d'échelle est bien vérifiée pour une paire d'atomes dans l'état $|ns, ns\rangle$ ou $|np_{3/2}, np_{3/2}\rangle$. Dans le cas de paires $|np_{1/2}, np_{1/2}\rangle$, des compensations accidentelles dans les différentes contributions à C_6 conduisent à une quasi-annulation de ce coefficient pour $n = 42$. Figure extraite de la thèse de Sylvain de Léséleuc, Université de Paris Saclay, 2018.

fait intervenir des différences d'énergie d'états hydrogénoïdes voisins. Comme l'énergie de chaque état varie comme $1/n^2$, cette différence varie comme $1/n^3$. Au final, on trouve donc que le coefficient varie comme $\frac{n^8}{1/n^3} = n^{11}$, un exposant rarement rencontré dans les lois d'échelle en physique! Nous montrons sur la figure 7 la vérification de cette loi d'échelle.

- Le raisonnement qui précède est basé sur la théorie des perturbations. Mais la très grande valeur prédite pour C_6 indique que quand les atomes se rapprochent, le déplacement d'énergie ΔE va rapidement devenir de l'ordre des différences d'énergie $E_{e'} + E_{e''} - 2E_e$ qui interviennent au dénominateur de (27). Dès que c'est le cas, la théorie perturbative ne peut plus être appliquée et on bascule vers un régime où le potentiel d'interaction varie comme $1/r^3$, comme dans le paragraphe précédent (§2-1) consacré à l'interaction dipôle-dipôle résonnante. On qualifie cette bascule de transition du régime de van der Waals vers le régime de Förster (WALKER & SAFFMAN 2008).

3 Les dimères de van der Waals

3-1 Quand la liaison covalente est absente

En chimie, l'interaction de van der Waals n'est généralement qu'une petite contribution à l'énergie de liaison d'une molécule. Les termes dominants de liaison chimique, covalente ou ionique, proviennent des échanges d'électrons entre atomes. Ces échanges, que nous aborderons en §4, ne se produisent que lorsque les nuages électroniques des atomes en présence se recouvrent, typiquement pour des distances r inférieures à quelques angströms. Ils conduisent à des puits de potentiel, c'est-à-dire des énergies de liaison des molécules, bien supérieures à ce que produit l'interaction de van der Waals. Par exemple, pour $C_6 = 100$ unités atomiques, on trouve que le puits de potentiel créé par l'attraction de van der Waals à une distance $r = 5 \text{ \AA}$ vaut $6 \times 10^{-22} \text{ J}$, soit 4 meV. Une liaison chimique covalente typique conduit à des énergies de liaison qui plutôt sont de l'ordre de l'électron-volt.

Il existe néanmoins toute une catégorie d'atomes, les gaz rares ou les alcalino-terreux par exemple, pour lesquels la liaison covalente ne peut pas se produire car leur couche atomique périphérique est complète : le processus d'échange à la base de la liaison chimique est donc bloqué. On lit dans certains ouvrages qu'en conséquence, la molécule di-atomique construite avec ces atomes, He_2 ou Be_2 , n'existe pas. Cette affirmation est en toute rigueur erronée : l'édifice He_2 ou Be_2 existe et il est stable, dans le sens qu'il a une énergie inférieure à celle de deux atomes infiniment séparés. Son existence repose presque entièrement sur l'attraction de van der Waals, le recouvrement des nuages électroniques à courte distance créant essentiellement un potentiel répulsif.

3-2 L'exemple des gaz rares

Un modèle simple d'énergie d'interaction entre deux atomes de gaz rares a été proposé par TANG & TOENNIES (1984), puis approfondi et justifié à partir des premiers principes par plusieurs auteurs. On pourra consulter TANG & TOENNIES (2003) pour une description détaillée de ce potentiel appelé désormais TT (Tang-Toennies). L'idée de ce potentiel est (i) de partir

du développement

$$-\sum_{n=3}^N \frac{C_{2n}}{r^{2n}} \quad (28)$$

à longue distance, (ii) de l'écranter quand r se rapproche de 0 pour éviter sa divergence, et (iii) de lui substituer un potentiel à courte portée répulsif (potentiel de Born-Mayer), empêchant les noyaux de trop se rapprocher l'un de l'autre. En plus des coefficients C_{2n} intervenant dans (28), il faut se donner deux paramètres, A et b , pour décrire cet écrantage et cette répulsion à courte distance.

Le potentiel TT s'écrit plus précisément

$$V(r) = Ae^{-br} - \sum_{n=3}^N f_n(br) \frac{C_{2n}}{r^{2n}} \quad (29)$$

où chaque fonction d'écranage $f_n(x)$

$$f_n(x) = 1 - e^{-x} \sum_{k=0}^{2n} \frac{x^k}{k!} \quad (30)$$

passé continûment de 0 à 1 quand r augmente de 0 à l'infini. En pratique, la restriction à $N = 5$, qui revient à ne garder que les termes dipolaires, quadrupolaires et octupolaires, donne une très bonne approximation du potentiel réel (figure 8, gauche). Une fois N fixé, les coefficients A et b sont ajustés pour placer la position r_{\min} du minimum du potentiel et sa profondeur V_{\min} aux valeurs déterminées à partir de résultats expérimentaux ou numériques [voir BARROW & AZIZ 1988 pour un exemple de cette détermination].

On a reporté sur la figure 8 (droite) le potentiel obtenu pour les différents gaz rares. On voit que la profondeur du puits de potentiel V_{\min} et la position r_{\min} de ce minimum deviennent de plus en plus grandes quand on se déplace vers le bas du tableau périodique. Les valeurs des coefficients C_6 sont reportées dans la table 2. Ces valeurs sont extraites de TANG & TOENNIES (2003), et on pourra également consulter GERBER (2006).

Un point important est que pour chaque espèce de gaz rares, y compris l'hélium ^4He qui correspond au puits le moins profond, ce potentiel d'interaction donne naissance à des états liés [3 états liés pour Ne_2 , 6 états liés

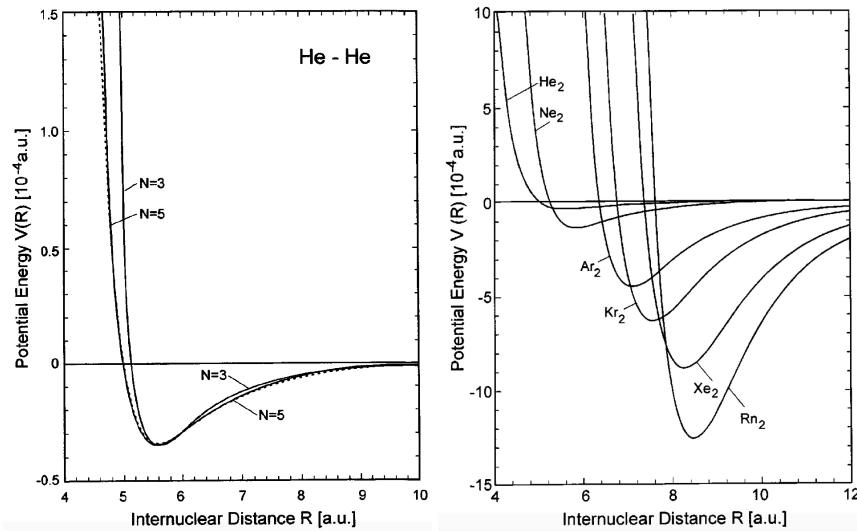


FIGURE 8. Gauche : potentiel d'interaction entre deux atomes d'hélium, obtenu en ne gardant que le terme dipôle-dipôle ($N = 3$) dans (28), comparé au résultat obtenu avec les interactions dipolaires, quadrupolaires et octupolaires ($N = 5$). Le potentiel en pointillé est déterminé de manière à ajuster au mieux les données expérimentales. Droite : Potentiel d'interaction entre atomes de gaz rares. Les données sont tracées en unités atomiques, $a_0 = 0.5292 \text{ \AA}$ pour les distances et $e^2/a_0 = 27.21 \text{ eV}$ pour les énergies. Figures extraites de TANG & TOENNIES 2003.

pour Ar_2 par exemple (OGILVIE & WANG 1992)]. Les molécules X_2 (avec $\text{X}=\text{atome de gaz rare}$) existent donc bien, même si leur énergie de liaison est faible : le plus lié est le radon avec un puits de potentiel de 13×10^{-4} unités atomiques, soit 35 meV (400 Kelvins). Le seul dimère manquant à l'appel est ${}^3\text{He}_2$, qui interagit avec le même potentiel que ${}^4\text{He}_2$, mais pour lequel les fluctuations quantiques liées à l'énergie cinétique sont plus importantes (facteur 3/4 sur la masse), ce qui fait disparaître l'état lié.

Faute de lasers adéquats, on ne sait pas encore refroidir et piéger les gaz rares optiquement, au moins quand ils sont dans leur état électronique fondamental. Mais si cela devient possible, il est intéressant de constater

système	r_{\min}	$V_{\min} \times 10^4$	C_6
He-He	5.6	0.35	1.5
Ne-Ne	5.8	1.3	6.4
Ar-Ar	7.1	4.5	64
Kr-Kr	7.6	6.4	130
Xe-Xe	8.3	9.0	290
Rn-Rn	8.5	13	420
Be-Be	4.8	36.0	214
Mg-Mg	7.4	19.6	627
Ca-Ca	8.1	50.1	2121
Sr-Sr	8.8	49.3	3103

TABLE 2. Paramètres des dimères de van der Waals formés à partir des gaz rares et d'alcalino-terreux. Ces données sont en unités atomiques, $a_0 = 0.5292 \text{ \AA}$ pour les distances et $e^2/a_0 = 27.21 \text{ eV}$ pour les énergies.

que les gaz ainsi obtenus seront en interaction relativement forte, au moins pour les éléments les plus lourds. En effet, comme nous allons le voir dans la suite, la longueur de diffusion, *i.e.* le paramètre caractérisant les interactions entre atomes à basse température, varie comme $(C_6)^{1/4}$. Or, le coefficient C_6 du radon par exemple (400 unités atomiques) n'est que 3 à 10 fois inférieur à celui d'atomes alcalins, en dépit du fait que pour ces derniers, la liaison covalente donne naissance à des puits de potentiel 100 fois plus profonds. Sauf résonance de diffusion particulière, la longueur de diffusion pour le radon différera au plus d'un facteur 2 de celle des alcalins. Il faut donc se méfier de l'intuition issue de la chimie à température ambiante lorsqu'on aborde la physique des interactions entre atomes ultra-froids.

On notera par ailleurs sur la table 2 que les dimères de gaz rares sont de "grosses molécules". La distance entre atomes pour la molécule He_2 est 4 fois plus grande que pour la molécule de di-hydrogène H_2 . Cela provient bien sûr de la nature du potentiel.

3-3 Etude expérimentale de la molécule He_2

L'existence possible du dimère d'hélium a longtemps été un sujet de controverse. La question a été définitivement tranchée dans une belle ex-

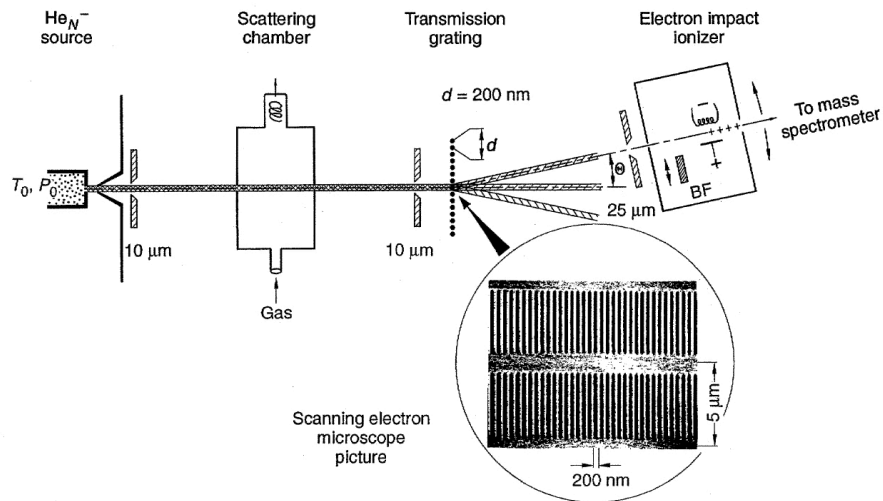


FIGURE 9. Schéma expérimental utilisant la diffraction d'ondes de matière par un réseau pour détecter la présence de dimères et de trimères d'hélium dans un jet supersonique d'hélium atomique. Figure extraite de SCHÖLLKOPF & TOENNIES (1994).

périence de physique ondulatoire par SCHÖLLKOPF & TOENNIES (1994). Dans cette expérience, un jet supersonique d'hélium est formé à partir d'un container à haute pression (15 bar) percé d'un trou de diamètre 5 microns. Le jet sortant par cet orifice se propage dans le vide, il se refroidit du fait de la détente supersonique et devient donc quasi-monocinétique ($\Delta v/v \lesssim 5\%$). La longueur d'onde associée à chaque type de particule (atome, dimère, trimère), $\lambda = h/mv$, est alors bien définie. Ainsi, pour une température de 30 K, on a $\lambda = 0.18$ nm pour les atomes He.

Ce jet est collimaté par deux fentes de largeur 10 microns, situées à 47 cm l'une de l'autre, puis il traverse un réseau périodique sur lequel les particules peuvent être diffractées (figure 9). La période du réseau est $d = 200$ nm et on s'attend à observer des pics de diffraction à des angles $\theta_n \approx n\lambda/d$.

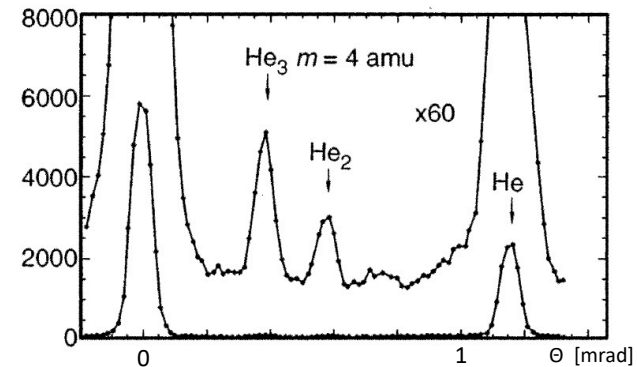


FIGURE 10. Distribution angulaire des particules diffractées par le réseau. Comme le jet est monocinétique, la comparaison des angles de diffraction permet de remonter directement à la masse des particules diffractées. Le grand pic de gauche correspond au jet non diffracté, et le grand pic de droite à l'ordre 1 de la diffraction pour les atomes d'hélium. Les deux petits pics intermédiaires révèlent l'existence des dimères He₂ et des trimères He₃. Figure extraite de SCHÖLLKOPF & TOENNIES (1994).

Un exemple de signal est montré sur la figure 10. On y voit un pic principal à gauche, correspondant aux particules non diffractées. À droite, pour un angle θ_1 , le grand pic correspond au premier ordre ($n = 1$) de diffraction des atomes. Entre ces deux grands pics se trouve le signal intéressant. On voit deux pics à $\theta_2 = \theta_1/2$ et $\theta_3 = \theta_1/3$, qui correspondent à des particules dont la longueur d'onde est respectivement 2 et 3 fois plus faible que celles des atomes. Il s'agit respectivement du dimère et du trimère recherchés, qui vont à la même vitesse que les atomes du fait des collisions en sortie de la source, mais qui ont une masse 2 et 3 fois plus grande.

Le dimère d'hélium est un bel exemple des objets qui nous intéressent dans ce cours. En particulier, son énergie de liaison ($\sim 10^{-7}$ eV) est beaucoup plus faible que la profondeur du puits de potentiel visible sur la figure 8 ($\sim 10^{-3}$ eV), ce qui indique qu'il n'est que très marginalement lié (GRISENTI, SCHÖLLKOPF et al. 2000). Corrélativement, la distance moyenne entre les deux atomes est ~ 50 Å, beaucoup plus grande

que la distance $r_{\min} \sim 3 \text{ \AA}$ à laquelle l'énergie d'interaction est minimale. Cela constitue la signature d'une résonance de diffusion, une notion sur laquelle nous aurons l'occasion de revenir en profondeur dans les chapitres qui vont suivre.

Signalons également que le trimère est lui aussi un objet fascinant. Il s'agit en effet d'un état faiblement lié à trois corps, précurseur des états prédits par EFIMOV (1971) [voir aussi LIM, DUFFY et al. (1977) pour le cas spécifique de l'hélium]. Plus précisément, l'état mis en évidence par SCHÖLLKOPF & TOENNIES (1994) et montré sur la figure 10 est l'état fondamental du trimère et sa taille est de l'ordre de la dizaine d'Å. Plus récemment, KUNITSKI, ZELLER et al. (2015) ont mis en évidence le premier état excité de ce trimère (en fait, le seul état excité possible), dont la taille dépasse la centaine d'Å et qui peut être vu comme un véritable état d'Efimov.

3-4 Les alcalino-terreux

Les atomes alcalino-terreux appartiennent à la deuxième colonne du tableau périodique : Be, Mg, Ca, Sr, les trois derniers étant utilisés dans des expériences d'atomes froids. Ils possèdent deux électrons externes dans un niveau de type s, ce qui signifie que cette couche est complète, les deux électrons formant un état singulet de spin. Les processus d'échange responsables de la liaison covalente ne peuvent donc pas se produire et la partie attractive du potentiel est essentiellement due aux interactions de van der Waals, comme pour les gaz rares. On peut alors utiliser un potentiel de type TT [cf. (29)] pour décrire de manière approchée leur interaction, comme cela est fait par LI, XIE et al. (2010) pour Mg, et par YIN, LI et al. (2010) pour Ca. Il existe également des méthodes numériques de grande précision, voir par exemple ZHAO & TRUHLAR (2006) et GERBER (2006) et HEAVEN, MERRITT et al. (2011).

Les potentiels d'interaction pour Ca et Sr sont montrés en figure 11, en même temps que ceux des gaz rares "voisins" Ar et Kr. La figure montre également le potentiel d'interaction pour le mercure (YIN, LI et al. 2010). Pour la physique des atomes froids, les deux points importants sont que :

- Le coefficient C_6 prend pour chaque espèce une valeur significative, comparables à celles de l'atome alcalin de la même ligne du tableau

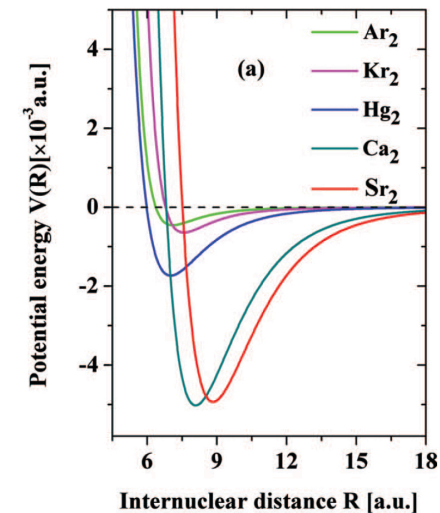


FIGURE 11. Potentiel d'interaction pour Ca, Sr et Hg. Les potentiels des gaz rares Ar et Kr sont indiqués pour comparaison. Figure extraite de YIN, LI et al. (2010).

périodique : $\text{Na} \leftrightarrow \text{Mg}$, $\text{K} \leftrightarrow \text{Ca}$, $\text{Rb} \leftrightarrow \text{Sr}$ (voir la table 1).

- Les molécules diatomiques ont toutes un relativement grand nombre d'états liés ; le potentiel interatomique pour le plus léger d'entre eux (Be) conduit à 10 ou 11 états liés et ce nombre croît quand on descend la colonne du tableau périodique, les atomes devenant de plus en plus lourds et le coefficient C_6 augmentant.

Comme nous le verrons dans la suite du cours, ces deux points suffisent à garantir que la longueur de diffusion typique est proportionnelle à $C_6^{1/4}$ et comparable à celle des atomes alcalins, pour lesquelles la liaison covalente existe. A très basse température, les gaz formés avec ces atomes auront donc des énergies d'interaction similaires à celles des gaz de sodium ou de rubidium, par exemple.

4 La "vraie" liaison chimique

Nous nous intéressons dans cette dernière partie à la liaison covalente, qui permet de former des dimères homonucléaires fortement liés. Cette liaison résulte de la possibilité pour les électrons de passer par effet tunnel d'un noyau à l'autre, ce qui augmente l'extension de leur fonction d'onde et donc diminue leur énergie cinétique. Nous commencerons notre discussion par l'espèce atomique la plus simple à décrire théoriquement, l'hydrogène. Nous la généraliserons ensuite à d'autres espèces atomiques pertinentes pour les expériences d'atomes froids, les alcalins.

4-1 Approximation de Born–Oppenheimer

La description de l'interaction entre deux atomes d'hydrogène est un problème à 4 corps, deux noyaux (protons) notés A et B et deux électrons notés 1 et 2. Le problème à 4 corps est intrinsèquement très difficile à résoudre. Ici, on le simplifie grandement grâce à une approximation qui tire parti de la très grande différence entre la masse M d'un noyau et la masse m_e d'un électron. Une fois effectuée, cette approximation de Born–Oppenheimer permet de se ramener à un problème à deux corps. Comme ce problème est lui-même invariant par translation globale, on peut le réduire à un problème à un corps, traitable avec des méthodes "standard" de la physique quantique.

Pour mettre en œuvre l'approximation de Born–Oppenheimer, on commence par fixer la position des noyaux en \mathbf{r}_A et \mathbf{r}_B et on cherche les états propres de l'énergie totale (cinétique+potentielle) des électrons en mouvement dans le champ coulombien créé par ces noyaux. Une fois cette énergie connue, au moins de manière approchée, on l'utilise comme une énergie potentielle effective, notée $V(r_{AB})$, pour décrire le mouvement des noyaux. Cette approximation de Born–Oppenheimer est une variante de l'approximation adiabatique que nous avons rencontrée à plusieurs reprises dans les cours des années précédentes : comme la masse m_e de l'électron est faible, les variables électroniques évoluent avec des constantes de temps courtes. Ces constantes de temps correspondant à une énergie typique de la physique atomique, c'est-à-dire la dizaine d'électron-Volt pour l'hydrogène. Du fait de cette évolution rapide, les variables électroniques

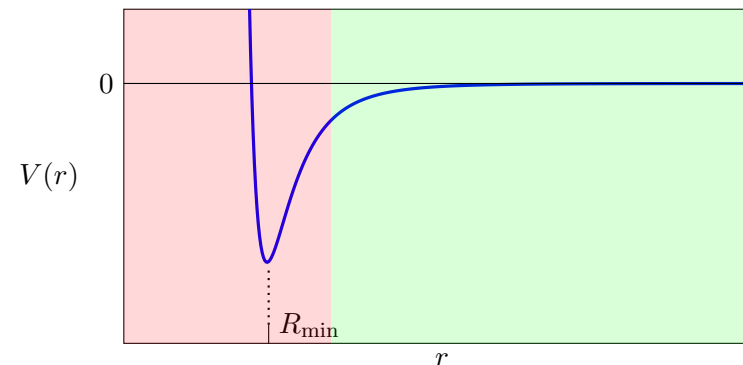


FIGURE 12. Représentation schématique du potentiel effectif $V(r)$ entre les noyaux A et B , obtenue après approximation de Born–Oppenheimer. On a tracé ici uniquement le potentiel correspondant à l'énergie minimale des électrons, calculée pour chaque valeur de la distance $r = |\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B|$. Dans la zone colorée en vert, l'interaction de van der Waals est dominante.

peuvent s'adapter quasi-instantanément au mouvement beaucoup plus lent des noyaux.

Nous allons préciser dans les paragraphes qui suivent comment obtenir une expression pour $V(r)$. Supposons pour l'instant cette expression connue, avec l'allure typique représentée sur la figure 12. Ce potentiel tend vers 0 quand les deux noyaux sont très éloignés ($r \rightarrow \infty$), il présente un minimum pour une valeur particulière R_{\min} de la distance entre noyaux, et il diverge quand les noyaux deviennent très proches l'un de l'autre ($r \rightarrow 0$). Le problème de l'interaction entre les deux atomes d'hydrogène se ramène alors à un problème à deux corps, décrit par l'hamiltonien

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_A^2}{2M} + \frac{\hat{p}_B^2}{2M} + \hat{V}(|\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B|). \quad (31)$$

Cet hamiltonien permet à la fois

- le traitement de la liaison chimique de la molécule de dihydrogène H_2 . On cherche alors les états liés de ce potentiel. En particulier, la position R_{\min} du minimum donne la taille de la molécule à l'équilibre et $V(R_{\min})$ son énergie de liaison.

— le traitement de la collision élastique entre deux atomes d'hydrogène.

On se donne des atomes incidents avec des impulsions initiales $\mathbf{p}_A, \mathbf{p}_B$ et on cherche la distribution des impulsions finales possibles $\mathbf{p}'_A, \mathbf{p}'_B$.

Dans les deux cas, le problème est simplifié par le fait que le système décrit par l'hamiltonien (31) est invariant par translation, ce qui permet de séparer la dynamique en une composante "centre de masse", non affectée par le potentiel V , et une partie portant sur la variable relative. Plus précisément, on pose

$$\mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_A + \mathbf{r}_B), \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B \quad (32)$$

avec les moments conjugués

$$\mathbf{P} = \mathbf{p}_A + \mathbf{p}_B, \quad \mathbf{p} = \frac{1}{2}(\mathbf{p}_A - \mathbf{p}_B) \quad (33)$$

ce qui permet d'écrire \hat{H} sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{cdm}} + \hat{H}_{\text{rel}} \quad (34)$$

avec

$$\hat{H}_{\text{cdm}} = \frac{\hat{P}^2}{2(2M)}, \quad \hat{H}_{\text{rel}} = \frac{\hat{p}^2}{2m_r} + \hat{V}(r) \quad (35)$$

où l'on a introduit la masse réduite $m_r = m/2$. Si l'on définit l'origine des énergies telle que $V(r) \rightarrow 0$ quand $r \rightarrow \infty$ [cf. figure 12], les états propres d'énergie négative de \hat{H}_{rel} correspondent aux différents états liés de la molécule H_2 , correspondant à différents degrés d'excitation des niveaux de vibration et de rotation des noyaux. Les états d'énergie positive quant à eux nous serviront à décrire les processus de collision entre les deux atomes.

La connaissance du potentiel $V(r)$ permet *a posteriori* de valider l'approximation de Born–Oppenheimer. Elle permet en effet de déterminer l'échelle d'énergie pertinente pour le mouvement moléculaire. Par exemple, si on fait un développement limité de $V(r)$ au voisinage de R_{min} :

$$V(r) = V(R_{\text{min}}) + \frac{1}{2}m_r\omega^2(r - R_{\text{min}})^2 + \dots \quad (36)$$

la quantité $\omega/2\pi$ correspond à la fréquence de vibration de la molécule autour de sa position d'équilibre. Pour H_2 , cette fréquence vaut 1.3×10^{14} Hz, correspondant à une énergie $\hbar\omega = 0.5$ eV, qui est effectivement petite devant les énergies caractéristiques du mouvement des électrons (10 eV).

Approximation de Born–Oppenheimer ou approximation adiabatique ?

Le point de départ de l'approximation de Born–Oppenheimer est la grande différence de masse entre les noyaux et les électrons, qui permet de déterminer d'abord les niveaux d'énergie $V_n(r_{AB})$ des électrons pour un écart donné r_{AB} entre les noyaux. On traite ensuite chacun de ces niveaux d'énergie comme un potentiel régissant l'évolution des noyaux. Cette démarche est très proche de celle sous-tendant l'approximation adiabatique, où l'état des électrons s'ajuste quasi-instantanément au mouvement beaucoup plus lent des noyaux. Il y a toutefois un ingrédient supplémentaire qui apparaît dans l'approximation adiabatique, une fois connus les niveaux d'énergie $V_n(r_{AB})$ et les états électroniques associés $|\psi_n(r_{AB})\rangle$; il s'agit des potentiels géométriques (scalaire et vecteur) liés à la variation avec r_{AB} des états électroniques $|\psi_n(r_{AB})\rangle$. Ces potentiels géométriques, reliés en particulier à la phase de Berry, nous ont beaucoup occupés dans le cours de l'année 2014 sur le magnétisme artificiel pour les gaz d'atomes froids. En physique moléculaire, leurs effets, la plupart du temps faibles, sont intégralement négligés dans le cadre de l'approximation de Born–Oppenheimer. Pour une discussion approfondie de leur ordre de grandeur, on pourra consulter COMPARAT (1999).

4-2 La méthode de Heitler–London

Une fois posée l'approximation de Born–Oppenheimer, la démarche à suivre pour obtenir une valeur approchée, mais fiable du potentiel $V(r)$ est décrite dans de nombreux ouvrages (voir par exemple DEMTRÖDER (2010)) et elle s'inspire de la méthode introduite par HEITLER & LONDON (1927). L'hamiltonien décrivant le mouvement des deux électrons, chacun de masse m_e , s'écrit :

$$\hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B) = \frac{\hat{p}_1^2}{2m_e} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_e} + \hat{V}_{\text{Coulomb}} + 2E_I \quad (37)$$

avec

$$\hat{V}_{\text{Coulomb}} = -\frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} - \frac{e^2}{r_{2B}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{AB}}, \quad (38)$$

avec comme précédemment $e^2 = q^2/(4\pi\epsilon_0)$ et $\mathbf{r}_{\alpha\beta} = \mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta$. Cet hamiltonien contient :

— Les deux termes d'énergie cinétique ;

- Tous les termes d'interaction coulombienne. Nous avons affaire ici à 4 particules chargées pouvant chacune interagir avec les 3 autres, et il y a donc $\frac{1}{2}(4 \times 3) = 6$ termes, 4 étant attractifs et 2 répulsifs. Notons que nous avons pris en compte ici l'énergie de répulsion entre les deux noyaux e^2/r_{AB} , même si ce terme ne représente à ce stade qu'une énergie constante pour le mouvement des électrons.
- Nous avons également ajouté¹ la constante $2E_I$ où $E_I = 13.6 \text{ eV}$ est l'énergie d'ionisation d'un atome d'hydrogène; cela permet de fixer la référence d'énergie nulle pour la situation où les deux atomes d'hydrogène sont chacun dans leur état électronique fondamental et infiniment loin l'un de l'autre.

Oublions pour l'instant le fait que les électrons et les protons ont un spin $1/2$ et qu'ils sont des particules indiscernables devant obéir au principe de Pauli. Le point de départ de la théorie de Heitler-London est le fait que pour $r_{AB} \rightarrow \infty$, le niveau fondamental de \hat{H}_{el} est doublement dégénéré. Il peut être obtenu de deux manières différentes, correspondant à la manière d'affecter les électrons 1 et 2 aux noyaux A et B :

$$|\Psi_I\rangle = |1 : \psi_A; 2 : \psi_B\rangle, \quad |\Psi_{II}\rangle = |1 : \psi_B; 2 : \psi_A\rangle \quad (39)$$

ou encore en point de vue "fonctions d'onde" :

$$\Psi_I(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_A(\mathbf{r}_1)\psi_B(\mathbf{r}_2), \quad \Psi_{II}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_B(\mathbf{r}_1)\psi_A(\mathbf{r}_2) \quad (40)$$

où $\psi_A(\mathbf{r}_1)$ est l'état de l'électron 1 placé dans l'état fondamental $1s$ autour du noyau A , lui-même localisé en \mathbf{r}_A :

$$\psi_A(\mathbf{r}_1) = \frac{e^{-r_{1A}/a_0}}{\sqrt{\pi a_0^3}}, \quad (41)$$

où $a_0 = \hbar^2/(m_e e^2)$ est le rayon de Bohr, déjà utilisé plus haut.

L'idée est alors d'utiliser la méthode variationnelle dans cet espace de dimension 2 : pour chaque valeur de la distance entre noyaux r_{AB} , on cherche les combinaisons linéaires de $\Psi = \alpha\Psi_I + \beta\Psi_{II}$ qui conduisent à des extrema de l'énergie moyenne

$$E(\alpha, \beta, r_{AB}) = \frac{\langle \Psi | \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B) | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (42)$$

1. Sans ce terme, le zéro d'énergie correspondrait à la situation physique où les 4 particules, protons et électrons, sont chacune infiniment loin des trois autres.

Si le choix des fonctions d'essai est pertinent (ce qui est bien le cas ici), on s'attend à ce que les extrema trouvés soient proches des niveaux d'énergie de $\hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B)$. Par ailleurs, les fonctions d'onde $\Psi_{I,II}$ étant réelles, nous pouvons limiter notre étude au cas où les paramètres variationnels α, β sont eux-même réels.

Remarque : la méthode utilisée ici n'est pas une théorie des perturbations du premier ordre, même si le résultat obtenu fait intervenir les éléments de matrice de \hat{H} entre les états $\Psi_{I,II}$. En effet, les états $\Psi_{I,II}$ ne sont pas des états propres d'un seul et unique hamiltonien \hat{H}_0 qu'on obtiendrait à partir de \hat{H}_{el} . Plus précisément, Ψ_I est état propre de

$$\hat{H}_0^{(1)} = \frac{p_1^2}{2m_e} + \frac{p_2^2}{2m_e} - \frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{2B}} \quad (43)$$

alors que Ψ_{II} est état propre de

$$\hat{H}_0^{(2)} = \frac{p_1^2}{2m_e} + \frac{p_2^2}{2m_e} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}}. \quad (44)$$

Nous ne sommes donc pas dans le cas canonique des perturbations dégénérées au premier ordre, où la dégénérescence de deux états propres d'un même hamiltonien \hat{H}_0 est levée par une perturbation \hat{V} couplant ces deux états.

Note : À partir de maintenant, nous identifierons la distance entre noyaux r_{AB} avec la distance r entre atomes, puisque le centre de gravité d'un atome coïncide pratiquement avec le noyau, du fait de la grande différence de masse entre noyaux et électrons.

4-3 Orbitales liantes et antiliantes

La recherche des extrema de la fonctionnelle d'énergie (42) se fait sans difficulté majeure (SCHIFF 1968). Comme on pouvait s'y attendre compte tenu de la symétrie du problème, les extrema sont obtenus pour des combinaisons linéaires symétriques et antisymétriques de Ψ_I et Ψ_{II} :

$$A(1)B(2) \pm B(1)A(2) \quad (45)$$

où nous avons noté pour simplifier $\psi_A(\mathbf{r}_1) \equiv A(1)$, etc.

Un calcul relativement long permet de mettre ces énergies extrémales sous la forme d'un potentiel effectif pour le mouvement des noyaux (ou des centres de masse des atomes)

$$V_{\text{eff},\pm}(r_{AB}) = \frac{\varepsilon_{\text{dir}} \pm \varepsilon_{\text{ech}}}{1 \pm \Delta^2}. \quad (46)$$

Discutons brièvement l'origine des deux énergies $\varepsilon_{\text{dir},\text{ech}}$ et du coefficient sans dimension Δ apparaissant dans cette expression, ces trois termes étant des fonctions de la distance interatomique r .

— L'énergie directe ε_{dir} est donnée par :

$$\varepsilon_{\text{dir}}(r) = \langle 1 : \psi_A; 2 : \psi_B | \hat{H}_{\text{el}} | 1 : \psi_A; 2 : \psi_B \rangle \quad (47)$$

et correspond aux éléments de matrice de \hat{H}_{el} où chaque électron reste attaché à son noyau d'origine.

— L'énergie d'échange ε_{ech} est donnée par :

$$\varepsilon_{\text{ech}}(r) = \langle 1 : \psi_B; 2 : \psi_A | \hat{H}_{\text{el}} | 1 : \psi_A; 2 : \psi_B \rangle \quad (48)$$

et décrit un processus où l'opérateur \hat{H}_{el} échange l'affectation des électrons sur les noyaux, passant de $A(1)B(2)$ à $B(1)A(2)$.

— Le terme sans dimension Δ représente le recouvrement entre les deux états 1s localisés respectivement sur le noyau A et sur le noyau B :

$$\Delta(r) = \langle \psi_A | \psi_B \rangle. \quad (49)$$

Par construction, les termes $\varepsilon_{\text{ech}}(r)$ et $\Delta(r)$ ne sont non nuls que s'il existe des points de l'espace où les fonctions $\psi_A(\mathbf{r})$ et $\psi_B(\mathbf{r})$ prennent tous deux des valeurs non nulles. On a par exemple pour le coefficient Δ

$$\Delta(r) = \int \psi_A(\mathbf{r}_1) \psi_B(\mathbf{r}_1) d^3r_1 = \left(1 + \frac{r}{a_0} + \frac{r^2}{3a_0^2} \right) e^{-r/a_0}. \quad (50)$$

qui décroît exponentiellement vite avec la distance internucléaire r .

Toutes les intégrales intervenant dans ce problème sont données dans SLATER (1968). Quand on limite comme ici la base de fonctions d'essai aux états 1s, cette décroissance exponentielle apparaît également pour le terme

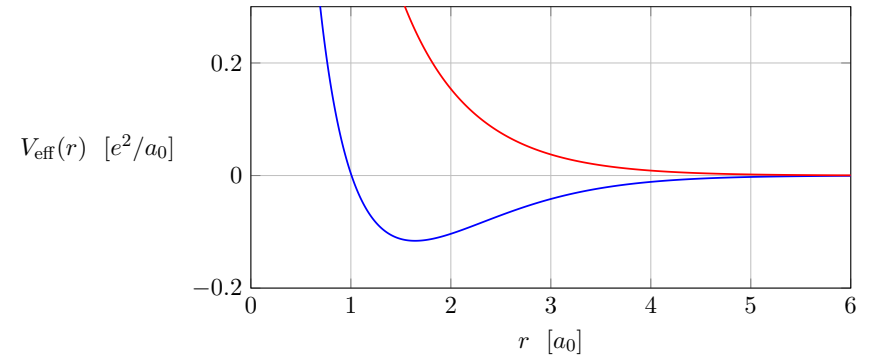


FIGURE 13. Potentiels effectifs $V_{\text{eff},+}$ (bleu) et $V_{\text{eff},-}$ (rouge) entre deux atomes d'hydrogène calculé pour les fonctions d'essai (45) (méthode de Heitler–London). Toutes les intégrales nécessaires au calcul sont données dans SLATER (1968), table 21-1.

direct. Mais ce n'est pas toujours le cas : nous avons vu en §1 que pour un choix "enrichi" de fonctions d'essai, l'énergie directe peut faire apparaître l'interaction de van der Waals, significative même s'il n'y a pas de recouvrement entre fonctions d'onde.

Négligeons l'interaction de van der Waals et restons avec les seules orbitales issues des états 1s. Un calcul numérique permet de montrer que $V_{\text{eff},+}(r) < V_{\text{eff},-}(r)$ pour tout r . Les variations de ces énergies avec la distance r sont tracées en figure 13. Elles tendent toutes les deux vers $+\infty$ en $r = 0$ et vers 0 exponentiellement vite quand $r \rightarrow \infty$. Le potentiel $V_{\text{eff},-}(r)$, toujours positif, est une fonction décroissante de r alors que $V_{\text{eff},+}(r)$ présente un minimum de $-0.116 \frac{e^2}{a_0} = -3.15 \text{ eV}$ pour $r = 1.64 a_0 = 0.87 \text{ \AA}$. On peut vérifier numériquement que ce potentiel est suffisamment profond pour contenir des états liés correspondant à un édifice stable à quatre corps (deux protons et deux électrons), c'est-à-dire la molécule H_2 .

Prenons maintenant en compte le fait que (i) les deux électrons sont des particules de spin 1/2 et (ii) qu'ils sont indiscernables (principe de Pauli) :

- (i) L'existence du spin vient a priori augmenter la dégénérescence des niveaux considérés. Donnons-nous un axe de quantification pour ce

spin et notons $|\pm\rangle$ les deux états de spin possibles pour un électron. Il y a donc 4 états possibles pour la paire d'électrons et la dégénérescence du niveau fondamental pour des atomes infiniment loin l'un de l'autre est désormais $2 \times 4 = 8$ [cf. eq. (39) pour les deux états de la partie orbitale]. Quand r n'est pas infini, chacun des deux niveaux d'énergie $V_{\text{eff},\pm}(r)$ est dégénéré 4 fois.

(ii) Prenons maintenant en compte le principe de Pauli. Comme toujours, le rôle unique de ce principe est de restreindre la taille de l'espace des états en imposant que l'état global "orbital+spin" des deux électrons soit antisymétrique dans l'échange $1 \leftrightarrow 2$. Dans la mesure où les fonctions d'onde spatiales trouvées ci-dessus sont symétriques ou antisymétriques dans cet échange, il suffit de choisir l'état de spin avec une symétrie d'échange opposée :

— L'état associé au signe + dans (45,46), qui conduit à un minimum local du potentiel effectif et à un état lié du dimère H_2 , doit être antisymétrique vis-à-vis du spin, ce qui correspond à l'état singulet :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|1+, 2-\rangle - |1-, 2+\rangle). \quad (51)$$

On appelle souvent cet état une orbitale liante, qui correspond à la liaison chimique covalente.

— L'état associé au signe – dans (45,46) doit être symétrique vis-à-vis du spin, et doit être un élément de l'espace triplet (dimension 3) engendré par :

$$|1+, 2+\rangle, \frac{1}{\sqrt{2}} (|1+, 2-\rangle + |1-, 2+\rangle), |1-, 2-\rangle. \quad (52)$$

Cet ensemble d'états est appelé orbitale antiliante.

Au final, on arrive donc à deux canaux d'interaction distincts $V_{\text{eff},\pm}(r)$ selon que le spin total $S = s_1 + s_2$ des deux électrons est dans l'état singulet $S = 0$ ou l'état triplet $S = 1$. On peut donc résumer ces deux canaux par la formule générale :

$$V(r) = V_0(r) + \frac{\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2}{\hbar^2} V_1(r) \quad (53)$$

où l'opérateur

$$\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 = \frac{1}{2} [(\hat{s}_1 + \hat{s}_2)^2 - \hat{s}_1^2 - \hat{s}_2^2] = \frac{1}{2} \left[\hat{S}^2 - \frac{3}{2} \right] \quad (54)$$

prend les valeurs $-3\hbar^2/4$ et $\hbar^2/4$ dans les états singulet et triplet et

$$V_0 = \frac{1}{4} (V_{\text{eff},+} + 3V_{\text{eff},-}) \quad V_1 = V_{\text{eff},-} - V_{\text{eff},+}. \quad (55)$$

Insistons sur le fait que cette écriture commode n'implique en rien que la différence des potentiels singulet et triplet trouve son origine dans une interaction spin-spin.

Origine de la liaison chimique. Dans ce modèle simple, nous disposons de la moyenne des différents termes énergétiques aussi bien pour l'orbitale liante que l'orbitale antiliante. Il est donc possible de déterminer le processus qui conduit à l'existence d'un minimum pour l'orbitale liante et à la liaison chimique. On trouve que le processus dominant est l'abaissement d'énergie cinétique obtenu du fait de la symétrisation de la fonction d'onde spatiale :

$$A(1)B(2) + B(1)A(2). \quad (56)$$

Cette symétrisation a pour effet de rendre la fonction d'onde $\Psi(1, 2)$ "plus plate" sur une grande région de l'espace, et donc de diminuer l'énergie cinétique qui est proportionnelle à l'intégrale de $|\nabla_1 \Psi|^2 + |\nabla_2 \Psi|^2$ sur tout l'espace. Au contraire, l'état antisymétrique d'espace doit s'annuler en tout point $r_1 = r_2$. Il est donc confiné dans une région réduite par rapport à l'état symétrique et son énergie cinétique est plus grande. L'énergie coulombienne quant à elle est plus grande pour l'état symétrique que pour l'état antisymétrique puisque les deux électrons ont une probabilité significative d'être proches l'un de l'autre. Toutefois, cette pénalisation due à l'augmentation d'énergie potentielle électrostatique est plus que compensée par le gain dû à l'abaissement d'énergie cinétique.

4-4 Amélioration de la description de l'interaction

Expérimentalement, on trouve que le puits de potentiel pour l'orbitale liante de la molécule d'hydrogène a une profondeur² de 4.75 eV. L'approche très simple développée ci-dessus donne une profondeur de 3.15 eV, donc moins grande (ce qui est normal pour une méthode variationnelle), mais relativement proche. Comme toujours avec la méthode variationnelle, on peut améliorer le résultat, c'est-à-dire abaisser la borne inférieure, en enrichissant la classe des fonctions d'essai.

Une première possibilité consiste à introduire un élément de "liaison ionique" dans le problème, c'est-à-dire à autoriser des états où les deux électrons sont liés au même atome. Cela peut se faire en continuant à ne considérer que les états 1s, pourvu que l'état de spin soit l'état singulet de manière à assurer l'antisymétrie globale. On est ainsi amené à prendre une classe de fonctions d'essai avec la partie orbitale

$$[A(1)B(2) + B(1)A(2)] + \beta [A(1)A(2) + B(1)B(2)]. \quad (57)$$

La variable β est un paramètre variationnel que l'on ajuste pour chaque valeur de la distance internucléaire r , le cas $\beta = 0$ correspondant à l'orbitale liante trouvée plus haut. Cette augmentation très simple de l'espace variationnel fait passer la profondeur du puits de potentiel à 3.8 eV, ce qui se rapproche notablement de la valeur expérimentale (SLATER 1968).

Pour aller au delà, il faut incorporer dans la base de fonctions d'essai d'autres états que les états 1s des deux atomes en jeu. En pratique, cela se fait en paramétrant les fonctions d'onde de chaque électron par plusieurs dizaines de coefficients que l'on fait varier pour minimiser l'énergie. Pour la molécule d'hydrogène, les résultats obtenus sont en accord avec les données expérimentales, aux erreurs de mesure près (KOLOS & ROTHAAAN 1960; KOLOS, SZALEWICZ et al. 1986). Cette approche incorpore en particulier des états où les deux atomes d'hydrogène se trouvent dans l'état $|2p_\alpha; 2p_\alpha\rangle$, avec $\alpha = x, y, z$, ce qui permet de prendre en compte les interactions de van der Waals étudiées en §1. Le coefficient C_6 correspondant est de l'ordre de 2 u.a.

² Le minimum de potentiel est situé en $R_{\min} = 0.74 \text{ \AA}$ et le puits donne naissance à 15 états liés (états de vibration) (KOLOS & WOLNIEWICZ 1975).

Une fois les interactions de van der Waals incluses dans le potentiel, on trouve comme attendu que l'orbitale anti-liante est elle aussi attractive à grande distance. Elle présente un minimum en $R_{\min} = 4.2 \text{ \AA}$ avec la profondeur 0.6 meV, soit $\sim 10^4$ fois moins que pour l'orbitale liante [voir par exemple WALRAVEN (1990) et refs. in]. Cette valeur très faible et la petite masse des noyaux H entraînent que ce puits de potentiel est trop peu profond pour supporter un état lié, à l'instar de ce que nous avons mentionné pour ^3He en §3-2.

4-5 Généralisation aux atomes alcalins

La méthode que nous venons de suivre se généralise de manière quasi-immédiate aux atomes à un électron externe, c'est-à-dire la colonne des atomes alcalins, très utilisés dans la physique des gaz quantiques. Comme pour l'hydrogène, l'état électronique fondamental de ces atomes est un état s pour l'électron externe, les électrons des couches internes ne jouant qu'un rôle mineur dans l'établissement de la liaison chimique. On retrouve donc la notion d'orbitales liantes et antiliantes, associées respectivement à un état de spin singulet et triplet pour les deux électrons externes (un par atome composant le dimère). Nous ne détaillerons pas ici les caractéristiques des potentiels ainsi générés et nous renvoyons le lecteur vers les références suivantes :

- Lithium : LEROY, DATTANI et al. (2009)
- Sodium : ARAUJO, WEINSTEIN et al. (2003), MATSUNAGA & ZAVITSAS (2004)
- Potassium : ZAVITSAS (2006)
- Rubidium : DEISS, DREWS et al. (2015)
- Césium : COXON & HAJIGEORGIU (2010)

Signalons simplement que les forces de van der Waals jouent ici un rôle plus important que pour l'hydrogène. En effet, ces atomes sont beaucoup plus polarisables et le coefficient C_6 est considérablement augmenté. Il s'ensuit que le puits de potentiel de l'orbital antiliante contient toujours un nombre conséquent d'états liés : une dizaine pour le lithium et ce nombre augmente quand on descend dans le tableau périodique. Ce point jouera un rôle important pour valider l'utilisation de la méthode semi-classique dans l'étude de la collision entre deux atomes alcalins.

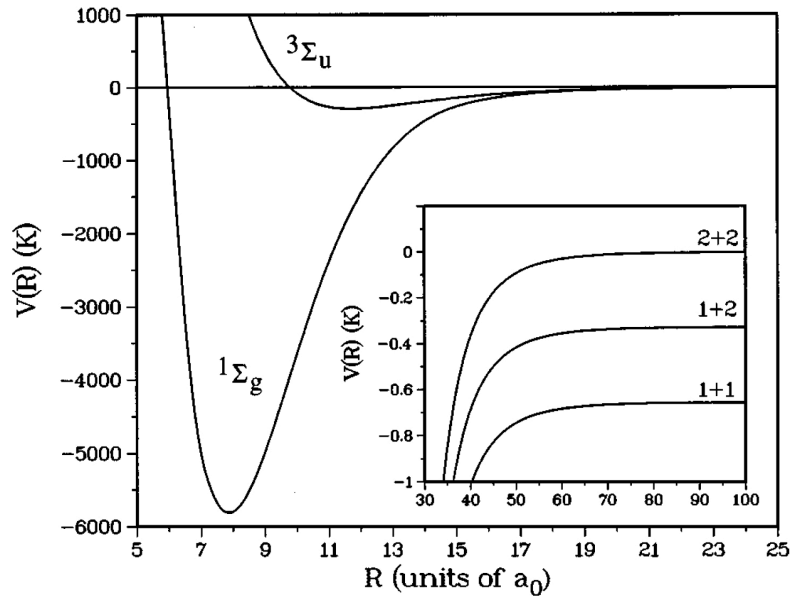


FIGURE 14. Potentiels d'interaction singulet (orbitale liante) et triplet (orbitale antiliante) entre deux atomes de rubidium ^{87}Rb , avec les trois canaux associés aux états hyperfins possibles de chaque atome. Figure extraite de WEINER, BAGNATO et al. (1999).

Influence du spin nucléaire. Jusqu'ici, nous n'avons pas pris en compte le fait que les noyaux atomiques avaient généralement un spin non nul. Pour terminer ce premier chapitre, nous allons maintenant brièvement indiquer comment cela modifie les résultats obtenus jusqu'ici. À ce spin nucléaire est associé un moment magnétique qui interagit avec le moment magnétique de l'électron, ce qui donne naissance à la structure hyperfine des niveaux atomiques. Le niveau fondamental de chaque atome est clivé en deux sous-niveaux d'énergie E_f et de moment cinétique total $f = i \pm 1/2$, résultant du couplage $\propto \hat{s} \cdot \hat{i}$ du moment cinétique de spin de l'électron $s = 1/2$ et de celui du noyau, noté i . Pour l'hydrogène, le noyau est un proton et on a $i = 1/2$. Pour plusieurs alcalins stables (^7Li , ^{23}Na , ^{39}K , ^{87}Rb), on a $i = 3/2$ ce qui conduit aux deux niveaux hyperfins $f = 1$ et $f = 2$.

Considérons maintenant notre paire d'atomes, chacun dans son état électronique fondamental. Il y a trois valeurs possibles de l'énergie pour la paire, comme représenté sur la figure 14 pour le rubidium 87, correspondant aux possibilités $\{f_1, f_2\}$ égal à $\{1, 1\}$, $\{1, 2\}$ ou $\{2, 2\}$. Il est important de noter que ces trois canaux possibles d'interaction sont couplés entre eux. En effet, l'hamiltonien hyperfin dominant quand les atomes sont éloignés, $\propto (\hat{s}_1 \cdot \hat{i}_1 + \hat{s}_2 \cdot \hat{i}_2)$ ne commute pas avec celui qui donne naissance aux orbitales liantes et antiliantes, repérées par le spin électronique total $\hat{S} = \hat{s}_1 + \hat{s}_2$. Ce couplage entre canaux de collision jouera un rôle important quand nous aborderons au chapitre 4 le problème des résonances de Fano-Feshbach.

Indiscernabilité des noyaux. Nous avons pris en compte dans ce qui précède le fait que les électrons étaient des particules indiscernables (fermions), ce qui nous a conduit à imposer un spin total $S = 0$ à l'orbitale liante (état orbital symétrique, donc état de spin antisymétrique), et l'inverse pour l'orbitale antiliante de spin total $S = 1$.

Il faut également prendre en compte le fait que les noyaux sont des particules indiscernables, bosons ou fermions selon la valeur entière ou demi-entière de leur spin. En fait, dans la suite de ce cours, plutôt que symétriser ou anti-symétriser l'état des noyaux, nous travaillerons plutôt sur celui des atomes pris dans leur globalité. Par exemple, pour un noyau de spin $3/2$ (fermion), l'atome a un spin total entier ($f = 1$ ou $f = 2$); il sera donc traité comme une particule bosonique : nous imposerons que la fonction d'onde de la paire d'atomes soit symétrique dans l'échange global de toutes les particules qui les composent. Cette prescription, associée au fait que l'état électronique a été choisi antisymétrique, assure l'antisymétrie requise par échange des noyaux.

En pratique, nous verrons dans le prochain chapitre que pour un potentiel invariant par rotation, cette symétrisation ou antisymétrisation de l'état de la paire d'atomes se fait en restreignant les valeurs possible du moment cinétique orbital total L aux valeurs paires ou impaires.

Appendice : canaux d'interaction pour atomes alcalins

Nous allons préciser dans cet appendice comment on peut identifier les (nombreux!) canaux d'interaction et de collision pour des atomes alcalins. Il s'agit de prendre en compte à la fois le spin des deux électrons externes de chaque atome, s_1 et s_2 , et le spin des deux noyaux i_1 et i_2 . En l'absence de champ magnétique extérieur, il y a deux interactions liées à ces spins qu'il faut prendre en compte :

- À grande distance, l'interaction dominante est l'interaction hyperfine de chaque atome, décrite par le couplage

$$V_{\text{hf}} = \alpha \left(\hat{s}_1 \cdot \hat{i}_1 + \hat{s}_2 \cdot \hat{i}_2 \right) \quad (58)$$

que l'on peut diagonaliser en introduisant le spin de chaque atome $f_j = s_j + i_j$, $j = 1, 2$. Ce couplage donne naissance à trois niveaux d'énergie (cf. insert de la figure 14).

- À courte distance, l'interaction dominante est l'interaction effective en $\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2$ qui décrit la différence entre potentiels singulet et triplet [cf. (53)] :

$$V(r) = V_0(r) + \frac{\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2}{\hbar^2} V_1(r) \quad (59)$$

Il n'existe pas de base de l'espace de spin total (de dimension $2 \times 4 \times 2 \times 4 = 64$ pour $i_1 = i_2 = 3/2$) qui permette de diagonaliser simultanément ces deux couplages. Le problème de l'interaction entre ces atomes passe donc nécessairement par une résolution de l'équation de Schrödinger avec différents canaux couplés.

On peut toutefois "dégrossir" le problème en considérant l'opérateur *spin total*

$$\hat{F} = \hat{s}_1 + \hat{i}_1 + \hat{s}_2 + \hat{i}_2 \quad (60)$$

qui commute avec ces deux couplages et qui constitue donc une constante du mouvement. On peut donc classer les canaux d'interaction selon les valeurs de (F, M_F) où M_F est associé à la projection de F sur un axe fixe. Pour un noyau de spin $i = 3/2$, F peut prendre *a priori* toutes les valeurs entières entre 0 et 4. Il s'agira ensuite de prendre en compte le moment cinétique orbital L de la paire d'atomes pour s'assurer que l'état total (orbital+spin) possède la bonne symétrie vis à vis de l'échange des deux atomes,

ce qui peut amener à éliminer certaines valeurs de F , selon l'état orbital choisi. En présence d'un champ magnétique extérieur orienté selon l'axe z , le spin total F n'est plus une constante du mouvement, mais sa projection F_z le reste et le nombre quantique associé M_F peut encore être utilisé pour repérer les différents canaux.

Chapitre II

Éléments de théorie de la diffusion

Au chapitre précédent, nous avons expliqué l'origine physique du potentiel d'interaction entre deux atomes neutres et nous avons donné les ordres de grandeur en énergie et en distance qui le caractérise. Nous allons maintenant passer à la mise en place des outils qui vont permettre de traiter quantitativement la collision entre deux atomes sous l'effet de ce potentiel. Dans ce chapitre, nous allons présenter le formalisme général appelé *théorie de la diffusion*, pour nous concentrer dans le chapitre suivant sur le cas des collisions à basse énergie qui régissent la physique des gaz quantiques.

Nous avons également souligné au chapitre précédent que le potentiel d'interaction entre deux atomes neutres est en très bonne approximation isotrope. Cette invariance par rotation permet de simplifier considérablement la description de la collision, en tirant parti de la conservation du moment cinétique relatif des deux particules, conséquence directe de cette invariance. Nous expliquerons en particulier comment la prise en compte de cette symétrie permet de décrire la collision en termes de canaux indépendants uni-dimensionnels, chacun associé à un moment cinétique ℓ particulier. Plus précisément, nous verrons que l'on peut associer à chaque canal un déphasage $\delta_\ell(k)$ entre l'onde incidente et l'onde diffusée, \mathbf{k} étant ici le vecteur d'onde relatif entre les deux partenaires de la collision.

Dans tout le cours de cette année, nous nous intéresserons à la physique à deux corps résultant de l'interaction entre une paire d'atomes. Toutefois, les quantités qui vont apparaître dans ce qui suit, en particulier les déphasages $\delta_\ell(k)$, sont directement utilisables pour aborder le problème

à N corps, au moins dans certaines limites. Une illustration simple de ce point réside dans la formule de BETH & UHLENBECK (1937), qui relie le deuxième coefficient du viriel b_2 d'un gaz de bosons ou de fermions aux déphasages $\delta_\ell(k)$ (voir par exemple HUANG (1987)) :

$$b_2(T) = \pm \frac{1}{2^{5/2}} + \frac{2^{3/2}}{\pi} \int_0^{+\infty} \sum_{\ell} (2\ell + 1) \frac{d\delta_\ell}{dk} e^{-\hbar^2 k^2 / m k_B T} dk. \quad (1)$$

Rappelons que le coefficient b_2 donne la première correction au gaz parfait de Boltzmann dans le développement de l'équation d'état du fluide en puissances de la fugacité $z = e^{\mu/k_B T}$:

$$\frac{P\lambda^3}{k_B T} = z + b_2 z^2 + \mathcal{O}(z^3), \quad (2)$$

où μ est le potentiel chimique, T la température, P la pression et $\lambda = \hbar\sqrt{2\pi/mk_B T}$ la longueur d'onde thermique. Le gaz est supposé ici polarisé, c'est-à-dire qu'il n'occupe qu'un seul état de spin. Dans (1), le premier terme correspond à la correction due aux statistiques quantiques pour le gaz parfait et le second terme à la correction due aux interactions (pour simplifier l'écriture, nous avons supposé ici qu'il n'y avait pas de contribution d'éventuels états liés de dimères). Pour une raison qui apparaîtra plus clairement dans la suite de ce chapitre, la somme sur les moments cinétiques porte sur les valeurs paires de ℓ pour les bosons et les valeurs impaires pour les fermions.

1 Les états stationnaires de diffusion

1-1 Le problème à deux corps

Nous avons expliqué au cours précédent comment aborder le problème de l'interaction à deux corps, en séparant le mouvement du centre de masse et celui de la particule relative. Partant de l'hamiltonien décrivant le mouvement de deux atomes A et B de masse m interagissant avec le potentiel $V(r)$,

$$H_{\text{tot}} = \frac{\mathbf{p}_A^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_B^2}{2m} + V(|\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B|) = H_{\text{cdm}} + H_{\text{rel}}, \quad (3)$$

nous avons introduit les variables du centre de masse

$$\mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_A + \mathbf{r}_B), \quad \mathbf{P} = \mathbf{p}_A + \mathbf{p}_B \quad (4)$$

et celles de la variable relative

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B, \quad \mathbf{p} = \frac{1}{2}(\mathbf{p}_A - \mathbf{p}_B). \quad (5)$$

L'hamiltonien du centre de masse $H_{\text{cdm}} = \mathbf{P}^2/4m$ est simplement celui d'une particule libre de masse $2m$ et ne présente donc pas d'intérêt particulier : une base d'états propres pour cet hamiltonien est formée par les ondes planes $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}}$ et nous supposons dans la suite que nous nous sommes placés dans le référentiel du centre de masse, ce qui revient à poser $\mathbf{K} = 0$.

La partie intéressante de la physique de la collision entre les deux atomes est décrite par l'hamiltonien relatif

$$H_{\text{rel}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_r} + V(r), \quad (6)$$

où $m_r = m/2$ est la masse réduite et nous allons nous intéresser aux états propres de l'opérateur hamiltonien relatif :

$$\hat{H}_{\text{rel}}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (7)$$

Le problème de la collision entre deux particules se ramène donc à l'étude de la diffusion d'une particule par un potentiel. Ce sujet est traité dans

tous les bons ouvrages de physique quantique [voir par exemple MESSIAH (2003), LANDAU & LIFSHITZ (1975) et COHEN-TANNOUDJI, DIU et al. (1973)] et nous allons simplement résumer ici les résultats importants pour la suite du cours.

Rappelons que ces états propres sont de deux types :

- Si l'énergie E est inférieure à $V(+\infty)$ – que nous prendrons égal à 0 par convention –, alors l'état $\psi(\mathbf{r})$ est localisé autour de 0, correspondant à un *état lié* de la molécule di-atomique AB . Cet *état de vibration* correspond à un certain degré d'excitation de l'élongation AB .
- Si l'énergie E est supérieure à $V(+\infty) = 0$, l'état $\psi(\mathbf{r})$ est asymptotiquement libre et décrit donc une collision entre A et B . Cet état est appelé *état stationnaire de diffusion*.

Dans cette section, nous nous intéressons au processus de collision, donc au cas $E > 0$ et nous poserons $E = \hbar^2 k^2 / 2m_r$.

1-2 L'équation intégrale de la diffusion

Pour déterminer la forme des états stationnaires de diffusion, notre point de départ sera l'équation aux valeurs propres (7) que nous écrivons :

$$\frac{\hbar^2}{2m_r} (\nabla^2 + k^2) \psi(\mathbf{r}) = V(r) \psi(\mathbf{r}). \quad (8)$$

Nous allons la considérer comme une équation différentielle où le terme de droite $V(r) \psi(\mathbf{r})$ joue le rôle de source et nous allons utiliser la méthode des fonctions de Green pour la résoudre.

Nous partons donc d'une solution de l'équation sans second membre

$$\frac{\hbar^2}{2m_r} (\nabla^2 + k^2) \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (9)$$

que nous prenons sous forme d'une onde plane $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. L'orientation du vecteur \mathbf{k} correspond à la direction de l'impulsion relative des particules avant la collision. Pour associer une solution de l'équation (8) avec second membre à cette solution $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ de l'équation libre, nous allons d'abord déterminer la fonction de Green de l'équation libre (9). Cela revient à résoudre

$$\frac{\hbar^2}{2m_r} (\nabla^2 + k^2) \mathcal{G}_0(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}), \quad (10)$$

dont deux solutions s'écrivent :

$$\frac{\hbar^2}{2m_r} \mathcal{G}_0^{(\pm)}(\mathbf{r}) = -\frac{e^{\pm ikr}}{4\pi r}. \quad (11)$$

Pour une raison qui va devenir claire dans le paragraphe suivant, nous utiliserons ici la fonction de Green $\mathcal{G}_0^{(+)}$ qui correspond à une onde sphérique sortante.

Une fois connue cette fonction de Green, nous pouvons construire de manière formelle une solution $\psi_{\mathbf{k}}$ de (8) en présence du potentiel sous la forme

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \int \mathcal{G}_0^{(+)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') d^3r'. \quad (12)$$

Cette équation porte le nom d'*équation intégrale de la diffusion* ou *équation de Lippmann-Schwinger* (LIPPMANN & SCHWINGER 1950).

L'équation (12) est une équation implicite, appelée en mathématiques *équation de Fredholm du second type* : on doit connaître $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}')$ pour évaluer l'intégrale dont le résultat donne ensuite $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. On pourrait donc douter de sa pertinence pour notre problème. En fait, son intérêt est bien réel quand le potentiel $V(\mathbf{r})$ a une portée b limitée, c'est-à-dire quand on peut le considérer comme négligeable pour $r > b$. Dans ce cas, (12) permet de relier les valeurs de $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ en tout point de l'espace, en particulier asymptotiquement loin de $\mathbf{r} = 0$, aux valeurs de $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}')$ au voisinage de 0. En effet, du fait de la présence de $V(\mathbf{r}')$ dans l'intégrale, seules les valeurs de \mathbf{r}' proches de 0 contribuent de manière significative à cette intégrale.

Sur le plan mathématique, signalons qu'on peut prouver que l'équation (12) admet une solution unique, pourvu que la fonction $V(\mathbf{r})$ soit suffisamment régulière. Cette propriété n'est plus vraie quand on généralise cette approche au cas de trois particules ou plus [voir par exemple JOACHAIN (1975), §5.6 et §16.1].

Remarques

- La notion de portée pour $V(\mathbf{r})$ est bien claire quand on traite un potentiel carré par exemple. Il nous faudra la préciser davantage quand nous nous intéresserons au potentiel de van der Waals, qui décroît comme $1/r^6$ à l'infini.
- L'état stationnaire de diffusion $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ a été défini à partir de la fonction de Green sortante $\mathcal{G}_0^{(+)}$ et devrait en toute rigueur être noté $\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(\mathbf{r})$. Nous omettrons ce $(+)$ quand il n'y aura pas d'ambiguïté. On peut également définir un état stationnaire de diffusion entrant, noté $\psi_{\mathbf{k}}^{(-)}(\mathbf{r})$, à partir de $\mathcal{G}_0^{(-)}$. Nous n'aurons pas besoin de ce type d'état, sauf au paragraphe 2-3.
- On pourra vérifier que les états stationnaires de diffusion $\psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}(\mathbf{r})$ forment un ensemble orthonormé de fonctions de l'espace de Hilbert quand \mathbf{k} décrit tout l'espace des vecteurs d'onde. On peut obtenir une base de cet espace en ajoutant à cet ensemble les éventuels états liés de $\hat{H}_0 + \hat{V}$. De même, on peut former une base orthonormée de l'espace de Hilbert en utilisant l'ensemble des $\psi_{\mathbf{k}}^{(-)}(\mathbf{r})$ complétés par les mêmes états liés. En revanche, nous ne pouvons rien dire à ce stade en ce qui concerne le produit scalaire d'un $\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$ et d'un $\psi_{\mathbf{k}'}^{(-)}$. Nous verrons en § 2-3 que ce produit fournit en fait les éléments de matrice de l'opérateur de diffusion \hat{S} .

1-3 L'approximation de Born

Comme nous venons de le mentionner, l'équation (12) est implicite puisque l'intégrande fait intervenir la fonction inconnue $\psi_{\mathbf{k}}$. Toutefois, cette expression se prête bien à un développement perturbatif explicite vis-à-vis du potentiel V , puisque l'intégrande est lui-même proportionnel à V . En termes plus précis, le calcul de l'état de diffusion à l'ordre n en V nécessite pour le membre de droite la connaissance de $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}')$ à l'ordre $n - 1$ seulement. Le développement perturbatif que l'on peut ainsi générer est appelé *développement de Born*.

Commençons par le résultat de ce développement à l'ordre le plus bas. À l'ordre 0 en V , l'état stationnaire de diffusion est égal à la fonction d'onde incidente $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. L'état stationnaire de diffusion s'écrit donc à l'ordre 1 en V :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \approx e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \int \mathcal{G}_0^{(+)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'} d^3r', \quad (13)$$

qui se calcule sans difficulté (au moins numériquement) pour un potentiel $V(\mathbf{r}')$ quelconque.

Ce développement de Born peut être mené à un ordre quelconque et conduit à une série infinie de termes :

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ &+ \int \mathcal{G}_0^{(+)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'} d^3r' \\ &+ \iint \mathcal{G}_0^{(+)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \mathcal{G}_0^{(+)}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') V(\mathbf{r}'') e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}''} d^3r' d^3r'' \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (14)$$

La discussion de la validité de l'approximation de Born, et plus généralement de la convergence du développement de Born, n'est pas un problème simple. On pourra consulter par exemple MESSIAH (2003) et LANDAU & LIFSHITZ (1975). Dans la limite basse énergie qui va nous intéresser dans la suite, on trouve la condition nécessaire suivante : la partie attractive du potentiel $V(r)$ doit être suffisamment peu profonde pour ne supporter aucun état lié. En pratique, ce n'est pas le cas des potentiels interatomiques réels, comme nous l'avons vu au chapitre 1. Il n'est donc pas possible d'utiliser l'approximation de Born pour ces potentiels. En revanche, nous pourrions être amenés à utiliser des potentiels modèles pour lesquels cette approximation sera pertinente.

2 La formulation opératorielle

La manipulation d'expressions intégrales comme (12) peut être lourde, en particulier quand on veut procéder à des développements comme celui de Born. Pour simplifier l'écriture (sans changer en quoi que ce soit le problème), on peut adopter une écriture plus formelle en terme d'opérateurs et de kets de Dirac. Au delà de la simplification d'écriture, cette *théorie formelle des collisions* présente l'avantage de s'appliquer à une classe plus vaste de problèmes, que ce soit la diffusion de particules matérielles avec

un degré de liberté interne (spin), ou encore la diffusion de photons par des atomes ou de phonons sur des impuretés dans un cristal.

2-1 Les opérateurs de Green \hat{G}_0 et \hat{G}

L'équation de départ (8) du paragraphe précédent peut se mettre sous la forme

$$(E - \hat{H}_0) |\psi\rangle = \hat{V}|\psi\rangle, \quad (15)$$

où \hat{H}_0 est ici est l'hamiltonien d'une particule libre de masse m_r : $\hat{H}_0 = \hat{p}^2/2m_r$. Sa solution (12) s'écrit

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = |\mathbf{k}\rangle + \hat{G}_0^{(+)}(E) \hat{V}|\psi_{\mathbf{k}}\rangle \quad (16)$$

où l'opérateur $\hat{G}_0^{(+)}(E)$, appelé *opérateur de Green* ou *résolvante* de l'hamiltonien \hat{H}_0 , s'écrit formellement

$$\hat{G}_0^{(+)}(E) = \frac{1}{E - \hat{H}_0 + i0_+} \quad (17)$$

pour représenter l'inverse de $E - \hat{H}_0$. Notons que l'on doit ajouter une partie imaginaire au dénominateur (ici infiniment petite et notée $i0_+$) pour éviter les divergences quand E est égale à une valeur propre de \hat{H}_0 . En pratique, cette partie imaginaire se traite via l'égalité au sens des distributions :

$$\frac{1}{x - x_0 + i0_+} = \mathcal{PP} \left(\frac{1}{x - x_0} \right) - i\pi\delta(x - x_0), \quad (18)$$

où \mathcal{PP} désigne l'intégrale en partie principale. On pourra vérifier directement que

$$\langle \mathbf{r} | \hat{G}_0^{(+)} | \mathbf{r}' \rangle = \mathcal{G}_0^{(+)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (19)$$

Une relation similaire pour la fonction de Green entrante $\mathcal{G}_0^{(-)}$ est obtenue en prenant une partie imaginaire $i0_-$ au lieu de $i0_+$ dans la définition (17) de l'opérateur de Green. Dans ce qui suit, nous omettrons l'exposant "(+)" de $\hat{G}_0^{(+)}(E)$ quand il n'y a pas d'ambiguïté.

On peut également introduire l'opérateur de Green de l'hamiltonien total $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$:

$$\hat{G}^{(+)}(E) = \frac{1}{E - \hat{H} + i0_+}. \quad (20)$$

Contrairement à \hat{G}_0 , il n'est généralement pas possible de calculer explicitement les éléments de matrice de \hat{G} en point de vue position. Néanmoins, cet opérateur va jouer un rôle central dans la suite.

Il est utile d'établir un certain nombre de relations très simples entre \hat{G} et \hat{G}_0 . Partant de :

$$E - \hat{H} + i0_+ = E - \hat{H}_0 + i0_+ - \hat{V}, \quad (21)$$

on obtient immédiatement

$$\frac{1}{\hat{G}} = \frac{1}{\hat{G}_0} - \hat{V}, \quad (22)$$

ou encore, en multipliant (22) à gauche par \hat{G} et à droite par \hat{G}_0 :

$$\hat{G}_0 = \hat{G} - \hat{G}\hat{V}\hat{G}_0 \quad (23)$$

ce qu'on écrira dans la suite :

$$\hat{G} = \hat{G}_0 + \hat{G}\hat{V}\hat{G}_0. \quad (24)$$

Bien entendu, on aurait également pu multiplier (22) à droite par \hat{G} et à gauche par \hat{G}_0 pour obtenir :

$$\hat{G} = \hat{G}_0 + \hat{G}_0\hat{V}\hat{G}. \quad (25)$$

On peut ensuite itérer les relations (23) et (24) en substituant à G son expression :

$$\hat{G} = \hat{G}_0 + \hat{G}_0\hat{V}\hat{G}_0 + \hat{G}_0\hat{V}\hat{G}_0\hat{V}\hat{G} \quad (26)$$

$$= \hat{G}_0 + \hat{G}_0\hat{V}\hat{G}_0 + \hat{G}_0\hat{V}\hat{G}_0\hat{V}\hat{G}_0 \quad (27)$$

$$= \hat{G}_0 + \hat{G}_0\hat{V}\hat{G}_0 + \hat{G}_0\hat{V}\hat{G}_0\hat{V}\hat{G}_0 \quad (28)$$

et ainsi de suite, l'important étant qu'il y ait un et un seul \hat{G} dans le dernier terme de la somme.

En itérant cette procédure à l'infini, on peut aussi exprimer \hat{G} comme une série de produits ne faisant intervenir que \hat{G}_0 et \hat{V} :

$$\hat{G} = \hat{G}_0 + \hat{G}_0\hat{V}\hat{G}_0 + \hat{G}_0(\hat{V}\hat{G}_0)^2 + \dots \quad (29)$$

2-2 La matrice de transition \hat{T}

L'approximation de Born à l'ordre 1 en \hat{V} donnée en (13) s'écrit avec ces notations :

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle \approx |\mathbf{k}\rangle + \hat{G}_0\hat{V}|\mathbf{k}\rangle, \quad (30)$$

où on a posé¹ $\langle \mathbf{r}|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ et $\langle \mathbf{r}|\mathbf{k}\rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. Le développement de Born infini (14) donne quant à lui :

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = |\mathbf{k}\rangle + \hat{G}_0\hat{V}|\mathbf{k}\rangle + (\hat{G}_0\hat{V})^2|\mathbf{k}\rangle + \dots \quad (33)$$

Pour la suite, il sera commode d'introduire l'opérateur (ou matrice) de transition $\hat{T}(E)$ défini par

$$\hat{T} = \hat{V} + \hat{V}\hat{G}_0\hat{V} + \hat{V}(\hat{G}_0\hat{V})^2 + \dots \quad (34)$$

qui se resomme pour donner une autre forme de l'équation de Lippmann-Schwinger :

$$\hat{T} = \hat{V} + \hat{V}\hat{G}_0\hat{T}. \quad (35)$$

L'opérateur \hat{T} fournit une écriture compacte pour l'état stationnaire de diffusion (33) :

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = |\mathbf{k}\rangle + \hat{G}_0\hat{T}|\mathbf{k}\rangle. \quad (36)$$

On passe donc de l'expression approchée de Born (30) à l'expression exacte (36) en remplaçant l'opérateur \hat{V} par l'opérateur \hat{T} . Bien sûr, la simplicité formelle de ce résultat ne doit pas faire illusion : on a reporté toute la difficulté sur le calcul explicite de \hat{T} .

L'élément de matrice de $\hat{T}(E)$ entre deux états $|\mathbf{k}_i\rangle$ et $|\mathbf{k}_f\rangle$ calculé à partir de (34) prend en compte tous les "chemins" permettant de coupler ces deux états par le potentiel \hat{V} , en partant l'ordre 1 (couplage direct), puis

1. Nous poserons dans tout ce cours :

$$\langle \mathbf{r}|\mathbf{q}\rangle = e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}, \quad \langle \mathbf{r}|\mathbf{r}'\rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad \langle \mathbf{q}|\mathbf{q}'\rangle = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}'), \quad (31)$$

de sorte que les relations de fermeture en impulsion et en position s'écrivent :

$$\hat{1} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int |\mathbf{q}\rangle\langle \mathbf{q}| d^3q = \int |\mathbf{r}\rangle\langle \mathbf{r}| d^3r. \quad (32)$$

avec un état relai $|\mathbf{k}_r\rangle$, etc. :

$$\langle \mathbf{k}_f | \hat{T} | \mathbf{k}_i \rangle = \langle \mathbf{k}_f | \hat{V} | \mathbf{k}_i \rangle + \sum_{\mathbf{k}_r} \frac{\langle \mathbf{k}_f | \hat{V} | \mathbf{k}_r \rangle \langle \mathbf{k}_r | \hat{V} | \mathbf{k}_i \rangle}{E - E_r + i0_+} + \dots \quad (37)$$

avec pour chaque état relai un dénominateur faisant intervenir l'écart entre son énergie E_r et l'énergie E considérée.

Par ailleurs, il est intéressant de remarquer l'identité

$$\hat{V} |\psi_{\mathbf{k}}\rangle = \hat{T} |\mathbf{k}\rangle \quad (38)$$

qui se prouve simplement en combinant (15) et (36) :

$$\hat{V} |\psi_{\mathbf{k}}\rangle = (E - \hat{H}_0) \left[|\mathbf{k}\rangle + \hat{G}_0 \hat{T} |\mathbf{k}\rangle \right] = 0 + (E - \hat{H}_0) (E - \hat{H}_0)^{-1} \hat{T} |\mathbf{k}\rangle. \quad (39)$$

Il est possible d'exprimer la série (34) définissant l'opérateur \hat{T} en fonction de l'opérateur de Green \hat{G} de l'hamiltonien total. On a en effet :

$$\begin{aligned} \hat{T} &= \hat{V} + \hat{V} \left[\hat{G}_0 + \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 + \dots \right] \hat{V} \\ &= \hat{V} + \hat{V} \hat{G} \hat{V}. \end{aligned} \quad (40)$$

Ce résultat est lui aussi assez formel, dans la mesure où le calcul explicite de $\hat{G}(E)$ est généralement impossible à faire, au contraire du calcul de $\hat{G}_0(E)$. Il présente néanmoins un point très intéressant : si on prend pour l'énergie E une valeur négative correspondant à un état lié de \hat{H} , alors on doit voir apparaître une divergence dans l'expression de l'état stationnaire de diffusion. En anticipant légèrement sur ce qui va suivre, on déduit de cette expression que les pôles de l'amplitude de diffusion (directement reliée à $\psi_{\mathbf{k}}$) donnent les énergies de ces états liés.

Pour terminer, indiquons que la relation $\hat{G} = \hat{G}_0 + \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}$ entre les deux opérateurs de Green et ses itérations permettent de réécrire l'état stationnaire de diffusion (36) :

$$\begin{aligned} |\psi_{\mathbf{k}}\rangle &= |\mathbf{k}\rangle + \hat{G}_0 (\hat{V} + \hat{V} \hat{G} \hat{V}) |\mathbf{k}\rangle \\ &= |\mathbf{k}\rangle + (\hat{G}_0 + \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0) \hat{V} |\mathbf{k}\rangle \\ &= |\mathbf{k}\rangle + \hat{G} \hat{V} |\mathbf{k}\rangle. \end{aligned} \quad (41)$$

Nous disposons donc d'une série d'expressions permettant de relier de manière explicite ou implicite l'onde plane $|\mathbf{k}\rangle$ (état propre de \hat{H}_0) et l'état stationnaire de diffusion $|\psi_{\mathbf{k}}\rangle$ (état propre de \hat{H}) :

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = |\mathbf{k}\rangle + \hat{G}_0 \hat{T} |\mathbf{k}\rangle \quad (42)$$

$$= |\mathbf{k}\rangle + \hat{G}_0 \hat{V} |\psi_{\mathbf{k}}\rangle \quad (43)$$

$$= |\mathbf{k}\rangle + \hat{G} \hat{V} |\mathbf{k}\rangle. \quad (44)$$

2-3 La matrice de diffusion (*scattering*) \hat{S}

En pratique, on étudie un processus de diffusion en préparant à un instant initial t_i un paquet d'ondes d'énergie moyenne E_i et de vecteur d'onde moyen \mathbf{k}_i connus avec une bonne précision, ne recouvrant pas la zone où $V(\mathbf{r})$ prend des valeurs significatives. Le paquet d'ondes se propage, arrive dans la zone où $V(\mathbf{r})$ joue un rôle, puis repart sous forme d'une onde diffusée et d'une onde transmise. On s'intéresse alors à l'amplitude de probabilité pour trouver la particule diffusée avec un vecteur d'onde \mathbf{k}_f à un instant ultérieur t_f .

La quantité que nous cherchons à évaluer est donc du type

$$\langle \mathbf{k}_f | \hat{U}(t_f, t_i) | \mathbf{k}_i \rangle, \quad t_i \rightarrow -\infty, t_f \rightarrow +\infty, \quad (45)$$

où $\hat{U}(t_f, t_i) = e^{-i\hat{H}(t_f - t_i)/\hbar}$ est l'opérateur d'évolution associé à l'hamiltonien \hat{H} , mais il faut travailler un peu pour donner un sens non ambigu à cette expression. Dans un premier temps, nous allons réécrire l'expression précédente comme :

$$\langle \mathbf{k}_f | \hat{U}(t_f, 0) \hat{U}(0, t_i) | \mathbf{k}_i \rangle \quad (46)$$

que nous allons interpréter comme le produit scalaire de deux vecteurs de l'espace de Hilbert :

$$\hat{U}(0, t_i) | \mathbf{k}_i \rangle \quad \text{et} \quad \hat{U}^\dagger(t_f, 0) | \mathbf{k}_f \rangle, \quad (47)$$

où l'instant 0 peut être vu comme celui où le paquet d'ondes est arrivé sur le centre diffuseur et où l'interaction est maximale (la valeur précise de cet instant est sans importance).

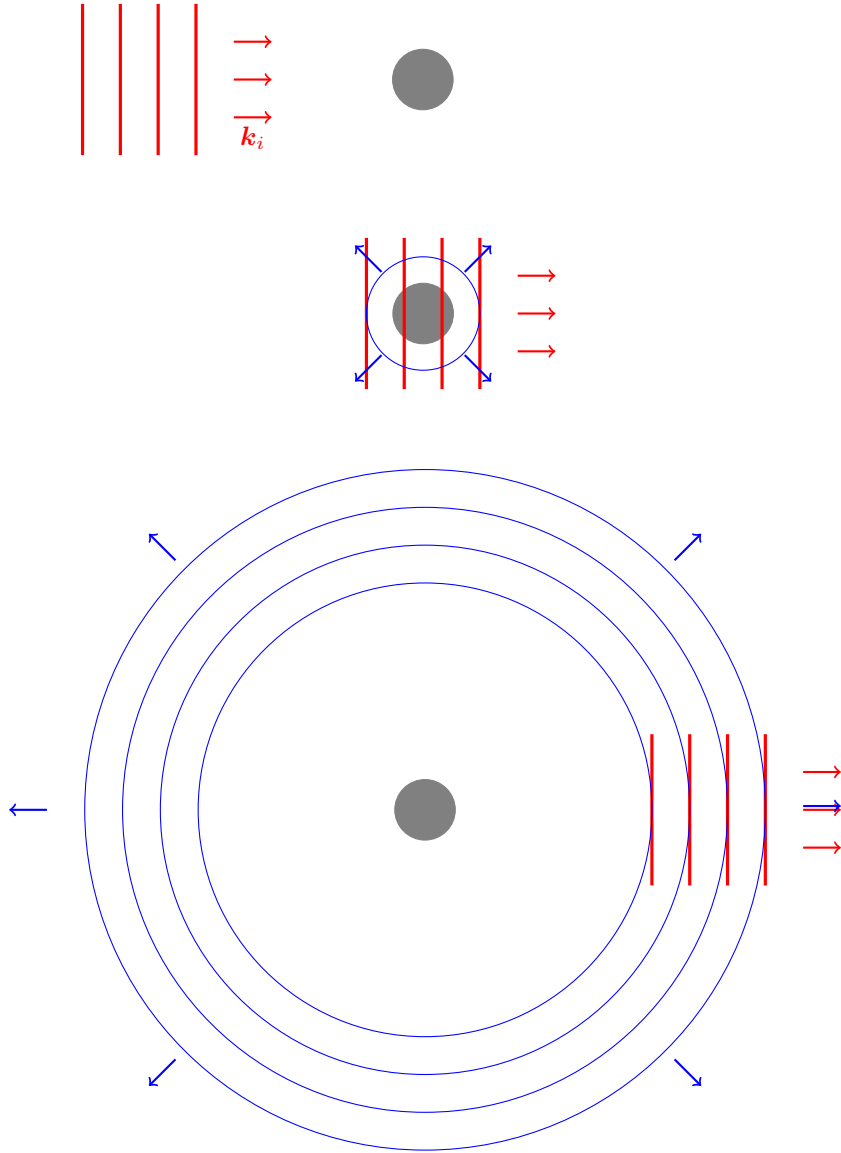


FIGURE 1. Paquet d'ondes incident de vecteur d'onde \mathbf{k}_i (en rouge) et paquet d'ondes diffusé (en bleu).

Puisque nous voulons donner un sens à la limite de ces quantités quand $t_i, t_f \rightarrow \pm\infty$, il faut éliminer leurs oscillations "triviales". Considérons par exemple le premier de ces deux termes. Une première étape dans cette direction consiste à éliminer l'évolution libre de $|\mathbf{k}_i\rangle$ en $e^{iE_i t_i/\hbar}$ qui serait présente même si V était nul. On prend donc plutôt :

$$e^{-iE_i t_i/\hbar} \hat{U}(0, t_i) |\mathbf{k}_i\rangle, \quad (48)$$

ce qui correspond au *point de vue interaction*. De plus, pour simuler l'arrivée progressive du paquet d'ondes sur le centre diffuseur, nous n'allons pas considérer un branchement brutal du couplage \hat{V} à l'instant t_i , ce qui pourrait créer un régime transitoire non pertinent, mais plutôt prendre un branchement adiabatique de ce couplage et considérer :

$$\lim_{\eta \rightarrow 0_+} \eta \int_{-\infty}^0 e^{\eta t} e^{-iE_i t/\hbar} \hat{U}(0, t) |\mathbf{k}_i\rangle dt. \quad (49)$$

Ce vecteur n'est autre que l'état stationnaire de diffusion $|\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle$. Pour le montrer, il suffit d'utiliser l'expression de l'opérateur d'évolution $\hat{U}(0, t) = e^{i\hat{H}t/\hbar}$ et d'effectuer l'intégration sur le temps :

$$\begin{aligned} (49) &= \eta \left[\int_{-\infty}^0 e^{-i(E_i - \hat{H} + i\eta\hbar)t/\hbar} dt \right] |\mathbf{k}_i\rangle \\ &= \frac{i\eta\hbar}{E_i - \hat{H} + i\eta\hbar} |\mathbf{k}_i\rangle \\ &= \left[1 + \frac{1}{E_i - \hat{H} + i\eta\hbar} (\hat{H} - \hat{H}_0) \right] |\mathbf{k}_i\rangle \\ &= |\mathbf{k}_i\rangle + \hat{G}^{(+)}(E_i) \hat{V} |\mathbf{k}_i\rangle = |\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle \end{aligned} \quad (50)$$

où la limite $\eta \rightarrow 0_+$ est implicite. Notons que nous avons mis ici la mention explicite $(+)$ de l'opérateur de Green avancé, car nous allons également avoir besoin de l'opérateur de Green retardé dans ce qui suit.

De même, nous sommes amenés à modifier l'autre vecteur intervenant

dans l'élément de matrice de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
 \hat{U}^\dagger(t_f, 0)|\mathbf{k}_f\rangle &\rightarrow \eta \int_0^{+\infty} e^{-\eta t} e^{-iE_f t/\hbar} \hat{U}^\dagger(t, 0)|\mathbf{k}_f\rangle \\
 &\rightarrow \left[1 + \frac{1}{E_f - \hat{H} - i\eta\hbar} (\hat{H} - \hat{H}_0) \right] |\mathbf{k}_f\rangle \\
 &\rightarrow |\mathbf{k}_f\rangle + \hat{G}^{(-)}(E_f) \hat{V} |\mathbf{k}_f\rangle = |\psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)}\rangle. \quad (51)
 \end{aligned}$$

Maintenant que la notion de limite $t_i, t_f \rightarrow \pm\infty$ est bien posée, nous pouvons définir l'amplitude de probabilité recherchée :

$$S_{fi} = \langle \psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | \psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle \equiv \langle \mathbf{k}_f | \hat{S} | \mathbf{k}_i \rangle. \quad (52)$$

Le calcul explicite de cet élément de matrice se fait sans difficulté et on trouve :

$$S_{fi} = \delta_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f} - 2i\pi \delta(E_i - E_f) \langle \mathbf{k}_f | \hat{T}(E_i) | \mathbf{k}_i \rangle. \quad (53)$$

La connaissance de la matrice de transition \hat{T} est donc suffisante pour déterminer toutes les amplitudes de transition pertinentes dans un processus de diffusion. Nous allons approfondir cette notion plus concrètement dans le prochain paragraphe.

3 L'amplitude de diffusion

Nous allons maintenant chercher à donner un sens physique à l'expression (12) trouvée plus haut pour les états stationnaire de diffusion. Nous allons nous intéresser à leur comportement asymptotique, c'est-à-dire à leur valeur en un point bien en dehors de la portée du potentiel. Cela va nous permettre de dégager les notions d'amplitude de diffusion et de section efficace de collision, qui nous seront très utiles dans la suite.

3-1 Définition

Pour exploiter (12), considérons un point \mathbf{r} situé dans une région très loin de la zone où V prend des valeurs significatives (figure 2). Nous pou-

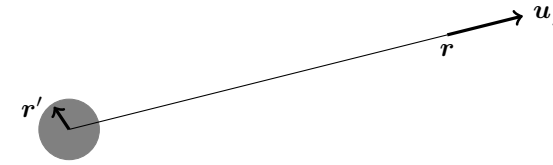


FIGURE 2. Disposition des points \mathbf{r} et \mathbf{r}' pour le calcul de l'amplitude de diffusion. La zone grisée représente la portée b du potentiel.

vons développer la fonction de Green $\mathcal{G}_0^{(+)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ sous la forme :

$$\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{e^{ikr}}{r} e^{-ik\mathbf{u}_f \cdot \mathbf{r}'} \quad (54)$$

où $\mathbf{u}_f = \mathbf{r}/r$ est le vecteur unitaire pointant dans la direction où l'on regarde le produit final de la diffusion. L'équation intégrale de la diffusion devient

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + f(k, \mathbf{u}_i, \mathbf{u}_f) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (55)$$

où $\mathbf{u}_i = \mathbf{k}/k$ est le vecteur unitaire associé au vecteur d'onde $\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}_i$ initial et où on a défini l'amplitude de diffusion

$$f(k, \mathbf{u}_i, \mathbf{u}_f) = -\frac{m_r}{2\pi\hbar^2} \int e^{-ik\mathbf{u}_f \cdot \mathbf{r}'} V(r') \psi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}') d^3r', \quad (56)$$

qui est une fonction complexe de l'énergie $E = \hbar^2 k^2 / 2m_r$. En utilisant la formulation opératorielle développée en §2, cette définition s'écrit

$$f(k, \mathbf{u}_i, \mathbf{u}_f) = -\frac{m_r}{2\pi\hbar^2} \langle \mathbf{k}_f | \hat{V} | \psi_{\mathbf{k}_i} \rangle \quad (57)$$

avec $\mathbf{k}_f = k\mathbf{u}_f$, ou encore en utilisant (38) :

$$f(k, \mathbf{u}_i, \mathbf{u}_f) = -\frac{m_r}{2\pi\hbar^2} \langle \mathbf{k}_f | \hat{T} | \mathbf{k}_i \rangle. \quad (58)$$

Supposons pour simplifier les notations que le potentiel $V(\mathbf{r})$ soit invariant par rotation. Cette invariance entraîne que l'amplitude de diffusion ne dépend en fait que de k et de l'angle θ entre \mathbf{u}_i et \mathbf{u}_f :

$$f(k, \mathbf{u}_i, \mathbf{u}_f) = f(k, \theta). \quad (59)$$

Tout comme l'équation intégrale de la diffusion, la forme (55) est implicite puisque le calcul de $f(k, \theta)$ nécessite la connaissance de $\psi_{\mathbf{k}}$, au moins dans certaines régions de l'espace. Elle est néanmoins très parlante ; un état stationnaire de diffusion peut être vu comme la superposition d'une onde plane incidente $\psi_{\mathbf{k}}^{(\text{inc})}$ et d'une onde diffusée $\psi_{\mathbf{k}}^{(\text{dif})}$:

$$\psi_{\mathbf{k}} = \psi_{\mathbf{k}}^{(\text{inc})} + \psi_{\mathbf{k}}^{(\text{dif})}, \quad (60)$$

avec l'onde incidente

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(\text{inc})}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (61)$$

et l'onde diffusée caractérisée par son amplitude $f(k, \theta)$ dans une direction donnée θ :

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(\text{dif})}(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} f(k, \theta) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (62)$$

Notons que si nous avons utilisé la fonction de Green entrante $\mathcal{G}_0^{(-)}$ au lieu de $\mathcal{G}_0^{(+)}$, nous aurions abouti à un état stationnaire de diffusion composé d'une onde plane et d'une onde sphérique entrante. En tant qu'état propre de H_{rel} , cet état est tout aussi légitime que (55), mais il correspond à une situation physique difficile à réaliser. Il s'agirait d'envoyer vers l'origine et de toutes les directions de l'espace des ondes avec l'amplitude adéquate pour qu'après collision, on forme l'onde plane progressive $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$.

Retour sur l'approximation de Born. Rappelons que cette approximation consiste à remplacer l'état stationnaire de diffusion (*a priori* inconnu) par son approximation d'ordre 0, $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, dans l'intégrale de (12) ou de (56). L'amplitude de diffusion à l'ordre 1 en V s'écrit donc :

$$\begin{aligned} \text{Approximation de Born : } f(k, \theta) &\approx -\frac{m_{\text{r}}}{2\pi\hbar^2} \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'} V(r') d^3r' \quad (63) \\ &\approx -\frac{2m_{\text{r}}}{q\hbar^2} \int_0^{+\infty} \sin(qr') V(r') r' dr', \end{aligned}$$

où l'on rappelle que θ est l'angle entre les deux vecteurs unitaires $\mathbf{u}_i = \mathbf{k}/k$ et $\mathbf{u}_f = \mathbf{r}/r$, et $\mathbf{q} = k(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_f)$ avec $q = 2k \sin(\theta/2)$. À cet ordre du calcul, l'amplitude de diffusion est donc simplement proportionnelle à la transformée de Fourier du potentiel diffusant.

3-2 Section efficace

Pour rendre encore plus concret l'interprétation de l'état stationnaire de diffusion, il est utile d'introduire la notion de section efficace de collision.

On définit la section efficace différentielle $\frac{d\sigma}{d\Omega}(\Omega)$ à partir de

$$\delta^2 \mathcal{A} = \frac{d\sigma}{d\Omega}(\Omega) \delta^2 \Omega. \quad (64)$$

Dans cette définition, $\delta^2 \mathcal{A}$ (qui a la dimension d'une surface) est égale au rapport entre deux flux :

- le flux sortant dans l'angle solide $\delta\Omega$ autour de la direction moyenne définie par Ω (unité : s^{-1})
- le flux entrant pour une direction incidente $\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}_i$ bien définie (unité : $\text{s}^{-1}\text{m}^{-2}$).

Cette grandeur est une propriété intrinsèque du potentiel V et ne dépend pas du flux incident, puisque le flux sortant lui est proportionnel.

Pour relier la section efficace différentielle à l'amplitude de diffusion, le plus simple est de calculer les courants de probabilité correspondant à l'onde incidente et à l'onde diffusée. Rappelons la définition générale du courant de probabilité associé à une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{m} \text{Im} \{ \psi^*(\mathbf{r}) \nabla [\psi(\mathbf{r})] \}. \quad (65)$$

On trouve ici pour le courant de probabilité associé à l'onde incidente (61)

$$\mathbf{J}^{(\text{inc})}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{m_{\text{r}}} \text{Im} \left\{ \psi_{\mathbf{k}}^{(\text{inc})*} \nabla \left[\psi_{\mathbf{k}}^{(\text{inc})} \right] \right\} = \frac{\hbar k}{m_{\text{r}}} \mathbf{u}_i \quad (66)$$

et pour le courant de probabilité associé à l'onde diffusée (62) :

$$\mathbf{J}^{(\text{dif})}(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{\hbar}{m_{\text{r}}} \text{Im} \left\{ \psi_{\mathbf{k}}^{(\text{dif})*} \nabla \left[\psi_{\mathbf{k}}^{(\text{dif})} \right] \right\} = \frac{\hbar k}{m_{\text{r}}} |f(k, \theta)|^2 \frac{\mathbf{u}_f}{r^2} \quad (67)$$

Notons que nous nous sommes limités ici au terme dominant aux grands r , qui varie comme $1/r^2$. C'est en effet le seul terme qui contribue au flux sortant de manière asymptotique. Notons également qu'il existe une troisième contribution au courant de probabilité, provenant des termes croisés

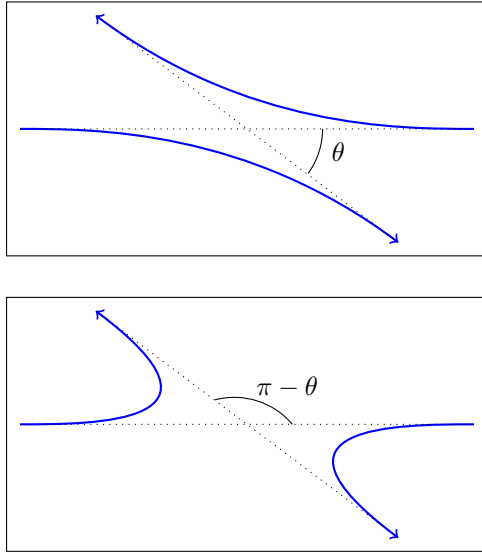


FIGURE 3. Deux processus de collision conduisant à une diffusion de la particule relative de l'angle θ (haut) et $\pi - \theta$ (bas). Si les particules sont discernables, via leur état de spin par exemple, on peut en principe distinguer ces deux processus et le résultat (68) s'applique. Le cas de particules indiscernables est traité en §4-3.

entre $\psi_{\mathbf{k}}^{(\text{inc})}$ et $\psi_{\mathbf{k}}^{(\text{dif})}$ dans (65). Nous ne prenons pas ce terme en compte pour l'instant. Nous verrons en effet lors de notre discussion du *théorème optique* que ce terme a une contribution nulle au flux diffusé en dehors de la diffusion vers l'avant, c'est-à-dire pour $\theta = 0$.

Le rapport entre les deux flux figurant dans la définition (64) donne alors le résultat très simple

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\Omega) = |f(k, \theta)|^2. \quad (68)$$

Remarquons que dans notre raisonnement basé sur les courants de probabilité, nous avons supposé implicitement que nous sommes capables, au moins en principe, de distinguer entre l'état final correspondant à une diffusion avec l'angle θ et une diffusion avec l'angle $\pi - \theta$ (figure 3). Quand on regarde la diffusion d'une "vraie" particule par un potentiel $V(r)$, cela va

de soi. Quand on s'intéresse à la collision entre deux particules identiques, c'est beaucoup moins évident : il faut que les deux processus représentés sur la figure 3 ne soient pas équivalents, ce qui impose que les particules en collision soient discernables, par exemple via leur état de spin. Quand les particules sont indiscernables, le résultat (68) doit être modifié, comme nous le verrons en §4-3.

On définit également la section efficace totale par

$$\sigma_{\text{tot}} = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d^2\Omega = 2\pi \int_0^\pi |f(k, \theta)|^2 \sin \theta d\theta. \quad (69)$$

Par construction, cette quantité est égale à l'aire de la surface qu'il faudrait mettre devant le faisceau incident pour bloquer un nombre de particules équivalent à celui prélevé sur le faisceau par le processus de diffusion.

3-3 Le théorème optique

Dans les paragraphes qui précèdent, nous sommes arrivés à la forme asymptotique suivante pour un état stationnaire de diffusion, c'est-à-dire un état propre de l'hamiltonien avec une énergie $E = \hbar^2 k^2 / 2m_r$:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + f(k, \theta) \frac{e^{ikr}}{r}. \quad (70)$$

Il ne faudrait pas déduire de cette forme simple que toute fonction complexe $f(k, \theta)$ est éligible comme amplitude de diffusion. Il existe en fait plusieurs contraintes sur cette fonction. Le but de ce paragraphe est de présenter l'une des plus importantes,

$$2 \text{Im} [f(k, \theta = 0)] = k \int_0^\pi |f(k, \theta)|^2 \sin \theta d\theta \quad (71)$$

ou encore

$$\text{Im} [f(k, \theta = 0)] = \frac{k}{4\pi} \sigma_{\text{tot}}, \quad (72)$$

appelée *théorème optique*. Pour une revue générale des propriétés que doit satisfaire l'amplitude de diffusion f , on pourra consulter par exemple GOLDBERGER & WATSON (2004), LANDAU & LIFSHITZ (1975) ou JOACHAIN (1975).

Le théorème optique trouve son origine dans l'équation de continuité vérifiée par toute solution $\psi(\mathbf{r}, t)$ de l'équation de Schrödinger,

$$\nabla \cdot \mathbf{J} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (73)$$

où le courant de probabilité \mathbf{J} a été défini en (65) et où $\rho = |\psi|^2$. Cette relation est elle-même une conséquence du fait que l'évolution régie par l'équation de Schrödinger est unitaire.

Pour un état d'énergie E fixée, l'évolution temporelle de ψ est donnée par $\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}, 0) e^{-iEt/\hbar}$ de sorte que ρ est constante au cours du temps. On doit donc avoir :

$$\text{État stationnaire : } \quad \nabla \cdot \mathbf{J} = 0. \quad (74)$$

Comme annoncé, cette relation vient mettre une contrainte forte sur les fonctions $f(k, \theta)$ éligibles.

La condition $\nabla \cdot \mathbf{J} = 0$ entraîne que le flux de \mathbf{J} à travers une sphère est nul. Prenons donc une sphère \mathcal{S} centrée en 0 , de rayon r arbitrairement grand et imposons la contrainte

$$\int_{\mathcal{S}} \mathbf{u}_f \cdot \mathbf{J} \, d^2\Omega = 0, \quad (75)$$

où \mathbf{u}_f est comme précédemment le vecteur unitaire \mathbf{r}/r . Le courant de probabilité est une fonction quadratique de l'état (70) et comporte donc trois termes :

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}^{(\text{inc})} + \mathbf{J}^{(\text{dif})} + \mathbf{J}^{(\text{interf})}. \quad (76)$$

Les deux premiers termes ont d'ores et déjà été calculés au paragraphe précédent. Le courant $\mathbf{J}^{(\text{inc})}$ donné en (66) est uniforme dans l'espace et il a donc un flux nul à travers la sphère \mathcal{S} :

$$\int_{\mathcal{S}} \mathbf{u}_f \cdot \mathbf{J}^{(\text{inc})} \, d^2\Omega = 0. \quad (77)$$

Le courant $\mathbf{J}^{(\text{dif})}$ donné en (67) est normal à la sphère et son flux n'est autre que la section efficace totale, à un coefficient multiplicatif près :

$$\int_{\mathcal{S}} \mathbf{u}_f \cdot \mathbf{J}^{(\text{dif})} \, d^2\Omega = \frac{\hbar k}{m_r} \sigma_{\text{tot}}. \quad (78)$$

Il nous reste à évaluer la contribution du terme "d'interférence" $\mathbf{J}^{(\text{interf})}$, faisant intervenir à la fois la contribution de $\psi_{\mathbf{k}}^{(\text{inc})}$ et celle de $\psi_{\mathbf{k}}^{(\text{dif})}$:

$$\mathbf{J}^{(\text{interf})} = \frac{\hbar}{m_r} \text{Im} \left\{ \psi_{\mathbf{k}}^{(\text{inc})*} \nabla \left[\psi_{\mathbf{k}}^{(\text{dif})} \right] + \psi_{\mathbf{k}}^{(\text{dif})*} \nabla \left[\psi_{\mathbf{k}}^{(\text{inc})} \right] \right\} \quad (79)$$

Pour r grand, la forme asymptotique de $\psi_{\mathbf{k}}^{(\text{dif})}$ conduit à :

$$\mathbf{J}^{(\text{interf})} = \frac{\hbar}{m_r} \text{Im} \left\{ ik(\mathbf{u}_i + \mathbf{u}_f) \frac{f(k, \theta)}{r} e^{i(kr - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \right\} \quad (80)$$

qui a pour flux à travers la sphère \mathcal{S} :

$$\int_{\mathcal{S}} \mathbf{u}_f \cdot \mathbf{J}^{(\text{interf})} \, d^2\Omega = \frac{2\pi\hbar}{m_r} \text{Im} \left\{ \int_0^\pi ikr (1 + \cos\theta) e^{ikr(1 - \cos\theta)} f(k, \theta) \sin\theta \, d\theta \right\}. \quad (81)$$

Quand on prend la limite $r \rightarrow \infty$, l'exponentielle $e^{ikr(1 - \cos\theta)}$ oscille de plus en plus vite autour de 0 et annule la contribution des différents membres de l'intégrale, sauf si θ est choisi très proche de 0 pour "adoucir" la variation de la phase $kr(1 - \cos\theta)$. En faisant un développement limité des différents termes au voisinage de $\theta = 0$, on arrive donc à :

$$\int_{\mathcal{S}} \mathbf{u}_f \cdot \mathbf{J}^{(\text{interf})} \, d^2\Omega = \frac{4\pi\hbar}{m_r} \text{Im} \left\{ f(k, 0) \int_0^\pi ikr e^{ikr\theta^2/2} \theta \, d\theta \right\} \quad (82)$$

et l'intégrale restante est égale à -1 (à un terme oscillant infiniment rapidement près).

Au final, on trouve que le flux total de \mathbf{J} à travers la sphère \mathcal{S} est égal à 0 si et seulement si la somme des trois contributions (77), (78) et (82) s'annule, soit :

$$0 + \frac{\hbar k}{m_r} \sigma_{\text{tot}} - \frac{4\pi\hbar}{m_r} \text{Im} \{ f(k, 0) \} = 0 \quad (83)$$

ce qui correspond au "théorème optique" annoncé.

La morale de ce théorème est une variante de "rien ne se perd, rien ne crée, tout se transforme" : les particules qui sont diffusées dans l'angle solide de 4π stéradians sont prélevées sur le faisceau incident, qui donc être atténué. Cette atténuation n'apparaît pas de manière explicite sur l'expression (70) de l'état stationnaire de diffusion, mais elle est malgré tout bien présente sous forme d'une interférence (destructive) vers l'avant entre onde incidente et onde diffusée.

3-4 Le théorème optique dans le cas isotrope

Les chapitres qui vont suivre seront essentiellement consacrés au cas d'une diffusion isotrope, c'est-à-dire une amplitude de diffusion indépendante de l'angle θ . Le théorème optique prend dans ce cas une forme très simple. La section efficace totale vaut :

$$\sigma_{\text{tot}} = 2\pi \int_0^\pi |f(k)|^2 \sin \theta \, d\theta = 4\pi |f(k)|^2 \quad (84)$$

de sorte que ce théorème impose

$$\text{Im} [f(k)] = k |f(k)|^2 \quad (85)$$

ou encore

$$\text{Im} \left[\frac{1}{f(k)} \right] = -k. \quad (86)$$

La partie imaginaire de $1/f$ est donc complètement fixée par le théorème optique, alors qu'aucune contrainte ne porte à ce stade sur sa partie réelle. Nous serons donc fréquemment amenés à vérifier que le résultat d'un modèle de collision isotrope conduit bien à :

$$\frac{1}{f(k)} = \text{fonction réelle}(k) - ik. \quad (87)$$

Remarquons que le théorème optique vient ici imposer une borne supérieure à $|f(k)|$. Il est en effet clair sur (87) que

$$\frac{1}{|f(k)|} \geq k \quad \Rightarrow \quad \sigma = 4\pi |f(k)|^2 \leq \frac{4\pi}{k^2}. \quad (88)$$

Quand cette inégalité est saturée, on dit qu'on a atteint le *régime unitaire*, c'est-à-dire la plus grande valeur autorisée pour la section efficace compte tenu de l'unitarité de la physique quantique.

4 Symétrie de rotation et principe de Pauli

Les termes dominants de l'interaction entre deux atomes neutres – potentiel de van der Waals à longue distance, potentiel d'échange à courte

distance – sont généralement invariants par rotation. Cette invariance peut être brisée si l'interaction entre les dipôles magnétiques des atomes devient significative, comme c'est le cas pour certaines espèces² comme le dysprosium, l'erbium ou le chrome : leur moment magnétique μ dans l'état fondamental est en effet égal à plusieurs fois le magnéton de Bohr et l'énergie d'interaction magnétique $\sim \mu^2/r^3$ peut devenir significative à très basse température. Pour les autres espèces, il est généralement raisonnable de négliger cette interaction dipôle-dipôle magnétique, ce qui nous ramène à un potentiel invariant par rotation.

Nous avons déjà tiré parti de cette invariance en écrivant l'amplitude de diffusion sous la forme $f(k, \theta)$, qui suppose que cette amplitude ne dépend que de l'angle entre les vecteurs \mathbf{u} et \mathbf{u}' , et pas de leur orientation particulière. Mais les conséquences de l'invariance par rotation vont bien au delà de cette simplification, comme nous allons le voir dans cette section.

4-1 Prise en compte de la symétrie

Pour un hamiltonien H_{rel} invariant par rotation, on peut chercher une base d'états propres communs à H_{rel} et au moment cinétique, plus précisément au carré du moment cinétique \mathbf{L}^2 et à sa projection sur un axe donné, z par exemple. En travaillant avec cette base d'états propres, on peut faire un *développement en ondes partielles* du processus de collision, qui simplifie grandement son analyse et permet de la caractériser entièrement.

Considérons une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}) = \psi(r, \theta, \varphi)$ état propre de \mathbf{L}^2 et L_z . On sait d'après la théorie générale du moment cinétique orbital que la dépendance en θ et φ de $\psi(\mathbf{r})$ est fixée sous forme d'une harmonique sphérique :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \chi(r) Y_{\ell, m}(\theta, \varphi) \quad (89)$$

avec

$$\hat{L}^2 \psi = \hbar^2 \ell(\ell + 1) \psi, \quad \hat{L}_z \psi = \hbar m \psi, \quad (90)$$

ℓ étant un entier positif ou nul et m un autre entier de l'ensemble $\{-\ell, -\ell +$

2. Pour les lanthanides, un autre élément vient briser l'invariance par rotation : le moment cinétique orbital des électrons dans l'état fondamental de l'atome n'est pas nul et l'interaction de van der Waals acquiert de ce fait une composante anisotrope significative (de l'ordre de 10% de la partie isotrope pour Dy).

$1, \dots, +\ell$. La dépendance radiale $\chi(r)$ est à ce stade quelconque car les opérateurs L^2 et L_z ne portent que sur les variables angulaires θ et φ .

En utilisant l'expression de l'opérateur $\hat{p}^2 = -\hbar^2 \nabla^2$ en coordonnées sphériques

$$\hat{p}^2 \psi = -\frac{\hbar^2}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\psi) + \frac{1}{r^2} \hat{L}^2 \psi \quad (91)$$

on déduit que la fonction réduite $u(r) = r\chi(r)$ est solution de l'équation différentielle à une dimension

$$-\frac{\hbar^2}{2m_r} \frac{d^2}{dr^2} u(r) + \left[V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m_r r^2} \right] u(r) = E u(r) \quad (92)$$

sur la demi-droite $r \geq 0$, avec la condition aux limites $u(0) = 0$.

L'interprétation physique de (92) est simple : grâce à l'invariance par rotation, on s'est ramené à une série de problèmes à une dimension indépendants. Chaque valeur de ℓ correspond à un "canal de diffusion" pour une particule de masse m_r en mouvement sur une demi-droite dans le potentiel effectif :

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m_r r^2}, \quad (93)$$

c'est-à-dire la somme du potentiel interatomique discuté au chapitre précédent et du potentiel centrifuge associé au moment cinétique $\hbar^2 \ell(\ell+1)/2m_r r^2$. Dans ce point de vue, le processus de diffusion se décrit en considérant une particule de masse m_r qui arrive depuis $r = +\infty$ en bougeant dans le sens des r décroissants, pénètre dans la zone où le potentiel $V(r)$ est appréciable, rebondit sur cette zone pour repartir vers $r = +\infty$. Toute l'information sur le processus de diffusion est contenue dans le déphasage accumulé lors de l'interaction avec le potentiel V .

Pour obtenir la valeur de ce déphasage, il suffit de comparer les coefficients de $e^{\pm ikr}$ dans la solution $u(r)$ de l'équation radiale (92) selon que $V(r)$ est présent ou non. On pose traditionnellement pour la forme asymptotique de la solution de l'équation radiale (92) pour une valeur de ℓ donnée :

$$u_\ell(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} (-1)^{\ell+1} e^{-ikr} + e^{2i\delta_\ell} e^{ikr} \propto \sin(kr - \ell\pi/2 + \delta_\ell) \quad (94)$$

et la résolution de l'équation radiale (92) doit fournir la phase $\delta_\ell(E)$. La raison d'être du coefficient $(-1)^{\ell+1}$ apparaîtra un peu plus loin [eq. (99)],

quand nous utiliserons le développement de l'état incident $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ sur ces états de moment cinétique bien défini.

Remarque sur le théorème optique. Le théorème optique que nous avons établi en toute généralité au paragraphe § 3-3 exprime la conservation du nombre de particules lors du processus de diffusion. Ici, nous avons pris implicitement en compte cette conservation dans chaque canal ℓ en posant que l'effet du potentiel $V(r)$ pouvait se décrire par le simple déphasage δ_ℓ de l'onde sortante, sans que son amplitude soit modifiée. On s'attend donc à ce que le théorème optique soit automatiquement satisfait dans le cas présent. Nous verrons un peu plus loin que c'est effectivement le cas pour chaque canal [cf. (105)].

4-2 Les déphasages δ_ℓ

Pour une énergie $\hbar^2 k^2/2m_r$ donnée, l'ensemble des états $\{Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) u_\ell(r)/r\}$ que nous venons d'introduire (complétés par les éventuels états liés dans le potentiel $V(r)$) constitue une base de l'espace de Hilbert. On peut donc décomposer l'état stationnaire de diffusion $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ sur cette base. Choisissons l'axe z de quantification du moment cinétique parallèle au vecteur d'onde incident \mathbf{k} . Compte tenu de l'invariance par rotation du potentiel, l'état $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ est indépendant de l'angle azimutal φ et ne dépend que de r et θ ; il va donc se décomposer sur les états $Y_{\ell,m=0}(\theta) u_\ell(r)/r$:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\ell} c_{\ell} \frac{u_{\ell}(r)}{r} Y_{\ell,0}(\theta) \quad (95)$$

avec par définition des harmoniques sphériques :

$$Y_{\ell,0}(\theta) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} P_{\ell}(\cos \theta), \quad (96)$$

où $P_{\ell}(x)$ est le polynôme de Legendre de degré ℓ , avec en $\theta = 0$ la valeur $P_{\ell}(1) = 1$. En utilisant l'expression asymptotique (94) des fonctions u_{ℓ} ,

nous obtenons donc le comportement attendu pour $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ aux grands r :

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} & \frac{e^{-ikr}}{r} \sum_{\ell} (-1)^{\ell+1} c_{\ell} \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} P_{\ell}(\cos \theta) \\ & + \frac{e^{ikr}}{r} \sum_{\ell} e^{2i\delta_{\ell}} c_{\ell} \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} P_{\ell}(\cos \theta) \end{aligned} \quad (97)$$

Pour relier l'amplitude de diffusion aux déphasages, il suffit de faire correspondre (97) à l'expression asymptotique de $\psi_{\mathbf{k}}$

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{ikz} + f(k, \theta) \frac{e^{ikr}}{r}. \quad (98)$$

Une formule mathématique classique donne le développement de l'onde plane e^{ikz} [voir par exemple LANDAU & LIFSHITZ (1975)] :

$$e^{ikz} \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{2ikr} \sum_{\ell} (2\ell+1) P_{\ell}(\cos \theta) [(-1)^{\ell+1} e^{-ikr} + e^{ikr}], \quad (99)$$

ce qui conduit à

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} & \frac{e^{-ikr}}{r} \frac{1}{2ik} \sum_{\ell} (-1)^{\ell+1} (2\ell+1) P_{\ell}(\cos \theta) \\ & + \frac{e^{ikr}}{r} \left[f(k, \theta) + \frac{1}{2ik} \sum_{\ell} (2\ell+1) P_{\ell}(\cos \theta) \right] \end{aligned} \quad (100)$$

La comparaison terme à terme de (97) et (100) de la composante en e^{-ikr}/r entraîne que

$$c_{\ell} \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} = 2\ell+1 \quad (101)$$

et donc pour la composante en e^{ikr}/r :

$$f(k, \theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{\ell} (2\ell+1) P_{\ell}(\cos \theta) (e^{2i\delta_{\ell}} - 1). \quad (102)$$

Cette amplitude est nulle si et seulement si toutes les phase δ_{ℓ} sont nulles (modulo π).

Il est commode d'écrire cette amplitude sous la forme

$$f(k, \theta) = \sum_{\ell} (2\ell+1) P_{\ell}(\cos \theta) f_{\ell}(k) \quad (103)$$

où nous avons introduit l'amplitude de diffusion du canal ℓ :

$$f_{\ell}(k) = \frac{1}{2ik} (e^{2i\delta_{\ell}} - 1) \quad (104)$$

ou encore

$$\frac{1}{f_{\ell}(k)} = \frac{k}{\tan \delta_{\ell}(k)} - ik. \quad (105)$$

La partie imaginaire de l'amplitude de diffusion de chaque canal ℓ est donc égale à $-k$, quel que soit le potentiel diffusant.

Du fait des propriétés d'orthonormalité des harmoniques sphériques³, la section efficace totale, obtenue en intégrant $|f(k, \theta)|^2$ sur l'angle solide, s'écrit :

$$\sigma_{\text{tot}} = \sum_{\ell} \sigma_{\ell} \quad \text{avec} \quad \sigma_{\ell} = \frac{4\pi}{k^2} (2\ell+1) \sin^2 [\delta_{\ell}(k)]. \quad (107)$$

Chaque onde partielle contribue donc de manière positive à la section efficace totale, la contribution de l'onde partielle ℓ étant majorée par $4\pi(2\ell+1)/k^2$. On peut vérifier à partir de ces expressions le théorème optique annoncé plus haut.

4-3 Collision de particules indiscernables

Intéressons-nous maintenant au cas d'une collision entre deux particules identiques, qui peuvent être bosoniques ou fermioniques. Pour simplifier, nous allons supposer que ces deux particules sont préparées dans le même état de spin. Le principe de Pauli impose donc la symétrie ou l'antisymétrie de la partie orbitale de la fonction d'onde :

$$\Psi(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B) = \epsilon \Psi(\mathbf{r}_B, \mathbf{r}_A), \quad (108)$$

3. On utilise notamment le fait que $P_{\ell}(1) = 1$ et

$$\int_0^{\pi} P_{\ell}(\cos \theta) P_{\ell'}(\cos \theta) \sin \theta \, d\theta = \frac{2\delta_{\ell, \ell'}}{2\ell+1}. \quad (106)$$

avec le signe $\epsilon = +$ pour des bosons et $\epsilon = -$ pour des fermions. Quand on utilise les variables centre de masse et relative, l'échange $\mathbf{r}_A \leftrightarrow \mathbf{r}_B$ se transcrit en :

$$\mathbf{R} \leftrightarrow \mathbf{R}, \quad \mathbf{r} \leftrightarrow -\mathbf{r}. \quad (109)$$

Le principe de Pauli n'apporte donc aucune contrainte sur l'état du centre de masse, mais il impose que les fonctions d'onde de la variable relative vérifient

$$\psi(-\mathbf{r}) = \epsilon \psi(\mathbf{r}). \quad (110)$$

Pour les coordonnées sphériques, la transformation $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ s'écrit :

$$r \rightarrow r, \quad \theta \rightarrow \pi - \theta, \quad \varphi \rightarrow \varphi + \pi \quad (111)$$

Or les harmoniques sphériques vérifient la propriété

$$Y_{\ell,m}(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^\ell Y_{\ell,m}(\theta, \varphi). \quad (112)$$

La prise en compte du principe de Pauli se ramène donc à la condition nécessaire et suffisante :

- Le nombre quantique ℓ ne peut prendre que des valeurs paires ($\ell = 0, 2, 4, \dots$) si les particules sont des bosons dans le même état de spin.
- Le nombre quantique ℓ ne peut prendre que des valeurs impaires ($\ell = 1, 3, \dots$) si les particules sont des fermions dans le même état de spin.

Après cette identification des canaux de collision autorisés, la caractérisation de la fonction d'onde radiale dans chaque canal est inchangée [cf. (92)]. Il reste néanmoins une modification supplémentaire à apporter, qui porte sur le lien entre amplitude de diffusion et section efficace. Après symétrisation ou antisymétrisation, la partie asymptotique de l'état stationnaire de diffusion s'écrit en effet

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{\sqrt{2}} [e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \epsilon e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}] + \frac{1}{\sqrt{2}} [f(k, \theta) + \epsilon f(k, \pi - \theta)] \frac{e^{ikr}}{r}. \quad (113)$$

La section efficace de diffusion vaut alors

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{2} |f(k, \theta) + \epsilon f(k, \pi - \theta)|^2. \quad (114)$$

Quand on développe cette expression, on retrouve la somme des sections efficaces en θ et en $\pi - \theta$, plus un terme d'interférence. Ce dernier peut

avoir des conséquences spectaculaires : par exemple, pour des fermions polarisés, on trouve que la section efficace s'annule toujours pour $\theta = \pi/2$, quelle que soit l'énergie des partenaires de la collision.

L'expression (107) de la section efficace totale devient quant à elle :

$$\text{Bosons :} \quad \sigma_{\text{tot}} = 2 \sum_{\ell \text{ pair}} \sigma_{\ell} \quad (115)$$

$$\text{Fermions :} \quad \sigma_{\text{tot}} = 2 \sum_{\ell \text{ impair}} \sigma_{\ell} \quad (116)$$

avec toujours $\sigma_{\ell} = (4\pi/k^2) (2\ell + 1) \sin^2 \delta_{\ell}(k)$. En d'autres termes, il n'y a plus que la moitié des ℓ qui contribuent à chaque somme (ℓ pairs ou impairs selon la nature statistique des particules), mais leur contribution est doublée par rapport au cas de particules discernables.

Une jolie illustration de cet effet des statistiques quantiques sur la section efficace de collision est fournie par PLATTNER & SICK (1981). Ces auteurs ont étudié la diffusion coulombienne entre des noyaux de carbone ^{12}C (un boson sans spin) et ^{13}C (un fermion de spin 1/2). Un faisceau d'ions C^{2+} est accéléré à une énergie de l'ordre de 4 MeV est envoyé sur une cible composée elle-même de carbone. Les résultats principaux de cette étude sont montrés sur la figure 4. Si les noyaux sont discernables (*i.e.* $^{12}\text{C} + ^{13}\text{C}$), la section efficace différentielle ne présente pas de structure marquée : elle décroît avec l'angle comme attendu pour la diffusion Rutherford :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \frac{1}{\sin^4(\theta/2)}. \quad (117)$$

En revanche, quand les deux noyaux sont identiques, des oscillations marquées sont visibles. La section efficace différentielle présente un maximum local à $\theta = \pi/2$ pour des bosons, du fait de l'interférence constructive entre les deux processus de la figure 3. Pour des fermions, cette section efficace différentielle est au contraire minimale en $\theta = \pi/2$. Ce minimum n'est pas strictement nul, contrairement à ce qu'on attendrait à partir de (114). Cela vient du fait que les spins des noyaux ^{13}C ne sont pas polarisés : seule une fraction des collisions porte donc dans ce cas sur des particules indiscernables.

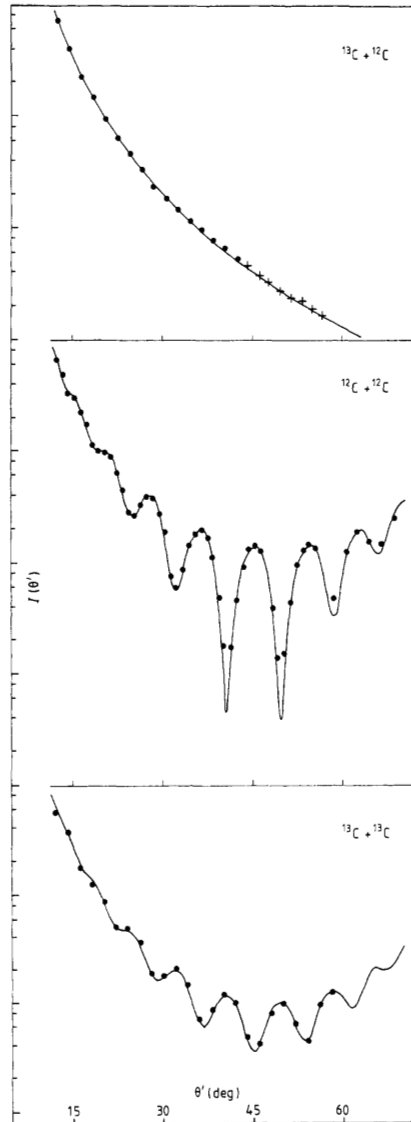


FIGURE 4. Diffusion coulombienne entre deux noyaux de carbone. ^{12}C est un boson sans spin et ^{13}C est un fermion de spin 1/2. L'angle θ' est à peu près égal à $\theta/2$. Figure extraite de PLATTNER & SICK (1981).

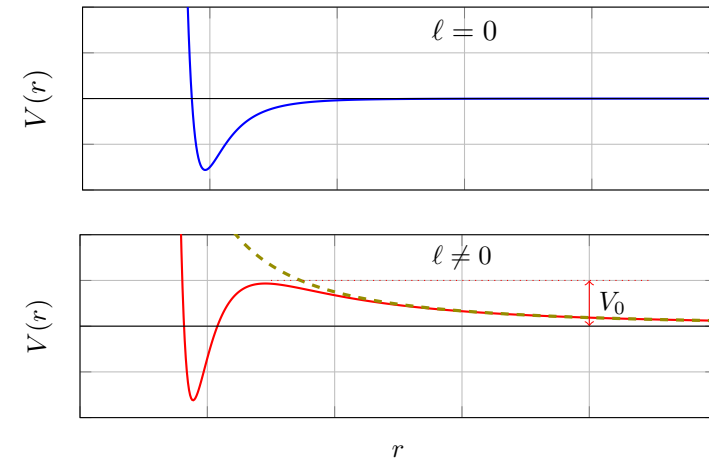


FIGURE 5. Potentiel effectif obtenu en sommant un potentiel de Lennard–Jones en $C_{12}/r^{12} - C_6/r^6$ et le potentiel centrifuge proportionnel à $1/r^2$. Haut : $\ell = 0$, bas $\ell \neq 0$. La courbe en trait tireté vert représente le potentiel centrifuge. Pour des gaz quantiques, la hauteur de la barrière pour $\ell \neq 0$ est généralement bien supérieure aux énergies thermiques.

4-4 Barrière centrifuge et atomes froids

Nous pouvons distinguer deux cas dans le développement en ondes partielles que nous venons d'effectuer (cf. figure 5) :

- Le moment cinétique nul $\ell = 0$, auquel cas l'équation à résoudre pour trouver $u(r)$ ne fait intervenir que $V(r)$:

$$\ell = 0 : \quad u''(r) + \left[k^2 - \frac{2m_r}{\hbar^2} V(r) \right] u(r) = 0 \quad (118)$$

Ces collisions à moment cinétique nul sont appelées collisions dans l'onde s. Comme l'harmonique sphérique $Y_{0,0}$ est indépendante de θ et φ , la fonction d'onde dans ce canal est isotrope.

- Les moments cinétiques non nuls $\ell = 1, 2, \dots$:

$$\ell \neq 0 : \quad u''(r) + \left[k^2 - \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} - \frac{2m_r}{\hbar^2} V(r) \right] u(r) = 0 \quad (119)$$

auquel cas le terme dominant dans $V_{\text{eff}}(r)$ quand $r \rightarrow \infty$ est toujours le potentiel centrifuge qui décroît comme $1/r^2$, donc beaucoup moins vite que $V(r)$ qui décroît comme $1/r^6$. Le potentiel effectif présente alors toujours une barrière strictement positive aux grands r .

La barrière centrifuge joue un rôle particulièrement important dans le cas de collisions entre atomes froids, donc peu énergétiques. Il est intéressant d'estimer la hauteur de la bosse de potentiel V_0 résultant de la somme du potentiel de van der Waals et du potentiel centrifuge pour le plus petit moment cinétique non nul possible⁴, $\ell = 1$:

$$\text{Pour } r \text{ grand : } V_{\text{eff}}(r) \approx -\frac{C_6}{r^6} + \frac{\hbar^2}{m_r r^2}. \quad (120)$$

Le maximum se trouve en $r = (3m_r C_6 / \hbar^2)^{1/4}$ et conduit à

$$V_0 = \frac{2}{3\sqrt{3}} \frac{\hbar^3}{\sqrt{m_r^3 C_6}}. \quad (121)$$

Pour l'atome de rubidium, cela correspond à une énergie $V_0 \approx k_B \times 30 \mu\text{K}$. Les énergies thermiques des gaz quantiques sont généralement inférieures par un ou deux ordres de grandeur à cette barrière, qui joue donc bien un rôle déterminant.

4-5 Potentiel en loi de puissance et critères de convergence

Dans les chapitres qui vont suivre, nous serons amenés à utiliser fréquemment des potentiels en loi de puissance, $V(r) \propto r^{-n}$, en particulier le cas $n = 6$ pour l'interaction de van der Waals. Il est utile de garder en mémoire la convergence des principales quantités introduites jusqu'à maintenant selon la valeur de n . Nous nous contentons ici de donner les résultats principaux et nous renvoyons vers des ouvrages spécialisés (MOTT & MASSEY 1949; LANDAU & LIFSHITZ 1975) le lecteur intéressé par leur preuve :

- Pour $n \leq 1$, les phases $\delta_\ell(k)$ sont infinies. Elles ne sont bien définies que pour $n > 1$.

4. En fait, comme nous l'avons vu en §4-3, le moment cinétique doit être pair pour des bosons indiscernables et la barrière devrait plutôt être estimée pour $\ell = 2$. Son effet n'en serait qu'augmenté.

- Pour $n \leq 2$, la section efficace totale diverge. C'est en particulier le cas pour la diffusion coulombienne, comme on peut s'en convaincre à partir de la section efficace différentielle donnée en (117), qui se comporte comme $1/\theta^4$ au voisinage de $\theta = 0$.
- La convergence de l'amplitude de diffusion vers l'avant $\theta = 0$, c'est-à-dire $f(k, 0)$, n'est obtenue que pour $n > 3$.

Chapitre III

Collisions à basse énergie

Le chapitre précédent a été consacré à la mise en place du formalisme général permettant de traiter une collision entre deux particules, puis à la prise en compte de l'invariance par rotation du potentiel d'interaction entre ces particules. Cela nous a permis de décrire la collision en termes de déphasages $\delta_\ell(k)$ associés aux différents moments cinétiques ℓ . Nous abordons maintenant le cas d'une collision à basse énergie, telle que $kb \ll 1$, où k est le vecteur d'onde relatif des deux partenaires de la collision et b la portée du potentiel d'interaction.

Ce problème est d'une grande importance pour la physique des atomes froids. Il va apporter une simplification considérable sur le plan mathématique : seules les ondes partielles les plus basses ($\ell = 0$ ou 1) contribuent de manière significative, et quand elles jouent un rôle, on peut les caractériser par seulement un ou deux paramètres physiques comme la longueur de diffusion ou la portée effective. Cette simplification permet en particulier de remplacer le potentiel réel entre atomes, qui peut être compliqué à déterminer comme nous l'avons vu au chapitre 1, par un potentiel beaucoup plus simple conduisant au même jeu de paramètres physiques. Nous discuterons ainsi les exemples du puits carré et du pseudo-potentiel.

L'origine de cette simplification est bien connue dans tous les domaines de la physique ondulatoire, l'optique ou l'acoustique par exemple : si on observe un objet de taille b avec une longueur d'onde $\lambda \sim 1/k \gg b$, on ne peut pas distinguer les détails de cet objet, qui apparaît donc comme quasi-pontuel. On peut alors modéliser la diffusion d'une onde par cet objet en le remplaçant par un système plus simple.

1 L'équation radiale à basse énergie

1-1 La portée d'un potentiel

La notion de développement à basse énergie est intimement liée à la portée b du potentiel diffusant, c'est-à-dire la plage de distance autour de $r = 0$ sur laquelle le potentiel $V(r)$ a un effet. Pour un potentiel comme un puits carré, que nous étudierons en détail en §3, la portée est bien sûr égale à la largeur du puits. Pour un potentiel se comportant comme une loi de puissance aux grands r :

$$V(r) \sim -\frac{C_n}{r^n}, \quad (1)$$

cette notion est plus subtile. En fait, elle ne prend un sens qu'en physique quantique : si on considère un paquet d'ondes localisé dans une zone d'extension σ , l'énergie potentielle $\sim -C_n/\sigma^n$ sera significative par rapport à l'énergie cinétique liée à la localisation $\hbar^2/m\sigma^2$ quand

$$\frac{C_n}{\sigma^n} \gtrsim \frac{\hbar^2}{m\sigma^2} \quad \Leftrightarrow \quad \sigma \lesssim \left(\frac{mC_n}{\hbar^2} \right)^{1/(n-2)}, \quad (2)$$

ce qui définit, à un coefficient multiplicatif arbitraire près, la portée du potentiel $-C_n/r^n$. Notons que ce raisonnement n'a de sens que pour $n > 2$. Le potentiel coulombien ($n = 1$) est de portée infinie en mécanique quantique comme en mécanique classique. Pour le potentiel de van der Waals

$-C_6/r^6$, nous poserons dans tout ce cours ¹

$$R_{\text{vdW}} = \frac{1}{2} \left(\frac{2m_r C_6}{\hbar^2} \right)^{1/4}. \quad (3)$$

À cette échelle de longueur est naturellement associée une échelle d'énergie définie par

$$E_{\text{vdW}} = \frac{\hbar^2}{2m_r R_{\text{vdW}}^2}. \quad (4)$$

1-2 Les différentes zones spatiales à considérer

Au chapitre précédent, nous avons établi l'équation radiale vérifiée par la fonction d'onde réduite $u(r) = r\psi(r)$ pour une valeur donnée ℓ du moment cinétique :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_r} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left(\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m_r r^2} + V(r) \right) u(r) = E u(r) \quad (5)$$

ou encore

$$u'' + \left(k^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - \frac{2m_r V(r)}{\hbar^2} \right) u = 0 \quad (6)$$

avec $E \equiv \hbar^2 k^2 / 2m_r$ et $u''(r) \equiv d^2 u / dr^2$.

Dans ce qui suit, nous allons chercher à caractériser les solutions de cette équation, en tirant parti de l'existence de deux échelles de longueur bien séparées pour le problème à basse énergie :

- L'échelle "courte distance" donnée par la portée du potentiel b (*i.e.* R_{vdW} pour le potentiel de van der Waals). Pour $r \gg b$, on peut négliger l'influence de $V(r)$ dans (6).
- L'échelle "longue distance" donnée par $1/k$, c'est-à-dire la longueur d'onde de de Broglie réduite associée à la particule incidente. Pour $r \ll 1/k$, on peut négliger l'influence de k^2 dans (6).

1. Quand on définit des échelles de longueur, d'énergie, etc. à partir de considérations dimensionnelles, il est généralement préférable de ne pas y incorporer de facteurs numériques ($2, \pi, e, \dots$) car ces derniers ne peuvent pas être rétablis à la fin du calcul par de simples considérations d'homogénéité. Toutefois, pour la définition de l'échelle de longueur R_{vdW} , le poids des traditions est tel que nous avons préféré ne pas adopter une définition différente de celle la plus courante dans la littérature.

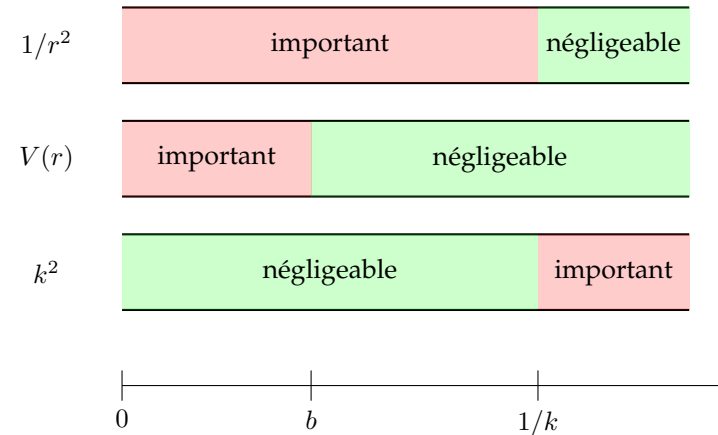


FIGURE 1. Les trois zones d'espace à considérer pour analyser le comportement des solutions de (6) pour $\ell \sim 1$. Pour $\ell = 0$, la première ligne n'est pas utile.

On distingue donc trois zones de l'espace, représentées sur la figure 1 :

- La zone intérieure où l'action de V est significative :

$$r < b : \quad u'' - \left(\frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + \frac{2m_r V(r)}{\hbar^2} \right) u = 0 \quad (7)$$

La résolution exacte de cette équation nécessite la connaissance précise du potentiel $V(r)$. La solution est indépendante de k , donc de l'énergie, dans cette limite basse énergie. Comme il s'agit d'une équation différentielle du second degré, il y a deux solutions indépendantes, mais on ne conserve que la solution physiquement acceptable s'annulant en $r = 0$, puisque $u(r) = r\psi(r)$.

- La zone intermédiaire où on peut négliger à la fois la contribution de $V(r)$ et de k^2 :

$$b \ll r \ll 1/k : \quad u'' - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} u = 0. \quad (8)$$

Deux solutions indépendantes de cette équation sont $r^{\ell+1}$ et $1/r^\ell$. La solution physiquement intéressante s'écrit donc dans cette zone :

$$u(r) \propto \alpha r^{\ell+1} + \frac{\beta}{r^\ell}. \quad (9)$$

ou encore $u(r) = \alpha r + \beta$ pour $\ell = 0$.

- La zone extérieure où k^2 domine devant $\ell(\ell + 1)/r^2$ et $V(r)$, c'est-à-dire $r \gg 1/k$ pour ℓ de l'ordre de l'unité (ou $r \gg \ell/k$ sinon) :

$$k \ll r : \quad u'' + k^2 u = 0. \quad (10)$$

Les solutions sont bien sûr $\sin kr$ et $\cos kr$, et nous avons vu au chapitre précédent qu'il est intéressant de mettre la combinaison linéaire physiquement pertinente sous la forme

$$\begin{aligned} u(r) &\propto \sin(kr - \ell\pi/2 + \delta_\ell), \\ &\propto \sin(kr - \ell\pi/2) + \tan(\delta_\ell) \cos(kr - \ell\pi/2) \end{aligned} \quad (11)$$

l'action du potentiel diffusant $V(r)$ étant caractérisée par le déphasage $\delta_\ell(k)$.

1-3 Le raccord entre les zones

Le but de l'étude théorique d'un problème de diffusion est la détermination du déphasage $\delta_\ell(k)$ pour un potentiel $V(r)$ donné. Cette détermination revient à raccorder la solution dans la zone extérieure $r \gg 1/k$ à celle trouvée dans la zone intérieure $r < b$.

Le raccord au niveau de $r \sim b$ entre zone intérieure et zone intermédiaire se fait au cas par cas. Selon l'expression du potentiel $V(r)$, une résolution analytique ou numérique permet de déterminer le rapport α/β à prendre pour se raccorder à la solution vérifiant $u(0) = 0$.

Le raccord au niveau de $r \sim 1/k$ entre zone intermédiaire et zone externe se fait grâce aux solutions exactes de l'équation

$$u'' + \left(k^2 - \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} \right) u = 0. \quad (12)$$

Il s'agit des deux fonctions :

$$\sqrt{kr} J_{\ell+1/2}(kr) \quad \text{et} \quad \sqrt{kr} Y_{\ell+1/2}(kr) \quad (13)$$

où $J_\alpha(x)$ et $Y_\alpha(x)$ sont les fonctions de Bessel de première et deuxième espèce. Donnons ici les propriétés de ces fonctions de Bessel utiles pour la suite :

- Pour $kr \ll 1$, on a

$$\sqrt{kr} J_{\ell+1/2}(kr) \sim c_J (kr)^{\ell+1}, \quad (14)$$

$$\sqrt{kr} Y_{\ell+1/2}(kr) \sim -c_Y (kr)^{-\ell} \quad (15)$$

ce qui redonne bien le comportement attendu en (9). Nous ne précisons pas ici les coefficients de proportionnalité c_J et c_Y , qui sont de simples nombres faisant intervenir $\Gamma(\ell + 1/2)$ et $\Gamma(\ell + 3/2)$.

- Pour $kr \gg 1$, on a

$$\sqrt{kr} J_{\ell+1/2}(kr) \sim \sqrt{2/\pi} \sin(kr - \ell\pi/2), \quad (16)$$

$$\sqrt{kr} Y_{\ell+1/2}(kr) \sim -\sqrt{2/\pi} \cos(kr - \ell\pi/2) \quad (17)$$

ce qui redonne bien le comportement attendu en (11). Plus précisément, $\tan \delta_\ell$ caractérise le poids relatif de $Y_{\ell+1/2}$ par rapport à $J_{\ell+1/2}$:

$$u(r) \propto \left[\sqrt{kr} J_{\ell+1/2}(kr) \right] - \tan \delta_\ell \left[\sqrt{kr} Y_{\ell+1/2}(kr) \right]. \quad (18)$$

Nous pouvons donc déduire de ce qui précède le comportement du déphasage δ_ℓ avec k . Le prolongement de (18) dans la zone intermédiaire donne :

$$u(r) \propto [c_J (kr)^{\ell+1}] + \tan \delta_\ell [c_Y (kr)^{-\ell}] \quad (19)$$

c'est-à-dire en comparant avec (9) :

$$\frac{\beta}{\alpha} = \frac{c_Y}{c_J} \frac{\tan \delta_\ell}{k^{2\ell+1}}. \quad (20)$$

Nous avons déjà mentionné que le rapport β/α , obtenu en raccordant la zone intermédiaire avec la zone intérieure, est indépendant de k . On en déduit donc la loi d'échelle à basse énergie :

$$\tan [\delta_\ell(k)] \propto k^{2\ell+1}. \quad (21)$$

Ce résultat est important pour tout ce qui va suivre. Il montre que pour une énergie et donc un k donnés, l'effet du potentiel $V(r)$ – caractérisé par une valeur non nulle de $\tan \delta_\ell$ – sera d'autant plus faible que ℓ sera grand. En pratique, ce sera donc la valeur la plus petite $\ell = 0$ qui jouera un rôle dominant ou, pour des fermions polarisés pour lesquels seules les valeurs impaires de ℓ sont autorisées, la valeur $\ell = 1$.

Le rôle central joué par la diffusion en onde s ($\ell = 0$) se comprend aisément quand on examine le potentiel effectif formé par le potentiel réel $V(r)$ et la barrière centrifuge $\hbar^2 \ell(\ell+1)/2m_r$. Ce potentiel, tracé sur la figure 2 pour $V(r)$ de la forme de Lennard-Jones, comporte :

- une aile à grande distance dominée par le terme centrifuge,
- un maximum local pour $r \sim R_{\text{vdW}}$ avec une hauteur de barrière $\sim E_{\text{vdW}}$.
- un comportement à courte distance dominé par $V(r)$.

Nous avons déjà montré au chapitre 2 que dans un gaz quantique, l'énergie thermique d'un atome est très inférieure à E_{vdW} . Par conséquent, dès que $\ell \neq 0$, la particule relative incidente depuis $r = +\infty$ possède une énergie E beaucoup plus faible que la hauteur de la barrière centrifuge ; elle va faire demi-tour au niveau du point de rebroussement $r_\ell(E)$, dont la position est quasiment la même qu'en absence de potentiel diffusant (figure 2). Les canaux de diffusion dans les ondes de moment cinétique non nul sont donc "inopérants", et tout se passe pour eux comme si les particules n'interagissaient pas. Seule subsiste la diffusion dans l'onde s ($\ell = 0$).

1-4 Validité du développement à basse énergie

Le traitement qui précède a consisté à négliger complètement l'effet de $V(r)$ dans la zone $r > b$. Quand $V(r)$ est un potentiel carré, rigoureusement nul au delà de b , cela est évidemment correct. En revanche, cette approximation peut être problématique pour un potentiel en loi de puissance $-C_n/r^n$. Pour évaluer la validité de ce traitement, nous allons comparer l'effet du terme centrifuge en $1/r^2$ à celui de $1/r^n$ sur la solution envisagée pour $b \ll r \ll 1/k$:

$$u(r) \propto \alpha r^{\ell+1} + \frac{\beta}{r^\ell}. \quad (22)$$

Plus précisément, il faut s'assurer que $V(r) \times (\alpha r^{\ell+1})$ reste toujours petit devant $(\hbar^2 \ell(\ell+1)/2m_r r^2) \times (\beta/r^\ell)$ sur toute cette zone. A priori, on s'attend à ce que ces deux termes soient comparables à la frontière $r = b$, et il faut donc que le premier terme décroisse plus vite que le second quand on prend $r \gg b$. Cela impose

$$n - \ell - 1 > 2 + \ell \quad \Leftrightarrow \quad n > 2\ell + 3. \quad (23)$$

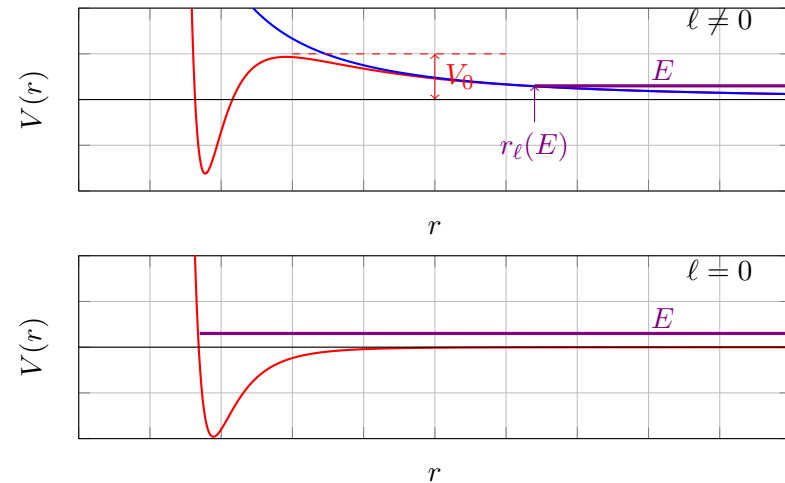


FIGURE 2. En haut, cas d'un moment cinétique $\ell \neq 0$. Rouge : potentiel de Lennard-Jones superposé au potentiel centrifuge ; bleu : potentiel centrifuge seul. Dans un gaz quantique, une collision atomique se fait généralement à une énergie $E \ll V_0$ de sorte que les atomes n'explorent que la région dominée par la barrière centrifuge. Les canaux correspondants à $\ell \neq 0$ donnent donc lieu à une diffusion beaucoup plus faible que celle du canal $\ell = 0$ (figure du bas), quand celle-ci est autorisée.

Il s'agit d'une condition très contraignante. Pour un potentiel de van der Waals $n = 6$, on voit que ce qui précède, en particulier la loi d'échelle (21), n'est valable que pour $\ell = 0$ (onde s) ou $\ell = 1$ (onde p). Pour les ondes partielles de moment cinétique plus élevé, le déphasage $\delta_\ell(k)$ décroît moins vite avec k que ne le laisserait supposer la loi (21) [LANDAU & LIFSHITZ (1975), § 132].

2 La diffusion en onde s et en onde p

Nous avons montré au paragraphe précédent qu'à basse énergie, la diffusion se produisait essentiellement dans les canaux de faible moment ci-

nétique, à commencer par l'onde s , $\ell = 0$. Nous allons donc nous concentrer d'abord sur ce canal, puis nous dirons quelques mots sur le canal suivant $\ell = 1$.

Rappelons quelques résultats importants établis au chapitre précédent à partir du développement en ondes partielles. L'amplitude de diffusion $f(k, \theta)$ s'écrit sous la forme générale

$$f(k, \theta) = \sum_{\ell} (2\ell + 1) P_{\ell}(\cos \theta) f_{\ell}(k), \quad (24)$$

ce qui donne quand on se limite au canal $\ell = 0$:

$$f(k, \theta) = f_0(k), \quad (25)$$

c'est-à-dire une diffusion isotrope, comme il se doit pour un état de moment cinétique nul. Par ailleurs, nous avons relié chaque amplitude $f_{\ell}(k)$ au déphasage $\delta_{\ell}(k)$ par :

$$\frac{1}{f_{\ell}(k)} = \frac{k}{\tan \delta_{\ell}(k)} - ik. \quad (26)$$

où la partie imaginaire de $1/f(k)$, c'est-à-dire le terme $-ik$, provient du théorème optique, c'est-à-dire qu'il est essentiel pour assurer l'unitarité du processus de diffusion : le flux sortant doit être égal au flux entrant.

Dans cette limite, la section efficace différentielle est isotrope, ce qui conduit à une expression très simple pour la section efficace totale :

$$\text{Basse énergie : } \frac{d\sigma}{d\Omega}(\Omega) = |f(k)|^2, \quad \sigma_{\text{tot}} = 4\pi |f(k)|^2. \quad (27)$$

2-1 La longueur de diffusion

Pour l'onde s , le résultat général (21) s'écrit sous la forme :

$$k \rightarrow 0 : \quad \tan[\delta_0(k)] \propto k. \quad (28)$$

Le coefficient de proportionnalité a la dimension d'une longueur et on définit ainsi la *longueur de diffusion* :

$$a = - \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\tan[\delta_0(k)]}{k}. \quad (29)$$

En prenant pour l'instant $\tan[\delta_0(k)] = -ak$ (le premier terme correctif sera discuté ci-dessous), on obtient l'amplitude de diffusion en onde s à basse énergie :

$$\frac{1}{f(k)} \approx -\frac{1}{a} - ik \quad \Leftrightarrow \quad f(k) \approx -\frac{a}{1 + ika}. \quad (30)$$

La longueur de diffusion peut être positive, négative, nulle ou infinie.

Ordre suivant du développement de $f(k)$: la portée effective. On peut montrer [cf. MESSIAH (2003) et LANDAU & LIFSHITZ (1975)] que le développement limité de la partie réelle de $1/f$ ne fait intervenir que des puissances paires de k , jusqu'à un ordre déterminé par la rapidité de la décroissance de $V(r)$ à l'infini. Pour le potentiel de van der Waals décroissant comme r^{-6} , on obtient à l'ordre 2 inclus en k :

$$\text{ordre 2 en } k : \quad \frac{1}{f(k)} \approx -\frac{1}{a} - ik + \frac{1}{2} r_e k^2, \quad (31)$$

où l'on a introduit la *portée effective* r_e , quantité réelle également homogène à une longueur. Pour le domaine d'énergie des gaz quantiques, la connaissance de la longueur de diffusion a et de la portée effective r_e est largement suffisante pour décrire correctement l'ensemble de la physique des collisions en onde s . En fait, dans ce cours, nous pourrions nous limiter à (30), c'est-à-dire une diffusion avec portée effective nulle ($r_e = 0$). Cette limite correspond en particulier au pseudo-potentiel que nous introduirons plus loin.

Régime "unitaire". Quand on se place dans une situation où $1/a = 0$, c'est-à-dire $a = \pm\infty$, l'amplitude de diffusion à basse énergie est égale à i/k et la section efficace à $4\pi/k^2$ (pour des particules discernables). Ces deux quantités atteignent donc (en module) leur valeur maximale autorisée par le théorème optique, c'est-à-dire par l'unitarité de la mécanique quantique. Nous reviendrons dans les chapitres ultérieurs sur les moyens d'atteindre ce régime et sur ses conséquences physiques.

Particules discernables vs. indiscernables. Les résultats établis ci-dessus l'ont été pour des particules discernables et ils conduisent la section effi-

cace totale :

$$\text{Particules discernables, basse énergie : } \sigma_{\text{tot}} \approx \frac{4\pi a^2}{1 + k^2 a^2}. \quad (32)$$

Nous avons établi au chapitre précédent comment prendre en compte l'indiscernabilité des particules, bosons ou fermions. Pour des bosons polarisés, cette indiscernabilité vient doubler la contribution des ondes partielles paires et annuler la contribution des ondes impaires ; pour des fermions, les contributions sont inversées. On en déduit que dans le régime de l'onde s qui nous intéresse ici, on a :

$$\text{Bosons polarisés, basse énergie : } \sigma_{\text{tot}} \approx \frac{8\pi a^2}{1 + k^2 a^2}, \quad (33)$$

$$\text{Fermions polarisés, basse énergie : } \sigma_{\text{tot}} \approx 0. \quad (34)$$

Pour les fermions polarisés, le terme dominant est constitué par la diffusion en onde p , comme nous le verrons en § 2-4.

2-2 Longueur de diffusion et dernier état lié

Nous avons mentionné au chapitre précédent que la matrice de transition \hat{T} et l'amplitude de diffusion f présentaient une divergence quand on les évaluait pour une énergie E égale à l'énergie d'un état lié de l'hamiltonien $\mathbf{p}^2/2m_r + V(r)$. Si on connaît de manière précise l'amplitude de diffusion $f(E)$, il est donc intéressant de regarder ses pôles pour en déduire sans calcul l'énergie des états liés. Nous en verrons un exemple pour le puits carré en § 3-3.

Quand on dispose seulement d'une valeur approchée de $f(k)$, cette connexion entre amplitude de diffusion et états liés est d'un intérêt variable. Ainsi, quand on utilise l'expression de $f(k)$ donnée en (30), on trouve un seul pôle en $k = i/a$ correspondant à l'état lié :

$$\frac{e^{ikr}}{r} \rightarrow \frac{e^{-r/a}}{r} \quad \text{avec} \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r} = -\frac{\hbar^2}{2m_r a^2}. \quad (35)$$

Cette expression n'est bien sûr acceptable que pour $a > 0$, pour que l'état trouvé soit normalisable. Nous verrons dans la suite du cours, en particulier en § 3-3 pour le puits carré, qu'elle fournit une bonne estimation de l'énergie du dernier état lié quand $a \gg b$.

2-3 Comment calculer une longueur de diffusion

Nous avons donné en (11) l'expression générale de la fonction d'onde réduite $u(r)$ pour un état de moment cinétique ℓ . Pour l'onde s , cette expression se simplifie en

$$u(r) \propto \sin(kr) + \tan(\delta_0) \cos(kr). \quad (36)$$

Prenons la limite $k \rightarrow 0$ de cette expression en utilisant $\tan[\delta_0(k)] \approx -ka$. On a pour un r donné $\sin kr \approx kr$, $\cos kr \approx 1$, de sorte que

$$k \rightarrow 0 : \quad u(r) \propto k(r - a). \quad (37)$$

Pour déterminer a , il suffit donc de chercher la solution d'énergie nulle de l'équation radiale (6) pour $\ell = 0$:

$$u''(r) + \frac{2m_r V(r)}{\hbar^2} u(r) = 0. \quad (38)$$

Il faut retenir la solution physiquement acceptable, c'est-à-dire conduisant à $u(0) = 0$. Dans la zone extérieure où $V(r)$ est négligeable, l'équation radiale (38) s'écrit $u''(r) = 0$ et la solution retenue est donc de la forme $u(r) = \alpha r + \beta$. La comparaison de cette forme avec (37) permet d'en déduire la longueur de diffusion $a = -\beta/\alpha$.

2-4 Diffusion en onde p

Dans le cas de l'onde p ($\ell = 1$), le résultat général (21) s'écrit

$$k \rightarrow 0 : \quad \tan[\delta_1(k)] \propto k^3. \quad (39)$$

On est donc conduit à introduire le *volume de diffusion* :

$$v = -\lim_{k \rightarrow 0} \frac{\tan[\delta_1(k)]}{k^3}. \quad (40)$$

Par ailleurs, le polynôme de Legendre $P_1(x) = x$ de sorte que l'amplitude de diffusion s'écrit

$$f(k, \theta) = 3 \cos \theta f_1(k) \quad (41)$$

avec

$$\frac{1}{f_1(k)} = \frac{k}{\tan[\delta_1(k)]} - ik \approx -\frac{1}{k^2 v} - ik. \quad (42)$$

À petit k , le terme dominant de l'amplitude de diffusion est donc la partie réelle $f_1(k) \propto k^2$, la section efficace différentielle varie comme

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(k, \theta)|^2 \propto k^4 \cos^2 \theta \quad (43)$$

et la section efficace totale comme $\sigma \propto k^4$.

L'expression (42) ci-dessus donne le terme dominant de la partie réelle pour k petit ainsi que la valeur exacte de la partie imaginaire. Mais comme ces deux termes diffèrent par un facteur k^3 , il est important de préciser si d'autres termes (en k^{-1} ou en k^0) peuvent contribuer de manière significative à la partie réelle de $f(k)$, avec une amplitude qui pourrait dépasser celle de la partie imaginaire.

Dans un développement de type "portée effective", similaire à celui mené pour l'onde s en (31), on est effectivement conduit à introduire une correction d'ordre k^2 par rapport au terme dominant et poser :

$$\frac{k^3}{\tan[\delta_1(k)]} \approx -\frac{1}{v} + \frac{k_e}{2} k^2, \quad (44)$$

où k_e à la dimension d'un nombre d'onde. Ce terme additionnel vient corriger l'amplitude de diffusion donnée en (42) :

$$\frac{1}{f_1(k)} \approx -\frac{1}{k^2 v} + \frac{k_e}{2} - ik. \quad (45)$$

Cette correction est plus importante que son équivalent en onde s . En effet, en présence d'une résonance de type Feshbach qui assure $v = \infty$ et qui vient donc annuler le terme dominant, c'est le terme de portée effective qui devient prépondérant, et non le terme universel ik comme c'est le cas pour l'onde s quand $a = \infty$. C'est ainsi que la description d'une résonance en onde p en terme de contact de Tan conduit à introduire deux contacts, l'un associé au volume v et l'autre associé à k_e (YU, THYWISSEN et al. 2015).

Ce que nous venons de décrire s'applique bien pour des potentiels décroissant très vite à l'infini (plus vite que $1/r^7$), mais est en toute rigueur incorrect pour le potentiel de van der Waals en $1/r^6$ (MOTT & MASSEY 1949).

Dans ce cas, on peut montrer qu'un terme additionnel, d'ordre $1/k$, contribue à l'expression (45) donnant l'amplitude de diffusion (GAO 1998a). Toutefois, ce terme peut généralement être négligé dans le cas où la diffusion en onde p est induite par une résonance de Feshbach (YOSHIDA & UEDA 2015).

2-5 Exemples d'expériences de collisions froides

Nous allons maintenant illustrer les résultats qui précèdent avec deux expériences menées sur des gaz quantiques.

Collisions en onde s pour des bosons. Le premier exemple porte sur l'observation de collisions en onde s , donc isotropes, avec des bosons tous préparés dans le même état de spin. L'expérience a été menée au Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique par JASKULA, BONNEAU et al. (2010) (voir aussi PERRIN, CHANG et al. (2007) pour une expérience antérieure menée par le même groupe). On part d'un condensat de Bose-Einstein d'atomes d'hélium métastable, dans lequel les particules ont une vitesse négligeable. On utilise une impulsion lumineuse avec deux paires de faisceaux laser créant une transition Raman stimulée vers un autre état interne de l'atome. Cette impulsion crée deux groupes d'atomes se propageant en sens opposés avec une vitesse $v = \pm 2v_{\text{rec}}$, et un troisième groupe est constitué par les atomes restant à vitesse nulle. La vitesse v_{rec} est la vitesse de recul associée à l'absorption ou l'émission d'un photon résonnant avec l'atome, soit 9.2 cm/s pour l'hélium métastable. On laisse les collisions se produire et on prend ensuite une image du nuage d'atomes après une expansion ballistique, ce qui permet de déterminer sa distribution en vitesse.

Un exemple de résultat est montré sur la figure 3. On a sélectionné ici le produit de la collision entre le groupe d'atomes à $v = 2v_{\text{rec}}$ et le groupe d'atomes à $v = 0$, ce qui correspond à une vitesse du centre de masse égale à v_{rec} . On y voit ce qui reste des deux groupes d'atomes initiaux (taches brillantes en haut et en bas) et un halo sphérique correspondant au produit des collisions dans l'onde s . Puisque la collision est élastique, la vitesse finale des atomes est égale en module à la vitesse initiale. L'isotropie de l'amplitude de diffusion se traduit par une densité uniforme sur toute la

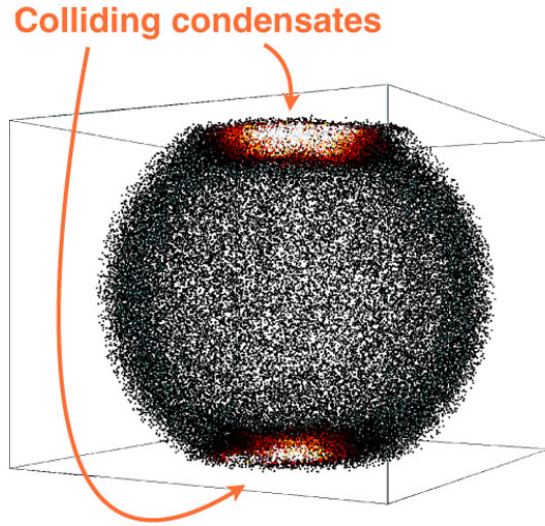


FIGURE 3. Collision entre deux condensats de Bose-Einstein d'hélium métastable. Le halo sphérique est en accord avec la prédiction pour une diffusion dans l'onde s. Chaque point correspond à la détection d'un atome. Figure extraite de JASKULA, BONNEAU et al. (2010).

sphère.

Inhibition des collisions pour des fermions polarisés. Pour des fermions polarisés, les seuls canaux de diffusion autorisés sont les ondes partielles de ℓ impair, en particulier $\ell = 1$ à basse température. Pour mettre en évidence ce phénomène, DEMARCO, BOHN et al. (1999) ont étudié la vitesse de thermalisation d'une assemblée de fermions (^{40}K) dans un piège harmonique. Ils sont partis d'un gaz de 10^7 atomes à l'équilibre dans un piège anisotrope, de sorte que les tailles du gaz selon les trois axes $\alpha = x, y, z$ du piège vérifient la loi d'équipartition de l'énergie $\frac{1}{2}m\omega_\alpha^2 r_\alpha^2 = \frac{1}{2}k_B T$. À un instant donné, on modifie une des trois fréquences propres du piège et on regarde le temps nécessaire pour que la forme du nuage s'adapte à cette nouvelle configuration sous l'effet des collisions élastiques (GUÉRY-ODELIN, ZAMBELLI et al. 1999). Un exemple de

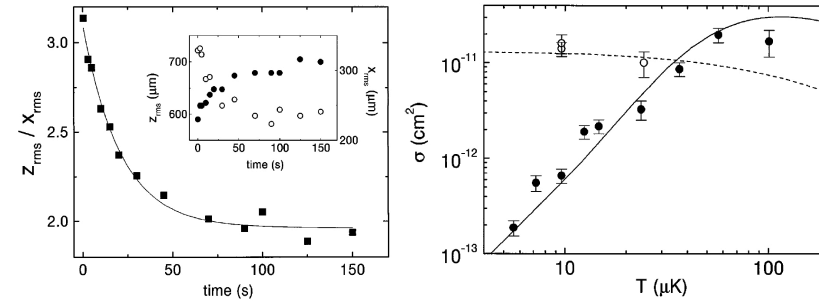


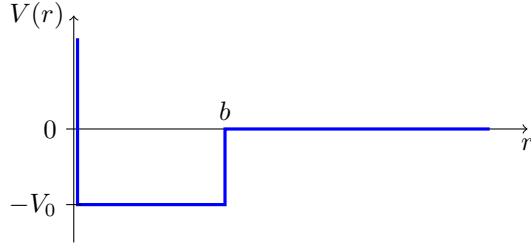
FIGURE 4. Gauche : mesure de la relaxation vers l'équilibre pour un nuage d'atomes ^{40}K (fermions) confinés dans un piège harmonique. Cette relaxation est le résultat de collisions élastiques, dans un nuage n'ayant initialement pas le rapport d'aspect attendu pour ce piège. Droite : variation de la section efficace σ avec la température du nuage, pour des atomes polarisés (symboles fermés) et pour un mélange de deux états de spin (symboles ouverts). Figures extraites de DEMARCO, BOHN et al. (1999)

relaxation vers l'équilibre est montré en figure 4 (gauche).

Quand on refait la même expérience pour des températures de plus en plus basses, on observe un allongement spectaculaire du temps de relaxation, qui s'explique par une décroissance de la section efficace pour des fermions polarisés (figure 4, droite, symboles fermés). Cette décroissance se fait selon la loi attendue pour l'onde p, $\sigma \propto k^4 \propto T^2$ entre 5 et 50 μK . Une expérience de contrôle instructive consiste à refaire la même expérience avec un mélange de deux états de spin (figure 4, droite, symboles ouverts). On trouve alors une section efficace à peu près indépendante de la température, comme attendu pour des collisions dans l'onde s.

3 L'exemple du puits carré

Un potentiel en puits carré constitue probablement le système le plus simple sur lequel on peut appliquer les concepts que nous venons d'exposer, pour tester et comprendre les prédictions principales. Nous considérons dans cette section le potentiel attractif représenté sur la figure 5,


 FIGURE 5. Puits de potentiel carré de profondeur V_0 et de largeur b .

de profondeur $V_0 > 0$ et de portée b . Nous allons commencer par calculer la longueur de diffusion pour ce puits; nous étudierons ensuite les états stationnaires de diffusion (énergies positives), puis les états liés (énergies négatives).

3-1 La longueur de diffusion pour un puits carré

Comme nous l'avons écrit en §2-3, la méthode la plus simple pour déterminer la longueur de diffusion consiste à chercher l'état propre de l'équation de Schrödinger d'énergie nulle. La fonction d'onde réduite $u(r)$ de cet état vérifie

$$r < b : u''(r) + k_0^2 u(r) = 0 \quad (46)$$

$$r > b : u''(r) = 0 \quad (47)$$

avec $V_0 = \hbar^2 k_0^2 / 2m_r$. La solution s'écrit

$$r < b : u(r) = A \sin(k_0 r) \quad (48)$$

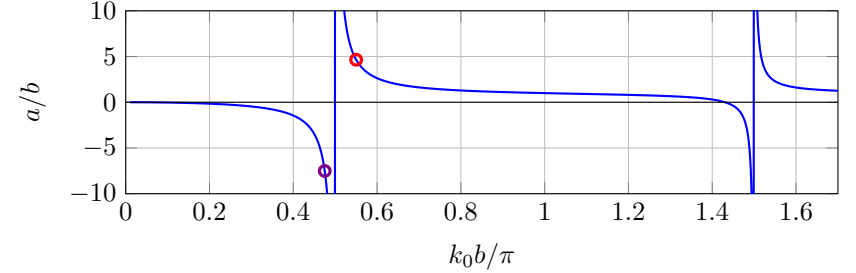
$$r > b : u(r) = \alpha r + \beta \quad (49)$$

La continuité de u et de sa dérivée en $r = b$ impose :

$$\frac{k_0 \cos(k_0 b)}{\sin(k_0 b)} = \frac{\alpha}{\alpha b + \beta} \quad (50)$$

dont on déduit la longueur de diffusion via $a = -\beta/\alpha$:

$$a = b - \frac{\tan(k_0 b)}{k_0}. \quad (51)$$


 FIGURE 6. Variation de la longueur de diffusion d'un puits carré avec la profondeur V_0 .

Cette longueur de diffusion est tracée sur la figure 6 en fonction de la profondeur du puits de potentiel. Quand le puits est peu profond ($k_0 b \ll 1$), cette longueur de diffusion est petite et négative. Cela se comprend aisément par l'approximation de Born :

$$k \rightarrow 0 : f(k) \approx -\frac{m_r}{2\pi\hbar^2} \int V(\mathbf{r}) d^3r = \frac{k_0^2 b^3}{3} \quad (52)$$

qui redonne le premier terme non nul du développement limité de (51). Quand k_0 augmente et devient de l'ordre de $1/b$, la longueur de diffusion (51) diverge² en tendant vers $-\infty$ quand $k_0 b \rightarrow \pi/2$ par valeurs négatives, puis bascule vers $+\infty$ pour décroître à nouveau, puis rencontre une seconde divergence en $k_0 b = 3\pi/2$, etc.

Pour comprendre ces divergences, nous nous intéresserons en §3-3 aux états liés dans ce puits carré. Nous y montrerons que chaque divergence est associée à l'apparition d'un nouvel état lié (*théorème de Levinson*). Auparavant, pour acquérir une intuition de la signification physique de la longueur de diffusion, nous allons étudier les états propres de l'équation de Schrödinger avec une énergie très légèrement positive.

2. Il est également possible de calculer analytiquement la portée effective pour ce modèle de puits carré (CASTIN 2007). On trouve que ce paramètre a lui aussi un comportement présentant une succession de divergences.

3-2 Le puits carré : états de diffusion

La fonction d'onde réduite d'un état stationnaire de diffusion d'énergie positive $E = \hbar^2 k^2 / 2m_r$ vérifie

$$r < b : u''(r) + k_1^2 u(r) = 0, \quad k_1^2 = k_0^2 + k^2, \quad (53)$$

$$r > b : u''(r) + k^2 u(r) = 0, \quad (54)$$

dont la solution s'écrit :

$$r < b : u(r) = A \sin(k_1 r) \quad (55)$$

$$r > b : u(r) = B \sin(kr + \delta_0) \quad (56)$$

Le raccord de u et de sa dérivée au point $r = b$ donne la valeur du déphasage $\delta_0(k)$:

$$\frac{1}{k_1} \tan(k_1 b) = \frac{1}{k} \tan(kb + \delta_0) \quad (57)$$

ou encore

$$\delta_0(k) = -kb + \arctan \left[\frac{k}{k_1} \tan(k_1 b) \right] \quad \text{mod} [\pi]. \quad (58)$$

On vérifie sur cette expression que la longueur de diffusion trouvée plus haut [cf. (51)] s'obtient comme $-\lim_{k \rightarrow 0} \tan[\delta_0(k)]/k$.

Commençons par examiner le cas d'une longueur de diffusion positive en prenant par exemple le point marqué par un cercle rouge sur la figure 6, correspondant à $k_0 b = 0.55\pi$. Regardons le comportement de trois états propres de faible énergie : $k/k_0 = 0.02, 0.03, 0.05$ (figure 7). La variation à longue distance (figure 7, haut) est une sinusoïde de période $2\pi/k$, comme attendu. Quand on fait un zoom sur la partie centrale (figure 7, bas), on voit que ces états partagent tous le même nœud, situé en très bonne approximation au niveau de la longueur de diffusion ; ils se comportent donc tous comme

$$u(r) \propto \sin[k(r - a)] \quad (59)$$

au delà de ce nœud, comme attendu à partir de (56) et de $\delta_0(k) \approx -ka$.

L'interprétation physique de la longueur de diffusion est donc simple dans le cas $a > 0$: le comportement des états de diffusion pour $r > a$ est

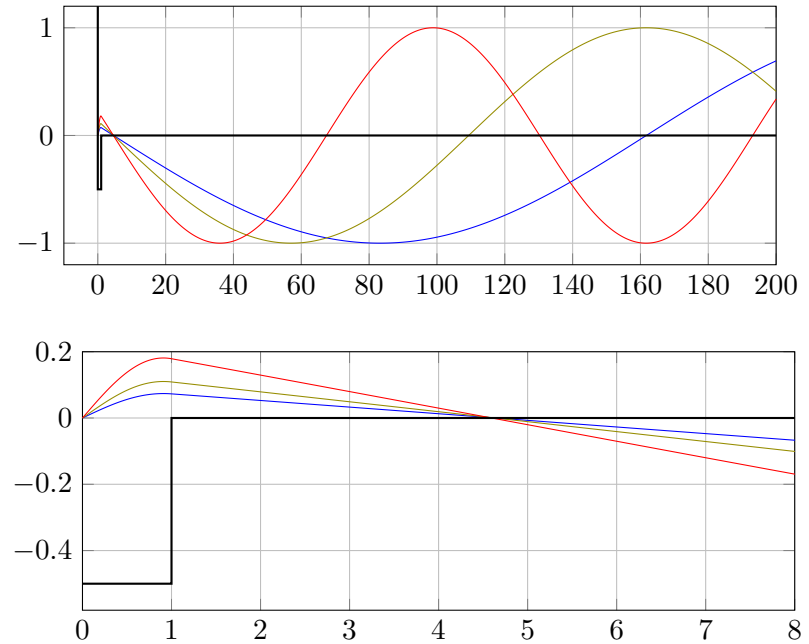


FIGURE 7. États stationnaires de diffusion du puits carré dans le cas $a > 0$ (point rouge sur la figure 6). Les nombres d'onde sont $k/k_0 = 0.02, 0.03, 0.05$ et la longueur de diffusion vaut $a = 4.7b$.

identique à celui qu'on aurait si on travaillait avec un potentiel de cœur dur, de rayon égal à la longueur de diffusion a . Bien sûr, les fonctions $u(r)$ ne sont pas nulles pour $r < a$, contrairement au cas d'un potentiel de cœur dur ; cela joue un rôle quand on s'intéresse aux collisions inélastiques conduisant à la formation de dimères. Mais pour les processus élastiques, une longueur de diffusion positive est équivalente à un potentiel de cœur dur et tend donc à maintenir les particules loin les unes des autres en imposant à la fonction d'onde relative de s'annuler en $r = a$.

Passons maintenant au cas d'une longueur de diffusion négative, avec le point violet de la figure 6, correspondant à $k_0 b = 0.475\pi$. Nous considérons toujours les trois états de faible énergie : $k/k_0 = 0.02, 0.03, 0.05$ (figure

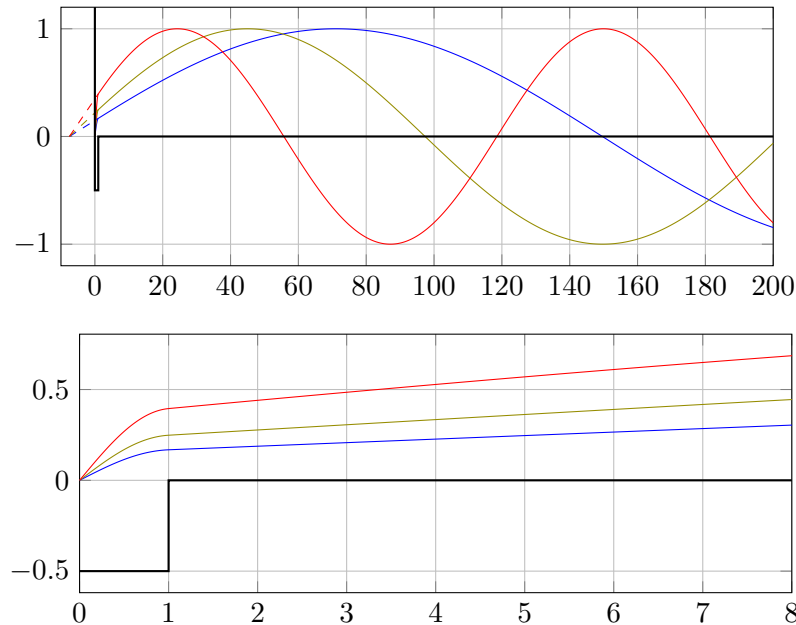


FIGURE 8. Etats stationnaires de diffusion du puits carré dans le cas $a < 0$ (point violet sur la figure 6). Les nombres d'onde sont $k/k_0 = 0.02, 0.03, 0.05$ et la longueur de diffusion vaut $a = -7.5b$.

8). On voit maintenant que le comportement sinusoïdal à longue distance correspond à des courbes qui se croiseraient au point $r = a$ (négatif) si on les prolongeait dans la région non physique $r < 0$. Un tel comportement est également en accord avec la variation attendue en $\sin[k(r - a)]$ et il conduit à une probabilité *augmentée* de trouver les deux particules proches l'une de l'autre, par rapport à ce que l'on aurait si elles n'interagissaient pas.

3-3 Le puits carré : états liés

Nous allons maintenant relier les divergences trouvées pour la longueur de diffusion à l'apparition d'états liés dans le puits carré. Commençons par rappeler qu'à trois dimensions, un tel puits n'admet pas toujours d'état lié. Pour le prouver, partons de la forme de la fonction d'onde radiale réduite attendue pour un état lié. Puisque $E < 0$, introduisons κ et k_1 tels que

$$\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m_r} = |E|, \quad k_1^2 = k_0^2 - \kappa^2. \tag{60}$$

La fonction d'onde radiale réduite d'un état lié doit vérifier

$$r < b : u''(r) + k_1^2 u(r) = 0 \tag{61}$$

$$r > b : u''(r) - \kappa^2 u(r) = 0 \tag{62}$$

avec la condition aux limites $u(0) = 0$. La solution physiquement acceptable s'écrit donc, à un facteur multiplicatif près :

$$r < b : u(r) = A \sin(k_1 r) \tag{63}$$

$$r > b : u(r) = B e^{-\kappa r} \tag{64}$$

et il faut raccorder le $\sin(k_1 r)$ à l'intérieur du puits avec l'exponentielle décroissante à l'extérieur du puits, en égalant les valeurs gauche et droite de la fonction et de sa dérivée en $r = b$.

Si le puits est trop peu profond, le sinus sera une fonction strictement croissante à l'intérieur du puits, même pour la valeur maximale possible $k_1 = k_0$ (voir par exemple la figure 8). On ne peut alors pas le raccorder de manière continue et dérivable à l'exponentielle décroissante pour $r > b$. Plus précisément, la condition de raccordement de u et u' en $r = b$ impose

$$k_1 \cot(k_1 b) = -\kappa \tag{65}$$

que l'on couple à la relation

$$k_1^2 + \kappa^2 = k_0^2 \tag{66}$$

pour faire une résolution graphique (figure 9). Dans le quart de plan $k_1 > 0, \kappa > 0$, on doit trouver l'intersection entre la courbe définie par (65), tracée en bleu sur la figure 9 et le cercle (66). On constate que le premier état lié

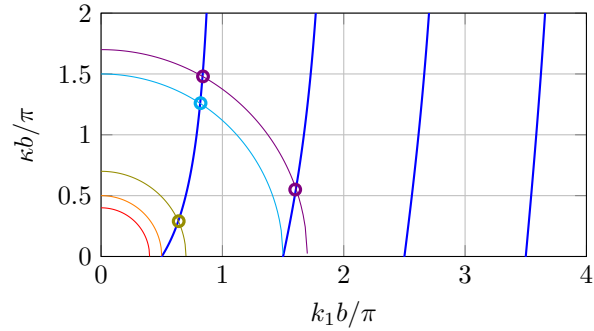


FIGURE 9. Principe de la résolution graphique permettant trouver les états liés dans un puits carré à trois dimensions [cf. (65) et (66)]. On doit trouver l'intersection entre la courbe $y = -x \cot(\pi x)$ (avec $x = k_1 b / \pi$ et $y = \kappa b / \pi$) et le cercle de rayon $k_0 b / \pi$. Le seuil d'apparition du premier (resp. deuxième) état lié correspond au cercle orange (resp. cyan) de rayon $k_0 b / \pi = 1/2$ (resp. $3/2$). Il n'y a pas d'état lié pour $k_0 b / \pi = 0.4$ (cercle rouge), un seul état lié pour $k_0 b / \pi = 0.7$ (cercle vert) et deux états liés pour $k_0 b / \pi = 1.7$ (cercle violet).

apparaît pour $k_0 b = \pi/2$, le deuxième état lié pour $k_0 b = 3\pi/2$, etc. Ces seuils d'apparition des états liés correspondent bien aux divergences de la longueur de diffusion trouvées plus haut.

On pourra par ailleurs vérifier sur ce cas complètement soluble le lien entre énergies des états liés et pôles de l'amplitude de diffusion, qui se calcule ici à partir du déphasage $\delta_0(k)$ donné en (58) et de la relation (26). Les énergies des premiers états liés sont tracées sur la figure 10, en fonction du paramètre k_0 contrôlant la profondeur du puits. Nous avons également indiqué la prédiction approchée $-\hbar^2/(2m_r a^2)$, donnant l'énergie du dernier état lié quand il est proche de la limite de dissociation. Cette prédiction est utile quand a est très grand, mais on constate qu'elle devient rapidement inexacte quand on s'éloigne de cette limite.

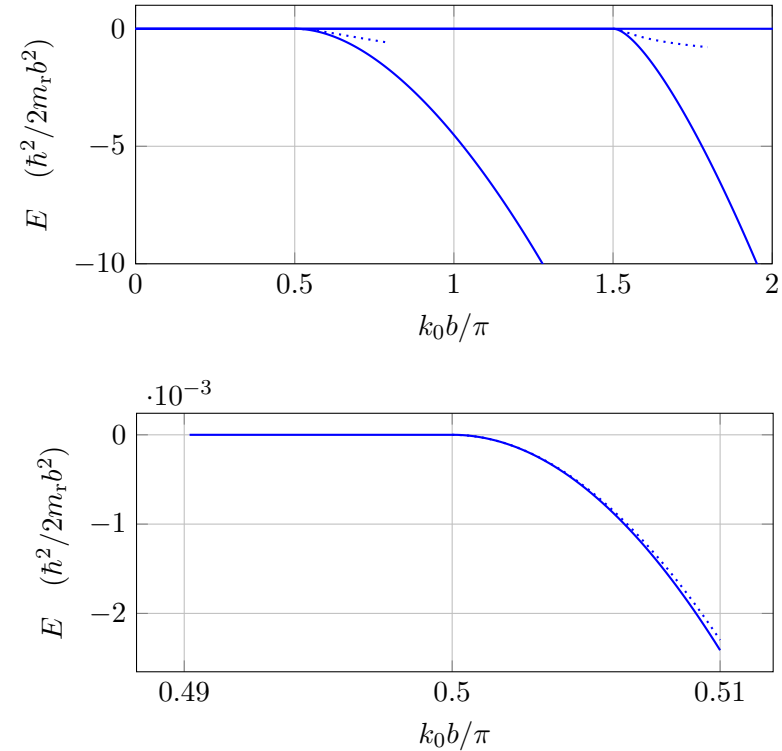


FIGURE 10. Énergies des états liés dans un puits de potentiel carré. La courbe pointillée indique la prédiction approchée $-\hbar^2/(2m_r a^2)$, valable proche du seuil de dissociation. La figure du bas est un agrandissement de celle du haut au voisinage du seuil d'apparition du premier état lié.

4 Pseudo-potentiel et condition de Bethe–Peierls

Dans ce qui précède, nous avons établi les lois qui régissent les interactions entre particules à basse énergie. Ce domaine de basse énergie correspond au régime où la longueur d'onde thermique des particules $\lambda = 2\pi/k$ est grande devant la portée b du potentiel. De manière équivalente, l'énergie cinétique des particules doit être petite devant \hbar^2/mv^2 . Quand cette condition est remplie, les collisions se produisent majoritairement dans le régime de l'onde s , au moins quand celui-ci est autorisé.

L'amplitude de diffusion s'écrit alors :

$$\text{Basse énergie : } \frac{1}{f(k)} \approx -\frac{1}{a} - ik + \frac{1}{2}r_e k^2 + \dots \quad (67)$$

La partie imaginaire de $f(k)$ en ik est imposée par l'unitarité de la mécanique quantique. La longueur de diffusion a et la portée effective r_e sont des quantités réelles, homogènes à une longueur, caractérisant le potentiel. En général, quand on ne se place pas au voisinage d'une résonance, a et r_e sont de l'ordre de b , c'est-à-dire de l'ordre de R_{vdW} pour le potentiel de van der Waals. Ainsi, puisque les k pertinents sont tels que $kb \ll 1$, les trois contributions à $f(k)$ se classent selon :

$$\frac{1}{|a|} \gg |ik| \gg |r_e k^2|. \quad (68)$$

et il suffit alors de connaître a , la correction en $r_e k^2$ n'ayant qu'une influence mineure.

La longueur de diffusion joue donc un rôle central dans la description des gaz quantiques. Dans la plupart des cas, elle suffit à déterminer les propriétés collectives du fluide, que ce soit les caractéristiques statiques (équation d'état par exemple) ou dynamiques : excitations collectives comme les phonons, solitons, vortex, ou encore les phénomènes de démixtion dans les systèmes à plusieurs composantes. Dans la mesure où c'est le seul paramètre pertinent, il est légitime de remplacer le potentiel réel par un potentiel modèle conduisant à la même longueur de diffusion.

Le but de ce paragraphe³ est de proposer un potentiel modèle simple de

³. Je remercie Félix Werner pour des discussions éclairantes sur différents points abordés ici.

portée nulle, conduisant à une diffusion purement isotrope $f(k, \theta) = f(k)$ et dont le développement limité (67) s'arrête dès l'ordre 1 :

$$\frac{1}{f(k)} = -\frac{1}{a} - ik, \quad (69)$$

de sorte que la portée effective sera nulle. On notera que ce type de potentiel modèle admet au plus un état lié, puisque nous savons que les énergies des états liés correspondent aux pôles de l'amplitude de diffusion. Plus précisément si (69) est exacte, il y a un seul pôle $k = i/a$ et la fonction d'onde $\propto e^{ikr} = e^{-r/a}$ correspond à un état lié si $a > 0$; l'énergie de cet état est $-\hbar^2/(2m_r a^2)$. Il n'y a pas d'état lié si $a < 0$.

Satisfaire ce cahier des charges n'est pas évident; nous allons partir d'un potentiel de contact, proportionnel à la distribution de Dirac $\delta(\mathbf{r})$, qui semble le choix le plus naturel, mais nous allons rencontrer presque immédiatement des difficultés mathématiques liées à l'action de $\delta(\mathbf{r})$ sur des fonctions d'onde qui se comportent comme $1/r$ au voisinage de l'origine. Nous passerons à un potentiel de contact régularisé, le pseudo-potentiel, et nous montrerons son équivalence avec la condition aux limites de Bethe–Peierls.

4-1 Potentiel de contact en point de vue position

Nous allons commencer notre analyse en expliquant pourquoi un potentiel de contact de type $\hat{V} = \bar{g} \delta(\mathbf{r})$ ne peut pas convenir *stricto sensu*, alors que son équivalent à une dimension est tout à fait légitime. Le potentiel de contact est défini par son action sur une fonction d'onde par

$$\hat{V}[\psi(\mathbf{r})] = \bar{g} \psi(0) \delta(\mathbf{r}), \quad \bar{g} \text{ réel positif ou négatif.} \quad (70)$$

Une difficulté surgit quand on s'intéresse à la fonction d'onde $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ de l'état stationnaire de diffusion, par exemple quand on la calcule à partir du développement de Born.

Rappelons le principe de ce développement. On part de l'équation intégrale de la diffusion

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \int \mathcal{G}_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{V}[\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}')] d^3 r', \quad (71)$$

avec la fonction de Green associée à l'hamiltonien d'une particule libre :

$$\mathcal{G}_0(\mathbf{r}) = -\frac{m_r}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r}. \quad (72)$$

On cherche la solution de cette équation en puissances du potentiel diffusant, donc ici du paramètre \bar{g} :

$$\psi_{\mathbf{k}} = \psi_{\mathbf{k}}^{(0)} + \psi_{\mathbf{k}}^{(1)} + \psi_{\mathbf{k}}^{(2)} + \dots \quad (73)$$

On a donc $\psi_{\mathbf{k}}^{(0)}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ et la relation de récurrence

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(n+1)}(\mathbf{r}) = \int \mathcal{G}_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{V} [\psi_{\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r}')] d^3r'. \quad (74)$$

Le calcul du terme d'ordre 1 ne pose pas de problème :

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{r}) &= \int \mathcal{G}_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{V} [e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'}] d^3r' = \bar{g} \int \mathcal{G}_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}') d^3r' \\ &= \bar{g} \mathcal{G}_0(\mathbf{r}) = -\frac{\bar{g}m_r}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r}. \end{aligned} \quad (75)$$

Le problème survient quand on cherche à calculer le terme d'ordre 2 dans le développement de $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}^{(2)}(\mathbf{r}) &= \int \mathcal{G}_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{V} [\psi_{\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{r}')] d^3r' \\ &= -\frac{\bar{g}m_r}{2\pi\hbar^2} \int \mathcal{G}_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{V} \left[\frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'}}{r'} \right] d^3r' \end{aligned} \quad (76)$$

où nous avons utilisé le résultat (75) donnant $\psi_{\mathbf{k}}$ à l'ordre 1 en V . On voit que l'on est alors amené à faire agir le potentiel \hat{V} , donc la distribution de Dirac, sur une fonction qui diverge en $r' = 0$!

L'action de $\delta(\mathbf{r})$ sur la fonction $1/r$ n'a évidemment pas de sens mathématique bien défini et on ne peut donc pas utiliser cette distribution $\delta(\mathbf{r})$ telle quelle : il va falloir la régulariser et cela constituera l'objet des paragraphes 4-3 et 4-4. Auparavant, il est malgré tout utile de reprendre le problème de la "vraie" distribution de Dirac en point de vue impulsion, c'est-à-dire étudier le comportement des éléments de la matrice de diffusion $\hat{T}(E)$ entre deux ondes planes.

4-2 Potentiel de contact en point de vue impulsion

Dans le paragraphe qui précède, nous nous sommes concentrés sur les fonctions propres en point de vue position, et nous avons été bloqués à l'ordre 2 du développement de Born quand il a fallu faire agir $\delta(\mathbf{r})$ sur la fonction $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}/r$. Nous allons maintenant reprendre le même problème, mais en point de vue impulsion.

Nous utilisons de nouveau le développement de Born, que nous écrivons cette fois-ci en terme de la matrice $\hat{T}(E)$ introduite au chapitre 2 :

$$\hat{T}(E) = \hat{V} + \hat{V} \frac{1}{E - \hat{H}_0 + i0_+} \hat{V} + \dots, \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r}. \quad (77)$$

À l'ordre 1 en \bar{g} , le calcul de l'élément de matrice de \hat{T} entre deux états d'impulsion quelconques \mathbf{q}_1 et \mathbf{q}_2 ne pose aucun problème⁴ :

$$\text{Ordre 1: } \langle \mathbf{q}_1 | \hat{T} | \mathbf{q}_2 \rangle = \langle \mathbf{q}_1 | \hat{V} | \mathbf{q}_2 \rangle = \bar{g} \int e^{-i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{r}} \delta(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{r}} d^3r = \bar{g}. \quad (80)$$

À l'ordre 2 en revanche, des problèmes surgissent. On trouve en insérant la relation de fermeture (79) pour l'impulsion au niveau du propagateur libre $1/(E - \hat{H}_0 + i0_+)$:

$$\text{Ordre 2: } \langle \mathbf{q}_1 | \hat{T} | \mathbf{q}_2 \rangle = \bar{g} + \frac{\bar{g}^2}{(2\pi)^3} \int \frac{1}{E - \varepsilon(q) + i0_+} d^3q, \quad (81)$$

avec $\varepsilon(q) = \hbar^2 q^2 / 2m_r$. Or la quantité

$$\mathcal{I}(E) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{1}{E - \varepsilon(q) + i0_+} d^3q \quad (82)$$

est divergente quand on effectue l'intégrale sur q jusqu'à l'infini. Ce problème est bien sûr le même que celui rencontré en point de vue position, avec l'action de $\delta(\mathbf{r})$ sur la fonction $1/r$.

4. Rappelons que nous posons dans tout ce cours (cf. chapitre 2) :

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{q} \rangle = e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}, \quad \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad \langle \mathbf{q} | \mathbf{q}' \rangle = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}'), \quad (78)$$

de sorte que les relations de fermeture en impulsion et en position s'écrivent :

$$\hat{1} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int |\mathbf{q}\rangle \langle \mathbf{q}| d^3q = \int |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| d^3r. \quad (79)$$

Néanmoins, oublions momentanément que $\mathcal{I}(E)$ est divergente. Tous les ordres de la série de Born peuvent être traités comme on l’a fait ci-dessus pour l’ordre 1 et on aboutit à une série géométrique que nous resomons :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{q}_1 | \hat{T}(E) | \mathbf{q}_2 \rangle &= \bar{g} \left\{ 1 + \bar{g} \mathcal{I}(E) + [\bar{g} \mathcal{I}(E)]^2 + \dots \right\} \\ &= \frac{\bar{g}}{1 - \bar{g} \mathcal{I}(E)}. \end{aligned} \quad (83)$$

Nous allons maintenant voir comment donner un sens à cette resommation formelle en introduisant une coupure dans l’espace des impulsions. Nous supposons que l’intégrale sur les moments q ne s’étend pas jusqu’à l’infini, mais s’arrête à une valeur de coupure notée q_{\max} . L’intégrale se calcule alors aisément et on trouve (à un terme en $1/q_{\max}$ près) :

$$\begin{aligned} \mathcal{I}(E) &= -\frac{m_r}{\pi^2 \hbar^2} \int_0^{q_{\max}} \frac{q^2}{q^2 - k^2 - i0_+} dq \\ &= -\frac{m_r}{\pi^2 \hbar^2} \left(q_{\max} + i \frac{\pi k}{2} \right). \end{aligned} \quad (84)$$

De manière générale, l’amplitude de diffusion du vecteur d’onde \mathbf{k} vers le vecteur d’onde \mathbf{k}' s’écrit en fonction des éléments de matrice de \hat{T} (cf. chapitre 2) :

$$f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -\frac{m_r}{2\pi \hbar^2} \langle \mathbf{k}' | \hat{T} | \mathbf{k} \rangle \quad (85)$$

ce qui donne en utilisant (83) et (84) :

$$\frac{1}{f(k)} = -\frac{2\pi \hbar^2}{m_r} \left[\frac{1}{\bar{g}} - \mathcal{I}(E) \right] = -\frac{2\pi \hbar^2}{m_r \bar{g}} - \frac{2q_{\max}}{\pi} - ik. \quad (86)$$

Remarquons tout d’abord que nous retrouvons la forme demandée en (69), en particulier la partie imaginaire imposée par l’unitarité. Ensuite, nous pouvons grâce à la coupure assigner une longueur de diffusion à ce problème :

$$\frac{1}{a} = \frac{2\pi \hbar^2}{m_r \bar{g}} + \frac{2q_{\max}}{\pi}. \quad (87)$$

Cette expression est à la base d’une approche du problème en terme de renormalisation, utilisée par exemple pour calculer la correction de Lee-Huang-Yang à l’énergie d’un gaz de Bose en interaction faible (PETHICK & SMITH 2008; PITAEVSKII & STRINGARI 2016) :

— On suppose connus la longueur de diffusion physique a et le couplage g associé :

$$g = \frac{2\pi \hbar^2 a}{m_r} = \frac{4\pi \hbar^2 a}{m}. \quad (88)$$

— On se donne un couplage nu \bar{g} et une coupure q_{\max} vérifiant (87), qui se réécrit :

$$\frac{1}{g} = \frac{1}{\bar{g}} + Q_{\max} \quad \text{avec} \quad Q_{\max} = \frac{m_r q_{\max}}{\pi^2 \hbar^2} \quad (89)$$

ou encore

$$\bar{g} = \frac{g}{1 - g Q_{\max}} \approx g(1 + g Q_{\max} + \dots). \quad (90)$$

— On mène les calculs pour le potentiel de contact $\bar{g} \delta(\mathbf{r})$, écrit en point de vue impulsion sur la base des ondes planes :

$$\frac{\bar{g}}{2L^3} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}} \hat{a}_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{q}_2} \hat{a}_{\mathbf{q}_1}, \quad (91)$$

avec les paramètres \bar{g} et Q_{\max} , et on réexprime le résultat final en fonction de g . Si le résultat est d’ordre 1 en \bar{g} , on remplace simplement \bar{g} par g , en utilisant (90) à l’ordre 0 en Q_{\max} . Si le résultat contient des termes allant à un ordre supérieur en \bar{g} , comme pour la correction de Lee-Huang-Yang, on fait un développement systématique de chaque terme en utilisant là encore (90). Le résultat final pour une quantité physique doit s’exprimer uniquement en terme de g , les termes en Q_{\max} s’étant éliminés.

Pour une mise en place plus complète et plus rigoureuse de la procédure de renormalisation, on pourra consulter BRAATEN, KUSUNOKI et al. (2008).

4-3 Le pseudo-potentiel

Nous passons maintenant à l’étude d’un potentiel d’interaction \hat{V} de portée nulle ne présentant pas les singularités de la distribution de Dirac. La leçon de l’étude qui précède est qu’il faut "effacer" la divergence en $r = 0$ de la fonction e^{ikr}/r . Nous souhaitons arriver à ce résultat sans modifier l’action de $\delta(r)$ quand elle agit sur une fonction régulière en $r = 0$. Il y a de multiples façons pour arriver à ce but [voir OLSHANII & PRICOUPENKO

(2001)]; la plus simple est celle proposée par HUANG & YANG (1957) [voir aussi BREIT (1947)], qui consiste à prendre

$$\hat{V}_{\text{pp}}[\psi(\mathbf{r})] = g \delta(\mathbf{r}) \left. \frac{\partial}{\partial r} [r\psi(\mathbf{r})] \right|_{r=0}. \quad (92)$$

Avec cette définition, toute fonction $\psi(\mathbf{r})$ qui diverge en 0 comme

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{\alpha}{r} + \psi_{\text{reg}}(\mathbf{r}) \quad (93)$$

avec ψ_{reg} régulière en 0, conduit à une valeur bien définie pour $\hat{V}_{\text{pp}}\psi(\mathbf{r})$:

$$\hat{V}_{\text{pp}}[\psi(\mathbf{r})] = g \psi_{\text{reg}}(0) \quad (94)$$

quelle que soit la valeur de α qui est purement et simplement "effacée". En particulier, pour la fonction e^{ikr}/r qui provient de l'ordre 1 du développement de Born, on pose

$$\frac{e^{ikr}}{r} = \frac{1}{r} + \psi_{\text{reg}}(\mathbf{r}) \quad \text{avec} \quad \psi_{\text{reg}}(\mathbf{r}) = \frac{e^{ikr} - 1}{r} \rightarrow ik \text{ quand } r \rightarrow 0, \quad (95)$$

et on obtient

$$\hat{V}_{\text{pp}} \left[\frac{e^{ikr}}{r} \right] = igk \delta(\mathbf{r}). \quad (96)$$

Il est remarquable que cette simple prescription suffise à permettre le calcul de tous les termes du développement de Born donnant les états de diffusion de l'hamiltonien

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_r} \nabla^2 + \hat{V}_{\text{pp}}. \quad (97)$$

On aurait pu craindre que les termes d'ordre 2, 3, 4, ..., ne fassent apparaître des divergences de plus en plus marquées comme r^{-2} , r^{-3} , r^{-4} ; cela aurait en effet nécessité des procédures de régularisation avec une complexité croissante. Heureusement, il n'en est rien, comme on peut s'en convaincre en examinant le terme d'ordre 2. En reprenant son expression là où nous l'avons laissée [cf. (76)] et en utilisant (96), nous obtenons :

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(2)}(\mathbf{r}) = \frac{-gm_r}{2\pi\hbar^2} (igk) \int \mathcal{G}_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}') d^3r' = ik \left(\frac{-gm_r}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \frac{e^{ikr}}{r}. \quad (98)$$

L'ordre 2 a donc la même structure mathématique en e^{ikr}/r que l'ordre 1, et il n'en diffère que par son préfacteur indépendant de r .

La quantité $gm_r/2\pi\hbar^2$ a la dimension d'une longueur et (en anticipant un peu sur la suite) nous la noterons

$$a \equiv \frac{gm_r}{2\pi\hbar^2}. \quad (99)$$

Nous verrons en effet que a est égale à la longueur de diffusion pour ce pseudo-potentiel.

Etat stationnaire de diffusion pour le pseudo-potentiel. Le bilan du calcul à l'ordre 2 inclus de l'état stationnaire de diffusion est

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - a \frac{e^{ikr}}{r} + ia^2 k \frac{e^{ikr}}{r} + \dots \quad (100)$$

Le calcul des ordres suivants ne pose alors pas de problème. La relation de récurrence (74) permet d'exprimer l'ordre $n+1$ en fonction de l'ordre n :

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(n+1)}(\mathbf{r}) = \int \mathcal{G}_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{V}_{\text{pp}} [\psi_{\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r}')] d^3r', \quad (101)$$

ce qui donne

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(n+1)}(\mathbf{r}) = -ika \psi_{\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r}) = (-ika)^n \psi_{\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{r}). \quad (102)$$

Grâce à cette relation de récurrence, l'état stationnaire de diffusion est obtenu en calculant la série géométrique

$$\sum_{n=0}^{\infty} (-ika)^n = \frac{1}{1 + ika} \quad (103)$$

d'où l'expression recherchée :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \frac{1}{1 + ika} \psi_{\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{r}) \quad (104)$$

ou encore

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \frac{a}{1 + ika} \frac{e^{ikr}}{r}. \quad (105)$$

Cet état est associé à l'amplitude de diffusion

$$f(k) = -\frac{a}{1 + ika} \quad \text{ou encore} \quad \frac{1}{f(k)} = -\frac{1}{a} - ik. \quad (106)$$

À titre d'exercice, on peut vérifier directement que $\psi_{\mathbf{k}}$ est solution de l'équation de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m_r} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + \hat{V}_{\text{pp}}[\psi(\mathbf{r})] = E \psi(\mathbf{r}) \quad \text{avec} \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r}. \quad (107)$$

On utilise pour cela

$$\nabla^2 \left(\frac{e^{ikr}}{r} \right) = \nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) + \nabla^2 \left(\frac{e^{ikr} - 1}{r} \right) \quad \text{avec} \quad \nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) = -4\pi \delta(\mathbf{r}) \quad (108)$$

et pour la fonction régulière à symétrie radiale $f(r) = (e^{ikr} - 1)/r$:

$$\nabla^2 f = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rf) = (ik)^2 \frac{e^{ikr}}{r}. \quad (109)$$

Cette vérification permet de montrer que la validité de l'expression de $\psi_{\mathbf{k}}$ n'est pas liée à la convergence de la série géométrique (103).

Il y a plusieurs remarques importantes à faire sur ce résultat :

- L'amplitude de diffusion ne dépend pas de l'angle θ , alors que nous n'avons pas fait l'hypothèse que k était petit. Le pseudo-potentiel a la particularité de ne provoquer de la diffusion que dans l'onde s , quelle que soit l'énergie de collision.
- L'expression (105) de l'état stationnaire de diffusion n'est pas seulement asymptotique comme pour un potentiel de portée non nulle : elle est valable en tout point \mathbf{r} différent de l'origine.
- La quantité que nous avons noté a correspond bien à la longueur de diffusion, définie comme $-\lim_{k \rightarrow 0} f(k)$.
- La partie imaginaire de $1/f(k)$ est bien égale à $-ik$, comme requis pour assurer l'unitarité.
- L'expression de droite de (106), qui est valable quel que soit k , montre que la portée effective r_e du pseudo-potentiel est nulle.

— Tous les états de diffusion ont un comportement identique au voisinage de $r = 0$:

$$r \rightarrow 0 : \quad \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \propto \frac{1}{r} - \frac{1}{a} + \mathcal{O}(r). \quad (110)$$

Ce point jouera un rôle central pour l'établissement de la condition aux limites de Bethe–Peierls.

Etat lié du pseudo-potentiel. Dans un potentiel de contact à une dimension, $V(x) = g \delta(x)$, on trouve un (et un seul) état lié si et seulement si le coefficient g est négatif. Il en va presque de même pour le cas 3D, à une différence majeure près : le potentiel $\hat{V}_{\text{pp}}[\psi(\mathbf{r})] = g \delta(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial r} [r\psi(\mathbf{r})]$ admet un (et un seul) état lié si et seulement si g est positif!

Pour montrer ce résultat, le plus rapide est d'utiliser le fait (déjà mentionné à plusieurs reprises) que les états liés, quand ils existent, correspondent aux pôles de l'amplitude de diffusion. Dans le cas présent, nous connaissons l'expression exacte de l'amplitude de diffusion [cf. (106)]. Elle possède un unique pôle

$$1 + ika = 0 \quad \Rightarrow \quad k = \frac{i}{a}, \quad E = -\frac{\hbar^2}{2m_r a^2} \quad (111)$$

et ce pôle correspond à un état lié physique acceptable si et seulement si l'état correspondant $\sim e^{ikr}/r = e^{-r/a}/r$ est normalisable. Il faut donc que a et par conséquent g soient positifs.

Plus précisément, on peut vérifier explicitement que l'état

$$\psi_{\text{lié}}(\mathbf{r}) = \frac{e^{-r/a}}{r} \quad (112)$$

est solution de l'équation de Schrödinger (107) pour l'énergie $E = -\hbar^2/(2m_r a^2)$. On utilise pour cela [cf. (108) et (109)]

$$\nabla^2 \left[\frac{e^{-r/a}}{r} \right] = -4\pi \delta(\mathbf{r}) + \frac{1}{a^2} \frac{e^{-r/a}}{r} \quad (113)$$

et

$$\hat{V}_{\text{pp}} \left[\frac{e^{-r/a}}{r} \right] = g \delta(\mathbf{r}) \frac{d}{dr} \left(r \frac{e^{-r/a}}{r} \right) = -\frac{g}{a} \delta(\mathbf{r}), \quad (114)$$

d'où le résultat puisque $g = 2\pi\hbar^2 a/m_r$. On remarque que la variation autour de $r = 0$ de cet état lié est identique à celle des états de diffusion [cf. (110)] :

$$r \rightarrow 0 : \quad \psi_{\text{lié}}(\mathbf{r}) \propto \frac{1}{r} - \frac{1}{a} + \mathcal{O}(r). \quad (115)$$

4-4 La condition aux limites de Bethe-Peierls

En cherchant les états propres de l'hamiltonien en présence du pseudo-potentiel, nous avons vu apparaître des fonctions d'onde variant comme $1/r$ au voisinage de l'origine. Ce type de variation n'est pas habituel : on ne le trouve pas pour les états propres de l'hamiltonien dans un potentiel régulier⁵. Quand $V(\mathbf{r})$ est une fonction continue de r , éventuellement divergente en $r = 0$ comme le potentiel coulombien, les états propres au voisinage de $r = 0$ s'écrivent $\psi(\mathbf{r}) = \beta_0 + \mathcal{O}(r)$, où $\mathcal{O}(r)$ représente un terme tendant vers 0 au moins linéairement quand $r \rightarrow 0$. L'apparition d'un terme en $1/r$ dans les états propres appelle plusieurs remarques :

- La variation en $1/r$ au voisinage de l'origine reste compatible avec le fait que la fonction est de carré sommable. En effet, l'intégrale

$$\int \left(\frac{1}{r}\right)^2 d^3r = \int \left(\frac{1}{r}\right)^2 4\pi r^2 dr \quad (116)$$

est convergente en $r = 0$. Ce ne serait pas le cas si la divergence était plus violente (comme $1/r^2$ par exemple).

- En présence du pseudo-potentiel \hat{V}_{pp} , les états propres s'écrivent au voisinage de $r = 0$

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{\beta_{-1}}{r} + \beta_0 + \mathcal{O}(r), \quad (117)$$

5. La raison pour laquelle un potentiel $V(\mathbf{r})$ régulier ne peut pas donner naissance à un état propre $\psi(\mathbf{r})$ de H variant comme $1/r$ au voisinage de l'origine est simple. Raisonnons par l'absurde et supposons que ψ contienne un tel terme : $\psi(\mathbf{r}) = \alpha_1/r + \psi_{\text{reg}}(\mathbf{r})$ où ψ_{reg} est non-divergente en $r = 0$. Quand on applique $H = -\frac{\hbar^2}{2m_r}\nabla^2 + V(\mathbf{r})$ sur ψ , le laplacien de l'énergie cinétique agissant sur le terme en $1/r$ fait apparaître $\nabla^2(1/r) = -4\pi\delta(\mathbf{r})$. Si le potentiel $V(\mathbf{r})$ ne contient pas lui-même des termes proportionnels à la distribution de Dirac pour compenser ce $\delta(\mathbf{r})$ provenant de l'énergie cinétique, la fonction ψ ne pourra pas satisfaire $\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$.

où le terme en $\mathcal{O}(r)$ peut se développer en série $\sum_{n \geq 1} \beta_n(\theta, \varphi) r^n$. Le fait de voir apparaître dans ce développement un terme supplémentaire en β_{-1}/r pourrait laisser penser que l'on a "élargi" l'ensemble des fonctions accessibles grâce au pseudo-potentiel : le coefficient β_{-1} semble procurer un degré de liberté supplémentaire par rapport aux coefficients $\{\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots\}$. Il n'en est rien ; en effet, pour un pseudo-potentiel de longueur de diffusion a fixée, nous avons trouvé que tous les états propres de H , qu'ils soient libres ou liés, se comportent comme

$$\psi(\mathbf{r}) \propto \frac{1}{r} - \frac{1}{a} + \mathcal{O}(r). \quad (118)$$

Les coefficients β_{-1} et β_0 ne sont donc pas indépendants, mais reliés par $\beta_{-1} = -a\beta_0$.

Cette discussion suggère l'équivalence entre les deux points de vue suivants :

- La stratégie adoptée en § 4-3 consiste à ajouter le pseudo-potentiel \hat{V}_{pp} au terme d'énergie cinétique. On calcule ensuite les états propres (liés ou libres) de l'hamiltonien

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_r}\nabla^2 + \hat{V}_{\text{pp}}. \quad (119)$$

On en déduit que tous ces états propres se comportent comme (118) et il en va donc de même pour toute fonction d'onde physiquement acceptable du système, qui doit s'écrire comme une combinaison linéaire des états propres de \hat{H} .

- On "oublie" \hat{V}_{pp} et on travaille avec l'hamiltonien d'une particule relative libre

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_r}\nabla^2, \quad (120)$$

mais on impose à toute fonction d'onde physiquement acceptable du système de se comporter comme

$$\psi(\mathbf{r}) \propto \frac{1}{r} - \frac{1}{a} + \mathcal{O}(r) \quad (121)$$

au voisinage de $\mathbf{r} = 0$ ou encore

$$\frac{d}{dr}[r\psi(r)] \Big|_{r=0} = -\frac{1}{a}[r\psi(r)]_{r=0}. \quad (122)$$

Ce deuxième point de vue, introduit par BETHE & PEIERLS (1935) [voir aussi WIGNER (1933)], est souvent privilégié quand on souhaite traiter des systèmes à plus de deux particules; la prise en compte des interactions se fait alors en imposant à la fonction d’onde à N corps de vérifier pour toute paire (i, j) [voir par exemple WERNER & CASTIN (2012) pour des bosons] :

$$r_{ij} \rightarrow 0 : \quad \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \left(\frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{a} \right) A_{ij} [\mathbf{R}_{ij}, \{r_k\}_{k \neq i, j}] + \mathcal{O}(r_{ij}) \quad (123)$$

où A_{ij} est une fonction régulière des coordonnées des $N - 2$ autres particules et de $\mathbf{R}_{ij} = (\mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j)/2$.

L’action de \hat{H}_0 sur les états propres de \hat{H} trouvés en (105) et (112) se calcule simplement. On trouve pour l’état stationnaire de diffusion $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$

$$\hat{H}_0 \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - \frac{a}{1 + ika} \frac{2\pi\hbar^2}{m_r} \delta(\mathbf{r}) \quad (124)$$

et pour l’état lié $\psi_{\text{lié}}(\mathbf{r})$:

$$\hat{H}_0 \psi_{\text{lié}}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_r a^2} \psi_{\text{lié}}(\mathbf{r}) + \frac{2\pi\hbar^2}{m_r} \delta(\mathbf{r}). \quad (125)$$

Dans ce point de vue, le point $\mathbf{r} = 0$ est singulier puisque toutes les fonctions d’onde y sont infinies et il est plus simple d’écrire

$$\text{En tout point } \mathbf{r} \neq 0 : \quad \hat{H}_0 \psi_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r} \psi_{\mathbf{k}}, \quad (126)$$

et pour $a > 0$:

$$\text{En tout point } \mathbf{r} \neq 0 : \quad \hat{H}_0 \psi_{\text{lié}} = -\frac{\hbar^2}{2m_r a^2} \psi_{\text{lié}}, \quad (127)$$

puis de modifier très légèrement la définition du produit scalaire de deux fonctions

$$\langle \psi_2 | \psi_1 \rangle = \int' \psi_2^*(\mathbf{r}) \psi_1(\mathbf{r}) d^3r \quad (128)$$

où le symbole \int' signifie qu’on prend l’intégrale sur tout l’espace sauf une boule centrée en 0, dont on fait tendre le rayon vers 0. Avec cette définition,

on a $\int' \delta(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}) = 0$ pour toute fonction f . Cette redéfinition du produit scalaire permet d’affirmer que les $\psi_{\mathbf{k}}$ (complétés par $\psi_{\text{lié}}$ quand $a > 0$) forment une base orthogonale de l’espace des fonctions d’onde d’un système de longueur de diffusion a , cette base étant une base propre de l’hamiltonien d’énergie cinétique au sens de (126) et (127).

Domaine de l’hamiltonien La condition aux limites (121), qui doit être vérifiée pour toute fonction d’onde physiquement acceptable, définit le *domaine de l’hamiltonien*. On peut la rapprocher du traitement que l’on fait du puits carré infini 1D dans les cours d’introduction à la physique quantique : pour décrire le mouvement d’une particule sur le segment $x \in [0, L]$, on prend un hamiltonien purement cinétique, $\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$ et on impose à toute fonction d’onde physiquement acceptable de s’annuler en $x = 0$ et $x = L$, ce qui constitue le domaine de l’hamiltonien dans ce cas.

Il est essentiel de ne travailler qu’avec des fonctions de ce domaine sous peine d’incohérences dans les résultats. Dans le cas du puits carré infini 1D, CASTIN & WERNER (2012) fournissent l’exemple très simple de la fonction constante $1/\sqrt{L}$, qui a une énergie cinétique nulle alors que les énergies des états propres, satisfaisant les conditions aux limites $\psi(0) = \psi(L) = 0$, sont strictement positives : $E_n = n^2 E_1$ avec n entier strictement positif et l’énergie de l’état fondamental $E_1 = \pi^2 \hbar^2 / (2mL^2)$. Cette apparente violation du théorème

$$\forall \psi : \quad \langle \psi | \hat{H}_0 | \psi \rangle \geq E_1 \quad (129)$$

est simplement due au fait que l’on a choisi $\psi(x) = 1/\sqrt{L}$ en dehors du domaine de \hat{H}_0 , donc non autorisée.

Dans le cas 3D qui nous intéresse ici, un exemple simple de l’importance de respecter le domaine de l’hamiltonien est obtenu pour le cas $g < 0$. On sait qu’il n’y a pas d’état lié dans ce cas, et qu’une base de fonctions propres est fournie par les états de diffusion, qui sont tous d’énergie positive. On en déduit que pour tout état physique du système, l’énergie moyenne $E(\psi) = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ doit également être positive. Néanmoins, si on considère une fonction gaussienne $\psi(\mathbf{r}) \propto \exp(-r^2/4\sigma^2)$, on peut trouver des valeurs de σ conduisant à $E(\psi) < 0$. La raison en est simple : cette fonction gaussienne ne vérifie pas la condition aux limites (121) et n’est donc pas éligible comme état possible du système. On pourra consulter CASTIN (2007) pour une discussion plus approfondie de ce point.

Que vaut l'énergie cinétique? La réponse à cette question est délicate pour les potentiels de portée nulle, que l'on utilise \tilde{V}_{pp} ou la condition aux limites de Bethe–Peierls. Commençons par rappeler que pour des fonctions d'onde suffisamment régulières en $r = 0$, le terme d'énergie cinétique se calcule indifféremment par les deux membres de l'égalité suivante :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_r} \int \psi^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) d^3r = +\frac{\hbar^2}{2m_r} \int \nabla(\psi^*(\mathbf{r})) \cdot \nabla(\psi(\mathbf{r})) d^3r. \quad (130)$$

On relie ces deux expressions par une intégration par parties, en supposant que la fonction d'onde décroît suffisamment vite à l'infini.

Le problème se complique quand on manipule des fonctions qui varient comme $1/r$ au voisinage de $r = 0$. Dans le membre de gauche, $\nabla^2 \psi(\mathbf{r})$ fait apparaître un $\delta(\mathbf{r})$ et la quantité $\int \psi^*(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}) d^3r$ n'est pas définie. Dans le membre de droite, $\nabla \psi$ et $\nabla \psi^*$ varient chacun comme $1/r^2$, de sorte que l'on se retrouve avec une intégrale de type $\int_0 r^{-2} dr$ qui est divergente.

Quand on prend l'option d'utiliser la condition aux limites de Bethe–Peierls, on peut donner un sens au membre de gauche, pourvu que l'on remplace \int par \int' comme nous l'avons vu plus haut. Mais le résultat est alors l'énergie totale, par exemple $-\hbar^2/2m_r a^2$ pour l'état lié. Ce n'est manifestement pas l'énergie cinétique qui doit être toujours positive.

On arrive donc à la conclusion suivante pour les états propres dans un potentiel de portée nulle : que l'on utilise \tilde{V}_{pp} ou la condition aux limites de Bethe–Peierls, l'énergie cinétique moyenne, calculée grâce au membre de droite de (130), est infinie (et positive) et l'énergie d'interaction est infinie (et négative); seule la somme des deux est une quantité finie, égale à $+\hbar^2 k^2/2m_r$ pour un état de diffusion et $-\hbar^2/2m_r a^2$ pour l'état lié. Pour donner un sens précis à chacune des deux composantes de l'énergie, il faut revenir à un potentiel de portée non nulle b .

Le fait que l'énergie cinétique soit infinie dans le cas étudié ici peut se comprendre simplement en regardant le comportement de la distribution en impulsion des états pour les grandes valeurs de q . Pour une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$, la distribution en impulsion est donnée par $n(\mathbf{q}) = |\tilde{\psi}(\mathbf{q})|^2$, où $\tilde{\psi}(\mathbf{q})$ est la transformée de Fourier de $\psi(\mathbf{r})$. Or, on sait que la transformée de Fourier de $1/r$ est, à un coefficient numérique près, $1/q^2$:

$$2\pi^2 \frac{1}{r} = \int \frac{1}{q^2} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3q. \quad (131)$$

Comme une fonction $\psi(\mathbf{r})$ satisfaisant la condition aux limites de Bethe–Peierls diverge comme $1/r$ en l'origine (sauf si $a = 0$), le terme dominant de la distribution en impulsion de cette fonction pour les grands moments est $n(\mathbf{q}) \propto |1/q^2|^2 = 1/q^4$. On comprend alors immédiatement que l'intégrale à 3D donnant l'énergie cinétique

$$E_{\text{cin}} = \int \frac{\hbar^2 q^2}{2m_r} n(\mathbf{q}) d^3q \quad (132)$$

est divergente. Cette divergence joue un rôle central dans le formalisme du *contact de Tan*.

Chapitre IV

Interaction de van der Waals et universalité à basse énergie

Les cours précédents ont été consacrés au formalisme général permettant d'étudier l'interaction entre deux particules. Parmi les résultats principaux, nous avons établi qu'à basse énergie et pour un potentiel décroissant suffisamment vite à l'infini, l'interaction pouvait se caractériser par un seul nombre, la longueur de diffusion. Le but de ce cours est de concrétiser cette notion pour un potentiel atomique réaliste, variant comme $-1/r^6$ à grande distance (*cf.* chapitre 1).

Pour les espèces couramment utilisées dans les expériences d'atomes froids, le potentiel décrivant l'interaction entre deux atomes contient de nombreux états de vibration. Il s'ensuit que l'étude théorique du problème peut se faire par une approche semi-classique, fondée sur la méthode WKB (Wentzel - Kramers - Brillouin), moyennant quelques subtilités que nous décrirons. L'approche WKB conduit à une universalité remarquable du résultat, reliant la valeur de la longueur de diffusion à l'énergie des états les plus faiblement liés dans le potentiel inter-atomique¹.

Nous présenterons également la méthode expérimentale la plus précise actuellement pour déterminer la position des derniers états liés. Cette méthode, la *photo-association à deux couleurs*, permet de déduire la longueur de diffusion grâce à l'universalité mentionnée ci-dessus. Elle consiste à mesurer le taux de formation de dimères faiblement liés dans un gaz d'atomes ultra-froids éclairé par une paire de faisceaux lumineux résonants.

1. Je remercie Raphaël Lopes et Sylvain Nascimbene pour plusieurs discussions éclairantes sur ce sujet.

1 L'approximation semi-classique

Le puits carré étudié à la fin du chapitre précédent est un des rares exemples de potentiel où l'on dispose d'une solution analytique exacte au problème de diffusion. Dans le cas général, il faut avoir recours à des calculs numériques ou à des méthodes approchées. Parmi celles-ci, la méthode WKB est particulièrement bien adaptée à la situation qui nous intéresse. Elle requiert en effet un potentiel qui varie continuellement avec la distance et qui comporte de nombreux états liés. Ces deux conditions sont remplies pour le cas de l'interaction entre atomes neutres.

Nous allons rappeler dans cette première section les principaux ingrédients de l'approximation semi-classique. Le lecteur désireux d'en savoir plus pourra se référer par exemple au livre de SCHIFF (1968) et à l'article de revue de BERRY & MOUNT (1972).

1-1 Principe de l'approximation

La méthode semi-classique consiste à chercher les solutions de l'équation de Schrödinger à une dimension

$$-\frac{\hbar^2}{2m_r}\psi''(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (1)$$

sous la forme $\psi(x) = \exp(iS(x)/\hbar)$ et développer $S(x)$ en "puissances de \hbar " :

$$S(x) = S_0(x) + \hbar S_1(x) + \hbar^2 S_2(x) + \dots, \quad (2)$$

\hbar étant traité formellement comme un petit paramètre. Il s'agit bien sûr d'un abus de langage puisque le petit paramètre d'un développement perturbatif doit en principe être sans dimension. Nous donnerons un peu plus loin un critère plus précis de la validité de l'approximation.

L'équation de Schrödinger s'écrit en fonction de $S(x)$

$$S'^2 - i\hbar S'' = 2m_r [E - V(x)]. \quad (3)$$

À l'ordre 0 en \hbar , nous obtenons donc

$$\text{Ordre 0 : } S_0'^2 = 2m_r [E - V(x)], \quad (4)$$

dont la solution s'écrit selon la valeur relative de l'énergie E et du potentiel $V(x)$:

— région permise $E > V(x)$:

$$S_0'(x) = \pm p(x) \quad \text{avec} \quad p(x) = \sqrt{2m_r(E - V(x))}, \quad (5)$$

— région interdite $E < V(x)$:

$$S_0'(x) = \pm ip(x) \quad \text{avec} \quad p(x) = \sqrt{2m_r(V(x) - E)}. \quad (6)$$

À l'ordre 1, on trouve

$$\text{Ordre 1 : } 2S_0'S_1' - iS_0'' = 0 \quad \Rightarrow \quad S_1' = i \frac{S_0''}{2S_0'}, \quad (7)$$

dont la solution est $\frac{i}{2} \log(p(x))$.

En nous limitant à cet ordre du calcul, on a donc les solutions approchées :

$$\text{région permise : } \psi(x) = \frac{C}{\sqrt{k(x)}} \exp\left(\pm i \int^x k(x') dx'\right) \quad (8)$$

$$\text{région interdite : } \psi(x) = \frac{C}{\sqrt{\kappa(x)}} \exp\left(\pm \int^x \kappa(x') dx'\right), \quad (9)$$

où l'on a posé $p(x) = \hbar k(x)$ dans la région permise et $p(x) = \hbar \kappa(x)$ dans la région interdite.

L'interprétation physique de cette expression semi-classique est intéressante. Au moins dans la région permise, il s'agit d'un mélange de physique ondulatoire, avec la phase oscillante qui peut donner naissance à un phénomène d'interférences, et de physique corpusculaire, avec le préfacteur dont le module carré $\propto 1/p(x)$ exprime le fait que la densité d'un fluide est inversement proportionnelle à sa vitesse, pour un flux donné².

1-2 Première condition de validité : continuité

Une condition nécessaire de validité du développement qui précède est liée à l'hypothèse $S'^2 \gg \hbar|S''|$, c'est-à-dire

$$\left| \frac{d}{dx} \left(\frac{\hbar}{S'} \right) \right| \ll 1. \quad (10)$$

Considérons par exemple la région permise. La quantité $\hbar/S' = 1/k(x)$ représente, à un facteur $1/2\pi$ près, la longueur d'onde de de Broglie $\lambda(x)$ de la particule. Le critère de validité s'écrit donc :

$$\frac{1}{2\pi} \left| \frac{d\lambda}{dx} \right| \ll 1. \quad (11)$$

qui est bien une condition portant sur un paramètre sans dimension.

Le critère de validité (11) consiste à imposer que la longueur d'onde et donc le potentiel $V(x)$ varient peu sur l'échelle de longueur λ . Cela exclut en particulier :

- Tout potentiel discontinu, puisque λ n'a alors pas la même valeur de part et d'autre de la discontinuité; le puits carré du chapitre précédent ne peut pas être traité uniquement par la méthode semi-classique.
- Les "points tournants classiques" dans un puits de potentiel régulier comme celui de la figure 1, c'est-à-dire les points où $E = V(x)$; en effet, la longueur de de Broglie diverge en ces points puisque la vitesse

². un phénomène bien connu de tous les automobilistes ayant subi une circulation en accordéon sur une route encombrée...

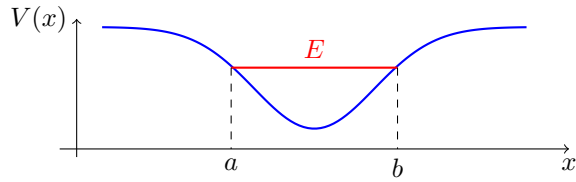


FIGURE 1. Approximation semi-classique dans un puits de potentiel. Le raccordement aux points tournants a et b se fait à l'aide des conditions (12,13).

classique s'y annule, et la contrainte (11) ne peut pas être satisfaite. Nous verrons au paragraphe suivant comment prendre ces points en compte.

- Pour un potentiel continu et en dehors des points tournant, certaines zones peuvent également être exclues; c'est précisément le cas du potentiel en $1/r^6$, comme nous le verrons au paragraphe §4-1, avec le phénomène de réflexion quantique.

1-3 Quantification de l'énergie dans un puits

Considérons le problème représenté sur la figure 1, où une particule d'énergie E est confinée dans un puits de potentiel. Pour arriver à une condition de quantification sur l'énergie, il faut partir de la contrainte sur la fonction d'onde dans les deux régions interdites à gauche et à droite du puits. Dans les deux cas, on veut que la fonction d'onde tende vers 0 quand $|x| \rightarrow \infty$. Cela impose le choix $\exp(-\int_x^a \kappa(x') dx')$ dans la région interdite de gauche et $\exp(-\int_b^x \kappa(x') dx')$ dans la région interdite de droite.

Une fois ce fait acquis, il faut analyser ses conséquences sur la fonction d'onde dans la région permise. Pour cela, il faut contourner la difficulté trouvée à la fin du paragraphe précédent, qui indiquait que l'approximation semi-classique n'était pas valable autour du point tournant. La méthode standard pour opérer malgré tout le raccord entre les deux régions consiste à linéariser le potentiel au voisinage du point tournant. On peut ensuite tirer parti du fait que l'on connaît les solutions exactes de l'équation de Schrödinger dans un potentiel linéaire (ce sont des fonctions d'Airy) et

on peut utiliser leur forme asymptotique, de part et d'autre du point tournant, pour se raccorder à la solution WKB. Nous reviendrons sur la validité de ce raccordement dans le paragraphe suivant.

Tous calculs faits, on arrive à la règle suivante au point tournant a :

$$\frac{1}{\sqrt{\kappa(x)}} \exp\left(-\int_x^a \kappa dx'\right) \rightarrow \frac{2}{\sqrt{k(x)}} \sin\left(\int_a^x k dx' + \frac{\pi}{4}\right) \quad (12)$$

et au point tournant b :

$$\frac{1}{\sqrt{\kappa(x)}} \exp\left(-\int_b^x \kappa dx'\right) \rightarrow \frac{2}{\sqrt{k(x)}} \sin\left(\int_x^b k dx' + \frac{\pi}{4}\right). \quad (13)$$

Un peu de trigonométrie permet alors de montrer que les deux expressions (12,13) pour la région permise sont compatibles entre elles si et seulement si

$$\int_a^b k(x', E) dx' = \left(j - \frac{1}{2}\right) \pi. \quad (14)$$

avec j entier non nul : $j = 1, 2, \dots$

Pour un potentiel harmonique, on pourra vérifier que cette condition donne *exactement* la quantification correcte des niveaux d'énergie. Notons qu'en général, l'approximation semi-classique n'ayant pas vocation à donner de manière précise les états les moins excités car le critère de validité (11) n'est généralement pas satisfait pour ces états.

Avec un cœur dur : le résultat (14) est obtenu en supposant un raccordement régulier selon les formules (12,13), avec une région interdite à la fois à gauche de a et à droite de b . Si on a un cœur dur sur l'un des deux côtés et un raccordement régulier sur l'autre, ce résultat est légèrement modifié. Si on prend par exemple un cœur dur en a , la fonction WKB doit être $\frac{2}{\sqrt{k}} \sin\left(\int_a^x k dx'\right)$ au lieu de (12). La condition de quantification devient alors

$$\text{Avec un cœur dur sur l'un des côtés : } \int_a^b k(x', E) dx' = \left(j - \frac{1}{4}\right) \pi. \quad (15)$$

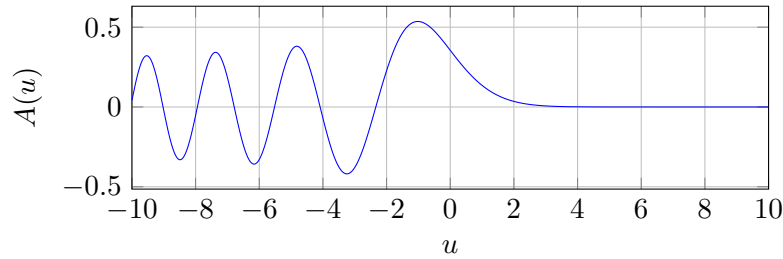


FIGURE 2. Fonction d'Airy, solution de (18).

Enfin, si on suppose qu'il y a un cœur dur à la fois en a et en b , le terme additionnel $1/4$ disparaît et on obtient :

$$\text{Avec un cœur dur de chaque côté : } \int_a^b k(x', E) dx' = j \pi. \quad (16)$$

1-4 Deuxième condition de validité : raccordement

Nous avons décrit au paragraphe précédent la procédure de raccordement en un point $x = b$ à la frontière entre région permise et région interdite. Nous avons indiqué que l'on remplaçait le potentiel $V(x)$ dans cette région par son approximation linéaire :

$$V(x) \approx V(b) + (x - b)V'(b) \quad (17)$$

On utilise ensuite la solution exacte dans ce potentiel linéaire, qui est une fonction d'Airy. Rappelons que la fonction d'Airy générique $A(u)$ est définie comme solution de

$$-\frac{d^2 A}{du^2} + uA(u) = 0, \quad (18)$$

qui est effectivement une équation de Schrödinger à 1D en prenant $\hbar = 1$, $2m_r = 1$, un potentiel linéaire $V(u) = u$ et l'énergie $E = 0$.

Cette fonction est tracée en figure 2. Son régime asymptotique de part

et d'autre de $u = 0$ s'écrit :

$$u \gg 1 : \quad A(u) \sim \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{\exp(-\frac{2}{3}u^{3/2})}{u^{1/4}} \quad (19)$$

$$u \ll -1 : \quad A(u) \sim \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\sin(\frac{2}{3}|u|^{3/2} + \frac{\pi}{4})}{|u|^{1/4}}. \quad (20)$$

On reconnaît dans ces expressions asymptotiques les comportements des fonctions WKB données en (8) et (9), en prenant :

$$k(u) = \sqrt{|u|} \rightarrow \int_0^{|u|} k(u) du = \frac{2}{3}|u|^{3/2}. \quad (21)$$

Pour l'énergie $E = V(b)$, l'équation de Schrödinger dans le potentiel linéarisé (17) se ramène à (18) en posant

$$u = \frac{x - b}{\ell_{\text{Airy}}} \quad \text{avec} \quad \ell_{\text{Airy}} = \left(\frac{\hbar^2}{2m_r V'(b)} \right)^{1/3} \quad (22)$$

et sa solution est donc :

$$\psi(x) = A\left(\frac{x - b}{\ell_{\text{Airy}}}\right). \quad (23)$$

Pour que le raccordement des expressions asymptotiques de la fonction d'Airy avec les solutions WKB puisse se faire, il faut que l'approximation (17) soit au minimum valable sur la plage $[b - \ell_{\text{Airy}}, b + \ell_{\text{Airy}}]$. En d'autres termes, la correction d'ordre 2 à $V(x)$ doit être faible sur cette plage :

$$\frac{1}{2} \ell_{\text{Airy}}^2 |V''(b)| \lesssim \ell_{\text{Airy}} |V'(b)|. \quad (24)$$

Nous verrons que cette contrainte n'est pas toujours satisfaite pour le potentiel de van der Waals.

2 États liés dans un potentiel vdW

Après avoir établi ces quelques résultats généraux de la méthode semi-classique, nous allons les utiliser pour estimer la position des états liés

dans un puits de potentiel se comportant à grande distance comme $V(r) = -C_6/r^6$. Avant de passer à une étude quantitative, rappelons les échelles de longueur et d'énergie associées au potentiel de van der Waals (cf. chapitre 3) :

$$R_{\text{vdW}} = \frac{1}{2} \left(\frac{2m_{\text{r}} C_6}{\hbar^2} \right)^{1/4}, \quad E_{\text{vdW}} = \frac{\hbar^2}{2m_{\text{r}} R_{\text{vdW}}^2}. \quad (25)$$

2-1 Les énergies de liaison

Pour commencer notre étude, nous allons traiter le cas un peu plus général d'un potentiel en loi de puissance $V(r) = -C_n/r^n$. Nous partons de l'équation vérifiée par la fonction d'onde radiale réduite :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{\text{r}}} u''(r) + V(r) u(r) = E u(r). \quad (26)$$

Nous sommes bien sûr intéressés principalement par le cas $n = 6$, mais il est aussi simple de traiter le cas d'un exposant quelconque. Les résultats que nous allons trouver ont été obtenus par LEROY & BERNSTEIN (1970).

Nous allons considérer ici des états faiblement liés dans ce puits de potentiel, pour lesquels l'essentiel de la probabilité de présence se trouve dans la région où le potentiel de van der Waals domine par rapport aux potentiels de courte portée. Les résultats que nous allons obtenir dépendent donc très peu de la forme exacte de ce potentiel à courte distance. Pour simplifier les notations, nous allons le modéliser comme un cœur dur au point R_a . On pourra consulter les articles de COMPARAT (2004) et JELASSI, LESEGNO et al. (2008) pour une amélioration de cette approximation simple.

Notre point de départ sera la formule (15) que nous allons utiliser pour trouver la variation avec j de l'énergie E_j des états faiblement liés (rappelons que nous prenons ici le zéro d'énergie à la limite de la dissociation atomique de sorte que $E_j < E_{j+1} < 0$). Pour cela, nous récrivons cette formule

$$j = \frac{1}{4} + \frac{1}{\pi} \int_{R_a}^{R_b} k(r, E) dr, \quad (27)$$

et nous allons dériver cette formule par rapport à l'énergie E en traitant formellement j comme un nombre réel pour un moment. Ensuite, nous nous intéresserons bien sûr aux valeurs particulières de E qui donnent une valeur entière de j .

Le point tournant à gauche est fixé à la position R_a du cœur dur, comme indiqué ci-dessus. Le point tournant à droite, R_b , est défini par $E = -C_n/R_b^n$. La dérivée de (27) par rapport à E donne :

$$\frac{dj}{dE} = \frac{1}{\pi} \int_{R_a}^{R_b} \frac{\partial k}{\partial E} dr + \frac{1}{\pi} \frac{\partial R_b}{\partial E} k(R_b, E) \quad (28)$$

et le second terme du membre de droite s'annule puisque $k(R_b, E) = 0$. On trouve donc après le changement de variable $x = (r/R_b)^n$:

$$\frac{dj}{dE} = \frac{\sqrt{2m_{\text{r}}} C_n^{1/n}}{2\pi n \hbar |E|^{(n+2)/2n}} \int_{(R_a/R_b)^n}^1 x^{(2-n)/2n} (1-x)^{-1/2} dx. \quad (29)$$

Cette intégrale peut être calculée analytiquement en prenant la limite $R_a/R_b \rightarrow 0$ et on trouve finalement³ l'équation différentielle :

$$\frac{dE}{dj} \approx K_n |E|^{(n+2)/2n} \quad \text{avec} \quad K_n = \frac{2\hbar\sqrt{\pi}}{\sqrt{2m_{\text{r}}} C_n^{1/n}} \frac{n \Gamma(1+1/n)}{\Gamma(1/2+1/n)}. \quad (30)$$

L'intégration de cette équation différentielle est simple :

$$\frac{dE}{|E|^{(n+2)/2n}} = K_n dj \quad \Rightarrow \quad \frac{2n}{n-2} |E|^{(n-2)/2n} = K_n [j(0) - j(E)] \quad (31)$$

Pour l'énergie $E = 0$, (27) donne :

$$j(0) \equiv j_d = \frac{1}{4} + \frac{\Phi}{\pi} \quad \text{avec} \quad \Phi = \int_{R_a}^{+\infty} k(r, E=0) dr. \quad (32)$$

L'intégrale est calculée à la limite de dissociation du dimère : le point tournant R_b est alors rejeté à l'infini et le résultat dépend de la position du cœur dur R_a (l'intégrale diverge si on prend $R_a \rightarrow 0$). Notons que j_d n'est généralement pas un nombre entier. Par ailleurs, une condition nécessaire pour la validité de l'approximation semi-classique est $j_d \gg 1$.

3. Le résultat numérique fait appel à la fonction spéciale $B(p, q) = \int_0^1 x^{p-1} (1-x)^{q-1} dx = \Gamma(p)\Gamma(q)/\Gamma(p+q)$, avec $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$.

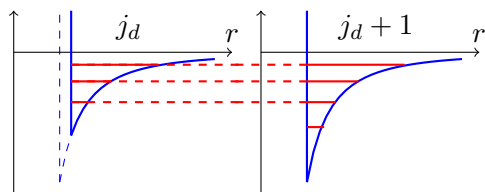


FIGURE 3. Variation de la position des états liés dans un potentiel de van der Waals tronqué, quand on déplace la position du cœur dur vers les r petits pour augmenter j_d d'une unité. Le nombre de niveaux est également augmenté de 1, on retrouve les énergies déjà présentes et la nouvelle valeur propre correspond à l'énergie du fondamental dans le nouveau puits, qui est plus profond que le puits initial. Noter qu'il s'agit d'un schéma de principe et que les énergies ne sont pas à l'échelle sur ce dessin.

Une fois connue la valeur de j_d , on voit que l'énergie d'un état lié $j \leq j_d$ vérifie (avec j entier) :

$$E_j = -\tilde{K}_n (j_d - j)^{2n/(n-2)} \quad \text{avec} \quad \tilde{K}_n = \left(\frac{n-2}{2n} K_n \right)^{2n/(n-2)}. \quad (33)$$

Si on fait confiance à l'approximation semi-classique même pour les niveaux les plus profonds, on trouve donc qu'il y a $j_{\max} = E(j_d)$ états liés, où $E(j_d)$ désigne la partie entière de j_d .

Dans le cas particulier du potentiel de van der Waals ($n = 6$) tronqué en R_a , cette relation devient :

$$E_j \approx -28.65 (j_d - j)^3 E_{\text{vdW}} \quad (34)$$

et la valeur de j_d déduite de (32) :

$$\Phi = 2 \left(\frac{R_{\text{vdW}}}{R_a} \right)^2 \Rightarrow j_d = \frac{1}{4} + \frac{2}{\pi} \left(\frac{R_{\text{vdW}}}{R_a} \right)^2. \quad (35)$$

Quand on varie la position du cœur dur et donc la valeur de j_d , on voit apparaître l'élément crucial suivant : il y a une périodicité parfaite de la position des derniers états liés : le passage $j_d \rightarrow j_d + 1$ redonne exactement les mêmes valeurs des énergies liées pourvu que l'on fasse la substitution

$E_j \rightarrow E_{j+1}$. En d'autres termes, le puits de potentiel obtenu pour $j_d + 1$, plus profond que celui pour j_d , contiendra exactement un état en plus, son état fondamental situé au fond de ce puits. Tous les autres énergies propres pour $j_d + 1$ seront identiques aux énergies trouvées pour j_d (figure 3).

Pour terminer, revenons sur la valeur du paramètre j_d dont la partie entière donne le nombre d'états liés dans le potentiel $V(r)$. La valeur donnée en (35) a été obtenue pour un potentiel de courte portée et en faisant confiance à l'approximation semi-classique même pour les énergies extrêmement proches de la limite de dissociation. Deux corrections doivent être apportées à cette valeur :

- Si le potentiel à courte portée n'est pas un cœur dur, mais un potentiel régulier, le terme $1/4$ figurant dans (32) doit être remplacé par $1/2$, comme on l'a vu pour le passage de (14) à (15).
- Par ailleurs, nous verrons en §2-3 et §4-3 que l'approximation semi-classique doit être corrigée pour une énergie E très proche de la limite de dissociation. Cela conduit à remplacer le terme $1/2$ par $3/8$.

On a donc au final, pour un potentiel à courte portée régulier et en prenant en compte les corrections à l'approximation WKB près de la limite de dissociation (FLAMBAUM, GRIBAKIN et al. 1999) :

$$\text{Nombre d'états liés : partie entière de } \frac{3}{8} + \frac{1}{\pi} \int_{R_a}^{+\infty} k(r, E = 0) dr. \quad (36)$$

2-2 Une première universalité : les états faiblement liés

La relation (34) est un premier exemple d'universalité pour notre problème : si on se donne les paramètres atomiques (m_r, C_6) et si l'expérience fournit l'énergie E_j du j -ème niveau, on peut en déduire la valeur de j_d et donc les énergies des autres niveaux, au moins ceux faiblement liés pour lesquels le potentiel de van der Waals joue un rôle dominant. Deux questions peuvent néanmoins être soulevées face à cette affirmation :

- L'universalité trouvée ici repose sur l'approximation semi-classique, mais celle-ci est-elle correcte pour les états faiblement liés ?
- L'universalité a été obtenue pour un potentiel strictement égal à $-C_6/r^6$ jusqu'au point de cœur dur R_a . Subsiste-t-elle pour un autre type de potentiel répulsif à courte portée ?

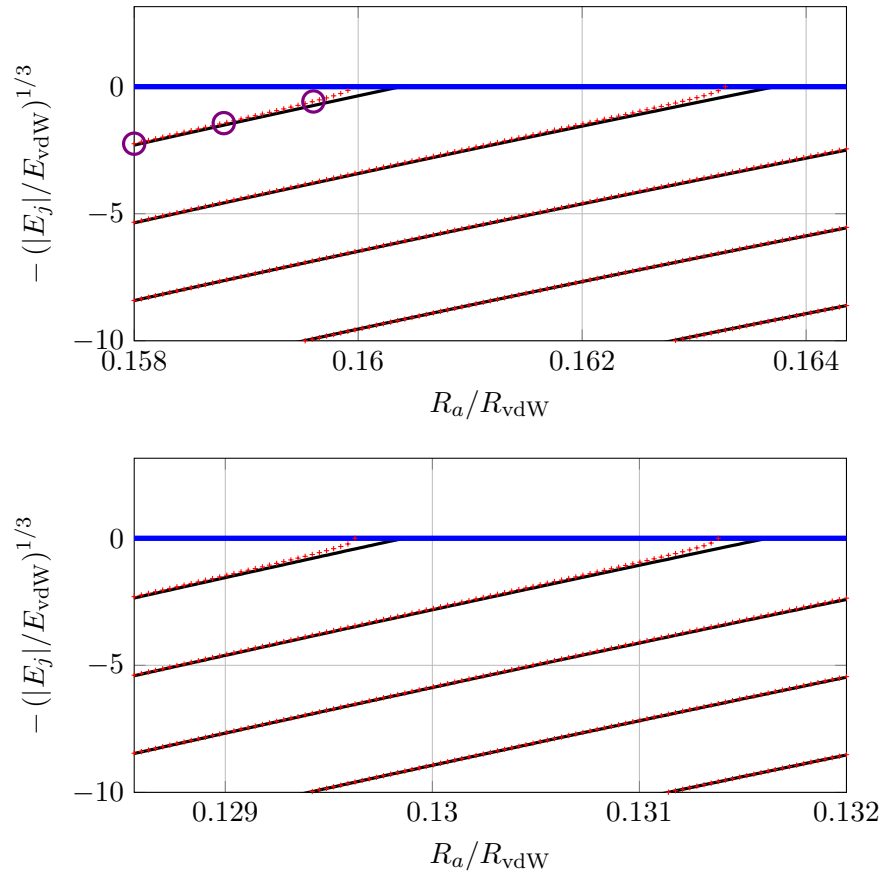


FIGURE 4. Les derniers états liés dans un potentiel de van der Waals tronqué en R_a . Comparaison du résultat semi-classique (34, en noir) et d'un calcul numérique (en rouge). Le nombre d'états liés est de 25, 24 ou 23 dans le graphe du haut (resp. 38, 37 ou 36 dans le graphe du bas) pour cette plage de valeurs de R_a . Sur la figure en haut, les trois énergies marquées par un rond violet seront étudiées plus en détail à la figure 7, où nous traçons les fonctions d'onde des états correspondants.

Pour répondre à la première question et étudier la validité de l'approximation semi-classique pour la détermination des états liés, commençons par comparer la prédiction (34,35) aux résultats d'un calcul numérique (*a priori* exact) des états liés. On considère dans les deux cas un potentiel de van der Waals $-C_6/r^6$, tronqué par un potentiel de cœur dur en R_a , et on trace en figure 4 la position des derniers états liés en fonction de R_a , pour deux plages de variation de R_a (choisies au hasard). On constate que l'accord est excellent dans les deux cas, sauf en ce qui concerne le tout dernier état lié, lorsque celui-ci se rapproche de la limite de dissociation (BOISSEAU, AUDOUARD et al. 1998). Nous reviendrons sur ce problème du dernier état lié dans le paragraphe suivant (§2-3), mais la réponse à la première question soulevée ci-dessus est clairement positive : l'universalité trouvée n'est pas un artefact de l'approximation semi-classique.

Pour être complet, nous avons tracé les fonctions d'onde de ces états liés sur la figure 5 (en haut). On peut distinguer deux zones dans ce tracé :

- Dans la zone des r petits, coloriée en vert, toutes les fonctions d'onde oscillent en phase. Cela se comprend bien à partir de l'approximation semi-classique : les fonctions d'onde partent toutes avec un nœud au niveau du cœur dur en R_a et les nombres d'onde locaux $k(r, E_j)$ pour r petit sont quasiment tous égaux. Dans cette zone, le potentiel de van der Waals C_6/r^6 est en effet beaucoup plus grand que les différences d'énergies entre états $E_j - E_{j'}$.
- Dans la zone des grands r , coloriée en bleu, la valeur de C_6/r^6 est réduite, la différence entre nombres d'onde devient appréciable, et les fonctions d'onde se déphasent les unes par rapport aux autres; elle ont notamment des points de rebroussement R_b différents.

Passons maintenant à la seconde question, concernant la modification du résultat lorsqu'on considère un autre type de potentiel répulsif à courte distance. Nous avons tracé sur la figure 6 le résultat obtenu pour les énergies des derniers états liés pour un potentiel de Lennard-Jones :

$$V(r) = \frac{C_{12}}{r^{12}} - \frac{C_6}{r^6}, \quad (37)$$

en ajustant le coefficient du terme répulsif C_{12} pour que le minimum du potentiel R_{\min} soit à un endroit fixé, ici $\approx 0.10 R_{\text{vdW}}$. Le résultat obtenu est quasiment identique au résultat obtenu pour un potentiel de van der Waals tronqué à une translation des abscisses près, qui dépend du lien précis que

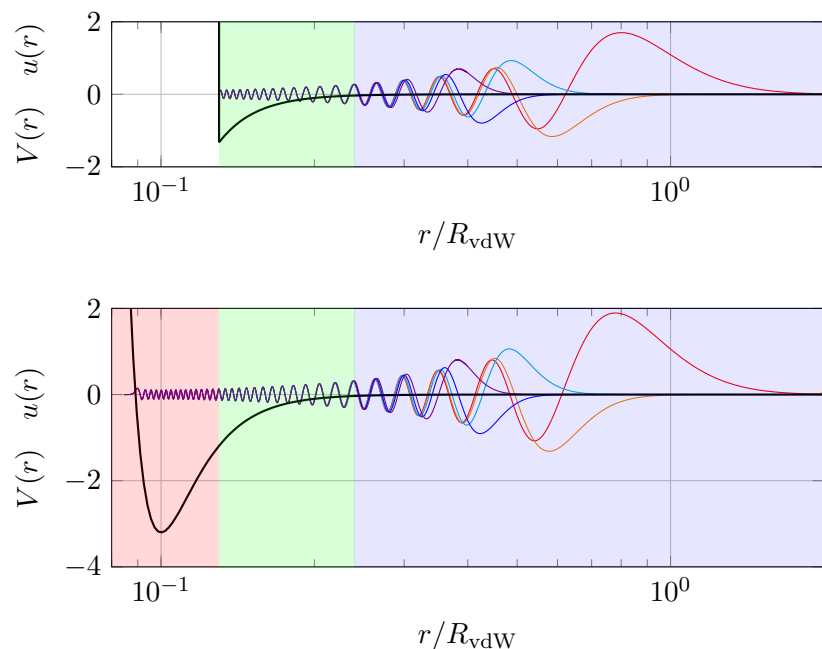


FIGURE 5. Haut : les 5 derniers états liés pour un potentiel de cœur dur en $R_a = 0.13 R_{\text{vdW}}$. Bas : les 5 derniers états liés pour un potentiel de Lennard-Jones avec un minimum en $0.10 R_{\text{vdW}}$.

l'on se donne entre R_{\min} et R_a . Là encore, la connaissance de l'énergie d'un état faiblement lié suffit à déterminer la position de tous les autres, avec une loi identique à celle du potentiel de van der Waals tronqué.

Pour comprendre l'origine de cette universalité du comportement des derniers états liés, il est utile de regarder la forme des fonctions d'onde de ces états. Nous les avons tracées sur la figure 5 (en bas) pour le potentiel de Lennard-Jones avec $R_{\min} = 0.10 R_{\text{vdW}}$. On peut distinguer trois régions de valeurs de r sur ce graphe :

- La zone interne, colorée en rouge, correspond à des valeurs de r où le potentiel répulsif C_{12}/r^{12} joue un rôle significatif, dans la mesure où sa valeur est au moins égale à 10% de la valeur absolue du potentiel de

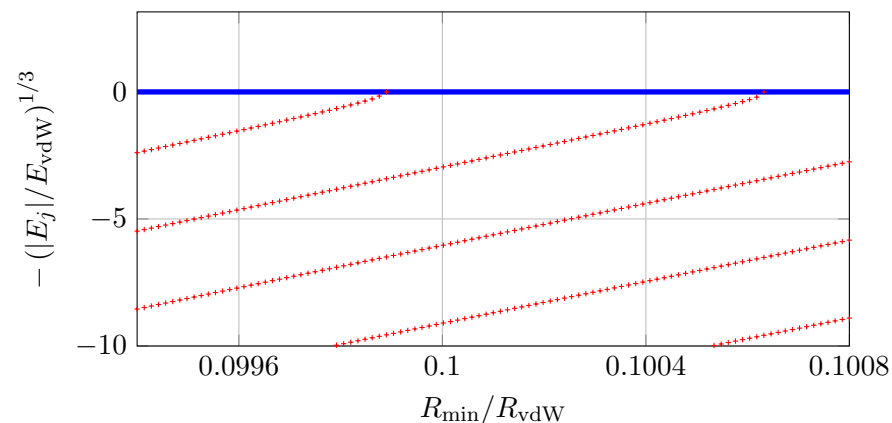


FIGURE 6. Positions des derniers états liés pour un potentiel de Lennard-Jones. Il y a 68,67 ou 66 états liés dans le potentiel pour cette plage de valeurs de r_{\min} .

van der Waals C_6/r^6 . Le comportement des états dans cette zone n'est donc pas universel et dépend de la forme précise adoptée pour le potentiel répulsif. Notons simplement que (i) les fonctions d'onde y oscillent en phase : en effet, les nombres d'onde $k(r, E_j)$ sont quasiment tous égaux du fait de la grande valeur du potentiel $C_{12}/r^{12} - C_6/r^6$, bien supérieur aux différences d'énergies $E_j - E_{j'}$ et (ii) le point tournant intérieur est quasi-identique pour tous les états.

- La zone intermédiaire, colorée en vert, est la partie importante pour notre discussion. Dans cette zone, le potentiel répulsif est négligeable et la dynamique est contrôlée entièrement par le potentiel de van der Waals. Or dans cette zone, les nombres d'onde locaux $k(r, E_j)$ restent quasiment égaux car le potentiel de van der Waals C_6/r^6 y est toujours grand : les fonctions d'ondes oscillent donc toujours en phase.
- Dans la zone externe, colorée en bleu, les différents états propres ont des comportements différents, liés au fait qu'ils ont des énergies différentes et donc des points de rebroussement R_b différents.

En conclusion, du fait du "verrouillage" entre les phases des fonctions d'onde dans la zone intermédiaire (verte), on peut affirmer que l'évolution des fonctions d'onde dans la partie extérieure (bleue) sera la même que

pour un potentiel de van der Waals tronqué (figure 5, haut), pourvu que l'on ajuste la position du cœur dur pour reproduire la phase trouvée dans la partie centrale. Le rôle du potentiel répulsif pour les états faiblement liés est simplement de fixer la valeur de cette phase globale des fonctions d'onde. Même si on ne connaît pas les caractéristiques précises de ce potentiel répulsif, la mesure expérimentale de l'énergie d'un seul état faiblement lié suffit à assigner la valeur de cette phase, pour en déduire ensuite la position de tous les autres états faiblement liés.

2-3 Le problème du dernier état lié

Depuis notre étude du puits carré au chapitre précédent, nous savons que cette zone où le dernier état n'est que très faiblement lié correspond à une divergence de la longueur de diffusion (théorème de Levinson). Elle peut donc jouer un rôle important dans les expériences et nous allons approfondir l'écart entre prédiction WKB et calcul numérique visible sur la figure 4.

Le point clé pour comprendre cet écart réside dans la condition de validité (24) associée au raccordement entre région permise et région interdite. Rappelons que cette condition porte sur la courbure du potentiel $V(r)$, qui doit être suffisamment faible pour que l'approximation linéaire de ce potentiel soit valable sur une plage adéquate de valeurs de r .

Quand on transpose cette condition au potentiel de van der Waals avec un point tournant en R_b , on trouve

$$R_b \lesssim R_{\text{vdW}}. \quad (38)$$

Pour l'énergie $E_j = -C_6/R_b^6$ donnée par (34), le point tournant $R_{b,j}$ est donné par

$$\frac{R_{b,j}}{R_{\text{vdW}}} \approx \frac{1}{\sqrt{j_d - j}}. \quad (39)$$

La condition de validité (38) sera donc essentiellement satisfaite pour toutes les valeurs de j sauf j_{max} , puisque $j_d - j_{\text{max}}$ peut devenir notablement plus petit que 1 quand le dernier niveau est très proche de la limite de dissociation. Dans ce cas, le point tournant dépasse la valeur R_{vdW} , la condition de validité (38) est violée et cela explique l'écart observé entre

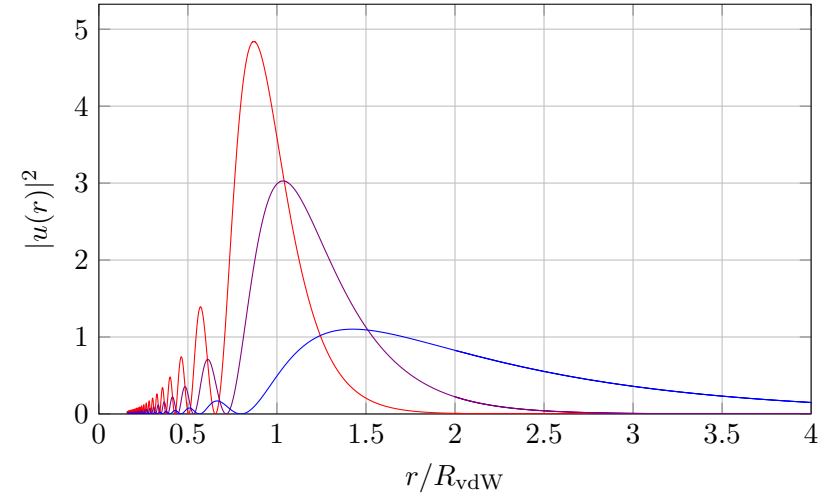


FIGURE 7. Distribution de probabilité du dernier état lié ($j_{\text{max}} = 25$) pour différentes positions du cœur dur, $0.1580, 0.1588$ et $0.1596 R_{\text{vdW}}$, correspondant à des énergies de liaison notablement différentes : $-11.3, -2.95, -0.20 E_{\text{vdW}}$ (rouge, violet, bleu).

prédiction WKB et calcul numérique pour ce dernier niveau (BOISSEAU, AUDOUARD et al. 1998; GAO 1999)

À titre d'exemple, nous avons tracé sur la figure 7 la variation de la densité de probabilité $|u_{j_{\text{max}}}(r)|^2$ du dernier état lié j_{max} pour trois positions voisines du cœur dur, mais correspondant à des énergies du dernier état lié notablement différentes : $-11.3, -2.95, -0.20 E_{\text{vdW}}$. On constate que pour les deux premières, la particule relative est localisée relativement près de l'origine ($r \lesssim R_{\text{vdW}}$) alors que dans le troisième cas, faiblement lié, la particule est majoritairement au delà de ce point. Selon le critère (38), on s'attend à ce que la prédiction semi-classique soit correcte dans les deux premiers cas, et moins bonne dans le troisième. C'est effectivement ce que l'on constate en revenant à la figure 4 pour ces valeurs de la position du cœur dur (chaque point est signalé par un rond violet).

Notons pour terminer que cette mise en défaut de l'approximation

semi-classique pour le dernier état lié ne remet pas en cause l'universalité des positions relatives des états faiblement liés. Simplement la position du dernier état doit être calculée numériquement en fonction de la position du cœur dur, comme nous l'avons fait en figure 4. Une fois ce calcul effectué, la connaissance expérimentale de la position d'un état faiblement lié permet bien de prédire la position des autres.

2-4 États liés de moment cinétique $\ell = 2$

Dans tout ce qui précède, nous nous sommes intéressés au cas d'états de moment cinétique $\ell = 0$; en effet, du fait des très basses températures en jeu dans les expériences, c'est le régime de l'onde s qui domine les collisions entre atomes. Toutefois, nous allons voir que les expérimentateurs peuvent produire, à partir de collisions dans l'onde s , des états liés de moment cinétique $\ell = 2$; cela est possible car la transition libre-lié se fait par en passant par un état excité lui-même superposition de plusieurs états de moments cinétiques différents.

Le calcul des états liés de moment cinétique $\ell = 2$ se mène comme pour $\ell = 0$, en faisant la substitution

$$-\frac{C_6}{r^6} \longrightarrow -\frac{C_6}{r^6} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m_r r^2} \quad \text{avec } \ell = 2. \quad (40)$$

L'introduction du potentiel centrifuge n'introduit aucune échelle de longueur (on dit qu'il est *invariant d'échelle*) comme on peut s'en convaincre en écrivant l'équation de Schrödinger avec les unités de longueur et d'énergie R_{vdW} et E_{vdW} pour un potentiel tronqué :

$$-\frac{d^2 u}{dr^2} + \left(-\frac{16}{r^6} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) u = E u \quad \text{avec } u(R_a) = 0 \text{ et } \ell = 2. \quad (41)$$

En reprenant les paramètres de la figure 4, nous avons tracé en figure 8 les énergies des derniers états liés pour les deux moments cinétiques $\ell = 0$ (en rouge) et $\ell = 2$ (en vert). On constate que l'énergie $E_j^{\ell=2}$ est généralement proche de $E_j^{\ell=0}$. Cela se comprend aisément sur l'équation de Schrödinger (41) : si l'état lié n'occupe que la région $r \ll R_{\text{vdW}}$, le potentiel centrifuge $1/r^2$ est une petite perturbation du potentiel de van der Waals

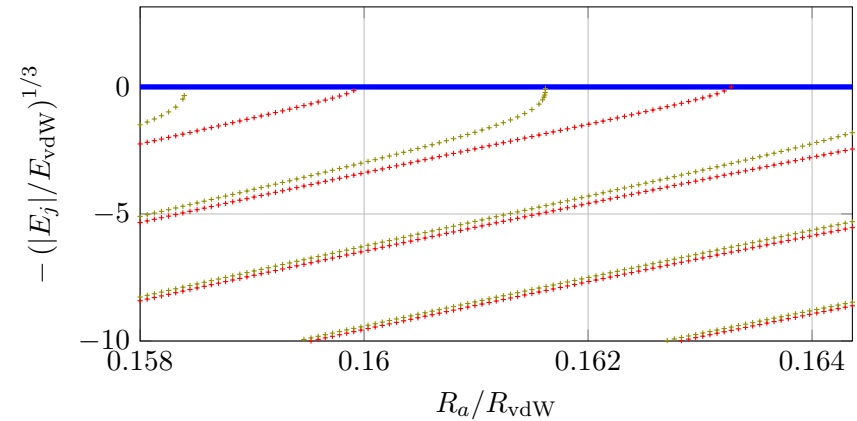


FIGURE 8. Les derniers états liés dans un potentiel de van der Waals tronqué en R_a , pour un moment cinétique $\ell = 0$ (points rouges, identiques à ceux de la figure 4) et $\ell = 2$ (points vert). Une figure quasi-identique (à une translation globale près) est obtenue pour tout autre type de potentiel à courte portée, comme le terme C_{12}/r^{12} du potentiel de Lennard-Jones.

$1/r^6$, l'énergie $E_j^{\ell=2}$ étant simplement légèrement supérieure à $E_j^{\ell=0}$. En revanche quand le dernier état lié est proche de la limite de dissociation, le terme en $1/r^2$ ne peut pas être traité perturbativement. Le lien entre les comportements des états faiblement liés de différents moments cinétiques ℓ est étudié en détail par GAO (2000) et GAO (2001).

3 Mesure expérimentale des états faiblement liés

Les prédictions que nous venons de faire à propos des énergies des états faiblement liés sont extrêmement contraignantes. Si on suppose connue la valeur de C_6 , la position de ces états est déterminée par un seul paramètre, la position du cœur dur pour un potentiel de van der Waals tronqué ou plus généralement la phase globale imposée aux différentes fonctions d'onde par le potentiel à courte portée. Pour une espèce atomique donnée, les énergies des différents états liés doivent donc se positionner sur

une ligne verticale dans les tracés des figures 6 ou 8. Nous allons montrer que c'est effectivement le cas, en prenant l'exemple d'expériences récentes menées sur l'atome d'ytterbium. Ces expériences utilisent une technique expérimentale très précise, la photoassociation à deux couleurs.

Nous ne donneront pas ici une bibliographie exhaustive au sujet de la photoassociation d'atomes froids. Les chercheurs du laboratoire Aimé Cotton ont joué un rôle pionnier dans le développement de cette technique et nous renvoyons le lecteur intéressé à l'article de revue de PILLET, VANHAECKE et al. (2003), ainsi que vers THORSHEIM, WEINER et al. (1987), WEINER, BAGNATO et al. (1999), STWALLEY & WANG (1999), ABELEN & VERHAAR (1999), KOSTRUN, MACKIE et al. (2000), BAHNS, GOULD et al. (2000), ARAUJO, WEINSTEIN et al. (2003) et DULIEU, RAOULT et al. (2006).

3-1 La photoassociation à deux couleurs

Partant d'un gaz très froid, on éclaire les atomes avec un faisceau lumineux contenant deux fréquences ω_1 et ω_2 et on cherche à induire des transitions depuis l'état asymptotiquement libre d'une paire d'atomes vers un dimère faiblement lié (figure 9, haut). Si on néglige l'énergie cinétique incidente, très faible, la transition s'effectuera avec un taux maximal quand la condition de résonance :

$$\hbar(\omega_1 - \omega_2) = |E_j| \quad (42)$$

est satisfaite. Pour être efficace, on doit choisir les fréquences ω_1 et ω_2 proches d'une résonance vers un état électronique excité.

Considérons une paire d'atomes bosoniques. L'état collisionnel incident correspond à $\ell = 0$; sinon, la barrière centrifuge empêche les atomes de s'approcher suffisamment pour que le recouvrement avec l'état lié visé soit appréciable (figure 9, bas). Comme expliqué par CIURYŁO, TIESINGA et al. (2004) et BORKOWSKI, CIURYŁO et al. (2009) pour le cas des atomes alcalino-terreux, on peut ainsi former, après passage dans l'état électronique excité, des dimères de moment cinétique dans l'état électronique fondamental $\ell = 0$ et $\ell = 2$.

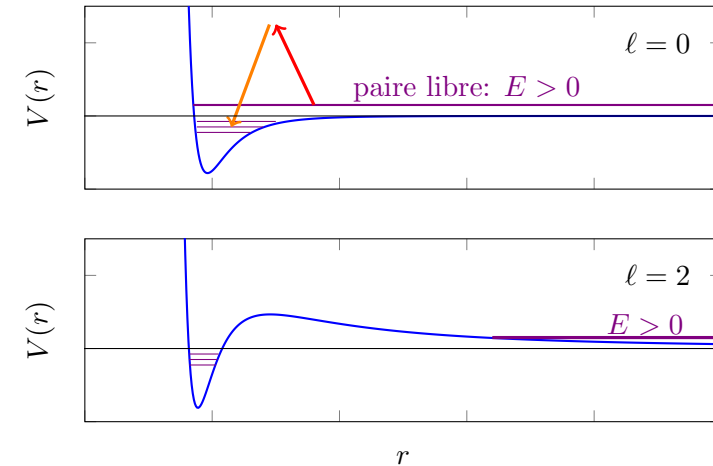


FIGURE 9. Haut : principe d'une expérience de photoassociation à deux couleurs dans un gaz d'atomes froids. Bas : si le moment cinétique incident de la paire d'atomes n'est pas nul, la barrière centrifuge empêche les atomes de s'approcher suffisamment pour effectuer la transition vers un état lié. N.B. : l'échelle d'énergie n'est pas respectée.

3-2 Un exemple : l'atome d'ytterbium

Pour illustrer les résultats qui précèdent, considérons les expériences récentes menées sur l'atome d'Ytterbium par BORKOWSKI, BUCHACHENKO et al. (2017) dans le groupe de Y. Takahashi à l'université de Kyoto [voir aussi KITAGAWA, ENOMOTO et al. (2008)]. Les expériences ont été effectuées sur un condensat de Bose-Einstein, ce qui permet d'éliminer la contribution de l'énergie cinétique initiale au déplacement et à l'élargissement de la raie de photoassociation.

Le schéma expérimental est représenté sur la figure 10. Les deux longueurs d'onde nécessaires à la photoassociation sont générées à partir d'un même faisceau lumineux grâce à deux modulateurs acousto-optiques (AOM). Le signal de photoassociation consiste en une perte d'atomes quand la résonance Raman "libre-lié" est atteinte (figure 11). La mesure

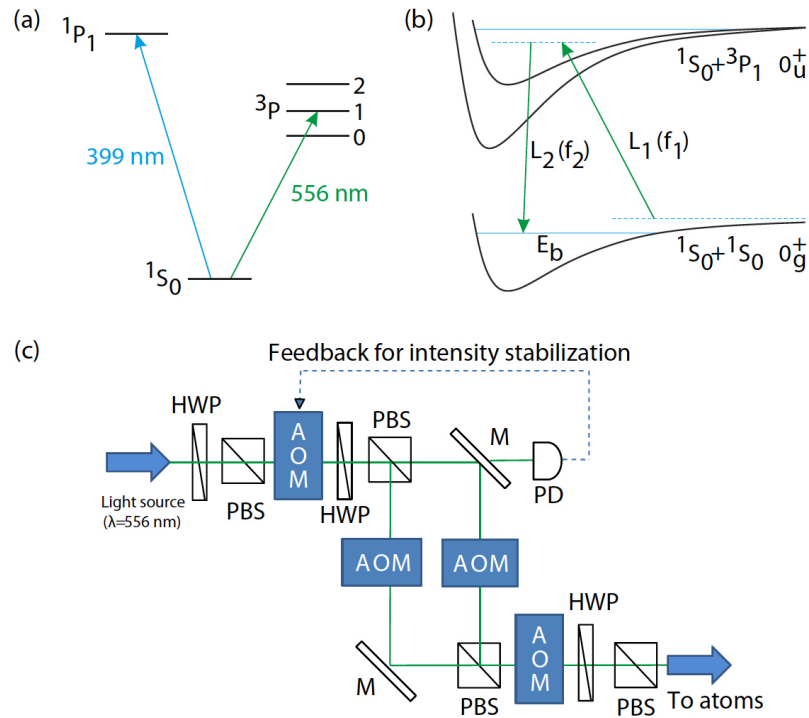


FIGURE 10. Schéma de l'expérience de photo-association à deux couleurs menée dans le groupe de Y. Takahashi sur des atomes d'Ytterbium. Figure extraite de BORKOWSKI, BUCHACHENKO *et al.* (2017).

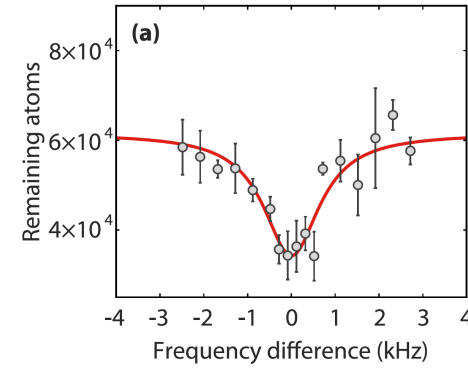


FIGURE 11. Un signal typique de photo-association dans un condensat de ^{170}Yb . On perd une fraction significative des atomes lorsque la résonance depuis l'état incident (libre) vers un des états liés du potentiel moléculaire est atteinte. Figure extraite de BORKOWSKI, BUCHACHENKO *et al.* (2017).

est faite pour plusieurs intensités lumineuses et pour plusieurs densités atomiques, et on procède ensuite à une extrapolation à intensité et densité nulles pour éliminer les effets systématiques associés.

Les mesures de BORKOWSKI, BUCHACHENKO *et al.* (2017) ont été faites pour plusieurs isotopes de l'ytterbium (168, 170, 174) ce qui permet de tester la variation des prédictions théoriques pour plusieurs masses réduites. Concentrons-nous ici sur l'isotope 170. BORKOWSKI, BUCHACHENKO *et al.* (2017) ont mesuré 6 raies correspondant aux états les plus faiblement liés, 3 étant assignées à un état $\ell = 0$ et les trois autres à $\ell = 2$ (table 1).

$\ell = 0$	$\ell = 2$
27.70024 (44)	3.66831 (32)
463.72552 (80)	398.05626 (46)
1922.01467 (505)	1817.14074 (80)

TABLE 1. Résonances de photo-association (en MHz) mesurées par BORKOWSKI, BUCHACHENKO *et al.* (2017) pour l'isotope ^{170}Yb , pour lequel $E_{vdW}/h = 3.5\text{MHz}$.

3-3 Comparaison avec le modèle théorique

Pour vérifier que le modèle décrit plus haut rend bien compte de ces résultats, reprenons en figure 12 le tracé de la figure 8 réalisé pour un potentiel de van der Waals tronqué. Nous limitons désormais le tracé à un intervalle de variation de R_a/R_{vdW} correspondant à une période pour la séquence d'apparition des nouveaux états. Reportons également sur la figure 12 les six niveaux de la table 1 comme des lignes horizontales, en prenant la valeur de C_6 donnée au cours 1 : $C_6 = 1929$ unités atomiques ($E_{vdW}/h = 3.5$ MHz), et regardons quand les énergies de ces 6 niveaux coupent les prédictions théoriques. On constate que les six intersections se produisent quasiment toutes pour la même valeur de $R_a/R_{vdW} \approx 0.1614$, ce qui est une confirmation remarquable du modèle théorique simple développé ici.

Le fait que la valeur de $R_a/R_{vdW} \approx 0.1614$ ne soit déterminée que modulo la période d'apparition des nouveaux états liés n'est pas un problème s'il s'agit de déterminer la longueur de diffusion, car nous allons voir que sa valeur est régie par les mêmes lois que ces derniers états liés.

En pratique, l'extrême précision des mesures de BORKOWSKI, BUCHACHENKO et al. (2017), meilleure que le kHz, permet de raffiner considérablement le modèle présenté ici. On peut ajouter des termes correctifs concernant l'attraction à grande distance, en $-C_8/r^8$ et $-C_{10}/r^{10}$. On peut également tester des corrections (faibles) à l'approximation de Born-Oppenheimer (LUTZ & HUTSON 2016).

4 Longueur de diffusion pour l'interaction vdW

Il existe de nombreuses méthodes pour estimer la longueur de diffusion d'un gaz d'atomes, depuis la mesure de la section efficace de collision élastique $\sigma = 8\pi a^2$ dans une expérience de thermalisation jusqu'à l'utilisation de l'énergie de champ moyen $2\pi\hbar^2 a\rho/m_r$ dans un condensat de Bose-Einstein de densité ρ . Nous n'allons pas passer toutes ces méthodes en revue ici, mais nous concentrons sur la technique la plus précise, fondée sur son lien avec les positions des derniers états liés, que nous avons étudiés dans les sections qui précèdent.

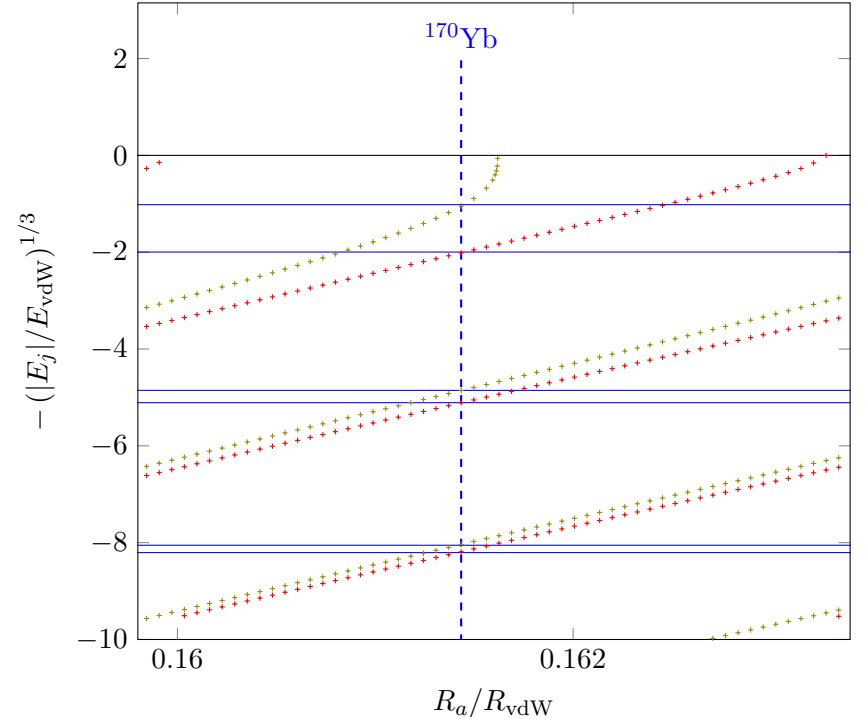


FIGURE 12. Validation du modèle développé précédemment : les lignes horizontales représentent les énergies mesurées expérimentalement pour les 6 derniers états liés du dimère $^{170}\text{Yb}_2$. Les intersections de ces lignes avec les positions calculées des niveaux d'énergie ($\ell = 0$ en rouge et $\ell = 2$ en vert) se font pour une seule et même valeur de l'unique paramètre libre du modèle, le rapport R_a/R_{vdW} , qui est donc complètement déterminé (modulo la période du modèle).

4-1 Etats de diffusion et réflexion quantique

Puisque nous disposons à la fois de l'approximation WKB et de la résolution numérique de l'équation de Schrödinger, il est intéressant de commencer notre étude en comparant les solutions d'énergie positive, correspondant aux états stationnaires de diffusion. La solution WKB pour la fonction d'onde réduite $u(r)$ d'énergie E s'écrit pour le potentiel de van der Waals tronqué par un cœur dur au point R_a :

$$u(r) = \frac{1}{\sqrt{k(r)}} \sin \left(\int_{R_a}^r k(r') dr' \right) \quad \text{avec} \quad \frac{\hbar^2 k^2(r)}{2m_r} = E + \frac{C_6}{r^6}. \quad (43)$$

Quand $r \rightarrow \infty$, cette solution se comporte comme une superposition de $e^{\pm ik_0 r} / \sqrt{k_0}$ avec $\frac{\hbar^2 k_0^2}{2m_r} = E$, ce qui correspond à une normalisation assurant un courant de probabilité indépendant de E . Nous prendrons ici la même convention de normalisation pour les solutions de l'équation de Schrödinger trouvées numériquement.

La figure 13 montre trois solutions correspondant aux trois énergies⁴ $E/E_{\text{vdW}} = 0.0025, 0.025, 0.25$ pour un cœur dur donné ($R_a/R_{\text{vdW}} = 0.1588$). Les tracés rouges correspondent aux solutions calculées numériquement et les tracés bleus à l'approximation WKB. Sur ce tracé à grande échelle (r/R_{vdW} entre 0 et 200), aucune différence majeure n'apparaît entre les prédictions des deux approches.

Faisons maintenant un agrandissement de la zone à petit r (figure 14). On voit que la solution WKB a une amplitude notablement plus grande que la solution exacte (noter la différence d'échelle verticale entre les deux tracés). Plus précisément, les trois solutions WKB sont quasiment identiques dans cette zone pour les trois énergies considérées. Au contraire, l'amplitude des solutions exactes diminue quand E diminue. La probabilité de présence dans cette zone décroît à peu près comme \sqrt{E} .

Cette différence importante des amplitudes entre résultat numérique exact et approximation WKB est encore plus évident sur la figure 15, où l'on a tracé la densité de probabilité de présence $|u(r)|^2$ dans le cas de

4. Donnons un exemple numérique pour fixer les idées. Pour le rubidium, $E_{\text{vdW}}/h = 6$ MHz ou encore $E_{\text{vdW}}/k_B = 300 \mu\text{K}$. Les énergies considérées ici correspondent donc à des températures de 750 nK, 7.5 μK et 75 μK , ce qui est représentatif des paramètres rencontrés dans une expérience d'atomes froids.

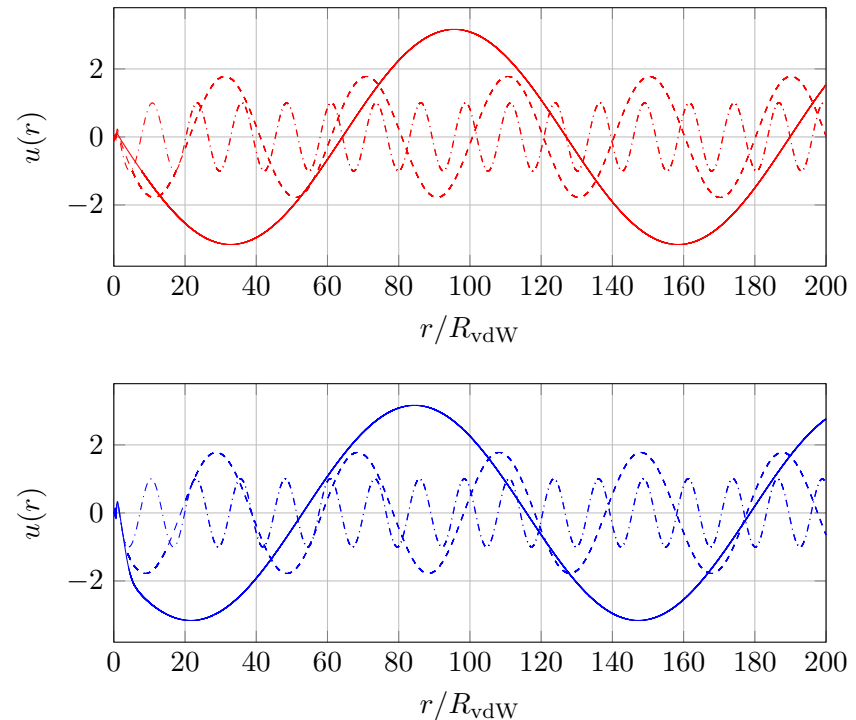


FIGURE 13. Fonctions d'onde réduites pour des énergies faibles et positives $E/E_{\text{vdW}} = 0.0025, 0.025, 0.25$ pour un potentiel de van der Waals $-C_6/r^6$ tronqué en $R_a/R_{\text{vdW}} = 0.1588$. Haut : résolution numérique de l'équation de Schrödinger. Bas : solution obtenue dans le cadre de l'approximation semi-classique. La normalisation choisie ici conduit à un courant de probabilité indépendant de E .

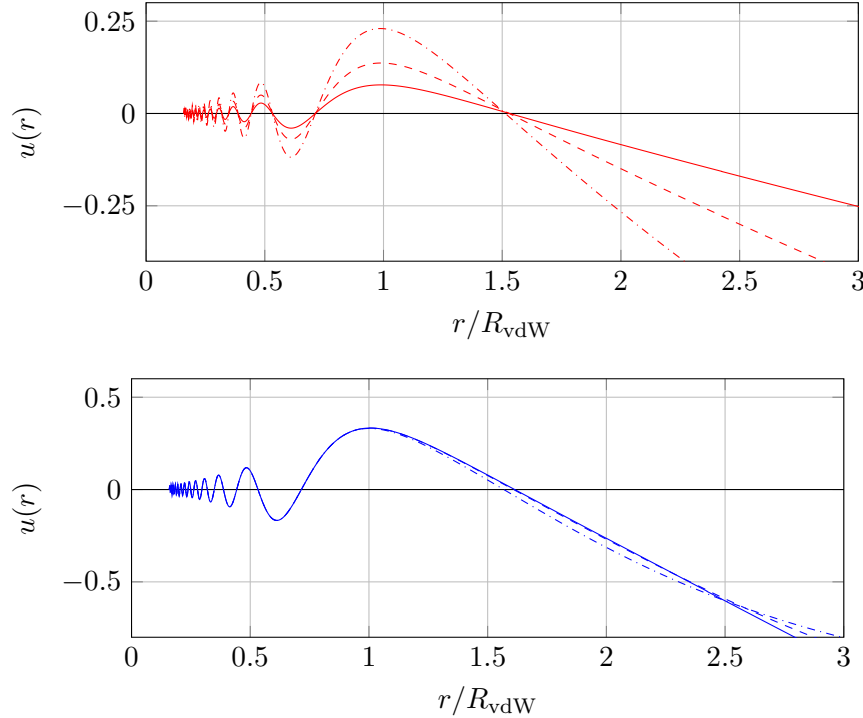


FIGURE 14. Mêmes fonctions d'onde que pour la figure 13, avec un zoom sur la partie centrale. On constate que la probabilité de présence au voisinage de l'origine est fortement réduite pour la solution exacte, comparée à l'approximation semi-classique. Plus précisément, la probabilité de présence pour la solution exacte varie comme \sqrt{E} et tend donc vers 0 quand $E \rightarrow 0$.

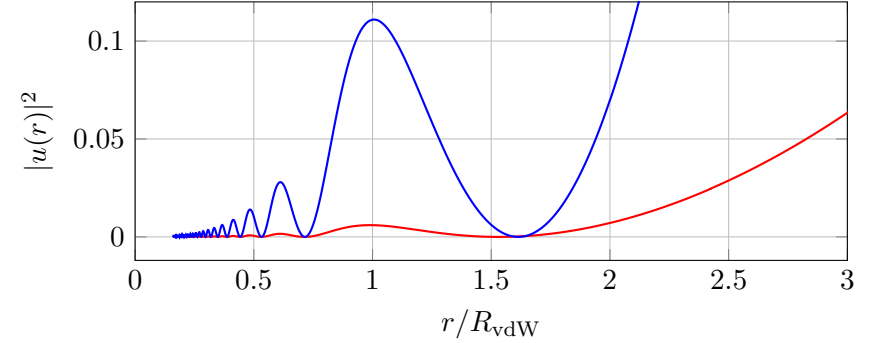


FIGURE 15. Densité de probabilité pour la plus basse des énergies considérées sur les figures 13 et 14, $E/E_{\text{vdW}} = 0.0025$. On constate que l'approximation semi-classique (en bleu) surestime cette probabilité de présence par un facteur ~ 20 .

l'énergie la plus faible, $E/E_{\text{vdW}} = 0.0025$. On voit que la probabilité trouvée numériquement est réduite un facteur ~ 20 par rapport à la prédiction WKB.

Pour comprendre ce défaut majeur de l'approximation WKB pour les états de diffusion à très basse énergie, il faut revenir à la condition de validité (11), exprimant que la longueur d'onde doit varier lentement sur sa propre échelle. Prenons une particule arrivant depuis $r = +\infty$ avec une énergie cinétique E . En un point r , son énergie cinétique est égale à $E + C_6/r^6$ et un calcul simple donne

$$\frac{1}{2\pi} \left| \frac{d\lambda}{dr} \right| = \frac{3r^2/4}{(1 + Er^6/16)^{3/2}} \quad (44)$$

où les longueurs et les énergies sont exprimées en unités de R_{vdW} et E_{vdW} . Cette fonction, qui doit être petite devant 1 pour que l'approximation WKB soit bonne, est tracée sur la figure 16. On voit que l'approximation est tout juste marginale pour la plus grande des énergies considérées ici, $E/E_{\text{vdW}} = 0.25$ et devient franchement non correcte pour les énergies les plus basses, au moins pour les distances r de l'ordre de R_{vdW} .

La signification physique de cette mise en défaut de l'approximation WKB est liée au fait que le potentiel de van der Waals varie en fait trop

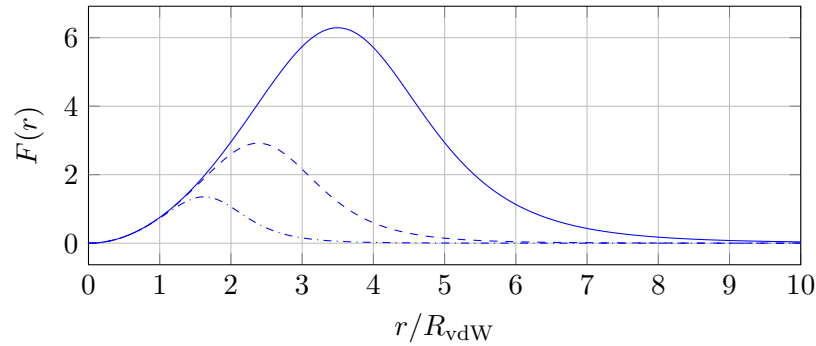


FIGURE 16. Variation de $\frac{1}{2\pi} \left| \frac{d\lambda}{dr} \right|$ avec r , pour les trois énergies considérées dans le texte, $E/E_{\text{vdW}} = 0.0025, 0.025, 0.25$ (trait continu, tireté, et pointillé-tireté).

vite pour que la longueur d'onde "s'adapte adiabatiquement" au fur et à mesure où la particule relative, arrivant de $r = +\infty$, s'approche de $r = 0$ et est accélérée par ce potentiel. La situation que l'on rencontre ici porte le nom de réflexion quantique, dont l'illustration la plus simple consiste en une simple marche de potentiel, comme celle représentée sur la figure 17. Considérons une particule qui arrive de la droite avec une énergie $E \ll V_0$; au lieu de descendre cette marche comme on l'attendrait classiquement, la particule quantique peut effectuer un demi-tour, et la probabilité pour ce comportement non intuitif tend vers 1 quand $E/V_0 \rightarrow 0$: le flux transmis tend vers 0 comme $\sqrt{E/V_0}$, et le flux réfléchi est alors quasiment égal au flux incident.

Le phénomène de réflexion quantique a été observé pour des atomes sur une surface d'hélium liquide (NAYAK, EDWARDS et al. 1983; BERKHOUT, LUITEN et al. 1989) ou encore sur une surface solide (SHIMIZU 2001; DRUZHININA & DEKIEVIET 2003; PASQUINI, SHIN et al. 2004). Son rôle dans les collisions entre atomes froids a été mentionné par CÔTÉ, HELLER et al. (1996), mais il reste malgré tout méconnu. Or ce phénomène est essentiel pour assurer le succès des expériences menées avec des gaz quantiques : la réduction considérable de la probabilité de trouver les deux atomes proches l'un de l'autre, par rapport à ce qu'on attendrait semi-classiquement, conduit à une réduction drastique des pertes dans les gaz

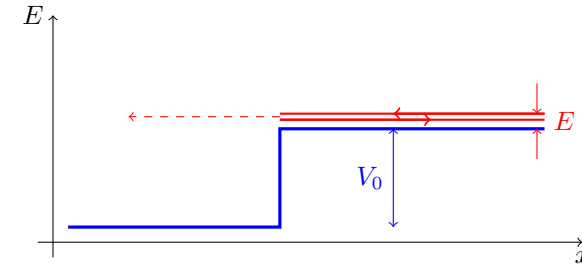


FIGURE 17. Réflexion quantique sur une marche de potentiel ; une particule arrivant depuis $x = +\infty$ avec une énergie $E \ll V_0$ fait demi-tour avec une probabilité proche de 1, alors qu'une particule classique continuerait vers $-\infty$.

froids et denses.

4-2 La solution exacte pour un potentiel vdW tronqué

Il est clair d'après ce qui précède que l'approximation semi-classique n'est pas adaptée à la description quantitative de collisions à très basse énergie dans le potentiel de van der Waals. Sa condition de validité $\frac{d\lambda}{dr} \ll 1$ n'est pas satisfaite et elle ne peut pas fournir la valeur de la longueur de diffusion. Pour progresser, nous allons présenter dans ce paragraphe un traitement exact pour le cas d'un potentiel de van der Waals tronqué par un cœur dur en R_a , comme nous l'avons fait pour la recherche des états liés. Une fois ce cas particulier compris, nous passerons dans le paragraphe suivant (§ 4-3) au cas d'un potentiel répulsif à courte distance quelconque.

Nous partons de l'équation vérifiée par la fonction d'onde réduite à $E = 0$:

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{16}{r^6} u(r) = 0 \quad \text{avec } r \leq R_a : u(r) = 0, \quad (45)$$

où les distances sont exprimées en unité de R_{vdW} , et donc $R_a \ll 1$. En suivant LANDAU & LIFSHITZ (1975), § 132 [voir aussi GRIBAKIN & FLAMBAUM (1993)], nous pouvons faire les changements de variable et de fonction suivants :

$$r = \sqrt{\frac{2}{x}}, \quad u(r) = \frac{1}{x^{1/4}} \phi(x) \quad (46)$$

pour aboutir à l'équation suivante

$$x^2 \frac{d^2 \phi}{dx^2} + x \frac{d\phi}{dx} + (x^2 - \alpha^2) \phi(x) = 0 \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{1}{4} \text{ et } x \geq x_a : \phi(x) = 0, \quad (47)$$

où le point $x_a = 1/2R_a^2 \gg 1$ correspond à la position du cœur dur.

Cette équation est bien connue en mathématiques puisqu'elle sert à définir les fonctions de Bessel. Pour une valeur de α donnée, les solutions forment un espace vectoriel de dimension 2, engendré par les fonctions particulières $J_\alpha(x)$ et $Y_\alpha(x)$, fonctions de Bessel de première et deuxième espèce. Nous aurons besoin ici du comportement de ces fonctions (cf. Wikipedia) :

— quand $r \rightarrow \infty$, donc quand $x \rightarrow 0$:

$$J_{1/4}(x) \approx \frac{1}{\Gamma(5/4)} \left(\frac{x}{2}\right)^{1/4}, \quad (48)$$

$$Y_{1/4}(x) \approx -\frac{\Gamma(1/4)}{\pi} \left(\frac{2}{x}\right)^{1/4} + \frac{1}{\Gamma(5/4)} \left(\frac{x}{2}\right)^{1/4}; \quad (49)$$

— quand $r \rightarrow R_a \ll 1$, donc quand $x \rightarrow x_a \gg 1$:

$$J_{1/4}(x) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \cos\left(x - \frac{3\pi}{8}\right), \quad Y_{1/4}(x) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \sin\left(x - \frac{3\pi}{8}\right). \quad (50)$$

Écrivons donc la solution de (47) sous la forme

$$\phi(x) = A J_{1/4}(x) + B Y_{1/4}(x). \quad (51)$$

La condition $\phi(x_a) = 0$ avec $x_a \gg 1$ impose

$$\frac{A}{B} = -\frac{Y_{1/4}(x_a)}{J_{1/4}(x_a)} \approx \tan\left(x_a - \frac{3\pi}{8}\right). \quad (52)$$

L'examen de la solution pour $x \ll 1$ donne alors :

$$\phi(x) \approx \frac{A+B}{\Gamma(5/4)} \left(\frac{x}{2}\right)^{1/4} - \frac{B\Gamma(1/4)}{\pi} \left(\frac{2}{x}\right)^{1/4}, \quad (53)$$

ce qui donne pour la fonction $u(r)$:

$$u(r) \propto r - a \quad \text{avec} \quad a = \bar{a} \left[1 - \tan\left(x_a - \frac{3\pi}{8}\right)\right] \quad (54)$$

En réintroduisant l'unité naturelle de longueur $R_{\text{vdW}} = \frac{1}{2} (2m_r C_6 / \hbar^2)^{1/4}$, la quantité \bar{a} introduite ci-dessus est définie par⁵

$$\frac{\bar{a}}{R_{\text{vdW}}} = \frac{\pi}{\Gamma(1/4)\Gamma(5/4)} \approx 0.9560. \quad (55)$$

Pour terminer, remarquons que la quantité x_a qui joue le rôle d'une phase dans (54) a une interprétation simple. En réintroduisant là aussi l'unité de longueur R_{vdW} , on a

$$x_a = 2 \frac{R_{\text{vdW}}^2}{R_a^2} = \int_{R_a}^{+\infty} k(r, E=0) dr. \quad (56)$$

Cette phase x_a n'est donc rien d'autre que la phase accumulée entre $r = R_a$ et $r = +\infty$ calculée dans l'approximation WKB. Nous avons dit plus haut que cette approximation ne permet pas elle seule de calculer la longueur de diffusion, mais elle n'est néanmoins pas totalement absente du résultat correct.

4-3 L'approche de Gribakin et Flambaum

GRIBAKIN & FLAMBAUM (1993) ont donné une généralisation très élégante de la discussion qui précède pour le cas d'un potentiel se comportant comme $-C_6/r^6$ à l'infini, mais avec un potentiel répulsif arbitraire à courte portée. Nous ne reprendrons pas ici le détail de leur démarche, mais nous la résumerons à l'aide de la figure 18. Le schéma du haut présente ce que nous avons vu au paragraphe précédent. Dans le cas d'un potentiel $-C_6/r^6$ tronqué, la solution combinaison linéaire des fonctions de Bessel $J_{1/4}(x)$ et $Y_{1/4}(x)$ est valable sur tout l'intervalle d'étude et fournit le résultat recherché. Il est donc inutile de passer par la solution WKB, qui de toute façon ne serait valable qu'à relativement courte distance (zone verte), mais deviendrait incorrecte autour de $r = R_{\text{vdW}}$.

Dans le cas d'un potentiel répulsif à courte portée quelconque, la solution en termes de fonctions de Bessel n'est correcte que pour les r assez grands, pour lesquels ce potentiel est négligeable devant le potentiel de

5. Cette définition se trouve sous des formes différentes dans la littérature, ces formes étant reliées entre elles par $\Gamma(x)\Gamma(1-x) = \pi / \sin(\pi x)$.

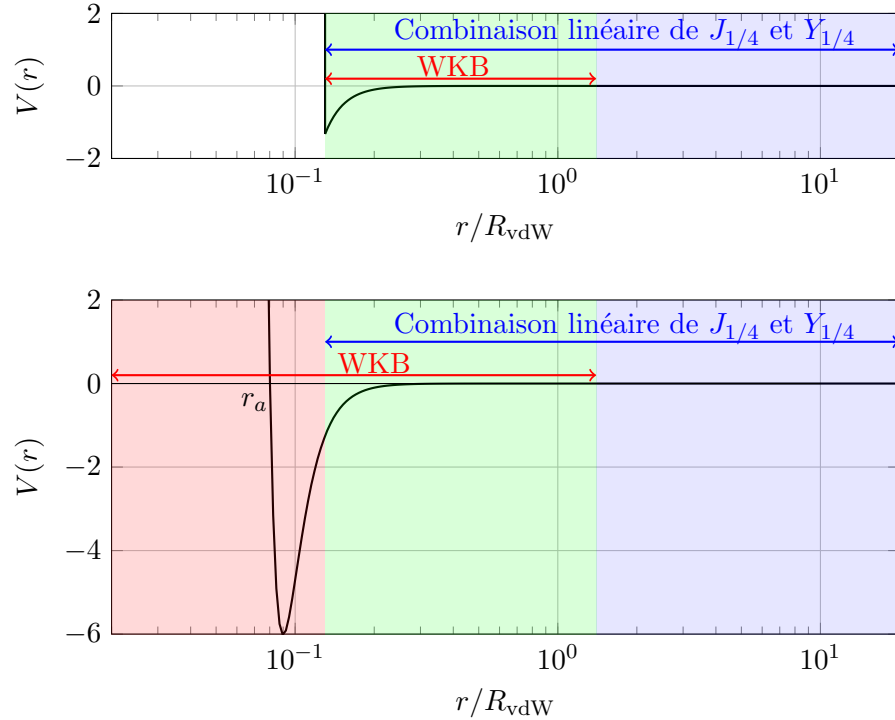


FIGURE 18. Haut : pour un potentiel de van der Waals tronqué, la solution en termes de fonctions de Bessel $J_{1/4}$ et $Y_{1/4}$ est valable sur toute la plage $r > R_a$ (zone verte et zone bleue). La solution semi-classique en revanche n'est utilisable que pour $R_a < r < R_{\text{vdW}}$ (zone verte). Bas : pour un potentiel à courte portée régulier, la solution semi-classique est valable depuis le point tournant interne jusqu'à R_{vdW} (zone verte et zone rouge). La solution en termes de fonctions de Bessel est valable quand le potentiel à courte portée est négligeable (zone verte et zone bleue). Il est donc possible de raccorder les deux types de solution en un point de la zone verte, le résultat final ne dépendant pas du point choisi.

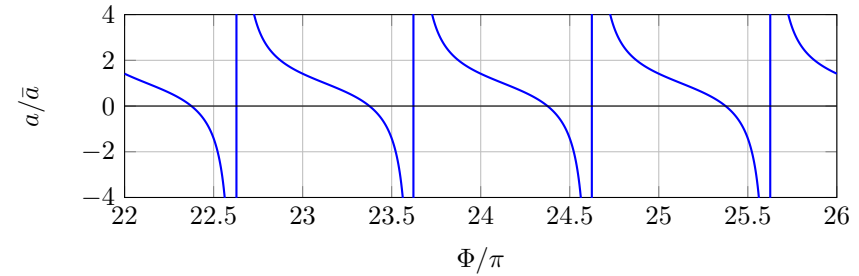


FIGURE 19. Variation de la longueur de diffusion avec la phase Φ .

van der Waals; cette plage de valeurs de r correspond à la zone verte et à la zone bleue dans le schéma du bas de la figure 18. La solution WKB quant à elle est valable pour r assez petit, tant qu'on n'atteint pas le point autour de $r = R_{\text{vdW}}$ (zone rouge et zone verte sur ce même schéma). L'idée de GRIBAKIN & FLAMBAUM (1993) est donc de :

- choisir un point r_* à l'intérieur de la zone verte;
- utiliser la solution WKB à gauche de ce point, pour $r < r_*$;
- utiliser une combinaison linéaire de $J_{1/4}(x)$ et $Y_{1/4}(x)$ à droite de ce point, pour $r > r_*$;
- raccorder ces deux solutions en r_* , et vérifier que le résultat pour a ne dépend pas de la valeur choisie pour r_* .

La mise en œuvre de cette méthode ne pose aucun problème pratique. Le résultat final prend une forme quasiment identique à (54-56) :

$$a = \bar{a} \left[1 - \tan \left(\Phi - \frac{\pi}{8} \right) \right] \quad \text{avec} \quad \Phi = \int_{R_a}^{+\infty} k(r, E=0) dr, \quad (57)$$

où R_a est le point tournant intérieur pour $E = 0$. On retrouve donc la phase WKB accumulée sur l'ensemble du domaine accessible qui intervenait déjà dans la définition de x_a en (56). La seule différence entre (54) et (57) réside dans le terme additionnel $\pi/4$ dans l'argument de la tangente. Ce terme n'est pas surprenant : il vient simplement de la différence de phase semi-classique entre un bord raide et un bord régulier, différence que nous avons déjà signalée en (14-15).

Nous avons tracé la variation de a avec la phase Φ sur la figure 19. Cette variation montre des divergences successives de a , à chaque fois que l'argument de la tangente vaut $\pi/2$ modulo π , c'est-à-dire :

$$\Phi = \frac{5\pi}{8} \pmod{[\pi]}. \quad (58)$$

D'après le théorème de Levinson, cette condition correspond au seuil d'apparition d'un nouvel état lié dans le potentiel $V(r)$, quand on varie par exemple l'amplitude du potentiel à courte portée [cf. le résultat déjà annoncé en (36)]. Notons que l'on retrouve ici le fait déjà étudié en §2-3 : l'approximation semi-classique est inexacte pour décrire ce dernier état lié, puisque la formule (14) prédirait un seuil d'apparition à $\Phi = \frac{\pi}{2} \pmod{[\pi]}$. On pourra vérifier que le décalage de $\frac{\pi}{8} \pmod{[\pi]}$ entre les deux prédictions est directement observable sur les tracés de la figure 4.

Notons que la longueur de diffusion ainsi calculée est "majoritairement" positive ; si on suppose que la phase Φ est aléatoire et uniformément répartie entre 0 et π , on obtient une valeur positive de a avec une probabilité de $3/4$ et négative pour une probabilité de $1/4$.

Portée effective. Il est également possible de calculer la portée effective r_e en utilisant cette approche (GAO 1998a ; FLAMBAUM, GRIBAKIN et al. 1999) :

$$r_e = C \bar{a} \left[1 - 2 \frac{\bar{a}}{a} + 2 \left(\frac{\bar{a}}{a} \right)^2 \right] \quad \text{avec} \quad C = \frac{[\Gamma(1/4)]^4}{6\pi^2} \approx 2.918. \quad (59)$$

Cette quantité est toujours positive et diverge à chaque fois que a s'annule.

4-4 Universalité dans le problème vdW

Nous abordons maintenant le dernier point de notre étude qui porte sur l'universalité complète du potentiel de van der Waals, regroupant la valeur de la longueur de diffusion et la position des derniers états liés. Diverses facettes de cette universalité ont été abordées, de manière pas toujours explicite d'ailleurs, par différents auteurs et notamment GAO (1998b), CRUBELLIER, DULIEU et al. (1999), FLAMBAUM, GRIBAKIN et al. (1999) et

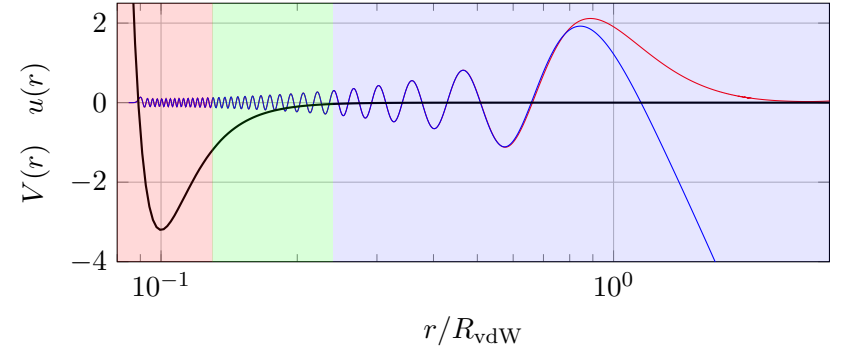


FIGURE 20. Fonction d'onde $u_{j_{\max}}(r)$ du dernier état lié (rouge) et de l'état $u_0(r)$ d'énergie nulle (bleu) dans un potentiel de Lennard-Jones avec un minimum en $R_{\min} = 0.1002 R_{\text{vdW}}$.

BOISSEAU, AUDOUARD et al. (2000). Nous allons faire ici une synthèse des principaux résultats pour les présenter sous forme graphique [voir figure 21].

Pour commencer, rappelons le résultat déjà obtenu pour les états liés. Nous sommes partis de la "mise en phase" des fonctions d'onde $u_j(r)$ de ces différents états dans la région intermédiaire (verte) de la figure 7. Cette région intermédiaire correspond aux positions r pour lesquels le potentiel répulsif à courte portée devient négligeable devant C_6/r^6 ; la mise en phase est due aux deux éléments suivants : (i) le point tournant de gauche est quasiment le même pour tous ces états ; (ii) dans cette région où l'approximation semi-classique est valable, le nombre d'onde $k(r, E_j)$ (en un point r donné) est quasiment le même pour toutes les énergies E_j des états faiblement liés. Il n'est donc pas nécessaire de connaître les détails du potentiel à courte portée. Seule compte la phase commune qu'il impose à ces fonctions d'onde. On pourrait d'ailleurs remplacer ce potentiel à courte portée par un cœur dur situé en un point R_a égal à un des nœuds communs à toutes les fonctions $u_j(r)$ dans la région intermédiaire : les valeurs des E_j ne seraient pas modifiées dans cette substitution.

Considérons maintenant l'état d'énergie nulle, dont le comportement asymptotique $u_0(r) \propto r - a$ détermine la longueur de diffusion. La "mise

en phase" précédente se produit également pour cet état car son point tournant gauche est quasiment le même que celui d'un état faiblement lié et son nombre d'onde dans la région intermédiaire $k(r, E = 0)$ est également très voisin du nombre d'onde $k(r, E_j)$ des derniers états liés. Ce point est illustré par un exemple en figure 20.

L'universalité trouvée pour les états liés s'étend donc immédiatement à la longueur de diffusion a , dont la valeur n'est fonction que de $\int k(r, E = 0) dr$ modulo π [Eq. (57)]. Comme pour les E_j , la valeur de a ne serait pas modifiée si l'on substituait au potentiel à courte portée un cœur dur localisé en n'importe lequel des nœuds communs aux $u_j(r)$ et à $u_0(r)$ dans la région intermédiaire coloriée en vert sur les figures 7 et 20. Par conséquent, pour le problème qui nous intéresse ici, le seul rôle du potentiel répulsif à courte portée est de fixer la phase commune de l'oscillation des $u_j(r)$ et de $u_0(r)$ dans la région intermédiaire. Une fois cette phase fixée, l'ensemble

$$\{a, E_{j_{\max}}, E_{j_{\max}-1}, E_{j_{\max}-2}, \dots\} \quad (60)$$

est entièrement déterminé.

Idéalement, la connaissance d'un seul élément de cet ensemble permet de remonter à la phase commune et donc à tous les autres éléments. C'est l'universalité annoncée. En pratique, comme nous allons le voir, il est souvent utile de mesurer deux ou trois énergies d'états liés E_j pour affiner la détermination de C_6 et d'éventuelles autres corrections à longue portée ($-C_8/r^8$ par exemple), et pour en déduire ensuite la longueur de diffusion avec une bonne précision. Par ailleurs, rappelons que seuls sont concernés ici les états d'énergie E_j suffisamment peu profonde pour que leur point de rebroussement atteigne la zone intermédiaire coloriée en vert.

Une fois acquis le fait que l'ensemble des nombres (60) ne dépendent que d'une seule variable (la phase commune des u_j et de u_0), il devient possible d'utiliser l'un d'entre eux comme paramètre et tracer tous les autres en fonction de ce paramètre. C'est ce que nous avons fait sur la figure 21. Il s'agit d'un tracé en coordonnées polaires (θ, ρ) , où l'angle θ est défini comme

$$\frac{\theta}{2} = \Phi - \frac{\pi}{8} \quad \Rightarrow \quad a = \bar{a} [1 - \tan(\theta/2)] \quad (61)$$

avec comme en (55) $\bar{a} = 0.956 R_{\text{vdW}}$. L'angle polaire $\theta = 0$ correspond donc à $a = \bar{a}$, l'angle $\theta = \pi$ à une longueur de diffusion $a = \pm\infty$. Le secteur $a < 0$

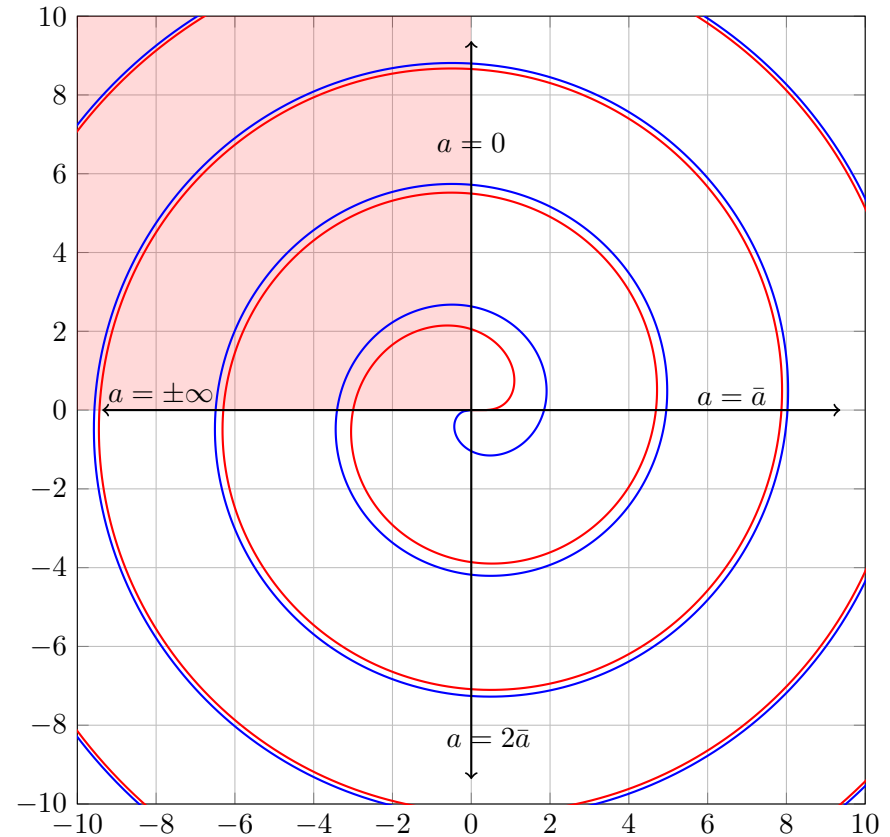


FIGURE 21. Tracé en coordonnées polaires de la relation universelle liant l'ensemble $\{a, E_{j_{\max}}, E_{j_{\max}-1}, E_{j_{\max}-2}, \dots\}$ où les E_j sont des états liés de moment cinétique $\ell = 0$ (bleu) ou $\ell = 2$ (rouge). L'angle polaire paramétrise la longueur de diffusion selon la loi (61) et le rayon vecteur la valeur des énergies des états liés selon (62). La zone colorée en rouge correspond à une longueur de diffusion négative.

correspond au quart de plan compris entre $\theta = \pi/2$ et $\theta = \pi$. Le long du rayon vecteur d'angle θ , nous avons repéré en bleu (resp. rouge) la valeur des énergies des derniers états liés $\ell = 0$ (resp. $\ell = 2$), tracés aux points

$$\rho_j = \left(\frac{-E_j}{E_{\text{vdW}}} \right)^{1/3} \quad (62)$$

Le choix de la puissance $1/3$ permet d'obtenir une courbe voisine d'une spirale d'Archimède $\rho \propto \theta$, compte tenu des relations (34-57).

Nous avons vérifié que ce tracé reste quasiment inchangé quand on prend un potentiel de cœur dur, un potentiel de Lennard-Jones ou encore un autre type de potentiel répulsif à courte distance. Le seul point important est d'avoir suffisamment d'états liés pour que la zone intermédiaire dominée par le potentiel de van der Waals $-C_6/r^6$ ait une taille appréciable.

Finalement, nous avons reporté sur le graphe 22 les paramètres expérimentaux connus pour quelques espèces atomiques, superposés à la prédiction théorique déjà montrée en figure 21. On voit que l'accord avec le modèle simple utilisé dans ce chapitre est excellent. Les données présentées sur ce graphe sont extraites des articles suivants :

- Helium métastable : MOAL, PORTIER et al. (2006)
- Lithium 7 : ABRAHAM, MCALEXANDER et al. (1995)
- Calcium 40 : PACHOMOW, DAHLKE et al. (2017)
- Rubidium 85 : TSAI, FREELAND et al. (1997)
- Rubidium 87 : WYNAR, FREELAND et al. (2000)
- Strontium 88 : ESCOBAR, MICKELSON et al. (2008)
- Ytterbium 170 et 174 : BORKOWSKI, BUCHACHENKO et al. (2017). Pour cette espèce atomique, il est possible d'effectuer des mesures sur plusieurs isotopes et de vérifier ainsi les lois d'échelle sur la masse atomique que les corrections à l'approximation Born–Oppenheimer (VERHAAR, KEMPEN et al. 2009).

Pour les atomes alcalins, nous nous sommes restreints ici au cas où nous avons pu trouver des données fiables pour les collisions dans l'état triplet, pour lesquelles un seul canal entre en jeu. Pour les autres types de collision, la description multi-canaux vient compliquer les lois trouvées ici.

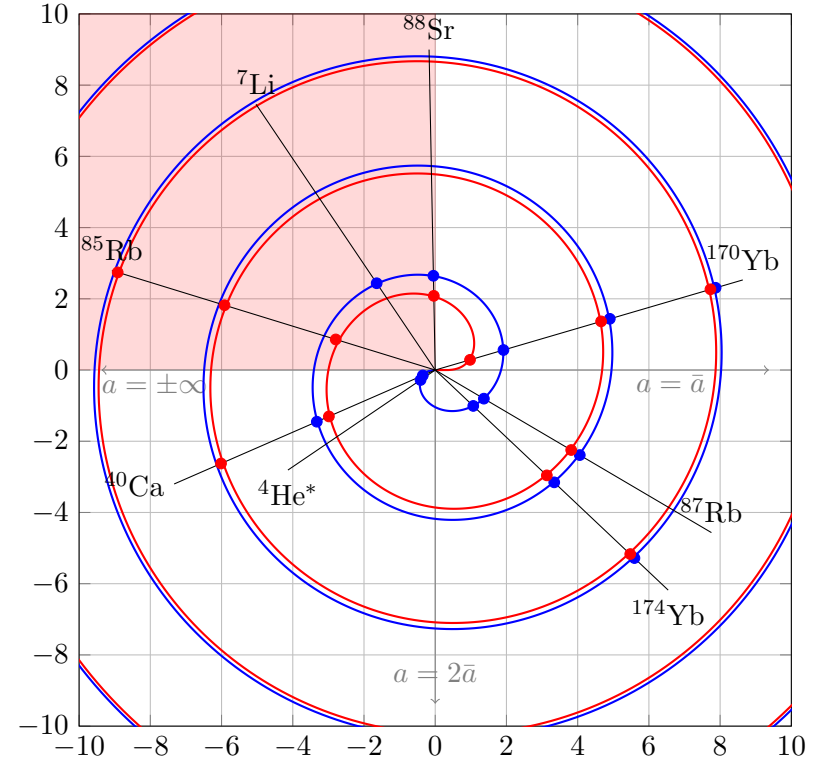


FIGURE 22. Même graphe que pour la figure 21, avec une série de données atomiques. On constate que le modèle développé dans ce chapitre rend très bien compte du lien universel entre longueur de diffusion et énergies des derniers états liés.

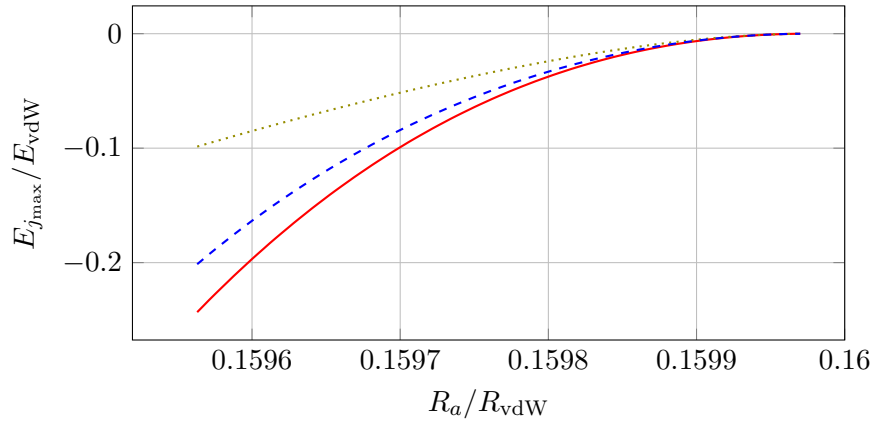


FIGURE 23. Comparaison entre la valeur exacte de l'énergie du dernier état lié, trait rouge continu, et les approximations (63) en vert pointillé et (64) en bleu tireté. Le calcul est fait pour un potentiel de van der Waals tronqué en R_a au voisinage de la résonance, pour a variant de $3.2 R_{vdW}$ à $+\infty$.

Pour conclure, insistons sur le fait que l'universalité trouvée ici reliant longueur de diffusion et positions des derniers états liés va bien au-delà de la relation

$$E_{\text{lie}} \approx -\frac{\hbar^2}{2m_r a^2} \quad (63)$$

qui donne (quel que soit le potentiel) l'énergie du dernier état lié quand $a \rightarrow \infty$. Elle est valable quelle que soit la valeur de a pourvu que le puits de potentiel soit suffisamment profond pour contenir de nombreux états liés. Signalons également sans démonstration une amélioration de l'approximation (63) comme un développement en puissances de $1/(a - \bar{a})$ avec le terme dominant (GAO 2004) :

$$E_{\text{lie}} \approx -\frac{\hbar^2}{2m_r (a - \bar{a})^2}. \quad (64)$$

Les deux approximations (63) et (64) sont tracées ensemble sur la figure 23; on constate que la seconde approximation est effectivement plus précise que la première.

Chapitre V

Les résonances de diffusion

Nous abordons dans les deux cours qui suivent les résonances de diffusion et plus précisément les résonances de Fano–Feshbach. Il s’agit d’un outil essentiel de la physique des gaz quantiques qui a ouvert la voie au régime des interactions fortes, que l’on atteint quand la longueur de diffusion devient de l’ordre de la distance entre particules dans le gaz. Elles permettent également de préparer des gaz en interaction quasi-nulle ($a = 0$), réalisant ainsi le modèle du gaz parfait. Elles sont par ailleurs une source de données très précises sur la structure des dimères et donc sur les potentiels inter-atomiques. Elles ont enfin permis le développement d’une recherche très originale sur les systèmes à petit nombre de corps (*few-body problem*), avec notamment l’étude d’états d’Efimov.

Nous commencerons par situer les résonances de Fano–Feshbach dans le cadre général des résonances de diffusion qui, pour une collision en onde s , conduisent à une divergence de la longueur de diffusion. Nous montrerons l’originalité des résonances de Fano–Feshbach qui mettent en jeu deux canaux de collision, l’un ouvert, l’autre fermé, dont on peut contrôler les énergies relatives et traverser ainsi la résonance. Nous nous interrogerons également sur la signification d’une longueur de diffusion infinie et nous étudierons pour cela un modèle très instructif, proposé par BUSCH, ENGLERT et al. (1998), qui donne de manière exacte les états propres d’un système à deux particules confinées dans un piège harmonique. Nous développerons ensuite un modèle simple de résonance à deux canaux, pour lequel un traitement analytique peut être mené. Ce modèle fera appel à la notion de potentiel séparable que nous préciserons préalablement dans le cas mono-canal. Dans le chapitre suivant, nous approfondirons ce mo-

dèle pour dégager la notion importante de largeur de résonance et clarifier la contribution du canal fermé. Nous passerons à la description de traitements plus quantitatifs de ces résonances, pour terminer par la présentation de quelques expériences récentes. Nous examinerons les principaux outils disponibles au laboratoire pour caractériser ces résonances et nous verrons qu’elles peuvent avoir des prolongements inattendus, en lien par exemple avec la théorie du chaos quantique.

Au cours des vingt dernières années, la littérature traitant des résonances de Fano–Feshbach dans les gaz atomiques est devenue extrêmement vaste et il n’est pas possible de citer ici tous les travaux importants qui ont été menés. Nous renvoyons le lecteur vers les articles de revue de KÖHLER, GÓRAL et al. (2006) et CHIN, GRIMM et al. (2010) qui présentaient au moment de leur parution un panorama complet du domaine.

1 Exemples de résonances de diffusion

Dans ce chapitre et le suivant, nous nous intéresserons principalement aux résonances de Fano–Feshbach, obtenues en couplant deux canaux de diffusion, l’un ouvert, l’autre fermé. Pour mettre ces résonances en perspective, nous allons brièvement passer en revue dans cette première section quelques types de résonances rencontrées dans la physique des atomes froids.

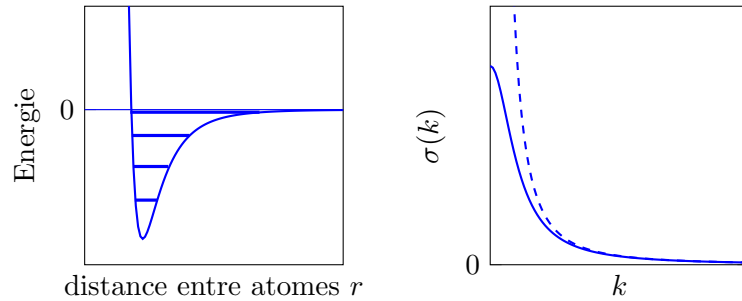


FIGURE 1. Résonance à énergie nulle. Gauche : Ce type de résonance survient quand le dernier état lié du potentiel $V(r)$ est très proche de la limite de dissociation ou si un nouvel état lié est proche du seuil d'apparition pour une légère variation de $V(r)$ (N.B. la position des niveaux d'énergie est purement indicative). Droite : le trait plein représente la variation de la section efficace de diffusion selon la loi (2). Quand l'état lié est exactement à la limite de dissociation, la section efficace varie comme $8\pi/k^2$ et diverge donc en $k = 0$ (courbe tiretée).

1-1 Résonance à énergie nulle

La résonance à énergie nulle est un processus que nous avons déjà rencontré dans les chapitres qui précèdent. Elle se produit pour des collisions en onde s ; elle survient quand un nouvel état lié est sur le point d'apparaître ou quand il vient d'apparaître, suite à la variation d'un des paramètres du potentiel inter-atomique $V(r)$, le coefficient C_6 par exemple (figure 1, gauche).

L'amplitude de diffusion peut s'écrire dans ce cas :

$$f(k) \approx -\frac{a}{1 + ika} \quad (1)$$

ce qui correspond à une section efficace pour des bosons polarisés variant comme (cf. figure 1, droite) :

$$\sigma(k) = 8\pi|f(k)|^2 = \frac{8\pi a^2}{1 + k^2 a^2} \quad \text{avec} \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r}. \quad (2)$$

Au point précis où la résonance se produit ($a = \infty$), la section efficace atteint sa plus grande valeur autorisée par l'unitarité de la mécanique quan-

tique :

$$\text{Régime unitaire pour des bosons polarisés :} \quad \sigma(k) = \frac{8\pi}{k^2}. \quad (3)$$

Le césium en champ magnétique nul présente la particularité d'être naturellement dans ce régime (ARNDT, DAHAN et al. 1997). On montre sur la figure 2 une mesure de la section efficace de collision élastique en fonction de la température pour un gaz d'atomes de césium polarisés (état triplet $|f = m_f = 4\rangle$ pour lequel les spins de l'électron externe et du noyau sont alignés). On voit que la section efficace varie comme $\sigma(T) \propto 1/T$, en accord avec la prédiction du régime unitaire (3).

Une analyse fine de ces résultats et de la position des derniers états liés ont permis à KERMAN, CHIN et al. (2001) de déterminer la longueur de diffusion pour cet état triplet. Elle vaut $2400 \pm 100 a_0$, soit 130 nm. Elle n'est pas infinie à strictement parler, mais elle est 25 fois plus grande que la valeur la plus probable \bar{a} (soit une section efficace 625 fois plus grande qu'attendu naïvement!). À première vue, une telle longueur de diffusion semble une bonne nouvelle pour l'obtention d'un condensat de Bose-Einstein, car elle permet de mener le refroidissement par évaporation extrêmement rapidement. Malheureusement, cette résonance de diffusion s'accompagne (comme pratiquement toujours pour des bosons) de pertes importantes par collisions inélastiques qui empêche la condensation en champ magnétique faible (SÖDING, GUERY-ODELIN et al. 1998). L'utilisation judicieuse de résonances de Fano-Feshbach en champ plus élevé et pour un état interne différent de l'état triplet a permis à WEBER, HERBIG et al. (2003) de contourner cette difficulté et de condenser finalement cette espèce atomique.

1-2 Résonance de forme

Une résonance de forme se produit quand le potentiel inter-atomique se comporte de manière répulsive à l'infini, comme c'est le cas pour des collisions en ondes partielles de moment cinétique non nul. Dans ce cas, le potentiel centrifuge variant comme $1/r^2$ est dominant à longue distance par rapport au potentiel de van der Waals en $-1/r^6$.

La situation est alors analogue à celle d'une cavité Fabry-Perot en optique. Il peut y avoir un (ou plusieurs) état d'énergie positive E^* confiné à

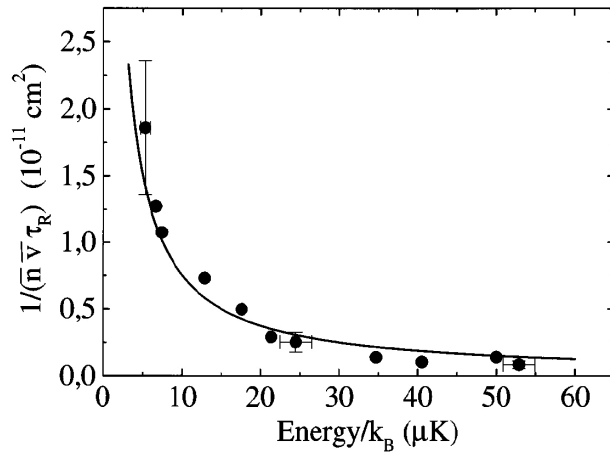


FIGURE 2. Mesure de la section efficace de collision élastique pour un gaz d'atomes de césium polarisés. Cette mesure est basée sur le temps de retour à l'équilibre thermique du gaz, τ_R , pour une densité n et une vitesse quadratique moyenne \bar{v} connues. La courbe en trait plein représente la prédiction obtenue par dynamique moléculaire pour un gaz de même densité et de même température et placé dans le régime unitaire (3). Figure extraite de ARNDT, DAHAN et al. (1997).

l'intérieur du puits de potentiel situé au voisinage de $r = 0$ (figure 3). Cet état est l'équivalent du champ lumineux piégé dans une cavité formée de deux miroirs (figure 4). Un dimère préparé dans cet état est instable et finit par se dissocier, tout comme le champ lumineux finit par s'échapper de la cavité Fabry–Perot puisque les miroirs ne sont pas parfaitement réfléchissants. La durée de vie du dimère peut être grande quand on la compare aux périodes habituelles des oscillations moléculaires.

Considérons maintenant une collision entre deux atomes initialement libres d'énergie voisine de E^* . La particule relative peut bien sûr rebondir à l'extérieur de la barrière de potentiel, mais le dimère peut se former temporairement. L'interférence entre ces deux processus provoque une variation rapide du déphasage associé à cette onde partielle, et donc un pic dans la section efficace de collision. Ce pic est d'autant plus fin et marqué que la durée de vie de l'état quasi-lié est grande.

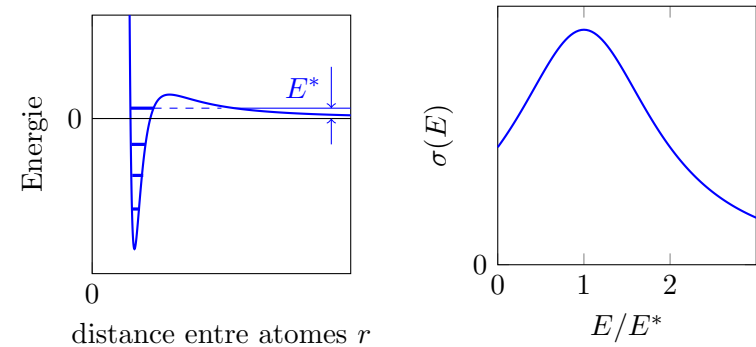


FIGURE 3. Résonance de forme. Gauche : potentiel d'interaction en présence d'une barrière centrifuge pour un moment cinétique non nul. Un état quasi-lié d'énergie E^* peut exister aux petites distances de r , sa durée de vie étant limitée par l'effet tunnel à travers la barrière. Droite : résonance de la section efficace de diffusion pour une énergie incidente voisine de E^* .

Plusieurs expériences d'atomes froids ont mis en évidence ce type de résonance. VOLZ, DÜRR et al. (2005) l'ont observé pour l'onde d sur un condensat de rubidium 87, avec une méthode de détection assez subtile, puisqu'elle fait appel à des molécules elles-mêmes formées à partir d'une résonance de Fano–Feshbach. Très récemment, YAO, QI et al. (2019) ont observé une résonance de ce type en onde d dans un condensat de Bose–Einstein de potassium 41.

1-3 Résonance de Fano–Feshbach

À la différence des deux processus décrits ci-dessus, une résonance de Fano–Feshbach met en jeu au moins deux canaux de collision (figure 5). Ce type de résonance multi-canaux a été introduit dans le cadre de la physique nucléaire par FESHBACH (1958) [voir aussi FESHBACH (1962)] et dans le cadre de la physique atomique par FANO (1961). Les premiers développements historiques autour de ces idées sont décrits en détail dans l'article de revue de CHIN, GRIMM et al. (2010).

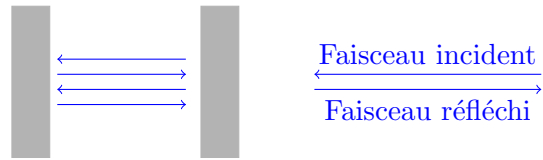


FIGURE 4. Cavity Fabry-Perot formée de deux miroirs à grand coefficient de réflexion. La variation du déphasage du faisceau réfléchi par rapport au faisceau incident est similaire à celle trouvée pour une résonance de forme.

Dans le cadre de la physique des gaz quantiques, les premières mentions de ce type de résonance (STWALLEY 1976; REYNOLDS, SHINKODA et al. 1986) sont venues de la physique de l'hydrogène atomique, qui était le seul système disponible avant l'entrée en jeu du refroidissement par laser et par évaporation. C'est l'équipe hollandaise regroupée autour de B. Verhaar qui a transposé ces idées aux collisions entre alcalins, en mettant en avant les possibilités qu'elles ouvraient (TIESINGA, VERHAAR et al. 1993; MOERDIJK, VERHAAR et al. 1995). Les premières démonstrations expérimentales de ces résonances ont été faites au MIT par INOUE, ANDREWS et al. (1998) et à l'Université d'Austin par COURTEILLE, FREELAND et al. (1998).

Nous nous intéressons ici au cas de collisions entre atomes froids et nous décrirons donc ce processus pour des interactions en onde s, qui sont les plus pertinentes en pratique. Le canal 1, appelé *canal ouvert* et décrit par le potentiel inter-atomique $V_1(r)$, est celui dans lequel les deux particules en collision arrivent. Ce canal correspond à un certain état de spin des atomes incidents. Le canal 2 décrit par $V_2(r)$ correspond à un autre état de spin des atomes. C'est un canal fermé : la valeur de $V_2(r)$ à l'infini est bien supérieure à l'énergie incidente des particules et sa population après la collision est négligeable. En revanche, le couplage entre les deux canaux durant la collision est significatif ; il peut induire une variation du déphasage δ_0 , et donc modifier l'amplitude de diffusion et la section efficace correspondante.

L'analogie avec la cavité Fabry-Perot donnée plus haut est également intéressante dans ce cas. On s'attend naïvement (et cela sera confirmé par une analyse quantitative) à ce que l'influence du canal fermé soit impor-

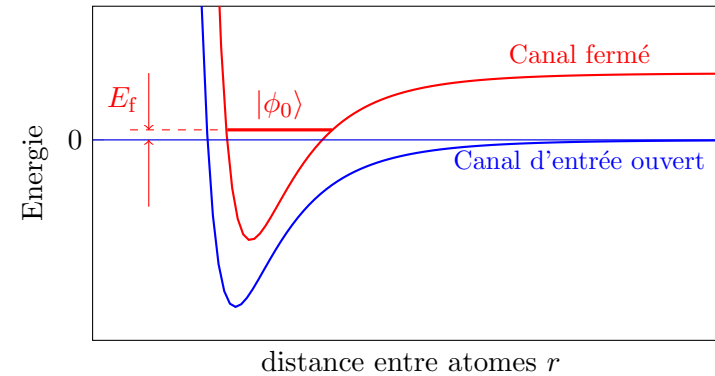


FIGURE 5. Résonance de Fano-Feshbach : les particules incidentes sont préparées dans un état interne correspondant au canal ouvert. Lors de la collision, le couplage quasi-résonnant à un état lié $|\phi_0\rangle$ du canal fermé provoque une modification importante du déphasage collisionnel, et donc une résonance de l'amplitude de diffusion et de la section efficace correspondante.

tante quand ce dernier présente un état lié $|\phi_0\rangle$ dont l'énergie E_f est voisine de l'énergie des particules incidentes, c'est-à-dire $E_f \approx V_1(\infty)$.

Un aspect essentiel de ces résonances est qu'il est possible de contrôler finement la différence d'énergie $E_f - V_1(\infty)$. Il suffit pour cela que les moments magnétiques des états de spin des deux canaux soient différents. En première approximation, la variation du champ magnétique ambiant aura pour effet de déplacer la courbe $V_2(r)$ par rapport à $V_1(r)$, et donc de varier l'écart à résonance $E_f - V_1(\infty)$.

La variation de la longueur de diffusion au voisinage d'une résonance de Fano-Feshbach contrôlée par un champ magnétique est traditionnellement mise sous la forme

$$a = a_{\text{bg}} \left(1 - \frac{B_1}{B - B_0} \right), \quad (4)$$

et dépend donc de trois paramètres : a_{bg} représente la longueur de diffusion "de fond" (*background*) ; c'est essentiellement la valeur associée au canal ouvert quand on est loin de la résonance. Le champ B_0 donne la

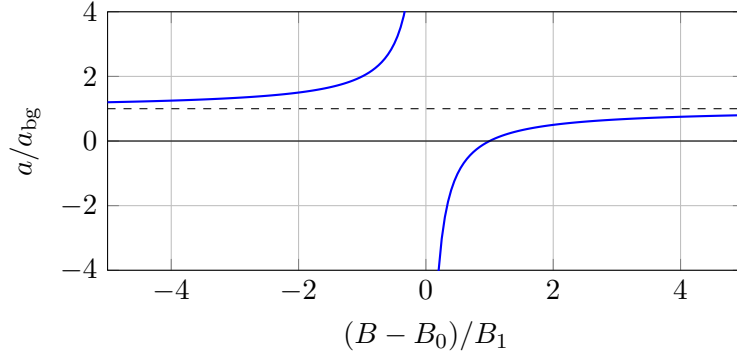


FIGURE 6. Variation de la longueur de diffusion avec le champ magnétique, selon la loi (4), tracée ici pour $B_1 > 0$. La ligne tiretée indique la valeur de la longueur de diffusion "de fond" a_{bg} .

position de la résonance, là où la longueur de diffusion diverge, et le paramètre B_1 donne la largeur en champ magnétique de la résonance. Supposons pour fixer les idées que B_1 est positif; à gauche de la résonance, quand on passe de $B = B_0$ à $B = B_0 - B_1$, la valeur de a retombe de l'infini à $2a_{\text{bg}}$; à droite de la résonance, pour $B = B_0 + B_1$, la longueur de diffusion s'annule (figure 6).

Anticipons un peu sur les résultats qui vont suivre : nous allons montrer que la résonance de Fano–Feshbach ne se produit pas exactement pour $E_f = 0$, mais pour $E_f - \Delta = 0$ où Δ est un déplacement en énergie que nous allons calculer. Le lien entre le champ magnétique B et l'énergie E_f de l'état lié $|\phi_0\rangle$ du canal fermé (mesurée par rapport à la limite de dissociation du canal libre) se fait donc par

$$E_f - \Delta = \delta\mu(B - B_0) \quad (5)$$

où $\delta\mu$ est la différence entre le moment magnétique de la paire d'atomes dans le canal libre et le moment magnétique du dimère lié dans l'état $|\phi_0\rangle$.

Signalons également un point important concernant l'expression (4). Nous verrons au prochain chapitre qu'une caractéristique importante d'une résonance de Fano–Feshbach est sa *largeur*, qui détermine les poids

relatifs des canaux ouvert et fermé dans les états susceptibles d'apparaître. Il serait tentant de poser que cette *largeur* est donnée par $|B_1|$. Nous verrons que la réalité est plus complexe : l'équation (4) est une paramétrisation commode, mais qui masque partiellement les quantités physiques importantes caractérisant véritablement la résonance.

Nous présenterons à la fin du prochain chapitre des expériences récentes qui illustrent la diversité des situations où une résonance de Fano–Feshbach peut se manifester. Donnons ici le résultat d'une des premières expériences où ces résonances ont été vues dans le cadre des gaz d'atomes froids [cf. figure 7 extraite de INOUE, ANDREWS et al. (1998)]. Cette expérience a été menée sur un condensat d'atomes de sodium, pour lequel la résonance se situe autour de 900 Gauss (0.09 T). La résonance se manifeste à la fois par une perte accrue d'atomes sous l'effet des collisions inélastiques et par une variation de l'énergie d'interaction, mesurée par expansion balistique du gaz. Dans la même période, des résonances de Fano–Feshbach ont été observées pour ^{85}Rb (ROBERTS, CLAUSSEN et al. 1998; COURTEILLE, FREELAND et al. 1998) et pour ^{133}Cs (VULETIC, KERMAN et al. 1999).

1-4 Résonance induite par le confinement

Ces résonances, initialement prédites par OLSHANII (1998), puis interprétées physiquement par BERGEMAN, MOORE et al. (2003), se produisent quand les atomes sont fortement piégés selon une ou deux directions de l'espace. Considérons par exemple des atomes bougeant librement le long d'un tube d'axe z , avec un confinement fort dans le plan xy , caractérisé par la fréquence d'oscillation ω_\perp . Partant d'atomes interagissant avec une longueur de diffusion a à 3 dimensions, OLSHANII (1998) et BERGEMAN, MOORE et al. (2003) montrent qu'on peut modéliser l'interaction entre deux atomes confinés par une distribution de Dirac, $g_{1D}\delta(z_1 - z_2)$, avec

$$g_{1D} = \frac{2\hbar^2 a}{m_r a_\perp^2} \frac{1}{1 - Ca/a_\perp} \quad \text{avec } C = 1.4603, \quad (6)$$

où $a_\perp^2 = \hbar/m_r\omega$. Une résonance de diffusion se produit donc quand $a_\perp = Ca$.

L'interprétation de ce phénomène est en fait très proche d'une réso-

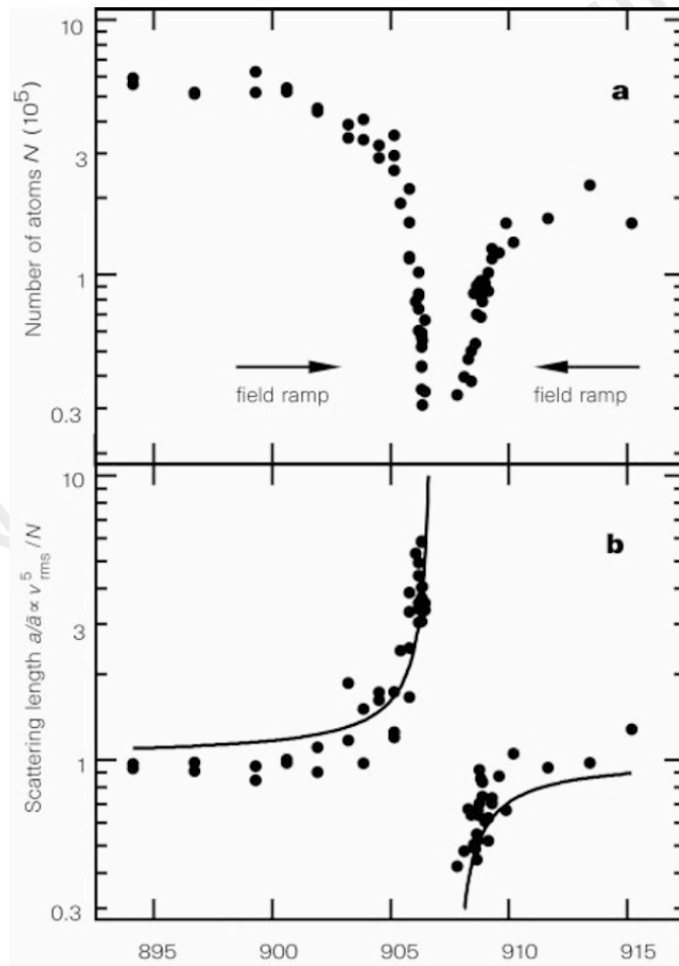


FIGURE 7. Résonance de Fano–Feshbach détectée sur un condensat d’atomes de sodium. Le graphe du haut montre la perte d’atomes au voisinage de la résonance. Le graphe du bas montre la variation de la longueur de diffusion, déduite d’une mesure de l’énergie d’interaction du gaz, elle-même déduite de l’expansion balistique du nuage d’atomes quand on le relâche du piège. Figure extraite de INOUE, ANDREWS et al. (1998).

nance de Fano–Feshbach. Les différents canaux sont les différents états d’excitation du mouvement transverse des atomes. Le canal ouvert correspond à l’état fondamental, d’énergie $\hbar\omega_{\perp}$. Le canal fermé intéressant est le niveau excité du mouvement transverse d’énergie $3\hbar\omega_{\perp}$, qui contient un état de moment cinétique orbital $\ell_z = 0$ et qui peut donc se coupler de manière résonante à l’état fondamental lors d’une collision. BERGEMAN, MOORE et al. (2003) montrent que ce canal contient toujours un état lié, et que la condition de résonance $a_{\perp} = Ca$ correspond précisément au point où l’énergie de cet état lié est égale à $\hbar\omega_{\perp}$, la limite de dissociation du canal ouvert. Un phénomène similaire se produit avec un confinement selon une direction de l’espace, les collisions étant alors bi-dimensionnelles (PETROV, HOLZMANN et al. 2000).

Ce type de résonance a été mis en évidence à Innsbruck par HALLER, GUSTAVSSON et al. (2009). Partant d’un condensat de Bose–Einstein d’atomes de césium, les chercheurs d’Innsbruck ont placé ce gaz dans une série de tubes formés par un réseau optique bi-dimensionnel. Une résonance de Fano–Feshbach est ensuite utilisée pour venir ajuster le rapport a/a_{\perp} . Grâce à cette résonance induite par le confinement, HALLER, GUSTAVSSON et al. (2009) ont réussi à produire un gaz uni-dimensionnel en interaction forte dans une phase appelée *super Tonks–Girardeau*.

Pour terminer, signalons que MASSIGNAN & CASTIN (2006) et NISHIDA & TAN (2008) (voir également XIAO, ZHANG et al. (2019)) ont montré que ce type de résonance pouvait être étendu aux interactions entre deux atomes d’espèces différentes, l’une étant fortement confinée selon certaines directions de l’espace et l’autre pas du tout. Une première étude expérimentale de ce phénomène a été menée par LAMPORRESI, CATANI et al. (2010).

2 La limite $a = \pm\infty$ est-elle singulière?

Les résonances de diffusion auxquelles nous allons nous intéresser dans la suite, à savoir les résonances de Fano–Feshbach, sont caractérisées par une longueur de diffusion qui tend vers $\pm\infty$ alors que la portée du potentiel reste finie. Dans une approche de champ moyen, où l’énergie d’une particule est proportionnelle à an où n est la densité du gaz, on voit alors

apparaître une singularité. Nous allons montrer dans ce qui suit que cette singularité n'est qu'un artefact de l'approche de champ moyen.

Nous allons présenter ici le modèle développé par BUSCH, ENGLERT et al. (1998), qui considèrent deux particules interagissant par l'intermédiaire du pseudo-potential \hat{V}_{pp} (donc de portée nulle). Ces deux particules sont placées dans un potentiel harmonique isotrope de fréquence ω . Nous allons voir qu'il y a continuité parfaite des niveaux d'énergie de ce système binaire à travers la résonance $a = \infty$. En revanche, nous verrons qu'il n'y a pas continuité autour de $a = 0$: pour le pseudo-potential, les limites $a \rightarrow 0_+$ et $a \rightarrow 0_-$ ne sont pas équivalentes.

On s'intéresse donc à l'hamiltonien

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \left(\frac{\hat{p}_A^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 r_A^2 \right) + \left(\frac{\hat{p}_B^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 r_B^2 \right) + \hat{V}_{pp}(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B). \quad (7)$$

Nous prendrons ici la définition du pseudo-potential revenant à imposer les conditions aux limites de Bethe–Peierls (cf. chapitre 3).

2-1 Centre de masse et variable relative

L'intérêt du choix d'un potentiel de confinement harmonique est qu'il préserve la séparation entre variables du centre de masse et variables relatives. On a en effet

$$\mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_A + \mathbf{r}_B) \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B \quad \Rightarrow \quad 2R^2 + \frac{r^2}{2} = r_A^2 + r_B^2 \quad (8)$$

ce qui entraîne

$$\frac{1}{2}m\omega^2 r_A^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 r_B^2 = \frac{1}{2}M\omega^2 R^2 + \frac{1}{2}m_r\omega^2 r^2 \quad (9)$$

avec $M = 2m$ pour la masse totale et $m_r = m/2$ pour la masse réduite.

Le mouvement du centre de masse est celui d'une particule de masse M confinée dans un potentiel harmonique. Les niveaux d'énergie correspondants sont inchangés par l'interaction entre particules et valent donc $(n + 3/2)\hbar\omega$, avec $n = 0, 1, \dots$. Nous n'en tiendrons plus compte dans la

suite. Nous allons nous concentrer sur le mouvement de la particule relative qui est régi par l'hamiltonien

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_r} + \frac{1}{2}m_r\omega^2 r^2 + \hat{V}_{pp}(r). \quad (10)$$

Signalons que CHEN, XIAO et al. (2020) ont récemment étendu cette étude au cas d'un potentiel harmonique anisotrope.

2-2 Le cas uni-dimensionnel

Avant d'aborder le cas 3D, il est intéressant de considérer le cas uni-dimensionnel pour lequel le simple potentiel de contact $V(x) = g\delta(x)$ est légitime. L'équation aux valeurs propres pour la variable relative s'écrit alors

$$-\frac{\hbar^2}{2m_r} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}m_r\omega^2 x^2\psi(x) + g\delta(x)\psi(x) = E\psi(x). \quad (11)$$

Utilisons les échelles naturelles d'énergie et de longueur¹ pour l'oscillateur harmonique, c'est-à-dire $\hbar\omega$ et $a_{\text{ho}} = \sqrt{\hbar/m_r\omega}$. Cette équation aux valeurs propres se simplifie en

$$-\frac{1}{2}\psi''(x) + \frac{x^2}{2}\psi(x) + G\delta(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad \text{avec} \quad G = g/(a_{\text{ho}}\hbar\omega). \quad (12)$$

Le problème est invariant par parité (changement $x \leftrightarrow -x$). On peut donc chercher les solutions sous forme de fonctions $\psi(x)$ paires ou impaires. Pour une fonction impaire, $\psi(0) = 0$ de sorte que le potentiel de contact ne contribue pas. On retrouve donc les mêmes fonctions propres (fonctions de Hermite) et le même spectre qu'en absence d'interaction :

$$\text{Énergies des fonctions impaires :} \quad E_n = n + \frac{1}{2}, \quad n = 1, 3, \dots \quad (13)$$

Ces énergies sont tracées en rouge sur la figure 9.

Nous allons maintenant nous concentrer sur les fonctions paires. Pour celles-ci, la présence de $\delta(x)$ crée une singularité en $x = 0$: la dérivée première de $\psi(x)$ est discontinue en ce point avec un saut obtenu en intégrant

1. Nous définissons ici a_{ho} à partir de la masse réduite m_r et pas de la masse de chaque atome m . Cela introduit un facteur $\sqrt{2}$ par rapport à BUSCH, ENGLERT et al. (1998).

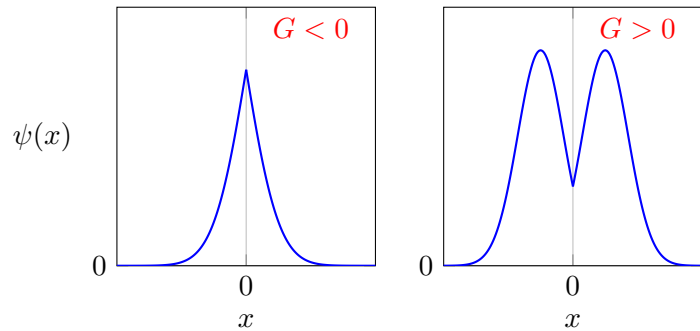


FIGURE 8. Exemples de points anguleux en $x = 0$ pour les fonctions propres paires, résultant de la présence du potentiel $G \delta(x)$ dans l'équation de Schrödinger.

(12) sur un intervalle arbitrairement petit centré en 0 :

$$-\frac{1}{2} [\psi'(0_+) - \psi'(0_-)] + G\psi(0) = 0. \quad (14)$$

La parité de ψ entraîne que $\psi'(0_-) = -\psi'(0_+)$ d'où la condition aux limites :

$$\text{Fonctions paires : } \psi'(0_+) = G\psi(0). \quad (15)$$

Deux exemples de fonctions paires avec ce type de point anguleux en $x = 0$ sont tracés en figure 8.

Pour résoudre complètement le problème, il suffit maintenant de chercher à quelle condition sur l'énergie E il existe sur l'intervalle ouvert $x \in]0, +\infty[$ une solution de

$$-\frac{1}{2}\psi''(x) + \frac{x^2}{2}\psi(x) = E\psi(x) \quad (16)$$

qui

- satisfait la condition aux limites (15),
- tend vers 0 quand $x \rightarrow +\infty$.

La solution générale de (16) s'écrit² en terme de la fonction de Kummer

2. Pour montrer ce résultat, on peut faire les changements de variable et de fonction

$M(a, b, z)$

$$\psi(x) \propto \left[\alpha M\left(\frac{1}{4} - \frac{E}{2}, \frac{1}{2}, x^2\right) + \beta x M\left(\frac{3}{4} - \frac{E}{2}, \frac{3}{2}, x^2\right) \right] e^{-x^2/2}. \quad (19)$$

Au voisinage de l'origine, on trouve $M(a, b, x^2) = 1 + \mathcal{O}(x^2)$ de sorte que la condition aux limites (15) impose $\beta = \alpha G$. Quand $x \rightarrow +\infty$, la fonction de Kummer diverge comme :

$$M(a, b, z) \sim \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)} e^z z^{a-b}. \quad (20)$$

Pour éviter que $\psi(x)$ ne diverge en l'infini comme $e^{x^2/2}$, les divergences des deux contributions à (19) doivent se compenser et il faut imposer :

$$\frac{\Gamma(1/2)}{\Gamma(1/4 - E/2)} + G \frac{\Gamma(3/2)}{\Gamma(3/4 - E/2)} = 0 \quad (21)$$

ou encore, en utilisant $\Gamma(1/2) = 2\Gamma(3/2)$:

$$G = -2 \frac{\Gamma(3/4 - E/2)}{\Gamma(1/4 - E/2)}. \quad (22)$$

Pour chaque valeur de G , cette relation vient sélectionner une série (infinie) de valeurs discrètes de E . Ces valeurs sont tracées en bleu sur la figure 9.

Commentons quelques régimes sur cette figure :

- Pour G grand et négatif, le potentiel en $G \delta(r)$ simule un puits profond, avec un état fortement lié de fonction d'onde paire. Les autres états pairs doivent être orthogonaux à cet état très localisé, ce qui revient quasiment à leur imposer un nœud à ces états en $x = 0$ comme pour les états impairs. L'énergie d'un état pair excité est alors voisine de celle de l'état impair immédiatement inférieur.

$z = x^2$ et $\phi(z) = \psi(x) e^{x^2/2}$, ce qui permet de réécrire (16) sous la forme de l'équation de Kummer

$$z\phi'' + (b - z)\phi' - a\phi = 0 \quad (17)$$

avec

$$a = \frac{1}{4} - \frac{E}{2} \quad b = \frac{1}{2}, \quad (18)$$

dont les solutions sont les fonctions de Kummer $M(a, b, z)$ et $z^{1-b}M(a + 1 - b, 2 - b, z)$ (cf. page Wikipedia *Confluent hypergeometric function*).

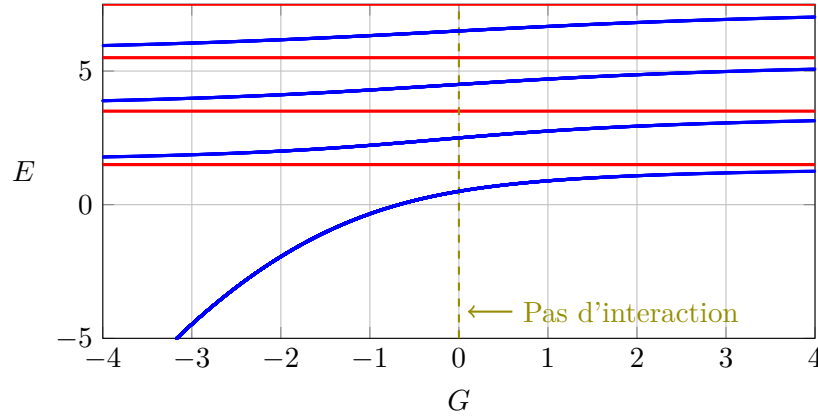


FIGURE 9. Cas 1D. Bleu : variation de l'énergie des fonctions d'onde paires pour la variable relative de deux particules piégées. Rouge : énergies des fonctions d'onde impaires.

- En $G = 0$, il n'y a pas d'interaction et on retrouve les énergies non perturbées, $1/2, 5/2, 9/2$ pour les états pairs. On retrouve ce résultat sur (22) puisque la fonction $\Gamma(x)$ est infinie pour toutes les valeurs $x = 0, -1, -2, \dots$ de l'argument.
- Pour G grand et positif, on a l'équivalent d'un potentiel de cœur dur au voisinage de $x = 0$, qui vient pratiquement imposer aux fonctions d'onde paires d'avoir un nœud en ce point (cf. figure 8, droite). Leur énergie est alors très proche de la fonction d'onde impaire de n immédiatement supérieur.

L'interprétation des résultats à une dimension ne pose donc pas de difficulté et elle est conforme à l'intuition.

2-3 Le cas tri-dimensionnel

Le pseudo-potential n'ayant d'effet que sur les fonctions d'onde de moment cinétique nul, nous allons nous restreindre à cette classe d'états isotropes dans ce qui suit. Nous continuons à utiliser les échelles d'éner-

gie $\hbar\omega$ et $a_{ho} = \sqrt{\hbar/m_r\omega}$ pour l'énergie et la position. Nous cherchons donc à résoudre l'équation de Schrödinger radiale pour la fonction d'onde $u(r) = r\psi(r)$

$$-\frac{1}{2}u''(r) + \frac{r^2}{2}u(r) = E u(r) \tag{23}$$

avec la condition aux limites de Bethe–Peierls :

$$u(r) \propto r - a \quad \Leftrightarrow \quad u'(0) = -\frac{1}{a} u(0). \tag{24}$$

Rappelons qu'en absence d'interaction ou pour un potentiel régulier, la condition aux limites pour la fonction d'onde radiale réduite est $u(0) = 0$.

Le problème est donc formellement identique à celui que nous avons résolu à 1D, pourvu que l'on fasse la substitution

$$G \longrightarrow -\frac{1}{a}. \tag{25}$$

Nous pouvons reprendre tels quels les résultats de la figure 9, que nous traçons en figure 10 en fonction de $1/a$ (cela revient simplement à inverser l'axe des abscisses).

En dépit de cette similarité formelle dans les calculs, l'interprétation des résultats est très différente. Les points suivants sont à souligner :

- Sur la figure 10, nous avons tracé en lignes tiretées noires la position des niveaux d'énergie pour les états $\ell = 0$ en absence d'interaction, $E_n = n + 3/2$ avec $n = 0, 2, 4, \dots$. La première remarque porte sur la position de l'état fondamental en présence d'interaction : il est toujours en dessous de la plus basse de ces lignes tiretées. Cela signifie que le pseudo-potential doit être considéré comme attractif, dans le sens où il abaisse l'énergie du fondamental quel que soit le signe de a . Ce résultat est évidemment très différent de celui trouvé à 1D, où la position du fondamental avec interaction peut être au dessus ou en dessous du cas sans interaction, selon le signe de G .
- Quand $1/a \rightarrow -\infty$, c'est-à-dire $a \rightarrow 0_-$, les niveaux d'énergie en présence d'interaction se rapprochent des niveaux d'énergie non perturbés. C'est donc cette limite (et seulement elle) qui permet de retrouver avec certitude le cas sans interaction.

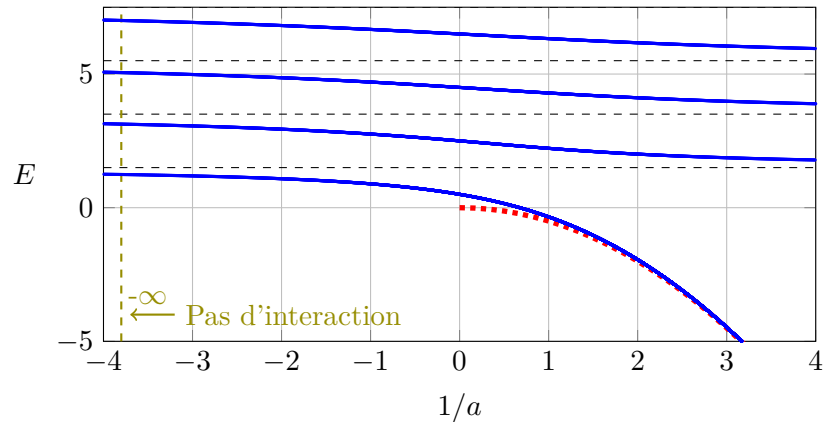


FIGURE 10. Cas 3D. Énergie des états de moment cinétique $\ell = 0$ pour la variable relative de deux particules piégées. La ligne en pointillé rouge donne l'énergie $-\hbar^2/2m_r a^2$ de l'état lié qui apparaît pour $a > 0$ en absence de piège harmonique. Les lignes tiretées noires indiquent l'énergie des états de $\ell = 0$ en absence d'interaction.

- Quand on se place exactement à $1/a = 0$, la condition aux limites de Bethe-Peierls (24) s'écrit $u'(0) = 0$, c'est-à-dire une tangente horizontale en $r = 0$. Cette condition est équivalente à celle imposée aux fonctions paires dans le cas 1D en absence d'interaction (§2-2). On trouve donc les niveaux d'énergie $n + 1/2$ avec $n = 0, 2, 4, \dots$: dans la limite unitaire, les interactions abaissent chaque état $\ell = 0$ de 1 (i.e. $\hbar\omega$) par rapport à la limite sans interaction.
- Quand on traverse la région $1/a = 0$, c'est-à-dire $a = \pm\infty$, aucune singularité n'apparaît sur la position des niveaux d'énergie. Ce résultat est bien sûr très différent de celui qu'on attendrait dans un théorie de champ moyen, où l'énergie est proportionnelle à a et donc divergerait vers $\pm\infty$ en ce point.
- Quand $1/a \rightarrow +\infty$, c'est-à-dire $a \rightarrow 0_+$, l'énergie du niveau fondamental tend vers $-\infty$. Cela s'explique simplement par l'existence d'un dimère dans cette région avec une énergie $-\hbar^2/(2m_r a^2)$ (ligne en pointillés rouges). En toute rigueur, ce résultat pour l'énergie du dimère

n'est exact que pour des particules libres, mais on s'attend à ce qu'il reste à peu près correct dès que l'énergie correspondante devient dominante par rapport à $\hbar\omega$.

- Dans cette région $1/a$ grand et positif, on peut retrouver la limite de l'état fondamental sans interaction, mais en préparant le système sur le premier état excité. L'énergie de cet état tend en effet vers $3/2 \hbar\omega$ quand $a \rightarrow 0_+$. Comme cette énergie est supérieure à l'énergie trouvée pour l'état fondamental en absence d'interaction, on parle souvent de *branche répulsive* pour désigner cet état. En particulier, c'est sa généralisation au problème à N corps qui permet de décrire les condensats d'atomes observés dans le régime $a > 0$. Signalons toutefois que s'agissant d'un état excité, il peut être fragile en pratique si un canal de dissipation d'énergie autorise sa décroissance vers le véritable état fondamental, c'est-à-dire le dimère.

2-4 Étude expérimentale

GUAN, KLINKHAMER et al. (2019) ont mené une étude expérimentale détaillée de ce modèle, en confinant deux atomes de ^6Li dans une pince optique. Les atomes sont préparés dans deux états de spin différents, de sorte que les interactions en onde s sont permises. Partant de l'état fondamental des deux atomes dans la pince optique pour une longueur de diffusion fixée, ils effectuent une "trempe" en changeant brusquement la raideur de cette pince, ce qui a pour effet de préparer une superposition cohérente de plusieurs états propres (figure 11).

Le nombre d'états contribuant de manière significative à cette superposition dépend de la valeur de la longueur de diffusion, qui est contrôlée par le champ magnétique via une résonance de Fano-Feshbach :

- Quand a est petit et négatif (gauche de la figure 11), un grand nombre d'états, proches de ceux du cas sans interaction, sont peuplés. GUAN, KLINKHAMER et al. (2019) estiment que la population de l'état le plus peuplé ne dépasse pas 2%.
- Quand a est très grand (régime unitaire au centre de la figure 11), seuls quelques états sont significativement peuplés.
- Quand a est petit et positif (droite de la figure 11), seul le dimère lié est appréciablement peuplé, à la fois avant et après la trempe.

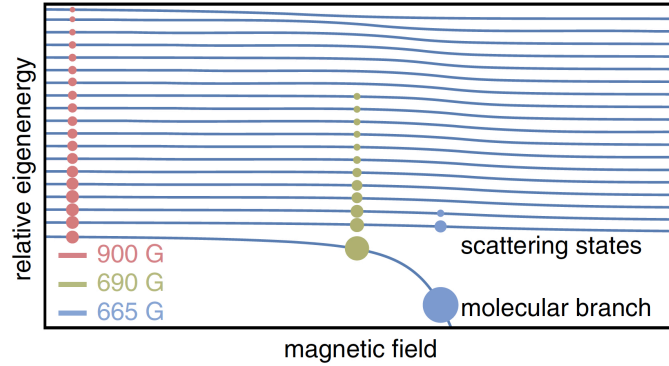


FIGURE 11. Préparation d'un paquet d'ondes dans un système de deux atomes de ${}^6\text{Li}$ confinés dans une pince optique, grâce à une trempe consistant à modifier soudainement la raideur du piège. Figure extraite de GUAN, KLINKHAMER et al. (2019).

Une fois la trempe effectuée, GUAN, KLINKHAMER et al. (2019) laissent le système évoluer librement pendant une durée t ajustable avant de mesurer la position des deux particules. Cette mesure est faite avec une résolution de $4\ \mu\text{m}$, ce qui correspond à $\sim 0.5 a_{\text{ho}}$. Les résultats pour la densité relative dans le cas $t = 3.5\ \text{ms}$, correspondant à environ 4 collisions entre les deux partenaires, sont donnés en figure 12.

Ces résultats confirment pleinement l'interprétation donnée plus haut pour ce modèle :

- Dans le cas $a < 0$ et petit (gauche de la figure 11), le grand nombre d'états peuplés entraîne un déphasage rapide des différentes amplitudes contribuant au paquet d'ondes et on observe une distribution large, quasiment non modulée, de la variable relative, comme pour des particules indépendantes.
- Dans le régime intermédiaire, ($|a|$ grand, situation proche du régime unitaire), on peut observer des interférences entre les quelques amplitudes jouant un rôle significatif. Ces interférences permettent de "suivre" en temps réel les collisions entre les deux atomes en mesurant les déphasages accumulés.
- Pour $a > 0$ et petit (droite de la figure 11), on peuple essentiellement

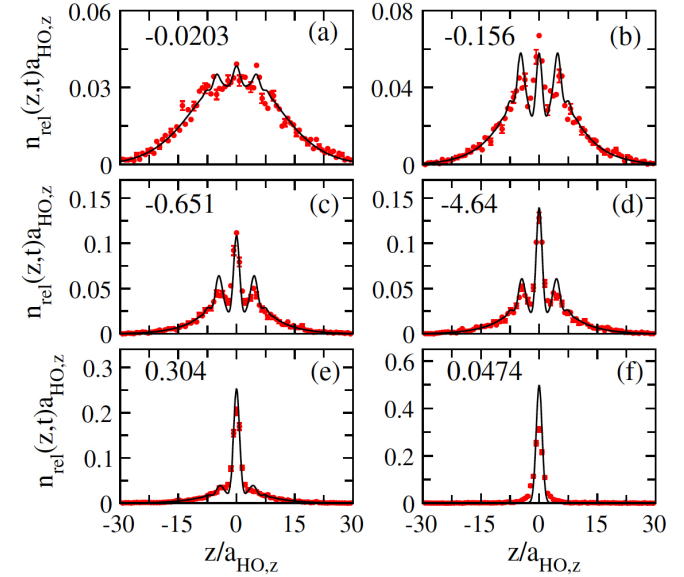


FIGURE 12. Densités de probabilité de la variable relative, mesurées et calculées à $t = 3.5\ \text{ms}$ après la trempe. Ces mesures sont effectuées pour différentes valeurs de la longueur de diffusion, indiquées en unité de a_{ho} (selon l'axe z). Figure extraite de GUAN, KLINKHAMER et al. (2019).

le dimère fortement lié ; la distribution de probabilité pour la variable relative est donc piquée autour de 0.

Signalons pour être complet que ces expériences sont menées dans un piège harmonique non isotrope et qu'il faut donc raffiner le modèle développé ci-dessus pour faire un traitement quantitatif du processus de collision (traits pleins de la figure 12).

3 Un outil commode : les potentiels séparables

Avant de passer à une modélisation d'une résonance de Fano–Feshbach dans un processus à deux canaux de diffusion, nous allons étudier briè-

vement un outil très commode pour modéliser un processus de diffusion mono-canal, les potentiels séparables. Nous allons d'abord expliquer comment ces potentiels se distinguent des potentiels envisagés jusqu'ici, puis nous montrerons qu'ils conduisent à une solution analytique pour la détermination des états propres de l'hamiltonien, aussi bien pour les états liés que pour les états de diffusion.

3-1 Potentiel local vs. potentiel séparable

Comme nous l'avons vu à plusieurs reprises dans ce cours, le problème de l'interaction entre deux particules se ramène au problème à un corps évoluant dans un potentiel décrit par l'opérateur \hat{V} . Parmi les opérateurs \hat{V} envisageables, on peut distinguer (parmi beaucoup d'autres) deux classes remarquables :

- La plus utilisée concerne les *opérateurs locaux*³. Un opérateur local est tel que l'action sur une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$ donne au point \mathbf{r} un résultat ne dépendant que de la valeur de la fonction ψ en ce point, et pas de la valeur $\psi(\mathbf{r}')$ en $\mathbf{r}' \neq \mathbf{r}$. Les éléments de matrice de \hat{V} , qui est hermitien, s'écrivent en représentation position :

$$\langle \mathbf{r} | \hat{V} | \mathbf{r}' \rangle = V(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (26)$$

de sorte que

$$\langle \mathbf{r} | \hat{V} | \psi \rangle = \int \langle \mathbf{r} | \hat{V} | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \psi \rangle d^3r' = V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}). \quad (27)$$

- Une autre classe intéressante est constituée par les *opérateurs séparables* introduits par YAMAGUCHI (1954), dont les éléments de matrice en représentation position sont tels que

$$\langle \mathbf{r} | \hat{V} | \mathbf{r}' \rangle = V_0 \phi_0(\mathbf{r}) \phi_0(\mathbf{r}'), \quad (28)$$

où V_0 est un coefficient réel ayant la dimension d'une énergie et où la fonction ϕ_0 est supposée réelle, normalisée

$$\langle \phi_0 | \phi_0 \rangle = \int \phi_0^2(\mathbf{r}) d^3r = 1, \quad (29)$$

3. Cette appellation ne suppose rien sur la portée du potentiel. Un potentiel peut être à longue portée, comme le potentiel Coulombien, et vérifier le critère de localité défini en (26-27).

et peut être comprise comme la fonction d'onde d'un état localisé $|\phi_0\rangle$. Le potentiel séparable \hat{V} est donc proportionnel au projecteur sur $|\phi_0\rangle$:

$$\hat{V} = V_0 |\phi_0\rangle \langle \phi_0|. \quad (30)$$

L'action de \hat{V} sur une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ s'écrit :

$$\langle \mathbf{r} | \hat{V} | \psi \rangle = V_0 \phi_0(\mathbf{r}) \int \phi_0(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d^3r', \quad (31)$$

ce qui est généralement non local, au sens défini plus haut : le résultat au point \mathbf{r} de l'action de \hat{V} sur $|\psi\rangle$ fait intervenir les valeurs $\psi(\mathbf{r}')$ sur toute la zone où ϕ_0 prend des valeurs significatives. La portée de l'opérateur \hat{V} est donc donnée par la taille de cette zone.

Ces potentiels séparables ne sont pas réalisés en tant que tels dans la nature, mais ils constituent des modèles très commodes car on peut les traiter analytiquement complètement. Le modèle simple de résonance de Fano–Feshbach que nous aborderons un peu plus loin fera appel à ce type de potentiel pour décrire l'interaction entre atomes. Mais avant d'aborder ce problème à deux canaux, il est utile de regarder comment on peut traiter le problème à un canal :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_r} + \hat{V}, \quad (32)$$

tant du point de vue des états stationnaires de diffusion que des états liés.

Notons que le potentiel de contact $\hat{V} = g \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ (qui ne présente pas de singularité à une dimension) peut être vu comme un potentiel séparable pour lequel le projecteur se fait sur l'état de position bien définie $|\mathbf{r}_0\rangle$:

$$\hat{V} = g |\mathbf{r}_0\rangle \langle \mathbf{r}_0|. \quad (33)$$

Le potentiel de contact est donc à la fois local et séparable.

3-2 État lié d'un potentiel séparable

L'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien (32) pour un état lié d'énergie $E = -\hbar^2 \kappa^2 / 2m_r$ s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_r} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + V_0 I \phi_0(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m_r} \psi(\mathbf{r}) \quad (34)$$

avec

$$I = \langle \phi_0 | \psi \rangle = \int \phi_0(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d^3 r' = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \tilde{\phi}_0^*(\mathbf{q}') \tilde{\psi}(\mathbf{q}') d^3 q'. \quad (35)$$

Cette équation est plus simple à résoudre en point de vue de Fourier⁴ :

$$(q^2 + \kappa^2) \tilde{\psi}(\mathbf{q}) = \frac{I}{\sigma_0} \tilde{\phi}_0(\mathbf{q}), \quad (37)$$

où nous avons posé

$$V_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_r \sigma_0}, \quad (38)$$

la quantité σ_0 ayant la dimension d'une surface et pouvant être positive ou négative. La solution de (37) s'écrit :

$$\tilde{\psi}(\mathbf{q}) = \frac{I}{\sigma_0} \frac{\tilde{\phi}_0(\mathbf{q})}{q^2 + \kappa^2}, \quad (39)$$

la valeur de κ étant déterminée de façon à satisfaire la condition d'auto-cohérence liée à la définition de I :

$$I = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \tilde{\phi}_0^*(\mathbf{q}) \tilde{\psi}(\mathbf{q}) d^3 q = \frac{I}{\sigma_0 (2\pi)^3} \int \frac{|\tilde{\phi}_0(\mathbf{q})|^2}{q^2 + \kappa^2} d^3 q, \quad (40)$$

ou encore

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{|\tilde{\phi}_0(\mathbf{q})|^2}{q^2 + \kappa^2} d^3 q = \sigma_0. \quad (41)$$

Le membre de gauche est une fonction décroissante de κ et il y a donc, à σ_0 et ϕ_0 fixés, au plus une valeur de κ qui convient. Notons qu'il ne peut pas y avoir de solution quand σ_0 est négatif.

Inversement, si on souhaite modéliser un problème pour lequel on connaît (à peu près) l'énergie de l'état lié et la forme de sa fonction d'onde, l'équation (41) donne le couplage V_0 à utiliser dans l'expression du potentiel séparable \hat{V} .

4. Rappelons la convention adoptée dans ce cours pour le passage dans l'espace de Fourier (c'est-à-dire de la base continue en position $|\mathbf{r}\rangle$ à la base continue en vecteur d'onde $|\mathbf{q}\rangle$) :

$$\tilde{\psi}(\mathbf{q}) = \langle \mathbf{q} | \psi \rangle = \int \langle \mathbf{q} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi \rangle d^3 r = \int e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \psi(\mathbf{r}) d^3 r, \quad (36)$$

et $\langle \mathbf{q} | \mathbf{q}' \rangle = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}')$.

3-3 États de diffusion pour un potentiel séparable

Intéressons-nous maintenant à un état de diffusion d'énergie $E = \hbar^2 k^2 / 2m_r$, se raccordant continument à l'onde plane $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ quand le couplage g tend vers 0. L'équation aux valeurs propres (équation de Lippmann–Schwinger) s'écrit :

$$(E - \hat{H}_0) |\psi\rangle = V_0 I |\phi_0\rangle \quad (42)$$

dont la solution physiquement pertinente est

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = |\mathbf{k}\rangle + \frac{V_0 I}{E - \hat{H}_0 + i0_+} |\phi_0\rangle. \quad (43)$$

Cette solution s'écrit en représentation position et vecteur d'onde :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + V_0 I \int \mathcal{G}_0^{(+)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_0(\mathbf{r}') d^3 r' \quad (44)$$

$$\tilde{\psi}_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{q} - \mathbf{k}) - \frac{I}{\sigma_0} \frac{\tilde{\phi}_0(\mathbf{q})}{k^2 - q^2 + i0_+}. \quad (45)$$

Pour simplifier, nous allons nous restreindre dans ce qui suit au cas où $\phi_0(\mathbf{r})$ est de symétrie sphérique, ce qui entraîne que $\tilde{\phi}_0(\mathbf{q})$ est également réelle et de symétrie sphérique. L'onde diffusée apparaissant dans (43) est alors elle-même isotrope, indiquant que la diffusion se fait uniquement dans l'onde s. En utilisant l'expression asymptotique de $\mathcal{G}_0^{(+)}$ vue au chapitre 2 :

$$\mathcal{G}_0^{(+)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\frac{m_r}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \approx -\frac{m_r}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} e^{-i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}'}, \quad (46)$$

on arrive à l'amplitude de diffusion

$$f(k) = \frac{I}{4\pi\sigma_0} \tilde{\phi}_0(k). \quad (47)$$

Comme dans le cas de la recherche d'un état lié, il reste à déterminer la valeur de l'intégrale I , ce qui se fait à partir de la condition d'auto-cohérence pour cette intégrale qui donne ici :

$$I = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \tilde{\phi}_0(q) \tilde{\psi}_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) d^3 q = \tilde{\phi}_0(k) - \frac{I}{\sigma_0 (2\pi)^3} \int \frac{\tilde{\phi}_0^2(q)}{k^2 - q^2 + i0_+} d^3 q, \quad (48)$$

soit

$$\begin{aligned} I &= \tilde{\phi}_0(k) \left[1 + \frac{1}{\sigma_0 (2\pi)^3} \int \frac{\tilde{\phi}_0^2(q)}{k^2 - q^2 + i0_+} d^3q \right]^{-1} \\ &= \tilde{\phi}_0(k) \left[1 + \frac{1}{\sigma_0 (2\pi)^3} \int \mathcal{P}\mathcal{P} \left(\frac{\tilde{\phi}_0^2(q)}{k^2 - q^2} \right) d^3q - i \frac{k}{4\pi\sigma_0} \tilde{\phi}_0^2(k) \right]^{-1} \end{aligned} \quad (49)$$

On en déduit l'amplitude de diffusion :

$$\frac{1}{f(k)} = \frac{1}{\tilde{\phi}_0^2(k)} \left[4\pi\sigma_0 + \frac{1}{2\pi^2} \int \mathcal{P}\mathcal{P} \left(\frac{\tilde{\phi}_0^2(q)}{k^2 - q^2} \right) d^3q \right] - ik. \quad (50)$$

On retrouve la partie imaginaire $-ik$ imposée par le théorème optique et on dispose d'une expression analytique exacte pour la partie réelle.

3-4 Un exemple de potentiel séparable

YAMAGUCHI (1954) propose l'exemple suivant, qui peut se traiter entièrement analytiquement⁵ :

$$\phi_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi b}} \frac{e^{-r/b}}{r}, \quad \tilde{\phi}_0(\mathbf{q}) = \sqrt{\frac{8\pi}{b}} \frac{1}{q^2 + \frac{1}{b^2}}, \quad (53)$$

où la longueur b représente la portée du potentiel.

Une condition nécessaire pour avoir un état lié est $V_0 < 0$, c'est-à-dire $\sigma_0 > 0$, et la condition d'existence d'un état lié (41) s'écrit

$$\frac{1}{(\kappa + \frac{1}{b})^2} = \sigma_0 \quad \leftrightarrow \quad \kappa = \frac{1}{\sqrt{\sigma_0}} - \frac{1}{b}. \quad (54)$$

5. Rappelons les relations de fermeture en position et en vecteur d'onde :

$$\hat{1} = \int |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| d^3r = \frac{1}{(2\pi)^3} \int |\mathbf{q}\rangle \langle \mathbf{q}| d^3q \quad (51)$$

qui entraînent la normalisation suivante pour $\phi_0(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \phi_0 \rangle$ et $\tilde{\phi}_0(\mathbf{q}) = \langle \mathbf{q} | \phi_0 \rangle$:

$$1 = \langle \phi_0 | \phi_0 \rangle = \int |\phi_0(\mathbf{r})|^2 d^3r = \frac{1}{(2\pi)^3} \int |\tilde{\phi}_0(\mathbf{q})|^2 d^3q. \quad (52)$$

Il faut donc prendre $0 < \sigma_0 < b^2$ pour que l'état lié existe. Quand c'est le cas, sa fonction d'onde s'écrit :

$$\tilde{\psi}(\mathbf{q}) \propto \frac{1}{(q^2 + \kappa^2)(q^2 + \frac{1}{b^2})}, \quad \psi(\mathbf{r}) \propto \frac{1}{r} \left(e^{-\kappa r} - e^{-r/b} \right). \quad (55)$$

De même, on peut mener les calculs pour les états stationnaires de diffusion et on arrive en particulier à l'expression de la longueur de diffusion :

$$\frac{a}{b} = \frac{2b^2}{b^2 - \sigma_0}. \quad (56)$$

On retrouve en particulier le fait que la longueur de diffusion diverge au seuil de l'apparition d'un état lié, $\sigma_0 = b^2$; elle est positive quand l'état lié existe et négative sinon.

4 Un modèle simple de résonance de F.-F.

Nous allons maintenant développer un modèle simplifié de résonance de Fano–Feshbach, qui va nous permettre de calculer analytiquement l'ensemble des propriétés de la résonance. Nous verrons au chapitre suivant que ce modèle est en fait suffisamment complet pour dégager les paramètres importants comme la largeur de la résonance ou la contribution du canal fermé. On trouvera dans la littérature d'autres approches analytiques fondées elles aussi sur des potentiels modèles simples, voir par exemple KOKKELMANS, MILSTEIN et al. (2002), DUINE & STOOF (2004), GOGOLIN, MORA et al. (2008) et CHIN, GRIMM et al. (2010).

4-1 Position du problème

Nous supposons que les deux atomes entrent en collision dans un canal pour lequel il n'y a aucune interaction (figure 13). L'hamiltonien de ce canal ouvert est donc

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m_r} \quad (57)$$

pour la variable relative. Pour le canal fermé qui va permettre la résonance, nous faisons l'approximation que seul un état lié contribue, d'une manière

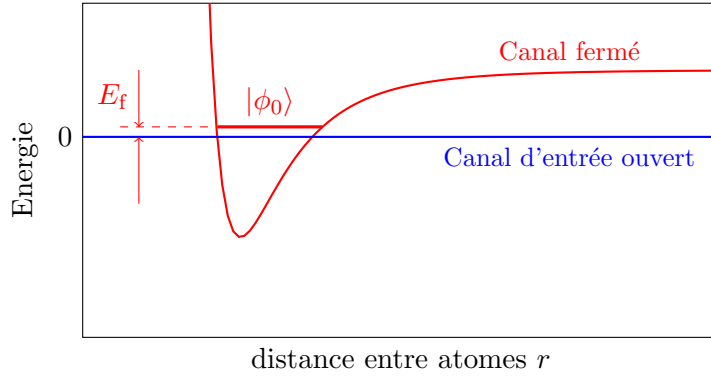


FIGURE 13. *Modèle simplifié d'une résonance de Fano–Feshbach : nous supposons qu'il n'y a pas d'interaction dans le canal d'entrée (canal ouvert). Par ailleurs, nous faisons l'approximation qu'un seul état lié du canal fermé contribue de manière significative à la résonance.*

similaire à ce que nous avons vu au paragraphe précédent dans le cadre des potentiels séparables ; nous noterons cet état $|\phi_0\rangle$ et son énergie E_f .

La fonction d'onde $\phi_0(\mathbf{r})$ est supposée normalisée, $\int |\phi_0(\mathbf{r})|^2 d^3r = 1$, et elle est "rigide" ; l'unique paramètre de contrôle dans tout ce qui va suivre est l'énergie E_f , qui peut être variée par exemple en changeant le champ magnétique ambiant. Cette énergie E_f est repérée par rapport au zéro d'énergie du canal ouvert, correspondant à une énergie cinétique incidente nulle.

Dans ce modèle, un état donné de la variable relative pour notre paire d'atomes est donc un spineur à deux composantes, donnant les amplitudes de probabilité pour les deux canaux :

$$\begin{pmatrix} \text{ouvert} \\ \text{fermé} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |\psi\rangle \\ |\phi\rangle \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad |\phi\rangle = \alpha|\phi_0\rangle. \quad (58)$$

Les inconnues sont la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ et le coefficient de proportionnalité α , qu'il s'agira de déterminer selon le problème étudié.

Nous noterons \hat{W} l'opérateur couplant le canal ouvert et le canal fermé ; nous supposons que cet opérateur est local en point de vue position et

donc caractérisé par une fonction $W(\mathbf{r})$. Tout comme la fonction d'onde de l'état lié $\phi_0(\mathbf{r})$, la fonction $W(\mathbf{r})$ est localisée au voisinage de l'origine, là où les couplages inter-canaux mentionnés dans la section 1 sont significatifs. Nous verrons d'ailleurs très bientôt que les résultats ne dépendent que du produit $W(\mathbf{r})\phi_0(\mathbf{r})$. Pour simplifier les notations, nous choisirons ce produit réel, mais notre démarche se généralise sans difficulté au cas complexe. Par ailleurs, nous le supposons isotrope de sorte que sa transformée de Fourier sera également isotrope. Cette hypothèse est correcte si l'état lié est formé dans un canal en onde s.

Un état propre d'énergie E du modèle à deux canaux doit donc satisfaire les deux équations couplées

$$\hat{H}_0|\psi\rangle + \hat{W}|\phi\rangle = E|\psi\rangle \quad (59)$$

$$\hat{W}|\psi\rangle + E_f|\phi\rangle = E|\phi\rangle. \quad (60)$$

Ce système de deux équations est valable aussi bien pour la recherche des états de diffusion, asymptotiquement libres et donc avec une énergie $E > 0$, que d'éventuels états liés à deux canaux, d'énergie $E < 0$.

4-2 Recherche des états de diffusion

Choisissons une énergie $E > 0$ et cherchons à résoudre le système (59-60). Intéressons-nous à la première de ces équations dans laquelle nous remplaçons $|\phi\rangle$ par sa valeur $\alpha|\phi_0\rangle$, sans chercher à déterminer le coefficient complexe α pour l'instant. Cette équation s'écrit

$$(E - \hat{H}_0)|\psi\rangle = \alpha\hat{W}|\phi_0\rangle \quad (61)$$

et peut être résolue par la technique habituelle des fonctions de Green que nous avons utilisée au chapitre 2. Elle est formellement identique à celle trouvée pour un potentiel séparable au paragraphe précédent (eq. 42) et nous allons donc la résoudre de la même façon, en adoptant le formalisme opératoire, plus économique en termes de notations. Nous introduisons comme au chapitre 2

$$\hat{G}_0(E) = \frac{1}{E - \hat{H}_0 + i0_+} \quad (62)$$

où nous avons ajouté comme précédemment une partie imaginaire infinitésimale et positive, correspondant à la fonction de Green avancée (ondes sphériques sortantes). Une solution particulière de l'équation (61) sans second membre est un état de moment bien défini $|\mathbf{k}\rangle$, c'est-à-dire l'onde plane $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, de sorte qu'une solution physiquement pertinente de (61) pour notre problème s'écrit

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = |\mathbf{k}\rangle + \alpha \hat{G}_0(E) \hat{W}|\phi_0\rangle. \quad (63)$$

Cette expression, similaire à l'équation (43) obtenue pour un potentiel séparable, constitue déjà un premier élément de réponse à notre problème de diffusion. L'expression ci-dessus a en effet la forme canonique d'un état stationnaire de diffusion avec une onde plane incidente de vecteur d'onde \mathbf{k} (avec $E = \hbar^2 k^2 / 2m_r$) et une onde diffusée. Une démarche identique à celle du chapitre 2 basée sur l'expression asymptotique de la fonction de Green $\mathcal{G}_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \langle \mathbf{r} | \hat{G}_0(E) | \mathbf{r}' \rangle$ conduit à la fonction d'onde asymptotique :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \alpha \frac{m_r}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int e^{-i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}'} W(\mathbf{r}') \phi_0(\mathbf{r}') d^3 r'. \quad (64)$$

Nous voyons apparaître ici la transformée de Fourier de la fonction $W(\mathbf{r})\phi_0(\mathbf{r})$, prise au point $\mathbf{k}_f = k\mathbf{r}/r$. Pour la suite, il sera utile d'introduire la fonction proportionnelle à cette transformée de Fourier :

$$g(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{m_r}{2\pi\hbar^2}} \int \phi_0(\mathbf{r}) W(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3 r \quad (65)$$

$$= \sqrt{\frac{m_r}{2\pi\hbar^2}} \langle \mathbf{k} | \hat{W} | \phi_0 \rangle. \quad (66)$$

Comme nous l'avons écrit plus haut, l'hypothèse de réalité et d'isotropie pour $\phi_0 W$ entraîne que g est également réelle et isotrope : $g(\mathbf{k}) = g(k)$.

L'amplitude de diffusion associée à l'état stationnaire de diffusion (64) s'écrit

$$f(k) = -\alpha \sqrt{\frac{m_r}{2\pi\hbar^2}} g(k), \quad (67)$$

et il nous faut maintenant trouver le coefficient α pour terminer notre étude du problème de diffusion.

Pour cela, nous reportons le résultat (63) pour $|\psi_{\mathbf{k}}\rangle$ dans la seconde équation du système (59-60) et nous trouvons

$$\hat{W}|\mathbf{k}\rangle + \alpha \hat{W} \hat{G}_0(E) \hat{W}|\phi_0\rangle + E_f \alpha |\phi_0\rangle = E \alpha |\phi_0\rangle. \quad (68)$$

Projetons cette équation sur $|\phi_0\rangle$ et regroupons les termes proportionnels à α pour arriver à l'expression explicite :

$$\alpha = \frac{\langle \phi_0 | \hat{W} | \mathbf{k} \rangle}{E - E_f - \langle \phi_0 | \hat{W} \hat{G}_0(E) \hat{W} | \phi_0 \rangle}. \quad (69)$$

Le numérateur de (69) fait lui aussi intervenir la transformée de Fourier de la fonction $\phi_0(\mathbf{r}) W(\mathbf{r})$ prise au point \mathbf{k} . L'élément de matrice intervenant au dénominateur s'écrit :

$$-\langle \phi_0 | \hat{W} \hat{G}_0(E) \hat{W} | \phi_0 \rangle = -\frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{|\langle \phi_0 | \hat{W} | \mathbf{q} \rangle|^2}{E - \varepsilon(\mathbf{q}) + i0_+} d^3 q, \quad (70)$$

où l'on a posé comme dans les cours précédents $\varepsilon(\mathbf{q}) = \hbar^2 q^2 / 2m_r$. Là encore, nous voyons apparaître la transformée de Fourier de $\phi_0(\mathbf{r}) W(\mathbf{r})$, cette fois-ci prise en un point générique \mathbf{q} .

Pour évaluer (70), utilisons l'égalité habituelle au sens des distributions :

$$\frac{1}{E - \varepsilon(\mathbf{q}) + i0_+} = \mathcal{P}\mathcal{P} \left(\frac{1}{E - \varepsilon(\mathbf{q})} \right) - i\pi \delta(E - \varepsilon(\mathbf{q})). \quad (71)$$

Intéressons-nous d'abord à la partie imaginaire de cette expression. On a $\delta(E - \frac{\hbar^2 q^2}{2m_r}) = \delta(k - q) \frac{m_r}{\hbar^2 q}$, ce qui conduit au résultat simple :

$$\text{partie imaginaire de (70)} : \quad ik g^2(k). \quad (72)$$

La partie réelle quant à elle ne peut pas être calculée explicitement à ce stade et nous poserons simplement, une fois l'intégrale angulaire effectuée :

$$\text{partie réelle de (70)} : \quad \delta E_f(k) = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{q^2}{q^2 - k^2} g^2(q) dq. \quad (73)$$

La valeur recherchée de α est donc :

$$\alpha = \frac{\sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m_r}} g(k)}{E - E_f + \delta E_f(k) + ik g^2(k)} \quad (74)$$

dont découle l'amplitude de diffusion (67) :

$$f(k) = \frac{g^2(k)}{E_f - \delta E_f(k) - E - ikg^2(k)}, \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r}. \quad (75)$$

Insistons sur le fait que dans le cadre du modèle de départ, nous n'avons fait aucune approximation à ce stade. Cette amplitude de diffusion doit donc vérifier toutes les propriétés requises, en particulier le théorème optique. On vérifie effectivement que

$$\frac{1}{f(k)} = \frac{E_f - \delta E_f(k) - E}{g^2(k)} - ik, \quad (76)$$

avec la partie imaginaire requise par l'unitarité.

4-3 Longueur de diffusion

La longueur de diffusion est définie comme $a = -\lim_{k \rightarrow 0} f(k)$, ce qui donne pour (75) :

$$a = -\frac{g_0^2}{E_f - \Delta} \quad \text{avec} \quad g_0 \equiv g(0) \quad (77)$$

et

$$\Delta \equiv \delta E_f(0) = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} g^2(q) dq, \quad (78)$$

la quantité Δ étant manifestement positive.

Le résultat (77), tracé sur la figure 14, est le premier enseignement de cette étude. On peut obtenir n'importe quelle valeur pour la longueur de diffusion, positive ou négative, en ajustant convenablement le paramètre de contrôle E_f . La résonance elle-même est obtenue en prenant

$$\text{résonance : } E_f = \Delta. \quad (79)$$

Cette position de la résonance n'est pas la prédiction naïve $E_f = 0$: la longueur de diffusion maximale (*i.e.* infinie) est obtenue en ajustant la position de l'état lié au dessus de l'énergie $E = 0$ du canal ouvert, avec l'expression formelle suivante pour le déplacement Δ [voir aussi (78)]

$$\Delta = -\langle \phi_0 | \hat{W} \hat{G}_0(0) \hat{W} | \phi_0 \rangle \geq 0. \quad (80)$$

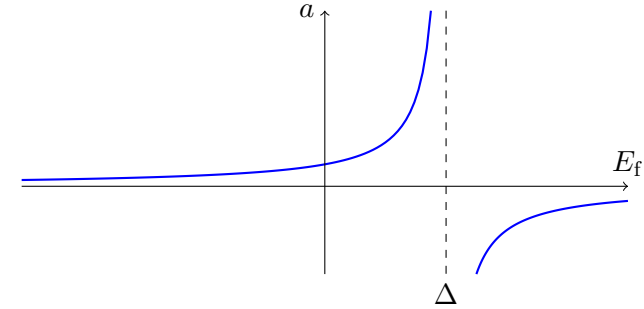


FIGURE 14. Variation de la longueur de diffusion a avec l'énergie E_f de l'état $|\phi_0\rangle$ pour notre modèle simple [Eq. (77)].

Dans le cadre de notre modèle, ce résultat est exact ; sa structure rappelle néanmoins la formule de perturbation au deuxième ordre de l'état $|\phi_0\rangle$, avec au numérateur le carré de l'élément de matrice de W qui connecte le canal fermé au canal ouvert, et au dénominateur l'énergie des états libres provenant de G_0 .

Nous étudierons au chapitre suivant les enseignements que l'on peut tirer de cette modélisation sur le plan physique.

Chapitre VI

Caractérisation d'une résonance de Fano–Feshbach

Nous poursuivons dans ce chapitre notre étude des résonances de Fano–Feshbach. Rappelons qu'il s'agit d'un processus mettant en jeu deux canaux de collision, l'un ouvert, l'autre fermé, dont on peut contrôler les énergies relatives et ainsi balayer la résonance. Grâce à cet outil remarquable, on peut désormais utiliser des gaz quantiques dilués pour aborder la physique des interactions fortes, avec une longueur de diffusion qui peut atteindre, voire dépasser, la distance moyenne entre particules.

Au chapitre précédent, nous avons présenté un modèle simple pour décrire une résonance de Fano–Feshbach, avec un canal ouvert sans interaction et un canal fermé décrit par un potentiel séparable associé à une fonction ϕ_0 . Nous avons montré qu'il conduisait bien à un comportement résonnant de la longueur de diffusion quand l'énergie E_f du canal fermé approchait le zéro d'énergie du canal ouvert. Nous souhaitons maintenant approfondir les prédictions de ce modèle pour dégager la notion importante de largeur de résonance et de clarifier la contribution du canal fermé. Nous passerons ensuite à la description de traitements plus quantitatifs de ces résonances, pour terminer par la présentation de quelques expériences récentes. Nous examinerons les principaux outils disponibles au laboratoire pour caractériser ces résonances et nous verrons qu'elles peuvent avoir des prolongements inattendus, en lien par exemple avec la théorie du chaos quantique.

Comme nous l'avons déjà indiqué au chapitre précédent, la littérature traitant des résonances de Fano–Feshbach dans les gaz atomiques est extrêmement vaste et il n'est pas possible de citer ici tous les travaux impor-

tants qui ont été menés. Nous renvoyons le lecteur intéressé vers les articles de revue de KÖHLER, GÓRAL et al. (2006), CHIN, GRIMM et al. (2010) et NAIDON & ENDO (2017).

1 Modélisation de la résonance

1-1 Les ingrédients du modèle

Le modèle introduit au chapitre précédent est fondé sur les éléments suivants (figure 1) :

- Dans le canal ouvert, les particules n'interagissent pas entre elles.
- Dans le canal fermé, le potentiel d'interaction est séparable, correspondant simplement au projecteur sur l'état localisé $\phi_0(\mathbf{r})$.
- Le couplage entre canal ouvert et canal fermé est décrit par le potentiel $\tilde{W}(\mathbf{r})$.

Dans ce modèle, un état donné de la variable relative pour notre paire d'atomes est un spineur à deux composantes, donnant les amplitudes de probabilité pour les deux canaux :

$$\begin{pmatrix} \text{ouvert} \\ \text{fermé} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |\psi\rangle \\ |\phi\rangle \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad |\phi\rangle = \alpha|\phi_0\rangle. \quad (1)$$

Les inconnues sont la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ et le coefficient de proportionnalité α , ces inconnues étant déterminées en résolvant l'équation aux va-

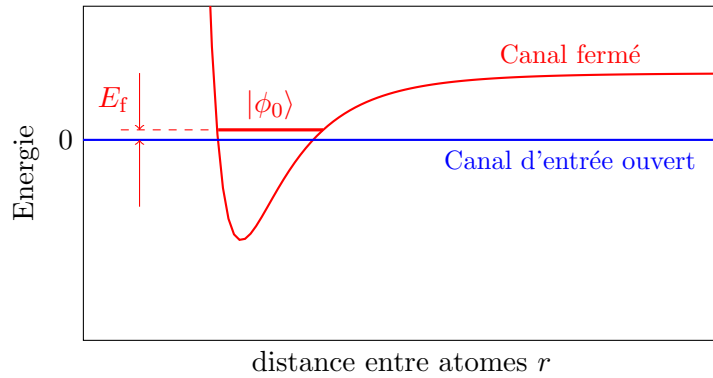


FIGURE 1. Modélisation d'une résonance de Fano–Feshbach. Nous supposons qu'il n'y a pas d'interaction dans le canal d'entrée (canal ouvert). Par ailleurs, nous faisons l'approximation qu'un seul état lié du canal fermé contribue de manière significative à la résonance.

leurs propres pour l'hamiltonien. Plus précisément, un état propre d'énergie E dans ce modèle à deux canaux satisfait les deux équations couplées

$$\hat{H}_0|\psi\rangle + \hat{W}|\phi\rangle = E|\psi\rangle \quad (2)$$

$$\hat{W}|\psi\rangle + E_f|\phi\rangle = E|\phi\rangle. \quad (3)$$

Le résultat principal de l'analyse menée au chapitre précédent est l'expression de $f(k)$, amplitude de diffusion en onde s :

$$f(k) = \frac{g^2(k)}{E_f - E + \langle \phi_0 | \hat{W} \hat{G}_0(E) \hat{W} | \phi_0 \rangle} \quad \text{avec} \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r}, \quad (4)$$

$$= \frac{g^2(k)}{E_f - E - \delta E_f(k) - ikg^2(k)}, \quad (5)$$

où le couplage $g(k)$ est relié à la transformée de Fourier du produit $W(\mathbf{r})\phi_0(\mathbf{r})$, supposé ici isotrope :

$$g(k) = \sqrt{\frac{m_r}{2\pi\hbar^2}} \int e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} W(\mathbf{r}) \phi_0(\mathbf{r}) d^3r = \sqrt{\frac{m_r}{2\pi\hbar^2}} \langle \mathbf{k} | \hat{W} | \phi_0 \rangle. \quad (6)$$

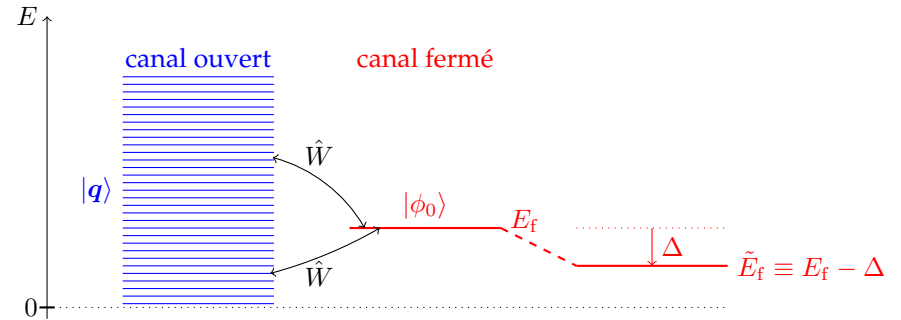


FIGURE 2. L'énergie du canal fermé est déplacée du fait de son couplage avec le continuum formé par le canal ouvert. La résonance se produit quand ce déplacement amène le niveau $|\phi_0\rangle$ à l'énergie nulle [cf. eq. (10)].

Le décalage en énergie $\delta E_f(k)$ est donné par

$$\delta E_f(k) = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{q^2}{q^2 - k^2} g^2(q) dq. \quad (7)$$

La limite $k \rightarrow 0$ de l'amplitude de diffusion $f(k)$ donne la longueur de diffusion

$$a = -\frac{g_0^2}{\tilde{E}_f} \quad \text{avec} \quad g_0 \equiv g(0), \quad \tilde{E}_f \equiv E_f - \Delta \quad (8)$$

et

$$\Delta \equiv \delta E_f(0) = -\langle \phi_0 | \hat{W} \hat{G}_0(0) \hat{W} | \phi_0 \rangle = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} g^2(q) dq. \quad (9)$$

L'expression (8) montre que la résonance $a = \pm\infty$ se produit quand on ajuste l'énergie du canal fermé à

$$\tilde{E}_f = E_f - \Delta = 0. \quad (10)$$

On aurait pu s'attendre naïvement à ce que la résonance se produise lorsque $E_f = 0$, c'est-à-dire lorsque l'énergie de l'état du canal fermé coïncide avec l'énergie asymptotique du canal ouvert, en l'occurrence $E = 0$.

Mais cela reviendrait à ignorer que le couplage entre les deux canaux déplace l'énergie de l'état du canal fermé.

Le décalage de la résonance à $E_f = \Delta$ s'explique simplement en considérant le déplacement en énergie de $|\phi_0\rangle$ à l'ordre 2 de la théorie des perturbations¹ (cf. figure 2) :

$$\begin{aligned} E_f^{(2)} &= E_f + \sum_{\mathbf{q}} \frac{|\langle \mathbf{q} | \hat{W} | \phi_0 \rangle|^2}{E_f - \epsilon_{\mathbf{q}}} \quad \text{avec} \quad \epsilon_{\mathbf{q}} = \frac{\hbar^2 q^2}{2m_r}, \\ &= E_f + \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{|\langle \mathbf{q} | \hat{W} | \phi_0 \rangle|^2}{E_f - \epsilon_{\mathbf{q}}} d^3q. \end{aligned} \quad (11)$$

À cet ordre de la théorie des perturbations, la résonance entre les deux canaux est attendue pour $E_f^{(2)} = 0$, c'est-à-dire

$$0 = E_f + \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{|\langle \mathbf{q} | \hat{W} | \phi_0 \rangle|^2}{-\epsilon_{\mathbf{q}}} d^3q \quad (12)$$

où l'on a pris $E_f = 0$ dans l'intégrale du membre de droite, puisque le numérateur de cette intégrale fait déjà intervenir le couplage à l'ordre 2. En utilisant la relation (6) entre l'élément de matrice $\langle \mathbf{q} | \hat{W} | \phi_0 \rangle$ et $g(q)$, on vérifie immédiatement que cette condition de résonance est équivalente à (10), c'est-à-dire $\tilde{E}_f = 0$.

Dans ce qui suit, nous utiliserons l'énergie "renormalisée" $\tilde{E}_f = E_f - \Delta$ plutôt que l'énergie "nue" E_f pour caractériser la position de l'état $|\phi_0\rangle$ au voisinage de la résonance.

1-2 Y a-t-il un état lié?

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, le problème de la diffusion à basse énergie est intimement lié à la recherche des états faiblement liés. Plus précisément, nous savons que pour une diffusion mono-canal, la divergence de a est associée à l'apparition d'un nouvel état lié : cet état apparaît quand a bascule des valeurs grandes et négatives vers les valeurs grandes et positives. Son énergie dans le régime des grandes valeurs

1. Le déplacement à l'ordre 1 est nul car on a supposé $\langle \phi_0 | \hat{W} | \phi_0 \rangle = 0$.

de a est donnée par

$$E_{\text{lie}} \approx -\frac{\hbar^2}{2m_r a^2}, \quad (13)$$

et sa fonction d'onde est

$$\psi_{\text{lie}}(\mathbf{r}) \approx \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad \text{avec} \quad \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m_r} = |E_{\text{lie}}|. \quad (14)$$

Ce résultat reste valable dans notre modèle à deux canaux, au moins au voisinage immédiat de la résonance.

La recherche explicite des états liés est menée dans l'appendice de ce chapitre. On y montre qu'il y a au plus un état lié et que son énergie (quand il existe) est donnée par le pôle de l'amplitude de diffusion (4), c'est-à-dire une énergie E satisfaisant l'équation :

$$E - \langle \phi_0 | \hat{W} \hat{G}_0(E) \hat{W} | \phi_0 \rangle = E_f. \quad (15)$$

On y montre également que cette équation n'admet de solution que si $\tilde{E}_f < 0$, c'est-à-dire que si la longueur de diffusion est positive. Cette situation est résumée sur la figure 3.

On peut retrouver ce résultat simplement à partir de l'amplitude de diffusion calculée² à l'ordre 1 en k , donc au voisinage immédiat de la résonance :

$$\text{ordre 1 en } k : \quad f(k) \approx \frac{g_0^2}{\tilde{E}_f - ikg_0^2} \quad (17)$$

À cet ordre en k , la fonction $f(k)$ admet un pôle unique en $k = i\kappa$ avec $\kappa = -\tilde{E}_f/g_0^2 = 1/a$, de sorte que l'état correspondant³ $\propto e^{i\kappa r}/r = e^{-\kappa r}/r$ n'est décroissant à l'infini que si $\kappa > 0$, donc $a > 0$. L'énergie de l'état lié est alors bien donnée par la loi "universelle" (13) à cet ordre du calcul.

Notons par ailleurs que la portée $1/\kappa = a$ de la fonction d'onde de l'état lié est très grande dans le régime proche de résonance. Elle dépasse donc

2. On vérifiera que du fait de la symétrie sphérique de la fonction $W\phi_0$, sa transformée de Fourier

$$g(q) = \frac{2\pi}{q} \int_0^{+\infty} \sin(qr) W(r) \phi_0(r) r dr \quad (16)$$

à un développement de Taylor n'incluant que des puissances paires de q .

3. Rappelons que c'est $e^{i\kappa r}/r$ et non $e^{-i\kappa r}/r$ que nous avons sélectionné en prenant la fonction de Green avancée.

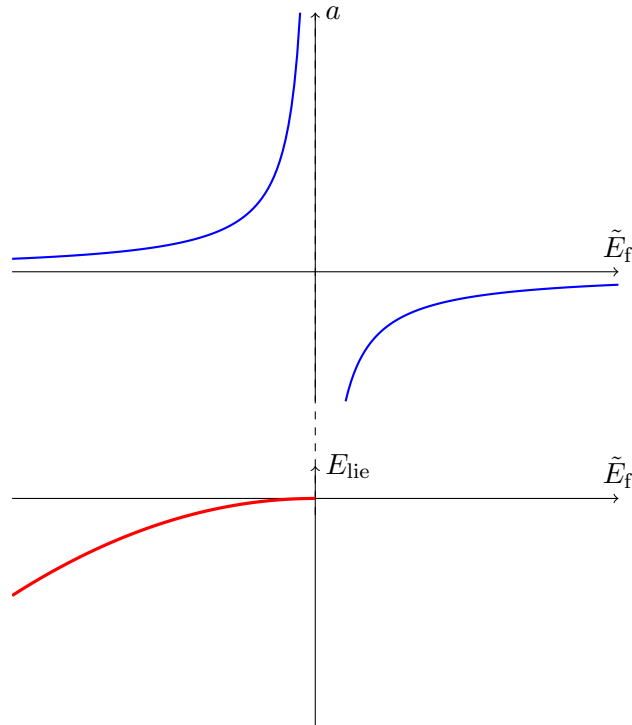


FIGURE 3. Haut : variation de la longueur de diffusion a avec l'énergie renormalisée \tilde{E}_f de l'état $|\phi_0\rangle$ [Eq. (8)]. Bas : variation de l'énergie de l'état lié selon la loi "universelle" (13). L'état lié apparaît dans le domaine $\tilde{E}_f < 0$, correspondant aux valeurs positives de a . La limite de validité de cette loi universelle est discutée en § 2.

celle de l'état $|\phi_0\rangle$ du canal fermé qui est une quantité fixée. Par conséquent, on s'attend à ce que l'état lié soit essentiellement porté par le canal ouvert dans ce régime. Nous vérifierons et préciserons ce point dans la prochaine section.

1-3 Structure de la résonance

Avant d'aller plus loin dans l'exploration de notre modèle, il est utile de vérifier que la forme (5) trouvée pour l'amplitude de diffusion correspond bien aux expressions canoniques données dans la littérature. Commençons par LANDAU & LIFSHITZ (1975), qui proposent l'écriture suivante au voisinage d'une résonance de diffusion [leur eq. (134.17)] :

$$f(k) = -\alpha - \frac{\hbar\gamma}{\sqrt{2m_r} (E - E_0 + i\gamma\sqrt{E})}, \quad (18)$$

où α représente la longueur de diffusion "de fond" (*background scattering length*) prise nulle dans notre modèle. Notre résultat (5) se ramène à la forme de LANDAU & LIFSHITZ (1975) quand on prend les limites à k petit : $g(k) \rightarrow g_0$, $\delta E_f(k) \rightarrow \Delta$; il suffit alors de poser $E_0 = E_f - \Delta$ et de définir la largeur γ par :

$$\frac{\hbar\gamma}{\sqrt{2m_r}} = g_0^2, \quad (19)$$

pour identifier (5) et (18).

Très récemment, NAIDON & PRICOUPENKO (2019) ont fait une analyse critique des traitements utilisés jusqu'ici pour les résonances de Fano–Feshbach en physique atomique. Ils utilisent la forme suivante pour la longueur de diffusion [leur eq. (17)] :

$$a = a_{\text{bg}} - \frac{\lim_{k \rightarrow 0} \Gamma/2k}{E_m + \Delta} \quad (20)$$

où a_{bg} est là aussi la longueur de diffusion "de fond". Cela correspond à notre expression (8) avec la même définition de Δ (au signe près), l'identification $E_m \equiv E_f$ et la définition de la largeur Γ :

$$\Gamma = 2kg_0^2. \quad (21)$$

Dans les deux cas cités ci-dessus, les largeurs γ et Γ sont des quantités dimensionnées, proportionnelles à notre paramètre g_0^2 . Pour définir sans ambiguïté la notion de résonance large et de résonance étroite, il est préférable d'utiliser un nombre sans dimension, c'est-à-dire comparer γ ou Γ à une quantité physiquement pertinente et de même dimension. C'est ce que nous allons faire dans le paragraphe qui suit.

1-4 La largeur de la résonance

Une résonance de Fano–Feshbach conduit à une divergence de la longueur de diffusion vers les valeurs positives et négatives selon le signe de \tilde{E}_f . Elle conduit en particulier au régime universel d'une résonance à énergie nulle du cas mono-canal, avec un état lié d'énergie $\approx -\hbar^2/2m_r a^2$ quand \tilde{E}_f est suffisamment proche de 0 et négatif. Pour mieux caractériser une résonance de Fano–Feshbach, il faut maintenant préciser sa largeur, c'est-à-dire le domaine sur lequel le régime universel s'applique.

Nous allons pour cela partir d'une valeur "raisonnable" pour a ; nous pouvons utiliser la longueur $R_{\text{vdW}} = \frac{1}{2} (2m_r C_6/\hbar^2)^{1/4}$ introduite au chapitre 4 pour l'interaction de van der Waals. On peut supposer que le canal ouvert, que nous avons pris ici sans interaction pour simplifier les calculs, possède en fait une longueur de diffusion de cet ordre. La question importante à ce stade est la suivante : le régime universel peut-il couvrir toutes les valeurs de $|a|$ depuis l'infini jusqu'à $\sim R_{\text{vdW}}$ ou s'interrompt-il bien avant ? Nous allons voir que la réponse à cette question dépend de la force du couplage entre les deux canaux.

Pour caractériser la force du couplage de notre modèle, nous allons utiliser l'énergie Δ définie en (9), dont nous avons vu qu'elle correspondait au déplacement de l'état du canal fermé induit par le couplage \hat{W} , à l'ordre deux de la théorie des perturbations. Il sera utile de relier cette énergie Δ au paramètre g_0^2 qui entre dans l'expression de a [cf. (8)]; pour cela, faisons l'hypothèse que le produit $W(r)\phi_0(r)$ a lui-même une extension spatiale de l'ordre de R_{vdW} , c'est-à-dire une extension $\sim 1/R_{\text{vdW}}$ pour sa transformée de Fourier $g(q)$ définie en (6). Comme l'énergie Δ définie en (9) fait

intervenir l'intégrale sur q de $g^2(q)$, on en déduit :

$$\Delta \sim \frac{g_0^2}{R_{\text{vdW}}}. \quad (22)$$

Dans ce qui suit, nous supposons pour simplifier que la relation ci-dessus est une égalité. L'introduction d'un facteur multiplicatif d'ordre 1 ne changerait rien à nos conclusions.

Le problème de van der Waals fournit une échelle d'énergie naturelle, $E_{\text{vdW}} = \hbar^2/(2m_r R_{\text{vdW}}^2)$, et il est donc naturel de mesurer l'énergie Δ avec cette échelle. Nous expliquerons en détail dans la section 2 pourquoi le rapport Δ/E_{vdW} est déterminant pour caractériser la nature de la résonance. Plus précisément, nous utiliserons la classification suivante :

$$\text{Résonance large : } \Delta \gg E_{\text{vdW}}, \quad (23)$$

$$\text{Résonance étroite : } \Delta \ll E_{\text{vdW}}. \quad (24)$$

Nous pouvons d'ores et déjà en donner une justification qualitative en revenant à l'expression (5) de l'amplitude de diffusion $f(k)$. Les valeurs physiquement intéressantes de k sont $\lesssim 1/R_{\text{vdW}}$ puisqu'au delà de cette valeur, les contributions des autres ondes partielles deviennent significatives. À l'ordre 0 en k , on a $f(k) = -a$ que nous avons déjà commenté. À l'ordre 1 en k , $E_f - \delta E_f(k) = E_f - \Delta = \tilde{E}_f$, $g(k) = g_0$, $E = 0$ et on trouve

$$\text{ordre 1 en } k : \quad f(k) = \frac{g_0^2}{\tilde{E}_f - ikg_0^2} \quad (25)$$

qui conduit au régime "universel". Regardons maintenant les corrections possibles à l'ordre 2 en k qui sont de deux natures :

- Le développement de Taylor de $g^2(k)$ et de $\delta E_f(k)$: si on prend une fonction $g(k)$ variant doucement à l'échelle de $1/R_{\text{vdW}}$, on ne s'attend pas à ce que ces corrections, qui sont de type *portée effective*, jouent un rôle différent de celui qu'elles ont pour une diffusion mono-canal.
- L'énergie $E = \hbar^2 k^2/2m_r$ qu'il s'agit de comparer au terme linéaire ikg_0^2 pour k allant jusqu'à la valeur $1/R_{\text{vdW}}$. On constate alors immédiatement que cet terme est négligeable pour une résonance large, alors qu'il est dominant pour une résonance étroite.

On s'attend donc – et cela sera confirmé en § 2 – à ce que pour une résonance large, les propriétés de la résonance de collision soient similaires à

celles d'une résonance à énergie nulle mono-canal. On peut alors se limiter à l'expression (25) de l'amplitude de diffusion, qui s'écrit

$$\text{Rés. large : } f(k) \approx \frac{-a}{1 + ika} \quad \text{avec } a = -\frac{g_0^2}{\tilde{E}_f} \quad (26)$$

pour toutes les valeurs de k jusqu'à R_{vdW}^{-1} .

Au contraire pour une résonance étroite, seule la proximité immédiate de $\tilde{E}_f = 0$, avec des grandes longueurs de diffusion et des valeurs de k associées très faibles, pourra être décrite avec le formalisme d'une résonance mono-canal. Dès que l'on sort de ce domaine, il faut revenir à la description en termes de canaux couplés; en particulier, la contribution du canal fermé domine celle du canal ouvert pour l'état lié associé à la résonance de diffusion. L'amplitude de diffusion s'écrit dans ce cas (PETROV 2003) :

$$\text{Rés. étroite : } f(k) \approx \frac{-a}{1 + ika + k^2 R_* a} \quad \text{avec } R_* \equiv \frac{\hbar^2}{2m_r g_0^2}. \quad (27)$$

Pour une résonance étroite, la longueur R_* est beaucoup plus grande que R_{vdW} et le terme quadratique au dénominateur de (27) devient dominant même pour des valeurs relativement faibles de k .

Lien avec d'autres paramétrisations. Le paramètre sans dimension Δ/E_{vdW} utilisé ici est équivalent à celui introduit par NAIDON & ENDO (2017) :

$$\frac{\Delta}{E_{\text{vdW}}} \sim \frac{R_{\text{vdW}}}{R_*}. \quad (28)$$

On pourra vérifier que ce paramètre coïncide également avec le paramètre s_{res} introduit par CHIN, GRIMM et al. (2010) [leur équation (35)], une fois éliminées les références à la longueur de diffusion de fond a_{bg} et au moment magnétique des atomes. Le tableau 1 donne la largeur de ce paramètre $s_{\text{res}} \approx \Delta/E_{\text{vdW}}$ pour quelques résonances de Fano–Feshbach connues pour les atomes alcalins.

Atome	B [G]	a_{bg} [a_0]	s_{res}
^6Li	834.1	-1405	59
	690.4	-1727	29
	811.2	-1490	46
^7Li	736.8	-25	0.80
^{23}Na	907	63	0.09
^{39}K	402.4	-29	2.1
^{40}K	224.2	174	2.7
^{85}Rb	155.04	-443	28
^{87}Rb	1007.4	100	0.13
^{133}Cs	48.0	926	0.67

TABLE 1. Largeur s_{res} de quelques résonances de Fano–Feshbach pour les atomes alcalins. Nous reproduisons ici les valeurs données par CHIN, GRIMM et al. (2010) pour leur paramètre sans dimension s_{res} qui coïncide pratiquement avec notre $g_0^2/(R_{\text{vdW}} E_{\text{vdW}}) \approx \Delta/E_{\text{vdW}}$.

1-5 Domaine utile pour les paramètres du modèle

Notre traitement de la résonance de Fano–Feshbach repose sur deux paramètres sans dimensions

$$\frac{\Delta}{E_{\text{vdW}}} \quad \text{et} \quad \frac{\tilde{E}_f}{E_{\text{vdW}}}. \quad (29)$$

Le premier caractérise la force du couplage, le second l'écart à la résonance. Nous allons voir que deux contraintes existent sur le domaine utile pour ces paramètres.

Critère 1 : Notre traitement repose sur l'hypothèse que la résonance décrite par le couplage à l'état lié $|\phi_0\rangle$ est isolée. Cette hypothèse n'a de sens que si le déplacement Δ de l'état lié considéré est suffisamment faible pour ne pas l'amener au voisinage d'autres états liés. Or, cet état est généralement le dernier ou l'avant-dernier état lié du canal fermé. Nous avons vu au chapitre 4 que l'écart en énergie entre les deux derniers états liés varie entre 40 et 200 E_{vdW} (cette structure est rappelée en figure 4). Par sécurité,

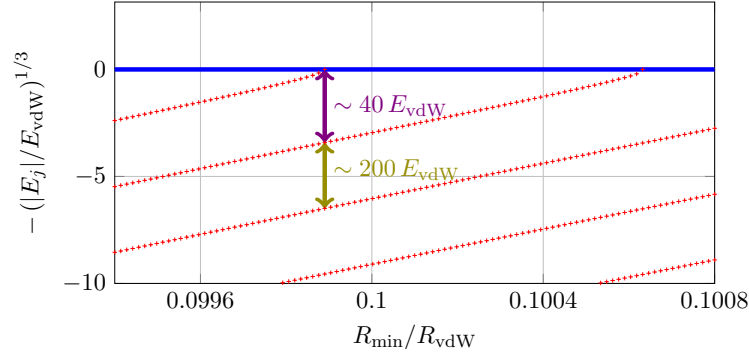


FIGURE 4. Critère 1. Énergies des derniers états liés dans un potentiel de van der Waals (cf. chapitre 4). Si on utilise le dernier état lié du canal fermé pour induire la résonance de Fano–Feshbach, le modèle utilisé dans ce chapitre n’a de sens que si on limite le déplacement Δ à moins d’une centaine de E_{vdW} .

nous prendrons comme plage de variation de Δ la valeur typique

$$\frac{\Delta}{E_{\text{vdW}}} \lesssim 100. \quad (30)$$

Au delà de cette valeur, il est possible qu’un autre état lié, non pris en compte dans le modèle, soit plus proche du seuil $E = 0$ du canal ouvert; notre modèle perdrait alors son intérêt. On vérifiera que les valeurs de $s_{\text{res}} \approx \Delta/E_{\text{vdW}}$ données dans la table 1 satisfont bien cette inégalité.

Critère 2. En utilisant l’estimation (22) de l’énergie Δ , la valeur (8) de la longueur de diffusion peut s’écrire :

$$\frac{a}{R_{\text{vdW}}} \sim \frac{\Delta}{\tilde{E}_f}. \quad (31)$$

Or notre modèle vise à décrire une résonance de la longueur de diffusion, donc des valeurs de a supérieures *a priori* à la valeur typique R_{vdW} . Il nous faut donc restreindre l’amplitude de variation de $|\tilde{E}_f|$ à l’intervalle

$$|\tilde{E}_f| \lesssim \Delta. \quad (32)$$

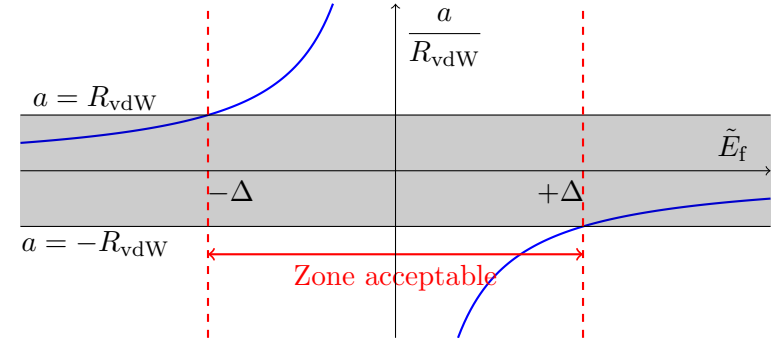


FIGURE 5. Critère 2. Domaine de validité $|\tilde{E}_f| \lesssim \Delta$ imposé par la condition $|a| \gtrsim R_{\text{vdW}}$ [cf. (32)].

Au delà de cet intervalle, tracé en figure 5, les valeurs trouvées pour a seraient anormalement basses et probablement peu significatives en comparaison avec une longueur de diffusion de fond typique.

2 Résonances larges, résonances étroites

2-1 Côté $a > 0$ et énergie de l’état lié

Nous allons nous concentrer dans ce paragraphe sur le cas des longueurs de diffusion positives, c’est-à-dire $\tilde{E}_f < 0$. Notre point de départ va être l’amplitude de diffusion (5), que nous récrivons après avoir pris la limite à k petit : $g(k) \rightarrow g_0$, $\delta E_f(k) \rightarrow \Delta$, comme suggéré par la comparaison avec le résultat de LANDAU & LIFSHITZ (1975) faite au paragraphe précédent :

$$f(k) \approx \frac{g_0^2}{\tilde{E}_f - E - ikg_0^2}, \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r}. \quad (33)$$

Remarquons que cette expression ne résulte pas d’un développement systématique de $f(k)$ à l’ordre 2 en k puisqu’il faudrait inclure en principe à cet ordre des corrections à g_0 et à Δ :

$$g(k) = g_0 (1 + \nu k^2 + \dots), \quad \delta E_f(k) = \Delta (1 + \nu' k^2 + \dots) \quad (34)$$

avec $\nu, \nu' \sim R_{\text{vdW}}^2$. Toutefois, nous allons pouvoir dégager les éléments principaux avec cette version simplifiée, les corrections supplémentaires liées aux variations de $g(k)$ et $\delta E_f(k)$ étant de même nature que celles induites par le terme de portée effective dans le cas mono-canal.

Les énergies (approchées) des états liés s'obtiennent en cherchant les pôles de cette amplitude de diffusion. Posons donc $k = i\kappa$ et cherchons les solutions avec κ réel positif, de sorte que la fonction d'onde $e^{ikr}/r = e^{-\kappa r}/r$ soit physiquement acceptable (*i.e.* normalisable). Nous devons résoudre l'équation du second degré en κ :

$$\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m_r} + g_0^2 \kappa + \tilde{E}_f = 0. \quad (35)$$

Introduisons la quantité sans dimension $X = \kappa R_{\text{vdW}}$ qui permet de ré-écrire cette équation sous la forme :

$$X^2 + \left(\frac{\Delta}{E_{\text{vdW}}} \right) X + \left(\frac{\tilde{E}_f}{E_{\text{vdW}}} \right) = 0, \quad (36)$$

où nous avons supposé que (22) était exacte pour simplifier les notations. L'énergie de l'état lié s'écrit en fonction de X :

$$\frac{E_{\text{lie}}}{E_{\text{vdW}}} = -\kappa^2 R_{\text{vdW}}^2 = -X^2. \quad (37)$$

Rappelons que nous cherchons à voir de quelle manière le paramètre κ passe de la valeur 0 à résonance à la valeur "typique" $\sim 1/R_{\text{vdW}}$: nous nous intéressons donc aux valeurs de l'inconnue X comprises entre 0 et 1.

L'équation (36) admet une solution positive (unique) si et seulement si $\tilde{E}_f < 0$:

$$2X = -\frac{\Delta}{E_{\text{vdW}}} + \sqrt{\left(\frac{\Delta}{E_{\text{vdW}}} \right)^2 - 4 \frac{\tilde{E}_f}{E_{\text{vdW}}}}, \quad (38)$$

dont nous allons maintenant discuter les variations. Remarquons tout d'abord qu'au voisinage immédiat de la résonance, c'est-à-dire pour \tilde{E}_f petit, cette solution s'écrit [cf. (8)]

$$4|\tilde{E}_f| \ll \frac{\Delta^2}{E_{\text{vdW}}} : \quad X \approx -\frac{\tilde{E}_f}{\Delta} \Leftrightarrow \kappa \approx \frac{1}{a}. \quad (39)$$

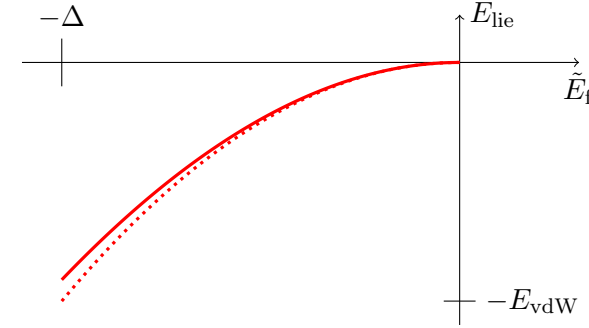


FIGURE 6. Courbe continue : variation de l'énergie de l'état lié avec \tilde{E}_f déduite de (37-38), pour une résonance large ($\Delta = 20 E_{\text{vdW}}$). L'approximation $E_{\text{lie}} = -\hbar^2/2m_r a^2$, tracée en pointillés, est valable sur toute la plage accessible de \tilde{E}_f , c'est-à-dire pour a variant entre R_{vdW} et $+\infty$.

On retrouve donc le résultat

$$E_{\text{lie}} \approx -\frac{\hbar^2}{2m_r a^2}, \quad (40)$$

c'est-à-dire la loi universelle reliant longueur de diffusion et énergie du dernier état lié quand il est proche de la limite de dissociation.

Pour aller plus loin, nous allons distinguer les deux cas d'une résonance large ($\Delta \gg E_{\text{vdW}}$) et d'une résonance étroite ($\Delta \ll E_{\text{vdW}}$).

Résonance large $\Delta \gg E_{\text{vdW}}$. Dans ce cas, le développement limité (39) peut être étendu à toute la plage d'énergie pertinente de $|\tilde{E}_f|$, comprise entre 0 et Δ . Quand $|\tilde{E}_f|$ atteint la valeur Δ , on a $X \sim 1$ et donc $\kappa \sim 1/R_{\text{vdW}}$. Le régime universel (40) s'étend donc à toutes les valeurs de la longueur de diffusion a , depuis R_{vdW} jusqu'à $+\infty$ (figure 6).

Résonance étroite $\Delta \ll E_{\text{vdW}}$. Dans ce cas, le développement limité cesse d'être valable pour

$$|\tilde{E}_f| \sim \frac{\Delta^2}{E_{\text{vdW}}} \Leftrightarrow \frac{a}{R_{\text{vdW}}} \sim \frac{E_{\text{vdW}}}{\Delta} \gg 1, \quad (41)$$

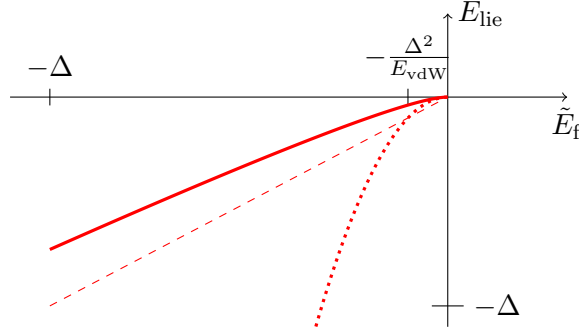


FIGURE 7. Courbe continue : variation de l'énergie de l'état lié avec \tilde{E}_f déduite de (37-38), pour une résonance étroite ($\Delta = 0.1 E_{\text{vdW}}$). L'approximation $E_{\text{lie}} = -\hbar^2/2m_r a^2$, tracée en pointillés, n'est valable que sur une faible plage : $|\tilde{E}_f| < \Delta^2/E_{\text{vdW}}$. Sur le reste de la plage accessible pour \tilde{E}_f , l'énergie de l'état lié varie à peu près linéairement, comme prédit en (43) et tracé en tireté.

et on bascule ensuite sur un autre régime, non universel :

$$\frac{\Delta^2}{E_{\text{vdW}}} \ll |\tilde{E}_f| \lesssim \Delta : \quad X \approx \sqrt{|\tilde{E}_f|/E_{\text{vdW}}} \Leftrightarrow \hbar\kappa \approx \sqrt{2m_r|\tilde{E}_f|} \quad (42)$$

où nous avons pris en compte la limitation (32) sur \tilde{E}_f . Ceci donne pour l'énergie de l'état lié (cf. figure 7) :

$$E_{\text{lie}} = -\frac{\hbar^2\kappa^2}{2m_r} \approx \tilde{E}_f. \quad (43)$$

L'état est beaucoup moins lié que ce qu'on attendrait si la prédiction universelle $\hbar^2/2m_r a^2$ s'appliquait. En fait, l'énergie de l'état lié trouvée en (43) est égale à celle de l'état du canal fermé, une fois le déplacement Δ pris en compte. Dans ce régime, les prédictions sont très différentes du résultat mono-canal et l'état lié se concentre essentiellement sur le canal fermé, comme nous allons le voir maintenant.

2-2 La population du canal fermé

Continuons notre étude de l'état lié pour nous concentrer maintenant sur sa composition : comment les amplitudes de probabilité se répartissent-elles entre canal ouvert et canal fermé ?

Revenons au spineur à deux composantes qui définit cet état :

$$\begin{pmatrix} \text{ouvert} \\ \text{fermé} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |\psi\rangle \\ |\phi\rangle \end{pmatrix} = \alpha \begin{pmatrix} \hat{G}_0(E) \hat{W} |\phi_0\rangle \\ |\phi_0\rangle \end{pmatrix} \quad (44)$$

Le coefficient α est sans importance ici, puisqu'il sert simplement à normaliser l'état global. Nous nous intéressons plutôt au poids du canal fermé :

$$\frac{\Pi_f}{\Pi_o + \Pi_f} = \frac{1}{1 + \langle \phi_0 | \hat{W} \hat{G}_0^2(E) \hat{W} | \phi_0 \rangle}, \quad (45)$$

avec $E = -\hbar^2\kappa^2/2m_r$.

Le calcul de l'élément de matrice figurant au dénominateur de (45) se mène de façon similaire à ce que nous avons fait au chapitre précédent. En insérant une relation de fermeture sur les moments \mathbf{q} et en exprimant $\langle \phi_0 | \hat{W} | \mathbf{q} \rangle$ en fonction de $g(q)$, nous arrivons à

$$\langle \phi_0 | \hat{W} \hat{G}_0^2(E) \hat{W} | \phi_0 \rangle = \frac{8m_r}{\pi\hbar^2} \int \frac{q^2 g^2(q)}{(q^2 + \kappa^2)^2} dq. \quad (46)$$

L'intégrale ci-dessus est divergente en $q = 0$ si on prend $\kappa = 0$. Pour κ petit et non nul, elle est convergente et dominée par les faibles valeurs de q . On peut donc prendre dans cette intégrale $g(q) \approx g(0) \equiv g_0$ pour arriver à :

$$\langle \phi_0 | \hat{W} \hat{G}_0^2(E) \hat{W} | \phi_0 \rangle = \frac{2m_r g_0^2}{\hbar^2 \kappa} = \frac{1}{X} \frac{\Delta}{E_{\text{vdW}}}, \quad (47)$$

et donc :

$$\frac{\Pi_f}{\Pi_o + \Pi_f} = \frac{X}{\frac{\Delta}{E_{\text{vdW}}} + X} = \frac{\sqrt{1+u} - 1}{\sqrt{1+u} + 1}, \quad u = -4 \frac{\tilde{E}_f E_{\text{vdW}}}{\Delta^2} > 0. \quad (48)$$

Deux exemples de variation pour $\Delta/E_{\text{vdW}} = 0.1$ (résonance étroite) et $\Delta/E_{\text{vdW}} = 20$ (résonance large) sont tracés en figure 8.

Reprenons la distinction entre résonance large et résonance étroite établie au paragraphe précédent :

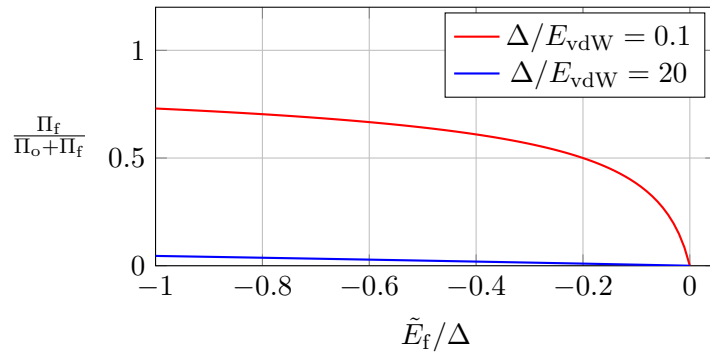


FIGURE 8. Variation de la fraction de population dans le canal fermé pour l'état lié trouvé quand $\tilde{E}_f < 0$ [cf. (48)].

- Pour une résonance large, $\Delta/E_{\text{vdW}} \gg 1$, ce poids relatif reste petit devant 1 jusqu'à ce que $|\tilde{E}_f|$ atteigne sa valeur maximale d'ordre Δ . La résonance est donc dominée par le canal ouvert.
- Pour une résonance étroite, $\Delta/E_{\text{vdW}} \ll 1$, la population du canal ouvert n'est dominante qu'au voisinage immédiat de la résonance $|\tilde{E}_f| \lesssim 2\Delta^2/E_{\text{vdW}}$. Le canal fermé devient prédominant quand $|\tilde{E}_f|$ dépasse cette valeur, c'est-à-dire quand on quitte le régime universel pour la variation de l'énergie de l'état lié [cf. (41)].

Le bilan de cette étude est donc qu'il y a une correspondance parfaite entre le fait qu'une résonance soit intégralement dominée par le canal ouvert et le fait qu'elle soit large au sens $\Delta \gg E_{\text{vdW}}$. En pratique, il est souvent plus facile de tester le premier critère, c'est-à-dire déterminer le canal dominant, comme expliqué par CHIN, GRIMM et al. (2010).

2-3 Côté $a < 0$ et forme de la résonance

Intéressons-nous maintenant au côté $a < 0$ de la résonance, pour lequel on n'attend pas d'état lié. Ce cas correspond à la situation où l'énergie "perturbée" \tilde{E}_f de l'état $|\phi_0\rangle$ est au dessus du seuil du canal ouvert. La question à laquelle nous souhaitons répondre porte sur la structure de la section ef-

ficace de collision $\sigma(E)$ quand on varie l'énergie E . S'agit-il d'une fonction simplement décroissante de E comme pour une résonance mono-canal à énergie nulle, ou présente-t-elle une structure piquée pour une énergie E^* voisine de \tilde{E}_f ? La réponse à cette question dépend là encore de la nature de la résonance, large ou étroite.

Notre point de départ est l'amplitude de diffusion (33) dont nous déduisons la section efficace (pour des bosons polarisés) :

$$\sigma(E) = 8\pi|f(E)|^2 = \frac{8\pi g_0^4}{(E - \tilde{E}_f)^2 + (2m_r g_0^4/\hbar^2)E}. \quad (49)$$

Le dénominateur est une fonction quadratique de E et il est minimum en

$$E^* = \tilde{E}_f - \frac{\Delta^2}{2E_{\text{vdW}}}, \quad (50)$$

un point qui correspond donc à un maximum de la section efficace.

Reprenons notre distinction entre résonance large et résonance étroite.

- Pour une résonance large, $\Delta \gg E_{\text{vdW}}$ et pour le domaine physiquement pertinent $|\tilde{E}_f| \lesssim \Delta$, le maximum est atteint pour une énergie négative. Cela signifie que dans la région $E \geq 0$, la section efficace $\sigma(E)$ est maximale en 0 et est une fonction décroissante de E . Là encore, cela correspond au régime universel attendu pour un problème mono-canal quand un état lié est sur le point d'apparaître.
- Pour une résonance étroite, $\Delta \ll E_{\text{vdW}}$, deux cas sont possibles, comme illustré sur la figure 9 :
 - Dans le domaine très proche de la résonance $\tilde{E}_f < \Delta^2/2E_{\text{vdW}}$, on retrouve là aussi le comportement universel, avec une section efficace qui décroît quand l'énergie de collision E augmente.
 - En dehors de ce domaine, pour $\Delta^2/2E_{\text{vdW}} < \tilde{E}_f \lesssim \Delta$, le minimum E^* est situé dans la partie $E > 0$, plus précisément en un point proche de \tilde{E}_f . La section efficace a donc un comportement résonant en $E^* \approx \tilde{E}_f$. Ce comportement propre aux résonances de Fano–Feshbach étroites est très différent du régime universel et il rappelle celui d'une résonance de forme.

Pour conclure, signalons un point important en lien avec la formule très couramment utilisée :

$$a = a_{\text{bg}} \left(1 - \frac{B_1}{B - B_0} \right) = a_{\text{bg}} - \frac{a_{\text{bg}} B_1 \delta\mu}{\tilde{E}_f}, \quad (51)$$

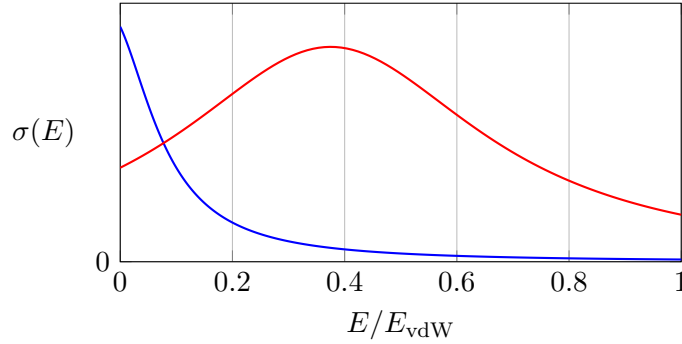


FIGURE 9. Section efficace de collision dans le cas d'une résonance étroite ($\Delta = 0.5 E_{vdW}$). Pour un petit désaccord \tilde{E}_f (ici $\tilde{E}_f = 0.1 E_{vdW}$ pour la courbe bleue), la section efficace est maximale à énergie incidente nulle. Pour un plus grand désaccord ($\tilde{E}_f = 0.5 E_{vdW}$ pour la courbe rouge), la section efficace présente un maximum pour une énergie incidente non nulle.

qui nous conduit à identifier $a_{bg} B_1 \delta\mu$ avec notre paramètre g_0^2 . Sur la formule initiale, il est tentant de dire qu'une résonance sera large si B_1 est grand (typiquement plusieurs Gauss). Mais l'étude qui précède montre que le paramètre important n'est pas B_1 , mais le produit $a_{bg} B_1 \delta\mu$, qui est proportionnel à notre paramètre Δ . Si a_{bg} est anormalement basse, le champ B_1 peut être grand bien que la résonance de Fano–Feshbach présente toutes les caractéristiques d'une résonance étroite. On rencontre cette situation pour l'isotope 7 du lithium (boson) préparé dans son état magnétique le plus bas. Comme indiqué dans la table 1, cet atome présente une résonance pour $B_0 = 737\text{ G}$; le champ B_1 correspondant vaut 192 G , ce qui est considérable (KHAYKOVICH, SCHRECK et al. 2002). Mais la longueur de diffusion $a_{bg} = -1.3\text{ nm}$ est relativement faible si bien que cette résonance ne peut pas être considérée comme large ($s_{res} \approx \Delta/E_{vdW} \approx 1$).

3 Approches quantitatives

Le modèle que nous avons développé ci-dessus supposait que les atomes n'interagissaient pas dans le canal ouvert. Cela nous a permis de mener les calculs de manière quasi-analytique et de dégager les notions essentielles d'universalité et de largeur de résonance. Pour aller plus loin, il faut bien sûr enrichir la description de la collision et en premier lieu prendre en compte l'interaction dans le canal ouvert qui conduit, en absence de couplage avec le canal fermé, à la longueur de diffusion "de fond" a_{bg} . Dans un deuxième temps, il faut également aller au delà de l'approximation de la résonance isolée, qui a consisté à ne garder dans le canal fermé que le seul état $|\phi_0\rangle$.

3-1 L'approche "résonance isolée" standard

Cette approche est décrite dans plusieurs articles et ouvrages. Dans le cadre de la physique des atomes froids, indiquons par exemple MOERDIJK, VERHAAR et al. (1995), GORAL, KOEHLER et al. (2004), et récemment NAIDON & PRICOUPENKO (2019). On pourra aussi consulter le traitement détaillé et complet de COHEN-TANNOUJJI & GUÉRY-ODELIN (2011) and PETHICK & SMITH (2008).

Quand on souhaite simplement prendre en compte les interactions $V(r)$ dans le canal ouvert, les équations qui ont servi de point de départ à notre modèle simple sont à peine modifiées. On garde la description de l'état stationnaire de collision sous forme du spineur :

$$\begin{pmatrix} \text{ouvert} \\ \text{fermé} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |\psi\rangle \\ |\phi\rangle \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad |\phi\rangle = \alpha|\phi_0\rangle, \quad (52)$$

avec toujours un canal fermé réduit au seul état $|\phi_0\rangle$. L'équation aux valeurs propres pour ce spineur s'écrit :

$$\left(\hat{H}_0 + \hat{V}\right) |\psi\rangle + \hat{W}|\phi\rangle = E |\psi\rangle \quad (53)$$

$$\hat{W}|\psi\rangle + E_f|\phi\rangle = E |\phi\rangle. \quad (54)$$

La méthode de résolution reste formellement inchangée, même si on ne

dispose plus d'expressions analytiques pour les différents éléments qui entrent en jeu.

Prenons une énergie $E = \hbar^2 k^2 / 2m_r$ positive. Pour $\hat{W} = 0$, la solution de (53) est un état stationnaire de diffusion du canal ouvert $|\psi_{\mathbf{k}}^{\text{ouv}}\rangle$, conduisant à la longueur de diffusion a_{bg} quand $k \rightarrow 0$. Pour $\hat{W} \neq 0$, la résolution de (53) se fait avec l'opérateur de Green du canal ouvert :

$$\hat{G}^{\text{ouv}}(E) = \frac{1}{E - (\hat{H}_0 + \hat{V}) + i0_+}. \quad (55)$$

La solution générale de (53) s'écrit

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = |\psi_{\mathbf{k}}^{\text{ouv}}\rangle + \hat{G}^{\text{ouv}}(E)\hat{W}|\phi\rangle \quad (56)$$

Ce résultat reporté dans (54) permet de déterminer formellement la valeur du coefficient α :

$$\alpha = \frac{\langle \phi_0 | \hat{W} | \psi_{\mathbf{k}}^{\text{ouv}} \rangle}{E - E_f - \langle \phi_0 | \hat{W} \hat{G}^{\text{ouv}}(E) \hat{W} | \phi_0 \rangle}. \quad (57)$$

La combinaison de (56) et de (57) donne alors :

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = |\psi_{\mathbf{k}}^{\text{ouv}}\rangle + \hat{G}^{\text{ouv}}(E)\hat{T}(E)|\psi_{\mathbf{k}}^{\text{ouv}}\rangle \quad (58)$$

avec

$$\hat{T}(E) = \frac{\hat{W}|\phi_0\rangle\langle\phi_0|\hat{W}}{E - E_f - \langle\phi_0|\hat{W}\hat{G}^{\text{ouv}}(E)\hat{W}|\phi_0\rangle}. \quad (59)$$

La relation (58) a la même structure que l'équation de Lippmann–Schwinger obtenue au chapitre 2 pour un problème de diffusion mono-canal, exprimant l'état stationnaire de diffusion $|\psi_{\mathbf{k}}\rangle$ en terme de l'onde plane $|\mathbf{k}\rangle$ et de l'opérateur de transition \hat{T} :

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = |\mathbf{k}\rangle + \hat{G}_0(E)\hat{T}(E)|\mathbf{k}\rangle. \quad (60)$$

Nous avons donc formellement ramené notre problème bi-canal à un problème mono-canal avec la transposition

$$|\mathbf{k}\rangle \rightarrow |\psi_{\mathbf{k}}^{\text{ouv}}\rangle, \quad \hat{G}_0 \rightarrow \hat{G}^{\text{ouv}}. \quad (61)$$

Nous en déduisons que l'amplitude de transition $f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ est proportionnelle à $\langle \psi_{\mathbf{k}'}^{\text{ouv}} | \hat{T}(E) | \psi_{\mathbf{k}}^{\text{ouv}} \rangle$, qui généralise le résultat du chapitre 2 : $f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \propto \langle \mathbf{k}' | \hat{T}(E) | \mathbf{k} \rangle$.

Examinons ce qui se passe quand on prend la limite $E \rightarrow 0$ de (58) :

- Le premier terme $|\psi_{\mathbf{k}}^{\text{ouv}}\rangle$ va faire apparaître dans sa partie asymptotique un comportement en $r - a_{\text{bg}}$, donc la longueur de diffusion a_{bg} .
- Le deuxième terme de (58) est résonnant quand le dénominateur de l'opérateur $T(E)$ s'annule. Ecrivons la limite $E \rightarrow 0$ de ce dénominateur comme

$$\lim_{E \rightarrow 0} \left[E - E_f - \langle \phi_0 | \hat{W} \hat{G}^{\text{ouv}}(E) \hat{W} | \phi_0 \rangle \right] = -E_f + \Delta \quad (62)$$

avec le coefficient réel

$$\Delta = -\langle \phi_0 | \hat{W} \hat{G}^{\text{ouv}}(0) \hat{W} | \phi_0 \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{|\langle \phi_0 | \hat{W} | \psi_{\mathbf{k}}^{\text{ouv}} \rangle|^2}{\hbar^2 k^2 / 2m_r} d^3k \quad (63)$$

qui généralise (9). Comme dans notre modèle simplifié, la partie imaginaire de ce dénominateur fait apparaître le terme proportionnel à ik requis par le théorème optique et qui tend vers 0 quand $k \rightarrow 0$.

On aboutit donc à l'expression suivante pour la longueur de diffusion :

$$a = a_{\text{bg}} - \frac{C}{\tilde{E}_f} \quad \text{avec} \quad \tilde{E}_f = E_f - \Delta \quad (64)$$

où le coefficient C (qui généralise g_0^2 et que nous n'explicitons pas ici) fait intervenir les éléments de matrice de l'opérateur \hat{W} .

À partir de ce point, la discussion sur la largeur de la résonance, l'éventuel état lié, etc. est similaire à ce que nous avons décrit précédemment à partir de notre modèle simplifié.

3-2 Modélisation par canaux couplés

Pour obtenir une modélisation précise d'une résonance de Fano–Feshbach, il faut aller au delà de l'approche "résonance isolée". Pour cela,

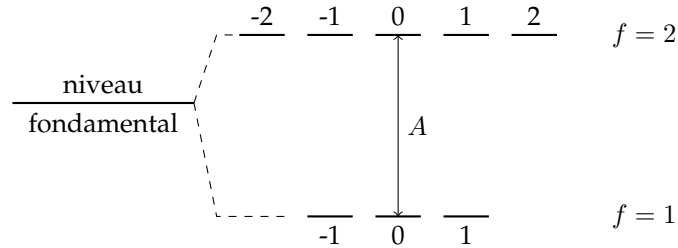


FIGURE 10. Structure hyperfine du niveau fondamental électronique d'un atome alcalin de spin nucléaire $3/2$. On a indiqué la valeur du nombre quantique m_f pour chaque état.

il faut prendre en compte de manière quantitative le degré de liberté associé au canal fermé, ou plutôt aux canaux fermés car il y a généralement plusieurs courbes de potentiel qui entrent en jeu dans une collision.

Prenons l'exemple d'un atome alcalin bosonique comme le lithium 7, le sodium, le potassium 39 ou 41, ou encore le rubidium 87. Tous ces atomes ont un état fondamental électronique de moment cinétique orbital⁴ $l = 0$ et un spin électronique $s = 1/2$. Par ailleurs, leur noyau a un spin $i = 3/2$. Le couplage hyperfin entre le moment magnétique de l'électron externe et celui du noyau s'écrit $\frac{A}{4} \mathbf{s} \cdot \mathbf{i}$, où A dépend de l'espèce atomique. Ce couplage clive le niveau fondamental en deux sous-niveaux hyperfin séparés de A , de moment cinétique total $f = 1$ et $f = 2$ (figure 10). Nous allons nous intéresser dans ce qui suit à l'influence de ce degré de liberté de spin (électronique et nucléaire) sur la dynamique de la collision.

Quand les deux atomes (repérés par l'indice $\alpha = 1, 2$) sont éloignés, on peut négliger leur interaction. En présence d'un champ magnétique \mathbf{B} orienté selon l'axe z , l'hamiltonien lié au spin s'écrit

$$\sum_{\alpha=1,2} -A s_{\alpha} \cdot \mathbf{i}_{\alpha} + (\gamma_e s_{z,\alpha} - \gamma_n i_{z,\alpha}) B, \quad (65)$$

auquel il faut ajouter l'hamiltonien d'énergie cinétique pour les deux

4. Nous noterons par des lettres minuscules les moments cinétiques des électrons individuels et par des lettres capitales ceux de la paire d'électrons pour le système di-atomique.

atomes. Un état propre de spin de la paire d'atomes est donc caractérisé par les quatre nombres quantiques : $f_1, m_{f_1}, f_2, m_{f_2}$.

Quand les atomes sont proches, le terme dominant est leur interaction mutuelle. L'interaction de van der Waals, qui a été étudiée dans les chapitres précédents, ne fait pas intervenir le spin et nous ne la rediscuterons pas ici. L'interaction dominante résulte de l'échange (cf. chapitre 1) et elle dépend du spin électronique total S de la paire d'atomes, avec le potentiel singulet $V_S(r)$ et triplet $V_T(r)$ associés respectivement à $S = 0$ et $S = 1$. Le terme dominant de l'hamiltonien peut alors s'écrire :

$$\frac{1}{4} [V_S(r) + 3V_T(r)] + \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 [V_T(r) - V_S(r)]. \quad (66)$$

Les états propres à courte distance sont donc caractérisés par les nombres quantiques S, I, F, M_F .

On constate qu'il y a un nombre quantique commun aux deux régions, $M_F = m_{f_1} + m_{f_2}$, c'est-à-dire la projection du spin total sur l'axe z . Pour les autres degrés de liberté de spin, il y a une rotation continue de la base propre quand les atomes s'approchent l'un de l'autre. Ce point est illustré sur la figure 11 que nous avons extraite de MOERDIJK, VERHAAR et al. (1995). Elle porte sur l'interaction entre deux atomes de sodium, mais serait inchangée (en dehors d'une recalibration des axes) pour les autres espèces mentionnées ci-dessus. Cette figure montre les canaux à prendre en compte pour une collision entre deux atomes préparés dans l'état $|f = 1, m_f = -1\rangle$. D'après ce que nous venons de voir, le seul nombre quantique qui va être conservé lors de la collision est $M_F = m_{f_1} + m_{f_2} = -2$. Cela signifie que tous les canaux correspondant à cette même valeur de M_F peuvent être couplés entre eux et il nous faut donc les identifier.

Quand les atomes sont éloignés, il y a cinq états possibles avec cette valeur de M_F :

- Celui que nous avons pris comme état d'entrée de la collision, est noté $|f_1 m_{f_1}, f_2 m_{f_2}\rangle = |1 - 1, 1, -1\rangle$ sur la figure 11.
- L'état obtenu en prenant un atome en $|f = 1, m_f = -1\rangle$ et l'autre dans $|f = 2, m_f = -1\rangle$, et en symétrisant le résultat. Cet état est noté $|\{1 - 1, 2 - 1\}^+\rangle$ sur la figure 11. Il a une énergie A au dessus de l'état incident, et va donc correspondre à un canal fermé.
- L'état obtenu en prenant un atome en $|f = 1, m_f = 0\rangle$ et l'autre dans

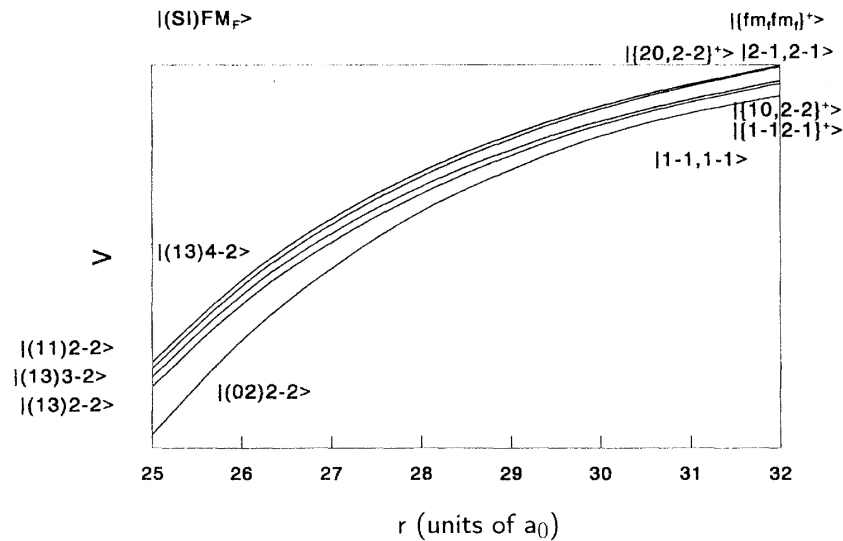


FIGURE 11. Potentiels d'interaction pour les cinq canaux couplés dans une collision entre deux atomes alcalins préparés dans un état tel que $M_F = m_{f_1} + m_{f_2} = -2$. Les données numériques sont pour une paire d'atomes de sodium. Figure extraite de MOERDIJK, VERHAAR et al. (1995).

$|f = 2, m_f = -2\rangle$, et en symétrisant là aussi le résultat. Cet état a également une énergie A au dessus de l'état incident.

- L'état obtenu en prenant un atome en $|f = 2, m_f = 0\rangle$ et l'autre dans $|f = 2, m_f = -2\rangle$, et en symétrisant là aussi le résultat. Cet état a une énergie $2A$ au dessus de l'état incident.
- L'état obtenu en prenant les deux atomes en $|f = 2, m_f = -1\rangle$. Cet état a une énergie $2A$ au dessus de l'état incident.

Au final, on trouve donc un canal ouvert et quatre canaux fermés, deux avec l'énergie A et deux avec l'énergie $2A$. Quand les atomes se rapprochent, on voit sur la figure 11 que les états de spin de ces cinq états se mélangent pour former quatre états du canal triplet et un état dans le canal singulet. La notation de la figure 11 pour ces états est $|(SI)Fm_F\rangle$.

Pour traiter ce problème, on doit donc (i) choisir une base de tra-

vail, qui peut par exemple être la base $|(SI)Fm_F\rangle$, (ii) écrire l'hamiltonien en tout point r dans cette base, qui se présentera comme une matrice 5×5 , (iii) résoudre les cinq équations de Schrödinger couplées pour en extraire l'état de diffusion correspondant à une énergie E donnée [voir par exemple MOERDIJK, VERHAAR et al. (1995), MIES & RAOULT (2000) et CHIN, GRIMM et al. (2010)]. Cette méthode, qui s'avère très précise (voir §4-1), repose bien sûr sur une bonne connaissance des potentiels d'interaction.

3-3 Le couplage \hat{W}

Nous avons discuté au paragraphe précédent la nature des différents canaux couplés, ce qui nous permet de donner maintenant quelques éléments supplémentaires sur le couplage \hat{W} introduit dans la discussion de notre modèle simple. Nous avons alors indiqué sans plus de précision que \hat{W} avait un élément de matrice non nul entre le canal ouvert et l'état $|\phi_0\rangle$ du canal fermé.

La définition précise du canal ouvert requiert de préciser la base de l'espace de spin sur laquelle on choisit d'écrire l'hamiltonien (étape (i) de la fin du paragraphe précédent). On peut par exemple privilégier la base découplée $|f_1 m_{f_1}, f_2 m_{f_2}\rangle$. Dans ces conditions, le couplage \hat{W} se déduira de l'expression (66) : il fera intervenir les éléments de matrice de $\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2$, avec un préfacteur proportionnel à $V_T(r) - V_S(r)$. Avec ce choix, $W(r)$ est très grand dans toute la région intérieure du puits de potentiel, là où la différence entre V_S et V_T est maximale. Cette approche est parfaitement légitime, mais elle peut conduire à des grands éléments de matrice de \hat{W} , qui peuvent rendre problématiques l'approximation de la résonance isolée.

Une autre approche, mise en avant notamment par NAIDON & PRICOUPENKO (2019), consiste à utiliser une base tournante pour le spin, qui diagonalise en tout point r l'hamiltonien d'interaction. Par construction, il n'y a alors plus d'élément non diagonal entre canaux. Mais \hat{W} n'en est pas nul pour autant : il faut en effet prendre en compte la rotation des vecteurs de base avec r . NAIDON & PRICOUPENKO (2019) développent cette analyse et montrent que \hat{W} n'est alors plus simplement local (multiplication par une fonction de r), mais fait également intervenir l'opérateur $\frac{d}{dr}$. Avec ce choix, \hat{W} prend des valeurs importantes dans la "zone

de transition" définie au chapitre 4. Il s'agit des distances r où le potentiel d'échange devient comparable à l'interaction de van der Waals; en effet cette dernière, indépendante du spin, admet toujours les états découplés $|f_1 m_{f_1}, f_2 m_{f_2}\rangle$ comme base propre alors que l'interaction d'échange favorise la base $|(SI)Fm_F\rangle$. NAIDON & PRICOUPENKO (2019) montrent que ce choix conduit à une approximation mieux contrôlée, qui les conduit à modifier l'expression communément admise pour le décalage en énergie Δ [leur équation (49)].

3-4 Résonances assistées par un champ oscillant

Dans tout ce qui précède, nous avons supposé que le couplage \hat{W} était imposé par le choix de l'espèce atomique. Le champ magnétique extérieur permettait de contrôler la position relative du canal fermé par rapport au canal ouvert, mais le couplage lui-même ne dépendait que de la forme des fonctions d'onde de l'état incident et l'état lié $|\phi_0\rangle$.

Il est possible d'enrichir les possibilités offertes par les résonances de Fano–Feshbach en utilisant un champ électromagnétique, lumineux ou micro-onde, pour coupler le canal ouvert incident à un canal fermé quelconque, pas nécessairement proche en énergie. L'accordabilité procurée par le champ magnétique B est remplacée par le choix de la fréquence du champ oscillant. Le couplage W devient quant à lui proportionnel à l'amplitude de ce champ et peut être ajusté à volonté.

La première proposition dans ce sens a été faite par FEDICHEV, KAGAN et al. (1996) et mise en œuvre par THEIS, THALHAMMER et al. (2004). Il s'agit de résonances de Fano–Feshbach optiques où le canal d'entrée, qui comporte deux atomes dans l'état électronique fondamental, est couplé à un canal fermé qui comporte un atome dans un état électronique excité et l'autre dans l'état fondamental (figure 12). Une variante, explorée par THALHAMMER, THEIS et al. (2005), consiste à utiliser une transition à deux photons (Raman stimulé), pour retrouver un canal fermé avec deux atomes dans leur état électronique fondamental (figure 13).

Les expériences de THEIS, THALHAMMER et al. (2004) et THALHAMMER, THEIS et al. (2005) ont confirmé les prédictions théoriques concernant la modification de la longueur de diffusion. Mais

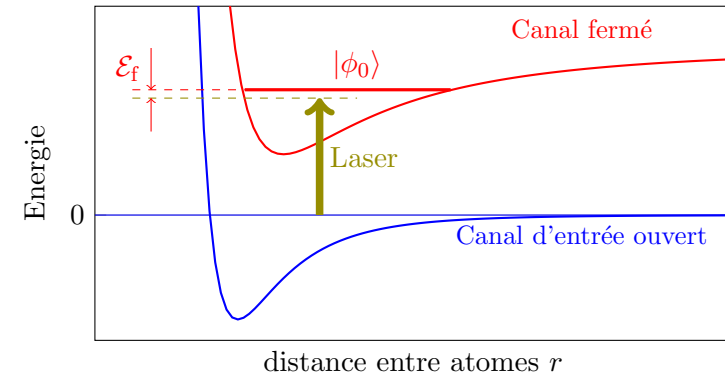


FIGURE 12. Principe d'une résonance de Feshbach optique à un photon. Un faisceau lumineux couple de manière quasi-résonnante le canal d'entrée (état électronique fondamental) à un état électronique excité.

elles ont également mis en évidence une limitation intrinsèque de cette méthode, lié au chauffage dû au caractère aléatoire des phénomènes d'émission spontanée. Plus précisément, dans le dénominateur d'énergie intervenant dans l'expression de l'amplitude de diffusion, déduite par exemple de l'expression de la matrice $\hat{T}(E)$ donnée en (59), il faut ajouter un terme imaginaire $i\Gamma_e$, correspondant à la largeur naturelle de l'état excité e utilisé. Ce terme imaginaire vient conférer une partie imaginaire à la longueur de diffusion, c'est-à-dire un terme de perte (en pratique considérable!) quand on l'injecte dans l'équation de Gross–Pitaevskii. On pourra consulter BOHN & JULIENNE (1999) pour un traitement détaillé de ce mécanisme de chauffage.

Une autre voie d'approche a été proposée par PAPOULAR, SHLYAPNIKOV et al. (2010) et est représentée sur la figure 14 [voir aussi KAUFMAN, ANDERSON et al. (2009) et TSCHERBUL, CALARCO et al. (2010)]. Elle consiste à utiliser un couplage micro-onde entre le canal ouvert et le canal fermé. Il n'y a alors pas de passage par un état excité et donc pas de chauffage additionnel. Le point important à noter dans ce cas tient au fait que la longueur d'onde du champ micro-onde utilisé est très grande devant la portée des potentiels d'interaction entre atomes. On peut

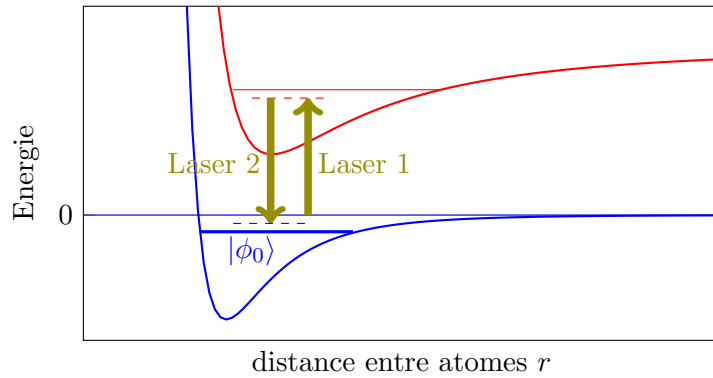


FIGURE 13. Principe d'une résonance de Feshbach optique à deux photons. Une paire de faisceaux lumineux couple de manière quasi-résonnante le canal d'entrée (état électronique fondamental) à un état lié du niveau électronique fondamental, via un passage vers un état électronique excité.

donc considérer que $W(r)$ est indépendant de r . Or nous avons montré en §3-1 que la modification recherchée de la longueur de diffusion faisant intervenir les éléments de matrice

$$\langle \phi_0 | \hat{W} | \psi_{\mathbf{k}}^{\text{ouv}} \rangle \approx W \langle \phi_0 | \psi_{\mathbf{k}}^{\text{ouv}} \rangle. \quad (67)$$

Il faut donc que les deux états $|\phi_0\rangle$ et $|\psi_{\mathbf{k}}^{\text{ouv}}\rangle$ aient un recouvrement non nul, et en particulier qu'ils ne soient pas orthogonaux. Comme ils sont chacun état propre d'un hamiltonien $\hat{p}^2/2m_r + V_\alpha(r)$, cela signifie que les deux hamiltoniens en question doivent être "notablement différents" l'un de l'autre. Pour des atomes alcalins, cette condition peut être remplie d'autant mieux que les longueurs de diffusion triplet et singulet sont éloignées l'une de l'autre et que les deux potentiels $V_\alpha(r)$ en jeu ont des poids significativement différents sur ces canaux singulet et triplet.

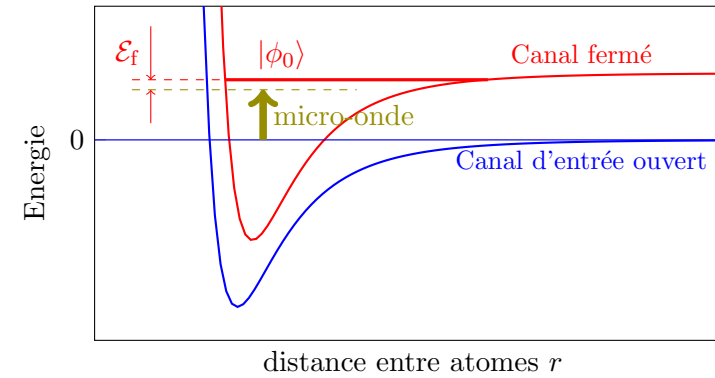


FIGURE 14. Résonance de Fano–Feshbach assistée par une micro-onde qui couple deux sous-niveaux hyperfins du niveau électronique fondamental.

4 Quelques expériences récentes

Depuis leur observation initiale pour des gaz atomiques par INOUE, ANDREWS et al. (1998), les résonances de Feshbach ont joué un rôle considérable dans la physique des fluides quantiques. Il n'est pas question ici de passer en revue ces très nombreuses études expérimentales, ni même de les citer. Nous renvoyons les lecteurs intéressés à l'article de revue de CHIN, GRIMM et al. (2010) qui a donné, au moins à la date de sa parution, un état des lieux complet des connaissances expérimentales dans ce domaine. Nous allons nous contenter dans les paragraphes qui suivent de donner (sans souci d'exhaustivité) trois exemples récents remarquables. Comme ces expériences utilisent des protocoles différents, cette partie nous donnera l'occasion de discuter trois techniques de diagnostic pour la présence d'une résonance de Fano–Feshbach : la spectroscopie de l'état lié, la cinétique de thermalisation d'un gaz piégé et les pertes d'atomes.

4-1 Mesures de précision sur le potassium 39

CHAPURIN, XIE et al. (2019) ont récemment mené une expérience sur le potassium 39, dont le but était de tester certains aspects de la physique à

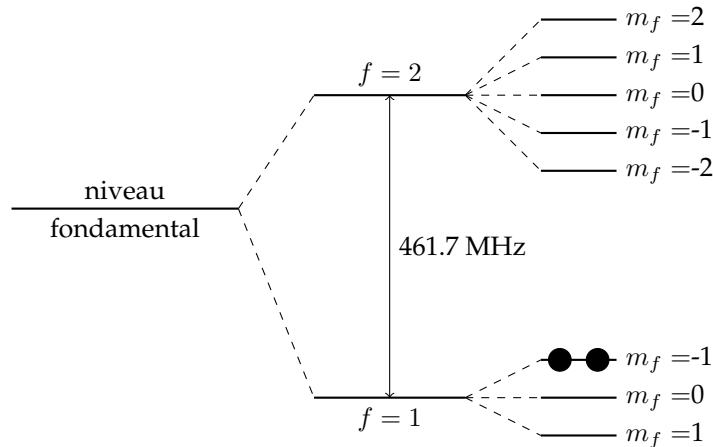


FIGURE 15. Position des états hyperfins du niveau fondamental d'un atome ^{39}K en présence d'un champ magnétique. L'expérience de CHAPURIN, XIE et al. (2019) est menée avec des atomes préparés dans l'état $|f = 1, m_f = -1\rangle$.

trois corps. Un élément essentiel de leur analyse a porté sur les interactions à deux corps dans un gaz de ^{39}K (bosons) en présence d'un champ magnétique d'environ 30 Gauss. Dans cette expérience, les atomes sont préparés dans l'état $|f = 1, m_f = -1\rangle$, c'est-à-dire l'état d'énergie supérieure du sous-niveau hyperfin $f = 1$.

Partant d'environ 10^5 atomes confinés dans un piège optique à une température de 300 nK, on balaye le champ magnétique à travers la valeur correspondant à la résonance, ce qui permet de transférer adiabatiquement une fraction importante des atomes vers une assemblée de dimères dans l'état $|\phi_0\rangle$ (KÖHLER, GÓRAL et al. 2006). Les atomes non transférés sont éliminés grâce à une impulsion lumineuse qui les pousse hors du piège.

L'outil principal est la spectroscopie radio-fréquence qui consiste à faire basculer un des atomes du dimère vers l'état $|f = 2, m_f = 0\rangle$, puis à compter les atomes ainsi transférés en fonction de la radio-fréquence. Un exemple typique est montré en figure 16. On y voit le spectre enregistré pour le gaz de dimères (en bleu) ainsi que le signal équivalent pour un gaz

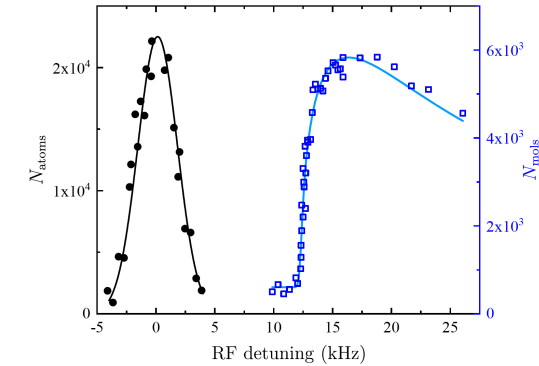


FIGURE 16. Carrés bleus : spectre radio-fréquence de dissociation de dimères de ^{39}K pour un champ magnétique de 33.9575 (3) G. L'origine de l'axe des abscisses est décalée de 446.834413 MHz. Les points noirs sont obtenus pour un gaz d'atomes et permettent de calibrer l'expérience. Figure extraite du Supplemental Material de CHAPURIN, XIE et al. (2019).

atomique. Une modélisation précise du décalage entre les deux courbes permet d'en déduire l'énergie de liaison pour cette valeur du champ, $E_{\text{lie}}/h = 12.274$ kHz.

Cette expérience est répétée pour différentes valeurs du champ magnétique autour de la résonance de Feshbach, ce qui permet de produire les données de la figure 17. L'intervalle de champ magnétique correspond à une variation de la longueur de diffusion a entre 16 nm et $+\infty$ ($R_{\text{vdW}} = 3.3$ nm pour ^{39}K).

Pour cette courbe, la (faible) correction de l'énergie du dimère liée au potentiel de confinement a été prise en compte. L'ajustement avec un modèle théorique prenant en compte les cinq canaux couplés pour cette résonance en onde s (voir §3) est excellent et conduit à la détermination de la position de la résonance avec une précision inédite : $B_0 = 33.5820$ (14) G. Cette précision a permis à CHAPURIN, XIE et al. (2019) d'améliorer très significativement la modélisation des potentiels singulet et triplet pour une paire d'atomes de ^{39}K .

On constate sur la figure 17 que seule la partie centrale de la réso-

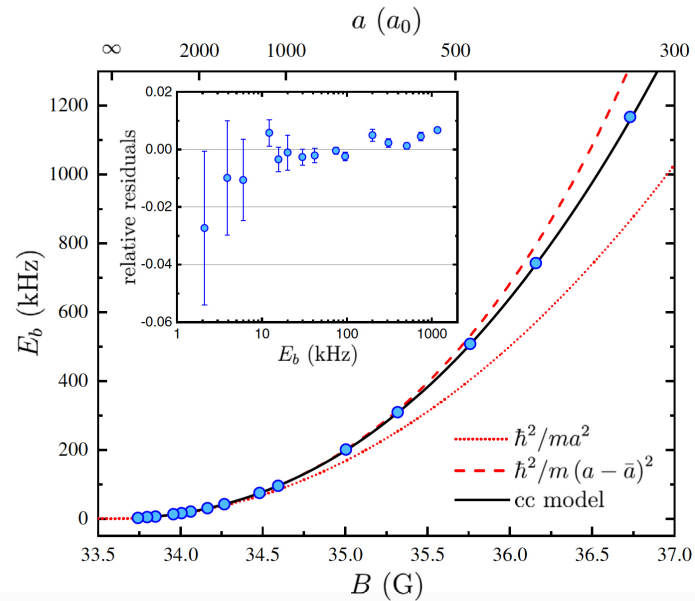


FIGURE 17. Mesure de l'énergie de liaison du dimère de ^{39}K au voisinage de la résonance de Fano–Feshbach. La prédiction universelle est tracée en pointillé rouge. La courbe noire est la prédiction issue d'un calcul numérique incluant 5 canaux de spins couplés. La courbe rouge tiretée est une version raffinée de la prédiction universelle. Figure extraite de CHAPURIN, XIE et al. (2019).

nance est bien décrite par le modèle universel bien que $a \geq 5 R_{\text{vdW}}$ sur la gamme explorée. Cela prouve que cette résonance ne rentre pas dans la catégorie des résonances larges. Plus précisément, CHAPURIN, XIE et al. (2019) ont relié leurs données au paramètre s_{res} de CHIN, GRIMM et al. 2010 (identique à notre paramètre Δ/E_{vdW} introduit plus haut) pour trouver $s_{\text{res}} \approx 2.6$. Il s'agit donc d'une résonance "intermédiaire", située à la frontière entre résonances larges et résonances étroites.

Notons que pour décrire la résonance avec ce degré de précision, la modélisation par la formule habituelle (51) n'est pas suffisante et il faut inclure un deuxième pôle, c'est-à-dire une modélisation à 5 paramètres.

4-2 Résonances orbitales pour l'ytterbium 173

Pour des atomes alcalins comme le potassium discuté ci-dessus, chaque atome porte un spin électronique $1/2$. L'interaction entre deux atomes dans leur état électronique fondamental dépend de la symétrie d'échange de la fonction d'onde électronique. Une fonction d'onde orbitale symétrique [resp. antisymétrique] par échange des deux électrons est associée à un état de spin antisymétrique [resp. symétrique], c'est-à-dire l'état singulet $S = 0$ [resp. triplet $S = 1$]. Les différents canaux de diffusion contiennent des parts variables du potentiel singulet et du potentiel triplet, et le couplage entre ces canaux donne naissance aux résonances discutées jusqu'ici.

Une classe d'atomes qui joue un rôle important dans la physique des gaz froids concerne les atomes à deux électrons périphériques, comme le strontium ou l'ytterbium. Pour un atome préparé dans son état fondamental g , le moment cinétique orbital L des deux électrons est nul ainsi que leur moment cinétique de spin S , de sorte que le moment cinétique total J est également nul. La valeur $S = 0$ empêche de pouvoir mettre en place une résonance de Fano–Feshbach du même type que pour les alcalins, au moins quand les atomes sont tous préparés dans leur état fondamental électronique. Même si ces atomes peuvent avoir un spin nucléaire I , le potentiel d'interaction entre atomes ne dépendra pas de l'état du spin des noyaux⁵ et la collision peut être considérée comme "mono-canal".

Un moyen de contourner cette impossibilité a été proposé par ZHANG, CHENG et al. (2015), puis réalisé expérimentalement quelques mois plus tard par HÖFER, RIEGGER et al. (2015) et PAGANO, MANCINI et al. (2015). ZHANG, CHENG et al. (2015) ont suggéré de tirer parti d'états électroniques excités de très longue durée de vie, en particulier l'état $^3\text{P}_0$; il s'agit d'un état

- de moment cinétique orbital $L = 1$ (d'où la notation "P");
- de spin électronique $S = 1$ (état triplet d'où la notation "3"), donc différent du spin $S = 0$ de l'état fondamental (ce qui contribue à la très longue durée de vie);
- de moment cinétique total (orbital+spin) $J = 0$, ce qui renforce la stabilité de cet état car il ne peut pas se désexciter vers l'état fondamental

⁵. Cette invariance vis-à-vis du spin nucléaire conduit à une symétrie $SU(N)$ pour le potentiel d'interaction, $N = 2I + 1$ étant le nombre d'états de spin.

par une transition à un photon, une transition $J = 0 \rightarrow J = 0$ étant interdite par les règles de sélection de l'interaction lumière-matière.

Ainsi pour ^{173}Yb , la durée de vie de l'état $^3\text{P}_0$ est de l'ordre de 20 s, ce qui est extrêmement long à l'échelle atomique.

L'idée mise en avant par ZHANG, CHENG et al. (2015) est de considérer une paire d'atomes, l'un dans l'état fondamental $^1\text{S}_0$, l'autre dans l'état $^3\text{P}_0$. Ils considèrent l'isotope fermionique ^{173}Yb qui possède un spin nucléaire $I = 5/2$; en présence d'un champ magnétique extérieur, cela entraîne que chacun des deux états électroniques considérés, $^1\text{S}_0$ et $^3\text{P}_0$, sont clivés en six états correspondant à $m_I = -\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}, \dots, +\frac{5}{2}$. Dans la mesure où l'on a affaire à un magnétisme nucléaire, les clivages sont très faibles (facteur $\sim 10^{-3}$ par rapport au magnétisme électronique), mais cela suffit à créer le paramètre de contrôle nécessaire.

Parmi les multiples couples possibles pour les spins nucléaires des deux atomes, on en sélectionne un que l'on note $(m_I^\downarrow, m_I^\uparrow) \equiv (\downarrow, \uparrow)$ (on choisit $m_I^\downarrow \neq m_I^\uparrow$). Le point important est que les facteurs de Landé g_g et g_e des deux états $^1\text{S}_0$ et $^3\text{P}_0$ ne sont pas égaux. Par conséquent, les deux états

$$|g \uparrow; e \downarrow \rangle \quad \text{et} \quad |g \downarrow; e \uparrow \rangle \quad (68)$$

n'ont pas la même énergie : la différence entre ces énergies s'écrit⁶ $\mu_n B (g_e - g_g)(m_I^\downarrow - m_I^\uparrow)$, où μ_n est le magnéton nucléaire. Elle peut être variée grâce au champ magnétique appliqué. Nous supposons dans ce qui suit que le premier de ces deux états est celui de plus basse énergie.

Prenons maintenant en compte le fait que les atomes utilisés sont des fermions et intéressons-nous à une collision en onde s, c'est-à-dire une fonction d'onde spatiale symétrique par échange des positions des deux atomes. Cela est possible car les atomes n'étant pas dans le même état interne, le caractère antisymétrique global de l'état des deux atomes peut être assuré grâce à ces variables internes. Plus précisément, nous poserons

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|g \uparrow; e \downarrow\rangle - |e \downarrow; g \uparrow\rangle) \quad (69)$$

6. La différence en énergie pour ^{173}Yb est de $h \times 113 \text{ Hz}$ pour $B = 1 \text{ Gauss}$ et $m_I^\downarrow - m_I^\uparrow = 1$. L'origine de la différence entre g_g et g_e réside dans un léger couplage hyperfin entre les états $^3\text{P}_0$ et $^3\text{P}_1$.

qui va correspondre à l'état électronique + nucléaire du canal ouvert (basse énergie), et

$$|\phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|g \downarrow; e \uparrow\rangle - |e \uparrow; g \downarrow\rangle) \quad (70)$$

qui va correspondre au canal fermé (haute énergie).

Tout comme les potentiels singulet et triplet pour les atomes à un électron, le potentiel d'interaction entre les deux atomes dépend de la nature symétrique ou antisymétrique de l'état électronique orbital. Les parties électroniques et nucléaires des deux états propres utiles ici s'écrivent

$$|\pm\rangle = \frac{1}{2} (|ge\rangle \pm |eg\rangle) \otimes (|\uparrow\downarrow\rangle \mp |\downarrow\uparrow\rangle), \quad (71)$$

caractérisés chacune par une longueur de diffusion, a_\pm , pour des collisions en onde s.

Considérons une collision entre atomes de basse énergie initialement préparés dans l'état $|\psi\rangle$ écrit en (69). Cet état $|\psi\rangle$ est une combinaison linéaire des deux états $|\pm\rangle$:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+\rangle + |-\rangle) \quad (72)$$

et n'est donc pas lui-même un état propre de l'hamiltonien d'interaction. Durant la collision, il est couplé à l'état du canal fermé $|\phi\rangle$. Après la collision, les atomes ressortent dans $|\psi\rangle$ mais le déphasage accumulé dépend du couplage avec $|\phi\rangle$.

Pour qu'une résonance se produise du fait de ce couplage, il faut qu'il y ait dans le canal fermé un état lié d'énergie proche de la limite de dissociation du canal ouvert. C'est effectivement le cas du canal $|+\rangle$ qui est associé à une longueur de diffusion grande et positive (SCAZZA, HOFRICHTER et al. 2014; CAPPELLINI, MANCINI et al. 2014; CAPPELLINI, MANCINI et al. 2015). L'état lié a pour énergie de liaison de $h \times 32 \text{ kHz}$, ce qui est très faible.

Nous montrons en figure 18 des données extraites de HÖFER, RIEGGER et al. (2015); elles indiquent la variation avec le champ magnétique B du temps de thermalisation d'un mélange équilibré de 60 000 atomes dans la paire d'états $|g \uparrow\rangle, |e \downarrow\rangle$, et pour comparaison un mélange $|g \uparrow\rangle, |g \downarrow\rangle$. Ce mélange est confiné dans un piège dipolaire anisotrope et on mesure le

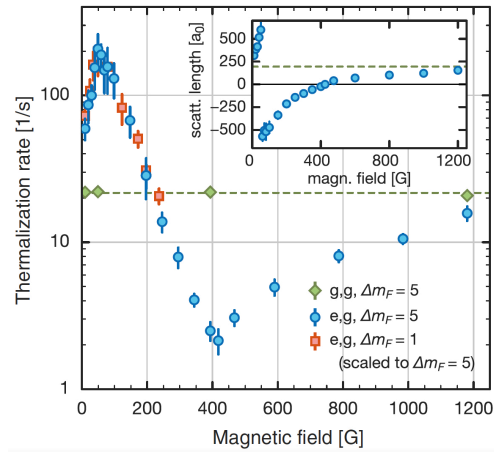


FIGURE 18. Résonance de Fano–Feshbach orbitale pour ^{173}Yb . Taux de thermalisation dans un mélange $|g \uparrow\rangle, |e \downarrow\rangle$ (points bleus et rouges) et $|g \uparrow\rangle, |g \downarrow\rangle$ (points verts). Les points rouges [resp. bleus] correspondent à $m_I^\uparrow = -m_I^\downarrow = \frac{1}{2}$ [resp. $\frac{5}{2}$]. Le champ B a été redimensionné par un facteur 5 pour les points rouges pour montrer l'universalité du résultat. Figure extraite de HÖFER, RIEGGER et al. (2015).

temps nécessaire pour qu'un excès d'énergie selon un axe propre du piège se répartisse selon les 3 axes, comme attendu pour l'équipartition de l'énergie. Ce temps est inversement proportionnel à la section efficace de collision élastique, donc au carré de la longueur de diffusion recherchée. On voit sur la figure 18 que ce temps varie par deux ordres de grandeur autour de la résonance pour le mélange $|g \uparrow\rangle, |e \downarrow\rangle$ alors qu'il est indépendant de B pour le mélange $|g \uparrow\rangle, |g \downarrow\rangle$.

Ce type de résonance peut ouvrir de nouvelles perspectives dans la réalisation de superfluides topologiques et constituer un nouvel outil pour la compréhension des phénomènes magnétiques dans les matériaux en forte interaction (CORNISH 2015).

4-3 Le cas des lanthanides

Les atomes lanthanides comme l'erbium ou le dysprosium présentent des caractéristiques très différentes des autres atomes couramment utilisés dans les expériences de gaz quantiques comme les alcalins ou les alcalino-terreux. Tout d'abord, le moment cinétique orbital des électrons dans l'état fondamental de ces atomes n'est pas nul. Ajouté au moment cinétique de spin, cela conduit à des moments magnétiques très grands : $10\mu_B$ pour le dysprosium, donc des interactions dipôle-dipôle magnétiques 100 fois plus grandes que pour des alcalins. Les interactions entre atomes lanthanides présentent une anisotropie marquée, d'un part à cause de ces dipôles magnétiques et aussi du fait des interactions de van der Waals qui acquièrent une partie anisotrope très significative (de l'ordre de 10% de la partie isotrope) provenant du moment cinétique orbital des électrons.

Pour des atomes lanthanides de moment cinétique J , il y a $(J + 1)^2$ courbes de potentiel non dégénérées conduisant à $(J + 1)^2$ longueurs de diffusion indépendantes, à comparer aux deux canaux singulet et triplet des alcalins. Cela conduit à un très grand nombre de possibilités de résonances de Feshbach dans un intervalle donné de champ magnétique; ce nombre est encore augmenté par le fait que le déplacement Zeeman des différents états pour un champ donné est beaucoup grand que pour les alcalins, du fait du grand moment magnétique.

Pour localiser ces résonances de Feshbach, une technique fréquemment utilisée consiste à mesurer le taux de pertes d'atomes d'un nuage piégé en fonction du champ magnétique appliqué. Au voisinage d'une résonance, la probabilité de trouver une paire d'atomes proches l'un de l'autre est fortement augmentée et les processus de pertes à deux ou trois corps sont donc favorisés. Une perte à deux corps correspond au basculement d'un spin électronique durant la collision, l'énergie Zeeman libérée étant convertie en énergie cinétique. Un processus à trois corps conduit à la formation d'un dimère fortement lié, le troisième corps emportant l'énergie libérée par cette formation.

Nous montrons sur la figure 19 un exemple de résultat obtenu par FRISCH, MARK et al. (2014) pour un gaz d'atomes d'erbium 168 à une température de 330 nK. On y compte 190 résonances pour un intervalle de champ magnétique de 70 Gauss. Ce nombre est considérable : on trouve-

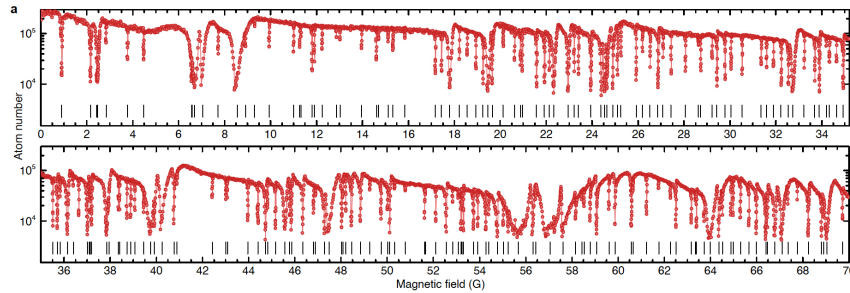


FIGURE 19. Nombre d'atomes de ^{168}Er ayant "survécu" dans un piège lumineux après une durée de 400 ms en présence d'un champ magnétique B . Chaque pic étroit signale une perte accrue due à une résonance de Feshbach. Figure extraite de FRISCH, MARK et al. (2014).

rait en moyenne moins d'une résonance sur un intervalle de cette largeur pour des atomes alcalins.

FRISCH, MARK et al. (2014) et MAIER, KADAU et al. (2015) ont tiré parti de ce grand nombre de résonances, obtenues à la fois pour l'erbium et pour le dysprosium, pour en faire une analyse statistique. Ils ont étudié en particulier la répartition des écarts entre deux résonances consécutives, dont un exemple est montré en figure 20. On constate que les résonances successives "se repoussent", c'est-à-dire que la probabilité de trouver deux résonances avec une faible séparation est plus petite que si ces résonances étaient réparties aléatoirement.

La répartition des positions des résonances de Fano–Feshbach quand on varie le champ magnétique est directement reliée au spectre des états liés de l'hamiltonien du problème, pour un champ magnétique donné. Ce point est illustré sur la figure 21, où les énergies des états liés, montrées ici pour ^{168}Er , ont été obtenues par un calcul de canaux couplés. Or le spectre de l'hamiltonien, plus précisément la répartition $P(s)$ de l'intervalle s entre valeurs propres successives, renseigne sur la nature du mouvement sous-jacent. Si ce mouvement est régulier, une collections d'oscillateurs harmoniques découplés par exemple, la distribution $P(s)$ sera une distribution de Poisson. Si ce mouvement est chaotique et l'hamiltonien décrit par une matrice aléatoire symétrique réelle, on s'attend à une distribution de Wigner-

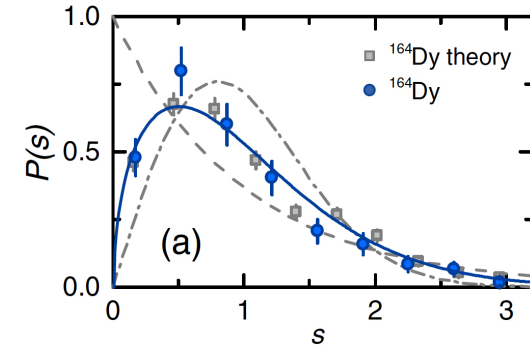


FIGURE 20. Distribution normalisée de l'écart entre deux résonances de Fano–Feshbach successives pour ^{164}Dy . Les points bleus correspondent aux mesures et les points gris au résultat d'un calcul par canaux couplés. La courbe tiretée donne le résultat attendu pour un hamiltonien régulier, celle en pointillés le résultat pour un hamiltonien chaotique (loi de Wigner-Dyson). On voit que les résonances "se repoussent", mais pas autant que prévu par la loi de Wigner-Dyson. Figure extraite de MAIER, KADAU et al. (2015).

$$\text{Dyson} \propto s e^{-\pi s^2/4}.$$

On constate sur la figure 20 que la répulsion des positions des résonances de Fano–Feshbach, si elle est bien présente, n'est pas aussi forte que celle attendue pour la loi de Wigner-Dyson. Ce résultat, confirmé par le calcul numérique, indique que l'hamiltonien n'est ni complètement régulier, ni complètement chaotique dans cette gamme de champ magnétique⁷.

7. Le paramètre de Brody permet de caractériser l'écart de la distribution mesurée aux distributions de Poisson et de Wigner-Dyson. Pour un champ magnétique ~ 30 Gauss, la valeur de ce paramètre déduite du calcul par canaux couplés vaut ~ 0.5 pour ^{164}Dy ou ^{168}Er .

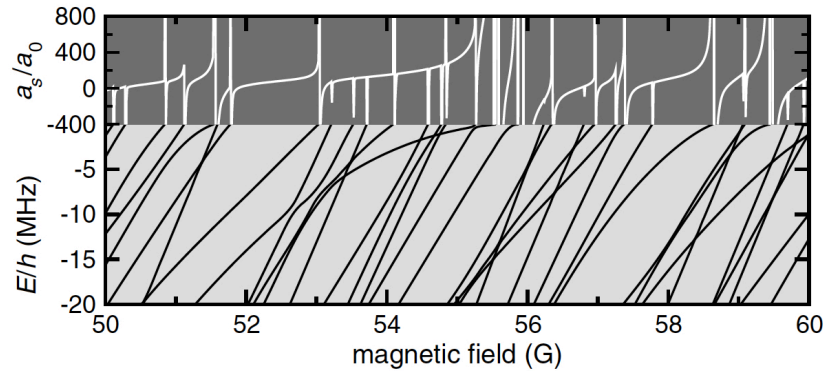


FIGURE 21. Haut : longueur de diffusion estimée par un calcul de canaux couplés pour ^{168}Er . Bas : spectre des états faiblement liés. Une résonance de Fano–Feshbach se produit à chaque fois qu’un état lié croise l’énergie nulle et disparaît dans le continuum. Figure extraite de MAIER, KADAU et al. (2015).

Appendice : état lié pour notre modèle de résonance

Comme pour l’étude des états de diffusion menée au chapitre précédent, notre point de départ pour la recherche d’éventuels états liés sera la première des deux équations aux valeurs propres (2-3) :

$$(E - \hat{H}_0)|\psi\rangle = \hat{W}|\phi\rangle. \quad (73)$$

Sa solution s’écrit grâce à l’opérateur résolvante \hat{G}_0 (sans terme libre puisque nous considérons $E < 0$) :

$$|\psi\rangle = \hat{G}_0(E) \hat{W}|\phi\rangle. \quad (74)$$

Il s’agit maintenant de trouver l’énergie (ou les énergies?) E pour laquelle cette équation est compatible avec la seconde équation aux valeurs propres (3) :

$$(E - E_f)|\phi\rangle = \hat{W}|\psi\rangle. \quad (75)$$

Pour cela, rappelons-nous que $|\phi\rangle = \alpha|\phi_0\rangle$ et projetons (75) sur $|\phi_0\rangle$:

$$(E - E_f)\alpha = \langle\phi_0|\hat{W}|\psi\rangle = \alpha\langle\phi_0|\hat{W}\hat{G}_0(E)\hat{W}|\phi_0\rangle \quad (76)$$

d’où l’équation permettant de déterminer E :

$$E - \langle\phi_0|\hat{W}\hat{G}_0(E)\hat{W}|\phi_0\rangle = E_f. \quad (77)$$

Pour rendre cette équation plus explicite, reprenons le résultat obtenu au chapitre précédent pour l’élément de matrice intervenant dans le membre de gauche de cette équation :

$$\langle\phi_0|\hat{W}\hat{G}_0(E)\hat{W}|\phi_0\rangle = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{|\langle\phi_0|\hat{W}|\mathbf{q}\rangle|^2}{E - \varepsilon(\mathbf{q}) + i0_+} d^3q. \quad (78)$$

Après intégrale angulaire et remplacement de E par $-\hbar^2\kappa^2/2m_r$, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \langle\phi_0|\hat{W}\hat{G}_0(E)\hat{W}|\phi_0\rangle &= -\frac{2}{\pi} \int \frac{q^2 g^2(q)}{q^2 + \kappa^2} dq \\ &= -\Delta + \frac{2\kappa^2}{\pi} \int \frac{g^2(q)}{q^2 + \kappa^2} dq \end{aligned} \quad (79)$$

ce qui, en utilisant $\tilde{E}_f \equiv E_f - \Delta$ conduit finalement à

$$\frac{\hbar^2}{2m_r} \left[\kappa^2 + \frac{4m_r}{\pi\hbar^2} \int_0^{+\infty} \frac{\kappa^2 g^2(q)}{q^2 + \kappa^2} dq \right] = -\tilde{E}_f. \quad (80)$$

Le membre de gauche de cette équation est manifestement positif et c’est par ailleurs une fonction croissante de κ , avec des valeurs allant de 0 à $+\infty$. Pour avoir une solution (unique) à cette équation, il faut et il suffit que le membre de droite soit également positif, c’est-à-dire $\tilde{E}_f < 0$. Ceci correspond d’après (8) au régime $a > 0$.

On voit sur (80) que le choix $\tilde{E}_f = 0$ conduit à la solution $\kappa = 0$. Vérifions maintenant que pour \tilde{E}_f suffisamment petit, donc a suffisamment grand, on retrouve bien la loi universelle (13). Pour cela, remarquons d’abord que quand $\kappa \rightarrow 0$, l’intégrale figurant dans le membre de gauche de (80) diverge en $q = 0$. Pour κ petit mais non nul, cette intégrale est donc dominée par les faibles valeurs de q . On peut y remplacer $g(q)$ par $g_0 \equiv g(0)$ pour trouver :

$$\kappa \rightarrow 0 : \int_0^{+\infty} \frac{g^2(q)}{q^2 + \kappa^2} dq \approx g_0^2 \int_0^{+\infty} \frac{1}{q^2 + \kappa^2} dq = \frac{\pi g_0^2}{2\kappa}. \quad (81)$$

Quand $\kappa \rightarrow 0$, ce terme devient dominant dans le [...] de (80), qui se simplifie en

$$\kappa g_0^2 \approx -\tilde{E}_f \quad (82)$$

ou encore, en utilisant (8) :

$$\kappa \approx \frac{1}{a} \quad \Rightarrow \quad E_{\text{lie}} \approx -\frac{\hbar^2}{2m_r a^2}. \quad (83)$$

C'est le résultat attendu : pour $a > 0$ et dans le régime de petit $|\tilde{E}_f|$, l'énergie de l'état lié est reliée à la longueur de diffusion par la relation universelle (13).

Références

- ABEELLEN, F. A. van & B. J. VERHAAR (jan. 1999), « Determination of collisional properties of cold Na atoms from analysis of bound-state photoassociation and Feshbach resonance field data »en, in *Physical Review A* **59**, p. 578-584.
- ABRAHAM, E. R. I., W. I. MCALEXANDER, C. A. SACKETT & Randall G. HULET (fév. 1995), « Spectroscopic Determination of the s -Wave Scattering Length of Lithium », in *Physical Review Letters* **74**, p. 1315-1318.
- ARAUJO, Luis EE. de, Jonathan D. WEINSTEIN, Stephen D. GENSEMER, Fredrik K. FATEMI, Kevin M. JONES, Paul D. LETT & Eite TIESINGA (2003), « Two-color photoassociation spectroscopy of the lowest triplet potential of Na₂ », in *The Journal of Chemical Physics* **119**, p. 2062-2074.
- ARNDT, M., M. Ben DAHAN, D. GUÉRY-ODELIN, M. W. REYNOLDS & J. DALIBARD (1997), « Observation of a zero-energy resonance in Cs-Cs collisions », in *Phys. Rev. Lett.* **79**, p. 625.
- BAHNS, JT, PL GOULD & WC STWALLEY (2000), « Formation of Cold (Tâ©½ 1 K) Molecules », in *Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics* **42**, p. 171-224.
- BARROW, David A & Ronald A AZIZ (1988), « The neon-argon potential revisited », in *The Journal of chemical physics* **89**, p. 6189-6194.
- BERGEMAN, T., M. G. MOORE & M. OLSHANII (2003), « Atom-Atom Scattering under Cylindrical Harmonic Confinement : Numerical and Analytic Studies of the Confinement Induced Resonance », in *Phys. Rev. Lett* **91**, p. 163201.
- BERKHOUT, J. J., O. J. LUITEN, I. D. SETIJA, T. W. HIJMANS, T. MIZUSAKI & J. T. M. WALRAVEN (1989), « Quantum reflection : Focusing of hydrogen atoms with a concave mirror », in *Phys. Rev. Lett.* **63** (16), p. 1689-1692.
- BERRY, Michael V & KE MOUNT (1972), « Semiclassical approximations in wave mechanics », in *Reports on Progress in Physics* **35**, p. 315.
- BETH, Erich & George E UHLENBECK (1937), « The quantum theory of the non-ideal gas. II. Behaviour at low temperatures », in *Physica* **4**, p. 915-924.
- BETHE, Hans & Rudolf PEIERLS (1935), « Quantum theory of the dipton », in *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences* **148**, p. 146-156.
- BOHN, John L. & P. S. JULIENNE (1999), « Semianalytic theory of laser-assisted resonant cold collisions », in *Phys. Rev. A* **60** (1), p. 414-425.
- BOISSEAU, C, E AUDOUARD & J VIGUÉ (1998), « Quantization of the highest levels in a molecular potential », in *EPL (Europhysics Letters)* **41**, p. 349.
- BOISSEAU, C, E AUDOUARD, J VIGUÉ & VV FLAMBAUM (2000), « Analytical correction to the WKB quantization condition for the highest levels in a molecular potential », in *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics* **12**, p. 199-209.
- BORKOWSKI, M., R. CIURYŁO, P. S. JULIENNE, S. TOJO, K. ENOMOTO & Y. TAKAHASHI (2009), « Line shapes of optical Feshbach resonances near the intercombination transition of bosonic ytterbium », in *Phys. Rev. A* **80** (1), p. 012715.
- BORKOWSKI, Mateusz, Alexei A. BUCHACHENKO, Roman CIURYŁO, Paul S. JULIENNE, Hirotaka YAMADA, Yuu KIKUCHI, Kakeru TAKAHASHI, Yosuke TAKASU & Yoshiro TAKAHASHI (2017), « Beyond-Born-Oppenheimer effects in sub-kHz-precision photoassociation spectroscopy of ytterbium atoms », in *Phys. Rev. A* **96** (6), p. 063405.
- BRAATEN, Eric, Masaoki KUSUNOKI & Dongqing ZHANG (2008), « Scattering Models for Ultracold Atoms », in *Annals of Physics* **323**, p. 1770-1815.
- BREIT, G (1947), « The scattering of slow neutrons by bound protons. I. Methods of calculation », in *Physical Review* **71**, p. 215.

- BUSCH, Thomas, Berthold-Georg ENGLERT, Kazimierz RZAŻEWSKI & Martin WILKENS (1998), « Two cold atoms in a harmonic trap », in *Foundations of Physics* **28**, p. 549-559.
- CAPPELLINI, G., M. MANCINI, G. PAGANO, P. LOMBARDI, L. LIVI et al. (2014), « Direct Observation of Coherent Interorbital Spin-Exchange Dynamics », in *Phys. Rev. Lett.* **113** (12), p. 120402.
- (2015), « Erratum : Direct Observation of Coherent Interorbital Spin-Exchange Dynamics [Phys. Rev. Lett. 113, 120402 (2014)] », in *Phys. Rev. Lett.* **114** (23), p. 239903.
- CASIMIR, H. B. G. & D. POLDER (1948), « The Influence of Retardation on the London-van der Waals Forces », in *Phys. Rev.* **73** (4), p. 360-372.
- CASTIN, Y & F WERNER (2012), « The Unitary Gas and its Symmetry Properties », in *The BCS–BEC Crossover and the Unitary Fermi Gas*, sous la dir. de W. ZWERGER, Springer.
- CASTIN, Yvan (2007), « Basic theory tools for degenerate Fermi gases », in *Ultra-cold Fermi Gases*, sous la dir. de M. INGUSCIO, W. KETTERLE & C. SALOMON, Proceedings of the Enrico Fermi Varenna School (2006).
- CHAPURIN, Roman, Xin XIE, Michael J. Van de GRAAFF, Jared S. POPOWSKI, Jose P. D’INCAO, Paul S. JULIENNE, Jun YE & Eric A. CORNELL (déc. 2019), « Precision Test of the Limits to Universality in Few-Body Physics », in *Physical Review Letters* **123**, p. 233402.
- CHEN, Yue, Da-Wu XIAO, Ren ZHANG & Peng ZHANG (2020), *Analytical solution for the spectrum of two ultracold atoms in a completely anisotropic confinement*, arXiv : 2002.02168.
- CHIN, Cheng, Rudolf GRIMM, Paul JULIENNE & Eite TIESINGA (2010), « Feshbach resonances in ultracold gases », in *Rev. Mod. Phys.* **82** (2), p. 1225-1286.
- CIURYŁO, R., E. TIESINGA, S. KOTOCHIGOVA & P. S. JULIENNE (2004), « Photoassociation spectroscopy of cold alkaline-earth-metal atoms near the intercombination line », in *Phys. Rev. A* **70** (6), p. 062710.
- COHEN-TANNOUDJI, C., B. DIU & F. LALOË (1973), *Mécanique Quantique*, Hermann.
- COHEN-TANNOUDJI, Claude & David GUÉRY-ODELIN (2011), *Advances in Atomic Physics*, World Scientific.
- COMPARAT, Daniel (1999), « Molécules froides : formation de molécules froides par photoassociation d’atomes froids de césium. mise en évidence de forces à longue portée entre atomes froids excités de césium », thèse de doct.Paris 11.
- (2004), « Improved LeRoy–Bernstein near-dissociation expansion formula, and prospect for photoassociation spectroscopy », in *The Journal of chemical physics* **120**, p. 1318-1329.
- CORNISH, Simon (2015), « Controlling Collisions in a Two-Electron Atomic Gas », in *Physics* **8**, p. 125.
- CÔTÉ, R., E. J. HELLER & A. DALGARNO (1996), « Quantum suppression of cold atom collisions », in *Phys. Rev. A* **53** (1), p. 234-241.
- COURTEILLE, Ph., R. S. FREELAND, D. J. HEINZEN, F. A. van ABEELLEN & B. J. VERHAAR (juill. 1998), « Observation of a Feshbach Resonance in Cold Atom Scattering », in *Physical Review Letters* **81**, p. 69-72.
- COXON, John A & Photos G HAJIGEORGIOU (2010), « The ground $X \Sigma 1 g+$ electronic state of the cesium dimer : Application of a direct potential fitting procedure », in *The Journal of chemical physics* **132**, p. 094105.
- CRUBELLIER, A, O DULIEU, F MASNOU-SEEUWS, M ELBS, H KNÖCKEL & E TIEMANN (1999), « Simple determination of Na 2 scattering lengths using observed bound levels at the ground state asymptote », in *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics* **6**, p. 211-220.
- DEISS, Markus, Björn DREWS, Johannes Hecker DENSCHLAG, Nadia BOULOUFFA-MAAFA, Romain VEXIAU & Olivier DULIEU (2015), « Polarizability of ultracold molecules in the rovibrational ground state of », in *New Journal of Physics* **17**, p. 065019.
- DEMARCO, B., J. L. BOHN, J. P. BURKE, M. HOLLAND & D. S. JIN (1999), « Measurement of p -Wave Threshold Law Using Evaporatively Cooled Fermionic Atoms », in *Phys. Rev. Lett.* **82** (21), p. 4208-4211.
- DEMTRÖDER, Wolfgang (2010), *Atoms, molecules and photons*, Springer.
- DEREVIANKO, A., J. F. BABB & A. DALGARNO (2001), « High-precision calculations of van der Waals coefficients for heteronuclear alkali-metal dimers », in *Phys. Rev. A* **63** (5), p. 052704.
- DRUZHININA, V. & M. DEKIEVIET (2003), « Experimental Observation of Quantum Reflection far from Threshold », in *Phys. Rev. Lett.* **91** (19), p. 193202.
- DUINE, Rembert A & Henk TC STOOF (2004), « Atom–molecule coherence in Bose gases », in *Physics Reports* **396**, p. 115-195.
- DULIEU, Olivier, Maurice RAOULT & Eberhard TIEMANN (2006), « Cold Molecules : a chemistry kitchen for physicists ? », in *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* **39**.

- EFIMOV, V (1971), « Weakly-bound states of three resonantly-interacting particles », in *Sov. J. Nucl. Phys* **12**, p. 101.
- ESCOBAR, Y. N. Martinez de, P. G. MICKELSON, P. PELLEGRINI, S. B. NAGEL, A. TRAVERSO, M. YAN, R. CÔTÉ & T. C. KILLIAN (2008), « Two-photon photoassociative spectroscopy of ultracold ^{88}Sr », in *Phys. Rev. A* **78** (6), p. 062708.
- FANO, U. (1961), « Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts », in *Phys. Rev.* **124** (6), p. 1866-1878.
- FEDICHEV, P. O., M. W. KAGAN, G. V. SHLYAPNIKOV & J. T. M. WALRAVEN (1996), « Influence of Nearly Resonant Light on the Scattering Length in Low-Temperature Atomic Gases », in *Phys. Rev. Lett.* **77**, p. 2913.
- FESHBACH, Herman (1958), « Unified Theory of Nuclear Reactions », in *Annals of Physics* **5**, p. 357-390.
- (1962), « A unified theory of nuclear reactions. II », in *Annals of Physics* **19**, p. 287-313.
- FEYNMAN, R. P. (1939), « Forces in Molecules », in *Phys. Rev.* **56** (4), p. 340-343.
- FLAMBAUM, V. V., G. F. GRIBAKIN & C. HARABATI (mars 1999), « Analytical calculation of cold-atom scattering », in *Physical Review A* **59**, p. 1998-2005.
- FRISCH, Albert, Michael MARK, Kiyotaka AIKAWA, Francesca FERLAINO, John L BOHN, Constantinos MAKRIDES, Alexander PETROV & Svetlana KOTOCHIGOVA (2014), « Quantum chaos in ultracold collisions of gas-phase erbium atoms », in *Nature* **507**, p. 475-479.
- GAO, Bo (1998a), « Quantum-defect theory of atomic collisions and molecular vibration spectra », in *Phys. Rev. A* **58** (5), p. 4222-4225.
- (1998b), « Solutions of the Schrödinger equation for an attractive $1/r^6$ potential », in *Physical Review A* **58**, p. 1728-1734.
- (1999), « Breakdown of Bohr's Correspondence Principle », in *Phys. Rev. Lett.* **83** (21), p. 4225-4228.
- (2000), « Zero-energy bound or quasibound states and their implications for diatomic systems with an asymptotic van der Waals interaction », in *Phys. Rev. A* **62** (5), p. 050702.
- (2001), « Angular-momentum-insensitive quantum-defect theory for diatomic systems », in *Phys. Rev. A* **64** (1), p. 010701.
- (2004), « Binding energy and scattering length for diatomic systems », in *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* **37**, p. 4273.
- GERBER, Ian (2006), « Description des forces de van der Waals dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité par un traitement explicite des interactions de longue portée », thèse de doct. Nancy-I : Université Henri Poincaré.
- GOGOLIN, Alexander O., Christophe MORA & Reinhold EGGER (2008), « Analytical Solution of the Bosonic Three-Body Problem », in *Phys. Rev. Lett.* **100** (14), p. 140404.
- GOLDBERGER, Marvin L & Kenneth M WATSON (2004), *Collision theory*, Dover Publications.
- GORAL, Krzysztof, Thorsten KOEHLER, Simon A GARDINER, Eite TIESINGA & Paul S JULIENNE (2004), « Adiabatic association of ultracold molecules via magnetic-field tunable interactions », in *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* **37**, p. 3457.
- GRIBAKIN, G. F. & V. V. FLAMBAUM (juill. 1993), « Calculation of the scattering length in atomic collisions using the semiclassical approximation », in *Physical Review A* **48**, p. 546-553.
- GRISENTI, R. E., W. SCHÖLLKOPF, J. P. TOENNIES, G. C. HEGERFELDT, T. KÖHLER & M. STOLL (2000), « Determination of the Bond Length and Binding Energy of the Helium Dimer by Diffraction from a Transmission Grating », in *Phys. Rev. Lett.* **85** (11), p. 2284-2287.
- GUAN, Qingze, V KLINKHAMER, R KLEMT, JH BECHER, A BERGSCHNEIDER, PM PREISS, S JOCHIM & D BLUME (2019), « Density Oscillations Induced by Individual Ultracold Two-Body Collisions », in *Physical review letters* **122**, p. 083401.
- GUÉRY-ODELIN, David, Francesca ZAMBELLI, Jean DALIBARD & Sandro STRINGARI (1999), « Collective oscillations of a classical gas confined in harmonic traps », in *Phys. Rev. A* **60** (6), p. 4851-4856.
- HALLER, Elmar, Mattias GUSTAVSSON, Manfred J MARK, Johann G DANZL, Russell HART, Guido PUPILLO & Hanns-Christoph NÄGERL (2009), « Realization of an excited, strongly correlated quantum gas phase », in *Science* **325**, p. 1224-1227.
- HEAVEN, Michael C, Jeremy M MERRITT & Vladimir E BONDYBEY (2011), « Bonding in beryllium clusters », in *Annual review of physical chemistry* **62**, p. 375-393.
- HEITLER, Walther & Fritz LONDON (1927), « Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik », in *Z. Physik* **44**, p. 455.

- HÖFER, M., L. RIEGGER, F. SCAZZA, C. HOFRICHTER, D. R. FERNANDES, M. M. PARISH, J. LEVINSSEN, I. BLOCH & S. FÖLLING (2015), « Observation of an Orbital Interaction Induced Feshbach Resonance in Yb 173 », in *Physical Review Letters* **115**, p. 265302.
- HUANG, K. (1987), *Statistical Mechanics*, New York : Wiley.
- HUANG, Kerson & Chen Ning YANG (1957), « Quantum-mechanical many-body problem with hard-sphere interaction », in *Physical review* **105**, p. 767.
- INOUE, S., M. ANDREWS, J. STENGER, H. J. MIESNER, D. M. STAMPER-KURN & W. KETTERLE (1998), « Observation of Feshbach resonances in a Bose–Einstein condensate », in *Nature* **392**, p. 151.
- JASKULA, J.-C., M. BONNEAU, G. B. PARTRIDGE, V. KRACHMALNICOFF, P. DEUAR, K. V. KHERUNTSYAN, A. ASPECT, D. BOIRON & C. I. WESTBROOK (2010), « Sub-Poissonian Number Differences in Four-Wave Mixing of Matter Waves », in *Phys. Rev. Lett.* **105** (19), p. 190402.
- JELASSI, Haikel, Bruno Viaris de LESENGO & Laurence PRUVOST (2008), « Reexamination of the LeRoy-Bernstein formula for weakly bound molecules », in *Phys. Rev. A* **77** (6), p. 062515.
- JOACHAIN, Charles Jean (1975), *Quantum collision theory*.
- KAUFMAN, A. M., R. P. ANDERSON, Thomas M. HANNA, E. TIESINGA, P. S. JULIENNE & D. S. HALL (2009), « Radio-frequency dressing of multiple Feshbach resonances », in *Phys. Rev. A* **80** (5), p. 050701.
- KERMAN, Andrew J, Cheng CHIN, Vladan VULETIĆ, Steven CHU, Paul J LEO, Carl J WILLIAMS & Paul S JULIENNE (2001), « Determination of Cs–Cs interaction parameters using Feshbach spectroscopy », in *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IV-Physics* **2**, p. 633-639.
- KHAYKOVICH, L., F. SCHRECK, G. FERRARI, T. BOURDEL, J. CUBIZOLLES, L. D. CARR, Y. CASTIN & C. SALOMON (2002), « Formation of a matter-wave bright soliton », in *Science* **296**, p. 1290.
- KITAGAWA, Masaaki, Katsunari ENOMOTO, Kentaro KASA, Yoshiro TAKAHASHI, Roman CIURYŁO, Pascal NAIDON & Paul S. JULIENNE (2008), « Two-color photoassociation spectroscopy of ytterbium atoms and the precise determinations of *s*-wave scattering lengths », in *Phys. Rev. A* **77** (1), p. 012719.
- KÖHLER, Thorsten, Krzysztof GÓRAL & Paul S. JULIENNE (2006), « Production of cold molecules via magnetically tunable Feshbach resonances », in *Rev. Mod. Phys.* **78** (4), p. 1311-1361.
- KOKKELMANS, S. J. J. M. F., J. N. MILSTEIN, M. L. CHIOFALO, R. WALSER & M. J. HOLLAND (mai 2002), « Resonance superfluidity : Renormalization of resonance scattering theory », in *Physical Review A* **65**, p. 053617.
- KOLOS, W. & C. C. J. ROOTHAAN (1960), « Accurate Electronic Wave Functions for the H₂ Molecule », in *Rev. Mod. Phys.* **32** (2), p. 219-232.
- KOŁOS, W & L WOLNIEWICZ (1975), « Improved potential energy curve and vibrational energies for the electronic ground state of the hydrogen molecule », in *Journal of Molecular Spectroscopy* **54**, p. 303-311.
- KOLOS, Włodzimierz, Krzysztof SZALEWICZ & Hendrik J MONKHORST (1986), « New Born–Oppenheimer potential energy curve and vibrational energies for the electronic ground state of the hydrogen molecule », in *The Journal of chemical physics* **84**, p. 3278-3283.
- KOSTRUN, Marijan, Matt MACKIE, Robin CÔTÉ & Juha JAVANAINEN (2000), « Theory of coherent photoassociation of a Bose-Einstein condensate », in *Phys. Rev. A* **62** (6), p. 063616.
- KUNITSKI, Maksim, Stefan ZELLER, Jörg VOIGTSBERGER, Anton KALININ, Lothar Ph H SCHMIDT, Markus SCHÖFFLER, Achim CZASCH, Wieland SCHÖLLKOPF, Robert E GRISENTI, Till JAHNKE et al. (2015), « Observation of the Efimov state of the helium trimer », in *Science* **348**, p. 551-555.
- LAMPORESI, G., J. CATANI, G. BARONTINI, Y. NISHIDA, M. INGUSCIO & F. MINARDI (2010), « Scattering in Mixed Dimensions with Ultracold Gases », in *Phys. Rev. Lett.* **104** (15), p. 153202.
- LANDAU, L. D. & E. M. LIFSHITZ (1975), *Mécanique quantique*, Editions Mir.
- LEPERS, Maxence, J-F WYART & Olivier DULIEU (2014), « Anisotropic optical trapping of ultracold erbium atoms », in *Physical Review A* **89**, p. 022505.
- LEROY, Robert J. & Richard B. BERNSTEIN (1970), « Dissociation Energy and Long Range Potential of Diatomic Molecules from Vibrational Spacings of Higher Levels », in *The Journal of Chemical Physics* **52**, p. 3869-3879.
- LEROY, Robert J, Nikesh S DATTANI, John A COXON, Amanda J ROSS, Patrick CROZET & Colan LINTON (2009), « Accurate analytic potentials for Li₂ (X ¹Σ_g⁺) and Li₂ (A ¹Σ_u⁺) from 2 to 90 Å, and the radiative lifetime of Li (2 p) », in *The Journal of chemical physics* **131**, p. 204309.
- LI, H., J.-F. WYART, O. DULIEU, S. NASCIMBENE & M. LEPERS (2017), « Optical trapping of ultracold dysprosium atoms : transition probabilities, dynamic dipole polarizabilities and van der Waals C₆ coefficients », in *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* **50**, p. 014005.

- LI, P, W XIE & KT TANG (2010), « The van der Waals potential of the magnesium dimer », in *The Journal of chemical physics* **133**, p. 084308.
- LIM, T. K., Sister Kathleen DUFFY & William C. DAMER (1977), « Efimov State in the ^4He Trimer », in *Phys. Rev. Lett.* **38** (7), p. 341-343.
- LIPPMANN, B. A. & Julian SCHWINGER (1950), « Variational Principles for Scattering Processes. I », in *Phys. Rev.* **79** (3), p. 469-480.
- LONDON, Fritz (1930), « Zur theorie und systematik der molekularkräfte », in *Zeitschrift für Physik* **63**, p. 245-279.
- LUTZ, Jesse J & Jeremy M HUTSON (2016), « Deviations from Born-Oppenheimer mass scaling in spectroscopy and ultracold molecular physics », in *Journal of Molecular Spectroscopy* **330**, p. 43-56.
- MAIER, T, H KADAU, M SCHMITT, M WENZEL, I FERRIER-BARBUT, T PFAU, Albert FRISCH, Simon BAIER, Kiyotaka AIKAWA, Lauriane CHOMAZ et al. (2015), « Emergence of chaotic scattering in ultracold Er and Dy », in *Physical Review X* **5**, p. 041029.
- MASSIGNAN, Pietro & Yvan CASTIN (2006), « Three-dimensional strong localization of matter waves by scattering from atoms in a lattice with a confinement-induced resonance », in *Phys. Rev. A* **74** (1), p. 013616.
- MATSUNAGA, Nikita & Andreas A ZAVITSAS (2004), « Comparison of spectroscopic potentials and an a priori analytical function. The potential energy curve of the ground state of the sodium dimer, $X^1\Sigma_g^+ \text{Na}_2$ », in *The Journal of chemical physics* **120**, p. 5624-5630.
- MESSIAH, A. (2003), *Mécanique Quantique*, Dunod.
- MIES, Frederick H. & Maurice RAOULT (2000), « Analysis of threshold effects in ultracold atomic collisions », in *Phys. Rev. A* **62** (1), p. 012708.
- MITROY, J. & M. W. J. BROMLEY (2003), « Semiempirical calculation of van der Waals coefficients for alkali-metal and alkaline-earth-metal atoms », in *Phys. Rev. A* **68** (5), p. 052714.
- MOAL, S., M. PORTIER, J. KIM, J. DUGUÉ, U. D. RAPOL, M. LEDUC & C. COHEN-TANNOUDI (2006), « Accurate Determination of the Scattering Length of Metastable Helium Atoms Using Dark Resonances between Atoms and Exotic Molecules », in *Phys. Rev. Lett.* **96** (2), p. 023203.
- MOERDIJK, A. J., B. J. VERHAAR & A. AXELSSON (1995), « Resonances in ultracold collisions of Li 6 , Li 7 , and Na 23 », in *Physical Review A* **51**, p. 4852-4861.
- MOTT, Nevill Francis & Harrie Stewart Wilson MASSEY (1949), *The theory of atomic collisions*, Clarendon Press.
- NAIDON, Pascal & Shimpei ENDO (mai 2017), « Efimov physics : a review », in *Reports on Progress in Physics* **80**, p. 056001.
- NAIDON, Pascal & Ludovic PRICOUPENKO (2019), « Width and shift of Fano-Feshbach resonances for van der Waals interactions », in *Phys. Rev. A* **100** (4), p. 042710.
- NAYAK, V. U., D. O. EDWARDS & N. MASUHARA (1983), « Scattering of ^4He Atoms Grazing the Liquid- ^4He Surface », in *Phys. Rev. Lett.* **50** (13), p. 990-992.
- NISHIDA, Yusuke & Shina TAN (2008), « Universal Fermi Gases in Mixed Dimensions », in *Phys. Rev. Lett.* **101** (17), p. 170401.
- OGILVIE, JF & Frank YH WANG (1992), « Potential-energy functions of diatomic molecules of the noble gases I. Like nuclear species », in *Journal of molecular structure* **273**, p. 277-290.
- OLSHANII, Maxim (1998), « Atomic scattering in the presence of an external confinement and a gas of impenetrable bosons », in *Physical review letters* **81**, p. 938.
- OLSHANII, Maxim & Ludovic PRICOUPENKO (2001), « Rigorous Approach to the Problem of Ultraviolet Divergencies in Dilute Bose Gases », in *Phys. Rev. Lett.* **88** (1), p. 010402.
- PACHOMOW, Evgenij, Veit Peter DAHLKE, Eberhard TIEMANN, Fritz RIEHLE & Uwe STERR (2017), « Ground-state properties of Ca_2 from narrow-line two-color photoassociation », in *Physical Review A* **95**, p. 043422.
- PAGANO, G., M. MANCINI, G. CAPPELLINI, L. LIVI, C. SIAS, J. CATANI, M. INGUSCIO & L. FALLANI (déc. 2015), « Strongly Interacting Gas of Two-Electron Fermions at an Orbital Feshbach Resonance », in *Physical Review Letters* **115**, p. 265301.
- PAPOULAR, D. J., G. V. SHLYAPNIKOV & J. DALIBARD (2010), « Microwave-induced Fano-Feshbach resonances », in *Phys. Rev. A* **81**, p. 041603.
- PASQUINI, T. A., Y. SHIN, C. SANNER, M. SABA, A. SCHIROTZEK, D. E. PRITCHARD & W. KETTERLE (2004), « Quantum Reflection from a Solid Surface at Normal Incidence », in *Phys. Rev. Lett.* **93** (22), p. 223201.
- PERRIN, A., H. CHANG, V. KRACHMALNICOFF, M. SCHELLEKENS, D. BOIRON, A. ASPECT & C. I. WESTBROOK (2007), « Observation of Atom Pairs in Spontaneous Four-Wave Mixing of Two Colliding Bose-Einstein Condensates », in *Phys. Rev. Lett.* **99** (15), p. 150405.
- PETHICK, C.J. & H. SMITH (2008), *Bose-Einstein Condensation in Dilute Gases, Second Edition*, Cambridge University Press.

- PETROV, D. S. (jan. 2003), « Three-body problem in Fermi gases with short-range interparticle interaction », in *Physical Review A* **67**, p. 010703.
- PETROV, D. S., M. HOLZMANN & G. V. SHLYAPNIKOV (2000), « Bose-Einstein Condensation in Quasi-2D Trapped Gases », in *Phys. Rev. Lett.* **84**, p. 2551.
- PILLET, P, N VANHAECKE, C LISDAT, D COMPARAT, Olivier DULIEU, Anne CRUBELLIER & Françoise MASNOU-SEEUWS (2003), « Ultra-cold molecules : Formation, trapping and prospects », in *Physica Scripta* **2003**, p. 7.
- PITAEVSKII, L. & S. STRINGARI (2016), *Bose-Einstein Condensation and Superfluidity*, 2nd edition, Oxford : Oxford University Press.
- PLATTNER, G-R & Ingo SICK (1981), « Coherence, interference and the Pauli principle : Coulomb scattering of carbon from carbon », in *European Journal of Physics* **2**, p. 109.
- PORSEV, S. G., M. S. SAFRONOVA, A. DEREVIANKO & Charles W. CLARK (2014), « Long-range interaction coefficients for ytterbium dimers », in *Phys. Rev. A* **89** (1), p. 012711.
- PORSEV, SG & A DEREVIANKO (2006), « High-accuracy calculations of dipole, quadrupole, and octupole electric dynamic polarizabilities and van der Waals coefficients C_6 , C_8 , and C_{10} for alkaline-earth dimers », in *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **102**, p. 195-205.
- REYNOLDS, M. W., I. SHINKODA, R. W. CLINE & W. N. HARDY (1986), « Observation of inverse predissociation of spin-polarized atomic hydrogen at low temperatures », in *Phys. Rev. B* **34** (7), p. 4912-4915.
- ROBERTS, J. L., N. R. CLAUSSEN, James P. BURKE, Chris H. GREENE, E. A. CORNELL & C. E. WIEMAN (1998), « Resonant Magnetic Field Control of Elastic Scattering in Cold ^{85}Rb », in *Phys. Rev. Lett.* **81** (23), p. 5109-5112.
- SAFFMAN, M., T. G. WALKER & K. MØLMER (2010), « Quantum information with Rydberg atoms », in *Rev. Mod. Phys.* **82** (3), p. 2313-2363.
- SAFRONOVA, MS, SG PORSEV & Charles W CLARK (2012), « Ytterbium in quantum gases and atomic clocks : van der Waals interactions and black-body shifts », in *Physical review letters* **109**, p. 230802.
- SCAZZA, Francesco, Christian HOFRIECHTER, Moritz HÖFER, PC DE GROOT, Immanuel BLOCH & Simon FÖLLING (2014), « Observation of two-orbital spin-exchange interactions with ultracold SU (N)-symmetric fermions », in *Nature Physics* **10**, p. 779-784.
- SCHIFF, Leonard I (1968), *Quantum Mechanics*, McGrawHill.
- SCHÖLLKOPF, Wieland & J Peter TOENNIES (1994), « Nondestructive mass selection of small van der Waals clusters », in *Science* **266**, p. 1345-1348.
- SHIMIZU, Fujio (2001), « Specular Reflection of Very Slow Metastable Neon Atoms from a Solid Surface », in *Phys. Rev. Lett.* **86** (6), p. 987-990.
- SLATER, John C. (1968), *Quantum Theory Of Matter*, McGraw-Hill.
- SÖDING, J., D. GUERY-ODELIN, P. DESBIOLLES, G. FERRARI & J. DALIBARD (1998), « Giant spin relaxation of an ultracold cesium gas », in *Phys. Rev. Lett.* **80**, p. 1869.
- STWALLEY, William C. (1976), « Stability of Spin-Aligned Hydrogen at Low Temperatures and High Magnetic Fields : New Field-Dependent Scattering Resonances and Predissociations », in *Phys. Rev. Lett.* **37** (24), p. 1628-1631.
- STWALLEY, William C & He WANG (1999), « Photoassociation of ultracold atoms : a new spectroscopic technique », in *Journal of molecular spectroscopy* **195**, p. 194-228.
- TANG, K. T., J. P. TOENNIES & C. L. YIU (1995), « Accurate Analytical He-He van der Waals Potential Based on Perturbation Theory », in *Phys. Rev. Lett.* **74** (9), p. 1546-1549.
- TANG, KT & J Peter TOENNIES (1984), « An improved simple model for the van der Waals potential based on universal damping functions for the dispersion coefficients », in *The Journal of chemical physics* **80**, p. 3726-3741.
- TANG, KT & JP TOENNIES (2003), « The van der Waals potentials between all the rare gas atoms from He to Rn », in *The Journal of chemical physics* **118**, p. 4976-4983.
- THALHAMMER, Gregor, Matthias THEIS, Klaus WINKLER, Rudolf GRIMM & Johannes Hecker DENSCHLAG (2005), « Inducing an optical Feshbach resonance via stimulated Raman coupling », in *Phys. Rev. A* **71** (3), p. 033403.
- THEIS, M., G. THALHAMMER, K. WINKLER, M. HELLWIG, G. RUFF, R. GRIMM & J. Hecker DENSCHLAG (2004), « Tuning the Scattering Length with an Optically Induced Feshbach Resonance », in *Phys. Rev. Lett.* **93**, p. 123001.
- THORSHEIM, H. R., J. WEINER & P. S. JULIENNE (1987), « Laser-induced photoassociation of ultracold sodium atoms », in *Phys. Rev. Lett.* **58** (23), p. 2420-2423.
- TIESINGA, E., B. J. VERHAAR & H. T. C. STOOFF (1993), « Threshold and resonance phenomena in ultracold ground-state collisions », in *Phys. Rev. A* **47** (5), p. 4114-4122.

- TOMZA, Michał, Krzysztof JACHYMSKI, Rene GERRITSMAN, Antonio NEGRETTI, Tommaso CALARCO, Zbigniew IDZIASZEK & Paul S. JULIENNE (juill. 2019), « Cold hybrid ion-atom systems », in *Reviews of Modern Physics* **91**, p. 035001.
- TSAI, C. C., R. S. FREELAND, J. M. VOGELS, H. M. J. M. BOESTEN, B. J. VERHAAR & D. J. HEINZEN (août 1997), « Two-Color Photoassociation Spectroscopy of Ground State Rb₂ », in *Physical Review Letters* **79**, p. 1245-1248.
- TSCHERBUL, T. V., T. CALARCO, I. LESANOVSKY, R. V. KREMS, A. DALGARNO & J. SCHMIEDMAYER (2010), « rf-field-induced Feshbach resonances », in *Phys. Rev. A* **81** (5), p. 050701.
- VERHAAR, B. J., E. G. M. van KEMPEN & S. J. J. M. F. KOKKELMANS (2009), « Predicting scattering properties of ultracold atoms : Adiabatic accumulated phase method and mass scaling », in *Phys. Rev. A* **79** (3), p. 032711.
- VOLZ, Thomas, Stephan DÜRR, Niels SYASSEN, Gerhard REMPE, Eric van KEMPEN & Servaas KOKKELMANS (2005), « Feshbach spectroscopy of a shape resonance », in *Phys. Rev. A* **72** (1), p. 010704.
- VULETIC, Vladan, Andrew J. KERMAN, Cheng CHIN & Steven CHU (1999), « Observation of Low-Field Feshbach Resonances in Collisions of Cesium Atoms », in *Phys. Rev. Lett.* **82** (7), p. 1406-1409.
- WALKER, Thad G. & M. SAFFMAN (2008), « Consequences of Zeeman degeneracy for the van der Waals blockade between Rydberg atoms », in *Phys. Rev. A* **77** (3), p. 032723.
- WALRAVEN, JTM (1990), « Atomic hydrogen and liquid helium surfaces », in *Fundamental systems in quantum optics*, sous la dir. de J. DALIBARD, JM RAIMOND & J. ZINN-JUSTIN, Elsevier Science Publishers, Amsterdam.
- WEBER, Tino, Jens HERBIG, Michael MARK, Hanns-Christoph NÄGERL & Rudolf GRIMM (2003), « Bose-Einstein condensation of cesium », in *Science* **299**, p. 232-235.
- WEINER, John, Vanderlei S. BAGNATO, Sergio ZILIO & Paul S. JULIENNE (1999), « Experiments and theory in cold and ultracold collisions », in *Rev. Mod. Phys.* **71** (1), p. 1-85.
- WERNER, Félix & Yvan CASTIN (nov. 2012), « General relations for quantum gases in two and three dimensions. II. Bosons and mixtures », in *Physical Review A* **86**, p. 053633.
- WIGNER, E (1933), « Über die streuung von Neutronen an Protonen », in *Zeitschrift für Physik* **83**, p. 253-258.
- WYNAR, Roahn, RS FREELAND, DJ HAN, C RYU & DJ HEINZEN (2000), « Molecules in a Bose-Einstein condensate », in *Science* **287**, p. 1016-1019.
- XIAO, Dawu, Ren ZHANG & Peng ZHANG (2019), « Confinement Induced Resonance with Weak Bare Interaction in a Quasi 3+0 Dimensional Ultracold Gas », in *Few-Body Systems* **60**, p. 63.
- YAMAGUCHI, Yoshio (1954), « Two-Nucleon Problem When the Potential Is Nonlocal but Separable. I », in *Phys. Rev.* **95** (6), p. 1628-1634.
- YAO, Xing-Can, Ran QI, Xiang-Pei LIU, Xiao-Qiong WANG, Yu-Xuan WANG et al. (juin 2019), « Degenerate Bose gases near a d-wave shape resonance », in *Nature Physics* **15**, p. 570-576.
- YIN, GP, P LI & KT TANG (2010), « The ground state van der Waals potentials of the strontium dimer and strontium rare-gas complexes », in *The Journal of chemical physics* **132**, p. 074303.
- YOSHIDA, Shuhei M. & Masahito UEDA (2015), « Universal High-Momentum Asymptote and Thermodynamic Relations in a Spinless Fermi Gas with a Resonant *p*-Wave Interaction », in *Phys. Rev. Lett.* **115** (13), p. 135303.
- YU, Zhenhua, Joseph H. THYWISSEN & Shizhong ZHANG (2015), « Universal Relations for a Fermi Gas Close to a *p*-Wave Interaction Resonance », in *Phys. Rev. Lett.* **115** (13), p. 135304.
- ZAVITSAS, Andreas A (2006), « The potential energy curve of the ground state of the potassium dimer, X ¹Σ_g⁺ K₂ », in *The Journal of chemical physics* **124**, p. 144318.
- ZHANG, Ren, Yanting CHENG, Hui ZHAI & Peng ZHANG (2015), « Orbital Feshbach Resonance in Alkali-Earth Atoms », in *Physical Review Letters* **115**, p. 135301.
- ZHAO, Yan & Donald G TRUHLAR (2006), « Comparative DFT study of van der Waals complexes : rare-gas dimers, alkaline-earth dimers, zinc dimer, and zinc-rare-gas dimers », in *The Journal of Physical Chemistry A* **110**, p. 5121-5129.